



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Mestrado em Energia e Ambiente**

**Dissertação**

**Simulação numérica de gaseificação de biomassa em leito fixo**

Mónica Lília Pereira Branquinho

**Orientador: Prof.<sup>a</sup> Doutora Isabel Maria Pereira Bastos Malico**

**Co-Orientador: Prof. Doutor Augusto César de Mendonça Brasil**

2012

**Mestrado em Energia e Ambiente**

**Dissertação**

**Simulação numérica de gaseificação de biomassa em leito fixo**

Mónica Lília Pereira Branquinho

**Orientador: Prof.<sup>a</sup> Doutora Isabel Maria Pereira Bastos Malico**

**Co-Orientador: Prof. Doutor Augusto César de Mendonça Brasil**



*This is not the end.*

*It is not even the beginning of the end.*

*But it is the end of the beginning.*

Winston Churchill

## AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Isabel Malico pela total disponibilidade nos esclarecimentos e conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento deste trabalho, além da confiança e apoio que sempre me demonstrou e transmitiu para a execução do mesmo.

Ao Professor Doutor Augusto Brasil por ter aceitado a função de Co-orientador da presente Dissertação de Mestrado, pela sua disponibilidade nos esclarecimentos e a possibilidade que me deu em adquirir conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho.

À Yuu Itai pela atenção concedida em relação à disponibilização dos elementos, numa fase inicial, necessários para a realização deste trabalho.

Àqueles amigos que partilharam comigo este período de estudo e expectativas.

Aos meus pais e em especial ao meu filho, pelo excepcional amor, interminável compreensão e imprescindível apoio dedicado, determinantes para a realização deste trabalho.



# RESUMO

De acordo com a ELETROBRAS há 1,2 milhões de consumidores na região amazônica que não estão conectados à rede elétrica. A biomassa tem grande potencial como matéria-prima limpa e renovável para a produção de energia. Os modelos de simulação são importantes na avaliação do potencial da biomassa como recurso energético.

Este trabalho apresenta a implementação de modelos de equilíbrio termoquímico considerando perdas de calor, carbono convertido e não convertido nos produtos da reação para um gaseificador co-corrente. É um gaseificador de pequena escala, estratificado, topo aberto e leito fixo. O modelo de equilíbrio termoquímico desenvolvido com carbono totalmente convertido nos produtos gasosos foi validado com resultados previstos e experimentais de diferentes investigadores. Os resultados previstos por este modelo apresentaram razoável concordância com os outros resultados, excepto para o teor de metano que foi subestimado ou sobrestimado.

Estudos de sensibilidade para verificar a influência da variação de condições de operação e características do modelo sobre a composição do gás combustível, temperatura de reação, poder calorífico do gás de síntese e eficiência de gaseificação foram feitos. Compararam-se com resultados experimentais as composições de gás de síntese obtidas com caroço de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) para a simulação de diversas condições operacionais. Dos resultados experimentais e previstos, não considerando as elevadas percentagens de metano para elevadas razões de equivalência, pode concluir-se que o valor ótimo de razão de equivalência é aproximadamente 2,2. No estudo de conversão de carbono verificou-se que se obtém carbono não convertido nos produtos para razões de equivalência superiores a 3,1 e 15,48% de teor de humidade.

**Palavras-chave:** gaseificador *downdraft*, caroço de açaí, simulação, gás de síntese.

## Numerical Simulation of Biomass Gasification in Fixed Bed

### ABSTRACT

According to ELETROBRAS there are 1.2 million consumers in the Amazon region that are not connected to the grid. The biomass has great potential as a raw material for clean and renewable energy production. Simulation models are important in assessing the potential of biomass as an energy resource.

This paper presents the implementation of thermochemical equilibrium models considering heat losses, carbon converted and unconverted in the reaction products to a downdraft gasifier. It is a small-scale gasifier, stratified, open top and a fixed bed. The thermochemical equilibrium model developed with carbon completely converted to gaseous products was validated with experimental and predicted results of different investigators. The thermochemical equilibrium model developed with carbon completely converted to gaseous products was validated with experimental and predicted results of different investigators. The results predicted by this model showed reasonable agreement with other results, except for the methane content was underestimated or overestimated

Sensitivity studies to investigate the influence of changes in operating conditions and characteristics of the model on the composition of the combustible gas, reaction temperature, the calorific value of the synthesis gas and gasification efficiency were made. Were compared with experimental results the Syngas compositions obtained from açai seeds (*Euterpe oleracea Mart.*) for the simulation of several operating conditions. Experimental and predicted results, not considering the high percentages of methane to higher equivalence ratios, it can be concluded that the optimum value of equivalence ratio is approximately 2.2. In the study the conversion of carbon was found that non-converted carbon is obtained in products for equivalence ratios greater than 3.1 and 15.48% moisture content.

**Key-words:** downdraft gasifier, açai seed, simulation, syngas.



# ÍNDICE GERAL

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivações do Trabalho.....	13
1.2 Revisão Bibliográfica.....	16
1.2.1 Modelação de Sistemas de Gaseificação de Biomassa.....	16
1.2.1.1 Modelo de Equilíbrio.....	18
1.2.2.2 Modelo Cinético.....	31
1.2.2 Conclusões.....	36
1.3 Objectivos.....	36
1.4 Estrutura da Tese.....	37
<b>2 Modelação do Processo</b>	<b>39</b>
2.1 Introdução.....	39
2.2 Modelo de Gaseificação.....	42
2.2.1 Modelo de Gaseificação para o Sistema de Equilíbrio Homogéneo.....	47
2.2.1.1 Balanço de Massa.....	49
2.2.1.2 Balanço de Energia.....	52
2.2.1.3 Poder Calorífico e Eficiência de Gaseificação.....	54
2.2.2 Modelo de Gaseificação para o Sistema de Equilíbrio Heterogéneo....	56

2.2.2.1 Balanços de Massa e Energia para o Modelo Heterogéneo1.....	56
2.2.2.1 Balanços de Massa e Energia para o Modelo Heterogéneo2.....	59
<b>3 Simulação do Processo</b>	<b>62</b>
3.1 Introdução.....	62
3.2 Validação do Modelo.....	62
3.2.1 Validação e Discussão 1.....	62
3.2.2 Validação e Discussão 2.....	66
3.2.3 Validação e Discussão 3.....	70
<b>4 Resultados</b>	<b>75</b>
4.1 Introdução.....	75
4.2 Estudo de Sensibilidade do Modelo Homogéneo.....	75
4.2.1 Variação de Razão de Equivalência.....	75
4.2.2 Variação de Humidade.....	79
4.2.3 Variação de Perdas de Calor.....	82
4.3 Estudo do Modelo Heterogéneo 1.....	85
4.3.1 Percentagem de Carbono Convertido Com e Sem Perdas de Calor.....	86
4.3.2 Poder Calorífico e Eficiência de Gaseificação Variando a Humidade.....	87
4.3.3 Poder Calorífico e Eficiência de Gaseificação Variando a Razão de Equivalência.....	88
4.4 Estudo do Modelo Heterogéneo 2.....	89

4.4.1 Percentagem de Carbono Convertido e Não Convertido.....	90
4.4.2 Poder Calorífico e Eficiência de Gaseificação Variando a Humidade.....	91
4.4.3 Poder Calorífico e Eficiência de Gaseificação Variando a Razão de Equivalência.....	94
<b>5 Conclusões e Sugestões</b>	<b>97</b>
5.1 Conclusões.....	97
5.2 Sugestões de Trabalho Futuro.....	100
<b>Apêndice A - Cálculos Auxiliares</b>	<b>101</b>
A.1 Calor Específico.....	101
A.2 Balanço Energético.....	102
A.3 Massa de Água e Massa de Gás.....	103
A.4 Entalpia da Biomassa e Poder Calorífico da Biomassa.....	104
A.5 Energia Livre de Gibbs e Entropia Absoluta do Carbono.....	105
A.6 Percentagem de Conversão de Carbono nos Produtos da Reacção.....	105
<b>B Métodos Numéricos</b>	<b>106</b>
B.1 Método de Newton-Raphson.....	106
B.2 Solução de Sistemas de Equações Não Lineares.....	107
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>108</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção de Electricidade a Nível Mundial.....	4
Figura 1.2 – Produção de Electricidade em Portugal.....	5
Figura 1.3 – Gaseificador de leito fixo co-corrente.....	11
Figura 2.1 – Estrutura do Modelo de Equilíbrio.....	45
Figura 3.1–Temperatura de Gaseificação em Função da Razão de Equivalência e do Teor de Humidade.....	69
Figura 3.2 – a) Palmeira do Fruto Açai. b) Fruto Açai. ....	71
Figura 4.1 – Composição de Gás de Síntese e Temperatura do Processo de Gaseificação Variando a Razão de Equivalência.....	76
Figura 4.2 – Eficiência e Poder Calorífico Inferior do Gás de Síntese variando a razão de equivalência.....	78
Figura 4.3 – Composição do Gás de Síntese e Temperatura de Gaseificação Variando a Humidade.....	79
Figura 4.4 – Eficiência e Poder Calorífico Inferior do Gás de Síntese Variando a Humidade.....	81
Figura 4.5 – Composição do Gás de Síntese e Temperatura de Gaseificação para Diferentes Percentagens de Perda de Energia.....	83
Figura 4.6 – Influência da Perda de Calor sobre a Temperatura de Reacção para Diferentes Teores de Humidade.....	84
Figura 4.7 – Influência da Perda de Calor para Diferentes Teores de Humidade. sobre a)Poder Calorífico Inferior do Gás e b)Eficiência de gaseificação.....	85

Figura 4.8 – Influência da Percentagem de Carbono Convertido sobre a Composição do gás de Síntese e Temperatura de Gaseificação a) Sem Perdas de Calor; b) Com 10% de Perdas de Calor.....	86
Figura 4.9 – Influência da percentagem de carbono convertido (CC) sobre a) poder calorífico inferior do gás de síntese; b) eficiência do gás frio para diferentes teores de humidade e $\phi=2,14$ .....	88
Figura 4.10 – Influência da percentagem de carbono convertido (CC) sobre a) o poder calorífico inferior do gás; b) eficiência do gás frio para diferentes razões de equivalência e $\phi=2,14$ .....	89
Figura 4.12 - Efeito de quantidade de carbono totalmente convertido (Equilíbrio heterogéneo 1) e não convertido (Equilíbrio heterogéneo 2) sobre o poder calorífico inferior do gás de síntese e eficiência de gaseificação.....	92
Figura 4.13 - Efeito de quantidade de carbono totalmente convertido (Equilíbrio heterogéneo 1) e não convertido (Equilíbrio heterogéneo 2) sobre a composição do gás de síntese e a temperatura de reacção variando a razão de equivalência.....	93
Figura 4.14 - Efeito do carbono convertido (modelo heterogéneo 1) e carbono não convertido (modelo heterogéneo 2) nos produtos sobre o poder calorífico do inferior do gás de síntese variando a razão de equivalência.....	94
Figura 4.15 - Efeito do carbono convertido (modelo heterogéneo 1) e carbono não convertido (modelo heterogéneo 2) nos produtos sobre a eficiência do gás frio.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Equações do balanço atómico da reacção global do processo de gaseificação da biomassa.....	49
Tabela 2.2 - Equações do balanço atómico da reacção estequiométrica do gás de síntese com o ar.....	54
Tabela 2.3 - Equações do balanço atómico com carbono nos produtos da reacção.....	57
Tabela 3.1 – Caracterização da madeira da seringueira, em base seca, utilizada no sistema experimental de Jayah et al. (2003).....	63
Tabela 3.2– Comparação entre os resultados experimentais e previstos para o gás de síntese a partir da gaseificação de seringueira.....	65
Tabela 3.3 – Caracterização da casca do pinheiro, em base seca, utilizada por Tinaut et al. (2010).....	67
Tabela 3.4 – Comparação entre os resultados previstos para o gás de síntese a partir da casca de pinheiro.....	68
Tabela 3.5 – Análises imediata e elementar do caroço de açaí, em base seca, no sistema experimental de Santos (2011).....	72
Tabela 3.6 – Comparação dos resultados experimentais e previstos das percentagens em volume de gás de síntese a partir caroço de açaí desfibrado.....	73
Tabela [A.1] – Capacidade calorífica dos componentes envolvidos no estado de gás ideal para as equações [A.1, A.2 e A.3] para $T_0$ a 298 K.....	102
Tabela [A.2] – Entalpias de formação a 25°C (kJ/kmol).....	104
Tabela [A.3] – Entropia absoluta e energia livre de Gibbs de formação do carbono a 25°C e 1 atm.....	105

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_1$	Quantidade molar de CO <sub>2</sub> por mole de biomassa	kmol/kmol
$a_2$	Quantidade molar de CO por mole de biomassa	kmol/kmol
$a_3$	Quantidade molar de H <sub>2</sub> por mole de biomassa	kmol/kmol
$a_4$	Quantidade molar de H <sub>2</sub> O por mole de biomassa	kmol/kmol
$a_5$	Quantidade molar de CH <sub>4</sub> por mole de biomassa	kmol/kmol
$a_6$	Quantidade molar de N <sub>2</sub> por mole de biomassa	kmol/kmol
$a_7$	Quantidade molar de SO <sub>2</sub> por mole de biomassa	kmol/kmol
$a_8$	Quantidade molar de C residual por mole de biomassa	kmol/kmol
C	Fracção mássica de carbono na biomassa seca	% mássica
c	Constantes das equações polinomiais	-
$\bar{C}_{p,i}$	Calor específico a pressão constante dos componentes i	kJ/kmol.K
$E_{in}$	Energia que entra no gaseificador	kJ
$E_{out}$	Energia que sai do gaseificador	kJ
$\bar{g}_{T,i}^0$	Energia livre de Gibbs (298K e 1 atm) de cada componente i	kJ/kmol
H	Fracção mássica de hidrogénio na biomassa seca	%mássica
h	Teor de humidade relativa da biomassa	%
$\bar{h}_{f,i}^0$	Entalpia de formação padrão (298K e 1 atm) de cada componente i	kJ/Kmol
$\bar{h}_i$	Entalpia do componente i	kJ/kmol
$h_{vap}$	Entalpia de vaporização	kJ/kg

$K_j$	Constante de equilíbrio da reacção j	-
$M_i$	Massa molecular de cada espécie química i	kg/kmol
$M_{b,s}$	Massa molecular da biomassa seca	kg/kmol
$m$	Massa	kg
N	Fracção mássica de azoto na biomassa em base seca	% mássica
$N_c$	Número de componentes	-
$n_{p,i}$	Número de moles de produtos por mole de combustível	kmol/kmol
$n_{r,i}$	Número de moles de reagentes por mole de combustível	kmol/kmol
$n_T$	Número total de moles por mole de combustível	kmol/kmol
O	Fracção mássica de oxigénio na biomassa em base seca	% mássica
P	Pressão total	atm
$P_i$	Pressão parcial do componente i	atm
$P_o$	Pressão de referência, 1 atm	atm
PCI	Poder calorífico inferior	kJ/kg
PCS	Poder calorífico superior	kJ/kg
$PCI_{gf}$	Poder calorífico inferior do gás frio	kJ/Nm <sup>3</sup>
$\dot{Q}$	Taxa de transferência de calor	kW
$Q_{gás}$	Entalpia de reacção do gás	kJ/kmol
$Q_{perdas}$	Calor transferido do gaseificador para o exterior	kJ/kmol
R	Constante universal dos gases perfeitos 8,314	kJ/Kmol.K
S	Fracção mássica de enxofre na biomassa em base seca	% mássica
$\bar{s}_i^0$	Entropia (298K, 1 atm) de cada componente	kJ/kmol.K
T	Temperatura	K



$T_o$	Temperatura de referência, 298 K	-
$X_i$	Fracção molar dos	
$Y_e$	Fórmula empírica	$m^3/kg$

#### LETRAS GREGAS

$\alpha$	Quantidade molar de água por mole de biomassa	kmol/kmol
$\beta$	Razão estequiométrica ar/combustível	kmol/kmol
$\eta_{gf}$	Eficiência do gás frio	kJ/kJ
$\phi$	Razão de equivalência	-
$\nu_i$	Coeficientes estequiométricos dos produtos na reacção estequiométrica	-
$\nu_{j,i}$	Matriz estequiométrica	-

#### SUBSCRITOS

b,s	Biomassa seca	-
b,h	Biomassa húmida	-
C	Carbono	-
EST	Condição estequiométrica	-
gf	Gás frio	-
H	Hidrogénio	-
$i$	Índice de componentes da reacção	-
$j$	Índice de reacções	-
N	Azoto	-
O	Oxigénio	-

p	Produtos da reacção	-
r	Reagentes da reacção	-
rg	Reacção com gás	-
x	Número de átomos de C de uma molécula de biomassa seca	-
y	Número de átomos de H de uma molécula de biomassa seca	-
z	Número de átomos de O de uma molécula de biomassa seca	-
w	Número de átomos de N de uma molécula de biomassa seca	-
v	Número de átomos de S de uma molécula de biomassa seca	-

# CAPÍTULO 1

Neste primeiro capítulo é apresentada a teoria geral dos sistemas de gaseificação de biomassa, que é a base principal deste trabalho. Efectua-se uma abordagem sucinta dos princípios e tecnologias dos sistemas de gaseificação de biomassa e o desempenho de gaseificadores; apresentam-se as motivações deste trabalho permitindo o enquadramento deste estudo; expõe-se uma revisão bibliográfica dos modelos disponíveis na literatura dando um panorama geral da modelação e simulação de sistemas de gaseificação; detalham-se os objectivos desta dissertação; e por fim, é descrita a estrutura da tese.

## INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel fundamental no progresso económico, tecnológico e sócio-cultural do Homem. Este progresso acompanhado de modernização e implementação de novas indústrias, transportes, novas técnicas agrícolas e alterações de comportamentos sociais e culturais acarreta uma maior procura de fontes de energia. Segundo IEA (2007 apud Figueiredo et al., 2008) os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) são a principal fonte de energia a nível mundial que corresponde a 80% da energia primária, seguida dos resíduos e combustíveis renováveis (biomassa) com 10%, depois pela energia nuclear com 6% e por fim pelas energias renováveis com apenas 3%. O forte consumo da energia fóssil, principalmente nos países desenvolvidos, coloca em causa alguns recursos energéticos que são finitos. Para mais, o problema ambiental associado às emissões de gases de estufa para atmosfera leva ao aquecimento global com consequências irreversíveis no equilíbrio meteorológico e biológico no planeta. Por essa razão, a escassez dos combustíveis fósseis, as mudanças climáticas, a volatilidade dos preços da energia ou o monopólio de produção por parte de certos países baseada nos hidrocarbonetos, impõem uma diversificação no uso dos recursos renováveis

através de sistemas alternativos de modo assegurar o fornecimento de energia à escala mundial e, portanto, uma redução no consumo de energia primária.

No que diz respeito a Portugal, Ferreira et al. (2009) referiram que os sectores de produção de energia, tais como as refinarias de petróleo, centrais eléctricas, indústrias e transportes, são os que mais contribuem para a produção das emissões de efeito de estufa, e que Portugal já ultrapassou o limite de emissões de dióxido de carbono permitido pelo Protocolo de Quioto. Por outro lado, devido ao crescimento das sociedades industrializadas, entre outros factores, e o(s) seu(s) impacto(s) sobre o ambiente, surgiu uma consciência ambiental, Conferência de Estocolmo (1972), que permitiu organizar as relações entre o Homem e o ambiente. Uma série de medidas foram tomadas neste sentido, visando o uso de energias com menor impacto ambiental, particularmente em relação à diminuição do consumo de energia e desenvolvimento de tecnologias com o uso de fontes energéticas renováveis (Relatório Brundtland, 1987). E portanto, é aqui que entra a biomassa.

O uso de biomassa como fonte alternativa à energia primária de origem fóssil pode constituir uma solução para problemas energéticos, económicos e ambientais, já que segundo Maniatis et al. (2002 apud Puig\_Arnabat et al., 2010) a biomassa é reconhecida como um óptimo potencial para fornecer energia útil com menos impactos ambientais do que os combustíveis fósseis. Também do ponto de vista energético, conforme Ferreira et al. (2009) a utilização da biomassa como um combustível renovável pode ser uma solução para a minimização das alterações climáticas e poluição atmosférica e deste modo mitigar as emissões gasosas do efeito de estufa.

Contudo, as alternativas energéticas ao consumo dos combustíveis fósseis têm ainda algumas limitações, tais como a dependência meteorológica no caso das energias hidroeléctrica, eólica ou solar; a eficiência na energia das ondas ou marés. No caso da biomassa, quando se usa a sua energia armazenada são emitidos gases com efeito de estufa, em particular o dióxido de carbono. Porém, consideram-se nulos os danos climáticos causados pela biomassa provenientes do efeito estufa, uma vez que a quantidade libertada de dióxido de carbono é a mesma daquela que foi consumida durante o processo

de fotossíntese. Aliás, Portuguese Directorate-General for Geology and Energy referiram que a bioenergia constitui o único recurso energético com carbono que se pode considerar emissor neutro de CO<sub>2</sub>. Além disso, caso não fossem libertados alguns gases e CO<sub>2</sub> na queima da biomassa seriam de outra forma libertados na decomposição natural da biomassa. Assim, a biomassa ao ser aplicada na produção de electricidade reduz a poluição designadamente de solos, cursos e reservas de água no que toca especialmente a resíduos pecuários.

Dado o crescente interesse nas energias renováveis para a redução de emissões de CO<sub>2</sub>, a biomassa tem sido alvo de especial interesse por parte da indústria de energia. A biomassa é um recurso renovável proveniente de matéria orgânica não fossilizada, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia. A biomassa é uma forma indirecta de energia solar, pois resulta da conversão da energia solar em energia química através da fotossíntese, base dos processos biológicos dos seres vivos. A disponibilidade e os diferentes tipos de biomassa estão ligados a vários sectores, tais como energia, indústria agricultura, pecuária, floresta, etc., que constituem as matérias-primas para a produção combinada de electricidade e calor. A parte biodegradável dos resíduos sólidos urbanos (lixo doméstico) também é considerada biomassa. A biomassa pode ser usada directamente como um combustível ou então através da sua biodegradação para produzir um gás combustível, designado por biogás.

Conforme referido pela publicação da Agência Internacional de Energia (IEA, 2004), as fontes renováveis de energia como um todo irão aumentar a sua quota de produção de electricidade até 2030. A biomassa na produção de electricidade triplicará a nível mundial. O mais significativo aumento será nos países da Europa que beneficiam de um forte apoio por parte do governo e onde a biomassa é projectada para alcançar 4% de produção de electricidade em 2030. O crescimento da biomassa no futuro virá como resultado de políticas governamentais para promover as energias renováveis. A biomassa é frequentemente usada na produção combinada de calor e produção de electricidade e pode ser utilizada na maior parte em aplicações

descentralizadas na indústria, ou de aquecimento urbano, para além de uma maneira de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> a partir de centrais a carvão.

Actualmente a produção de electricidade mundial é dominada pelos combustíveis fósseis representando 66% do total, Figura 1.1. Após a energia hidroeléctrica, a biomassa (1%) é a segunda maior fonte de energia renovável baseada na produção de energia eléctrica.

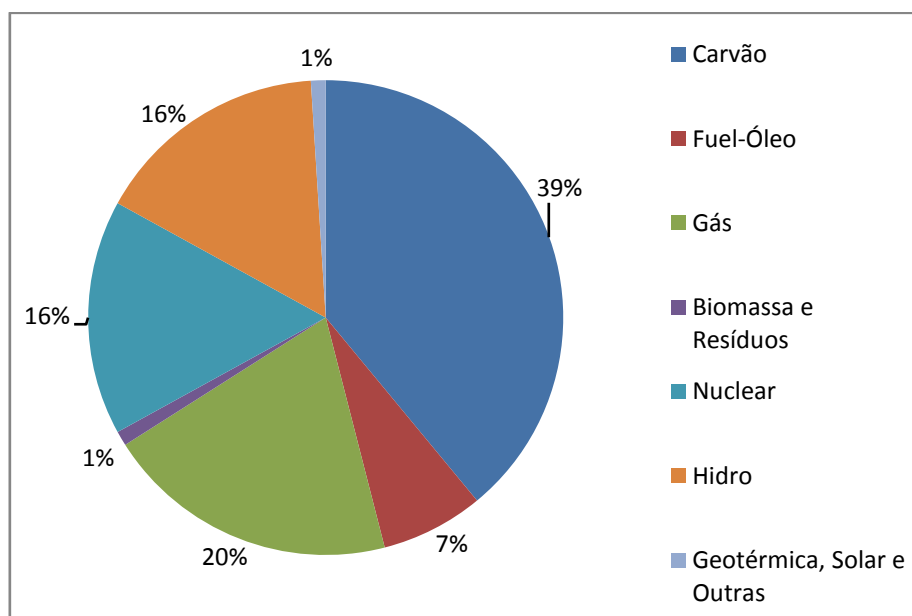


Figura 1.1 – Produção de electricidade a nível mundial (Fonte: Figueiredo et al., 2008).

Segundo a publicação de IEA (2006), a produção de electricidade através de biomassa é menos difundida nos países em desenvolvimento, excepto na América Latina, designadamente no Brasil, onde a biomassa comercial a partir do bagaço na cana-de-açúcar é uma fonte abundante.

De acordo com o estudo de Figueiredo et al. (2008), a dependência em combustíveis fósseis como fonte de energia primária em Portugal é de cerca de 85%, valor superior à média europeia e mundial. Portugal é dependente do exterior importando quase toda a energia primária, já que é um país sem reservas de combustíveis fósseis (Bioenergia, GREENPRO, 2004). Perante este cenário, os combustíveis fósseis asseguram a produção de electricidade em Portugal em 72% do total e a biomassa representa 4% do total, Figura 1.2.

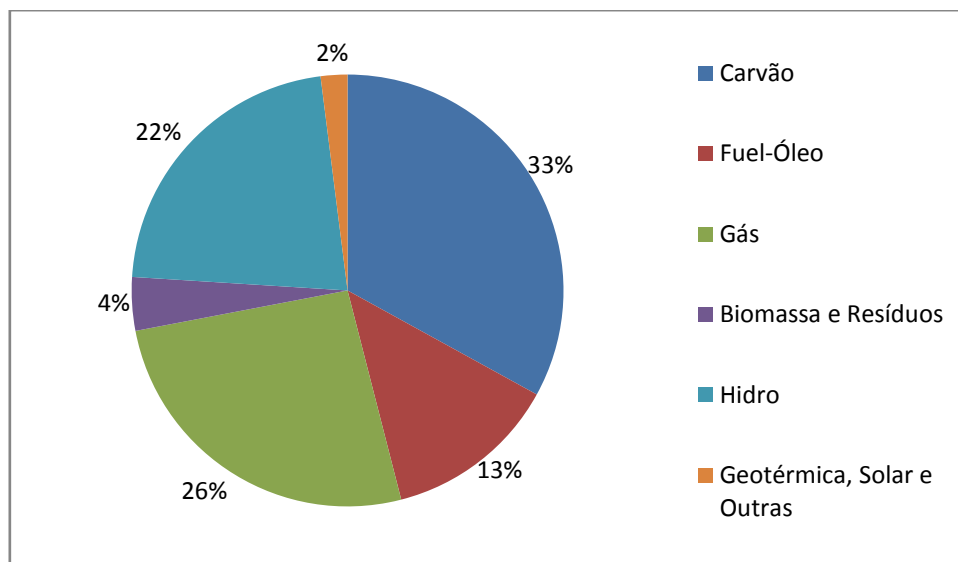


Figura 1.2 – Produção de electricidade em Portugal (Fonte: Figueiredo et al., 2008).

Os combustíveis fósseis continuarão a ser a fonte dominante de energia no aumento da procura global de energia entre 2004 e 2030. Todavia, as restantes fontes de energia economicamente exploráveis do mundo são adequadas para atender aos aumentos previstos na procura até 2030 (IEA, 2006).

Na Europa existe um conjunto de actividades para estimular o uso da biomassa para a produção de energia e segundo a comissão da União Europeia (1997 apud Ferreira et al., 2009), 10% do fornecimento de energia deveriam ser abrangidos pela biomassa em 2010. O avanço tecnológico e o reconhecimento da biomassa como portadora de energia renovável universal estão a permitir um aumento na avaliação do seu potencial. Algumas das razões do interesse pela biomassa são o desenvolvimento de tecnologia em relação à conversão, produção de culturas, despovoamento de zonas rurais, redução de preocupações ambientais em relação aos níveis de emissão de CO<sub>2</sub>, etc.

Os recursos energéticos de biomassa utilizados para a produção de energia são de diferentes origens: culturas energéticas (culturas agrícolas), resíduos de origem animal, florestal, agrícola, industriais e domésticos que podem ser gaseificados. Isto é uma vantagem, porque significa que a matéria-

prima disponível e, geralmente, economicamente mais atractiva pode ser seleccionada. No entanto, estes tipos de biomassa diferem na sua composição química, teor de humidade poder calorífico e cinzas. Neste contexto é questionado por Ptasinski et al. (2007) se todos os tipos de biomassa podem ser convertidos com eficiências comparáveis. Além disso, segundo os mesmos autores, a biomassa é uma matéria-prima não homogénea, cuja composição pode variar com a origem, a localização física, a idade, a época, entre outros factores. A composição da matéria orgânica na biomassa não varia muito mas há grandes variações no teor de humidade e cinzas.

Em muitos casos, o aproveitamento de resíduos revela-se pouco compensador face ao preço praticado das matérias-primas no mercado mundial. Porém, o seu desperdício provoca graves problemas ambientais. Por essa razão, existe a necessidade de procurar processos adequados e capazes de converter os resíduos inutilizados em produtos úteis.

Como os resíduos de biomassa são uma fonte importante na produção de energia, existe a possibilidade de se recorrer a uma série de diferentes sistemas térmicos para esta conversão de energia. Geralmente, os processos de conversão de biomassa são subdivididos em duas principais tecnologias de processo: conversão termoquímica e conversão bioquímica. Dentro do processo de conversão termoquímica existem quatro opções de conversão, que são a combustão, pirólise, gaseificação e liquefacção. O processo de conversão bioquímica engloba o processo de digestão (biogás) e de fermentação (etanol). Com estas tecnologias de conversão e a ampla variedade de fontes de biomassa é possível a produção de calor, electricidade e combustíveis.

O que diferencia cada um dos processos de conversão termoquímica é a quantidade de agente oxidante fornecido ao sistema. Na combustão, a quantidade de agente oxidante pode ser inferior, igual ou superior à quantidade estequiométrica. Caputo et al. (2005) referiram que as eficiências obtidas através de sistemas de combustão de biomassa são muito baixas, variando de 20% a 40%. Para o caso da pirólise, a biomassa é convertida na ausência do agente oxidante. Conforme citado por Faaij (2006) o uso limitado e a



dificuldade no processamento do bio-óleo têm restringido a ampla aplicação da tecnologia de pirólise de biomassa. Quanto à gaseificação, a presença de agente oxidante é inferior à quantidade estequiométrica (quantidade necessária para oxidar todo o carbono do combustível). Ao contrário da combustão, onde se promove a oxidação completa do combustível, a gaseificação converte a energia química intrínseca do carbono da biomassa num gás combustível. Além disso, a gaseificação transforma a biomassa num conteúdo energético fácil de ser utilizado, transportado (ou utilizado no mesmo lugar reduzindo os custos de transporte) ou convertido em líquido; enquanto que na combustão da biomassa, o calor obtido (além dos gases, carvão e cinzas) com valor comercial é uma energia muito difícil de ser armazenada exigindo por isso que seja imediatamente consumida (Nogueira e Rendeiro, 2008).

Neste trabalho foi estudada a gaseificação. A gaseificação é um processo de conversão termoquímica que pode ser geralmente definida como a oxidação térmica parcial de um material sólido na base de carbono, pelo fornecimento de um agente de gaseificação a altas temperaturas, para produzir um produto gasoso com um poder calorífico útil que pode ser utilizado como gás combustível ou gás de síntese para posterior utilização. Esta definição exclui a combustão, uma vez que nesta o produto final gasoso não possui nenhum valor químico (Rodrigues, 2008). As altas temperaturas do agente de gaseificação, de acordo com Twidell (1998), são na faixa de 800-900°C de modo a otimizar a produção de gás. A oxidação parcial pode ser efectuada com ar, oxigénio, vapor ou uma mistura destes. Bridgwater (1995) citou que a gaseificação com ar é a tecnologia mais utilizada e que produz um gás de qualidade pobre (poder calorífico superior 4-7 MJ/m<sup>3</sup>), a gaseificação com oxigénio produz um gás com melhor qualidade (poder calorífico superior 10-18 MJ/m<sup>3</sup>). Segundo Bridgwater (1995) na gaseificação pirolítica ou com vapor também se pode obter um gás de boa qualidade em que a energia necessária ao processo é fornecida pela combustão do subproduto carbono sólido, num segundo reactor.

A gaseificação é um processo dividido em quatro etapas: secagem, pirólise, oxidação e redução. Na primeira, o teor de humidade da biomassa é reduzido pelo calor que evapora a água. De acordo com Puig-Arnavat et al.

(2010) o teor de humidade da biomassa pode variar entre 5% a 35%. Na segunda etapa, após a secagem do combustível sólido, tem-se a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigénio ou ar. Neste processo dá-se a decomposição da celulose, hemi-celulose, linina a 250-300°C e a produção de alcatrão e ácidos (gases condensáveis) a 350-450°C, obtendo-se como produtos destas duas etapas: os gases condensáveis, os gases não condensáveis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ) e o carvão vegetal (Nogueira e Rendeiro, 2008). O carvão vegetal pode ser convertido em gases. A oxidação, terceira etapa, é uma reacção exotérmica entre o carbono sólido da biomassa e o oxigénio do ar. Portanto, há formação de  $\text{CO}_2$ , o hidrogénio presente na biomassa também é oxidado formando  $\text{H}_2\text{O}$  e com a oxidação do carbono e hidrogénio é libertada uma grande quantidade de calor. Na quarta etapa, a redução é um processo endotérmico, através do qual as reacções químicas que ocorrem são combinações de oxigénio do ar com carbono e hidrogénio de modo a produzir o máximo de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . A energia térmica pode ser fornecida aos reagentes (carvão e gás redutor) a partir de uma fonte externa ou através de combustão de uma parte da biomassa (voláteis e carvão). O processo de gaseificação depende da quantidade de oxigénio disponível nas reacções. Se houver falta de oxigénio, o carbono não encontra oxigénio suficiente para se converter em gás. Por outro lado, se houver excesso de oxigénio ocorre oxidação completa dos carbonos e hidrogénios, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Nogueira e Rendeiro, 2008).

O gás combustível produzido é mais fácil e versátil que a biomassa original e pode ser usado para a produção de energia em motores de combustão interna, turbinas a gás simples ou combinadas com turbinas a vapor, enquanto o gás de síntese segundo Godinho (2006 Apud Rodrigues, 2008) pode ser utilizado para produção de produtos químicos como metanol e amónia.

Badin e Kirschner (1998) referiram que nos sistemas de turbina a gás de ciclo combinado, onde os gases residuais obtidos são recuperados para produzir vapor e serem utilizados numa turbina a vapor, podem ser alcançadas eficiências altas, até 50%.

O gaseificador também designado por reactor é o local onde se processa a gaseificação. As instalações de gaseificação podem ser classificadas relativamente ao tipo de reactor (leito fixo, leito fluidizado e reagentes pré-misturados), pelo agente de gaseificação (ar, oxigénio e vapor de água), pela fonte de calor (gaseificadores directos, em que o calor é fornecido pela combustão parcial de biomassa e gaseificadores indirectos em que o calor é fornecido por um permutador de calor ou um processo indirecto) e pela pressão do gaseificador (atmosférico quando a pressão interna do gaseificador é ligeiramente inferior à pressão atmosférica ou pressurizado quando a pressão interna é muito superior à pressão atmosférica) (Nogueira e Rendeiro, 2008).

De acordo com McKendry (2002) existem dois tipos principais de configurações de gaseificadores: (1) gaseificador de leito fixo, (2) gaseificador de leito fluidizado e variações dentro de cada tipo (Rampling, 1993 e Rampling e Gill, 1993 apud McKendry, 2002).

Na literatura são encontradas várias classificações para os gaseificadores com diferentes configurações. Neste trabalho serão abordadas de forma geral as várias classificações de gaseificadores, porém apenas serão descritos detalhadamente os gaseificadores de leito fixo co-correntes, uma vez que é o foco principal de estudo deste trabalho.

O gaseificador de leito fixo é o tipo mais simples de gaseificador, geralmente operam com alta conversão de carbono, tempo de residência de matéria sólida alto e baixa velocidade de gás (Reed e Das, 1998 apud Puig-Arnavat et al., 2010). Este tipo de gaseificador, segundo Nogueira e Rendeiro (2008), é apropriado para a produção de pequenas potências (<1000 kW), onde a biomassa repousa sobre uma grelha na forma de leito poroso e através do qual fluem os gases exteriores ou provenientes da biomassa. No leito fixo, a velocidade superficial das partículas é baixa; o gás apenas se infiltra através do leito de partículas e a intensidade da transferência de quantidade de movimento linear entre gases e sólidos não é suficiente para provocar o movimento das partículas. A velocidade superficial é um parâmetro importante no desempenho de um gaseificador e é definida como a razão entre o caudal

de gás produzido ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) e área da secção transversal do gaseificador ( $\text{m}^2$ ). Segundo Santos (2011) uma baixa velocidade superficial causa condições de pirólise lentas e resulta em elevados rendimentos de carvão vegetal e altos teores de alcatrão no gás de síntese.

Esta tecnologia de gaseificação subdivide-se em quatro tipos de configurações: com extracção dos gases por cima da biomassa (contra-corrente), com extracção dos gases por baixo da biomassa (co-corrente), com extracção transversal à biomassa (fluxo transversal) e os multi-estagiados.

No gaseificador co-corrente, a biomassa é introduzida no topo, apoiada numa grelha, e o ar injectado nas partes laterais do gaseificador (Fig. 1.3). Os fluxos de combustível e ar têm o mesmo sentido (co-correntes), ou seja, fluem de cima para baixo (fluxo descendente), em que o gás de síntese é retirado na parte inferior do reactor. O ar ao misturar-se com o carvão forma uma zona de incandescência e liberta calor. Este calor é transferido por condução para a biomassa, acima da região de oxidação e também abaixo desta região. A biomassa seca com este calor emite voláteis (também alcatrão) que por sua vez fluem no sentido descendente para a região de oxidação (Nogueira e Rendeiro, 2008). Aqui mistura-se com o ar e dá-se a combustão. O alcatrão é queimado (reacção gasosa) enquanto o carvão passa pela zona de oxidação para a zona de redução. Na zona de redução entra calor e produtos  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  provenientes da zona de oxidação. Os produtos da redução de carvão na zona de redução são o gás de síntese e as cinzas que saem pela parte inferior do gaseificador.

Conforme Nogueira e Rendeiro (2008) referiram, há vantagem neste tipo de gaseificador porque o gás de síntese sai com baixo teor de alcatrão ( $<100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ). Isto deve-se a uma parte do alcatrão que foi produzida na pirólise e é destruída posteriormente na oxidação, pois o alcatrão não reage com o oxigénio, permitindo assim o seu craqueamento parcial. No entanto, este tipo de gaseificador também tem desvantagens, uma delas é o facto do gás de síntese sair do gaseificador com elevada temperatura, sendo necessário arrefecê-lo para poder ser injectado em motores. McKendry (2002) citou que os gases deixam o gaseificador a temperaturas cerca de  $900\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e a

eficiência energética global do processo é baixa. Este autor também referiu que o teor de alcatrão nos produtos gasosos é mais pequeno num gaseificador co-corrente do que num gaseificador contra-corrente mas a concentração de partículas no gás é elevada. Por outro lado, nos gaseificadores contra-corrente (fluxos de combustível e de ar em sentido contrário) devido à baixa temperatura dos gases à saída do gaseificador a eficiência energética global do processo é alta, mas assim também é o teor de alcatrão do gás. No entanto, o efeito de filtragem da alimentação pode ajudar a produzir um gás com um baixo teor de partículas de alcatrão.

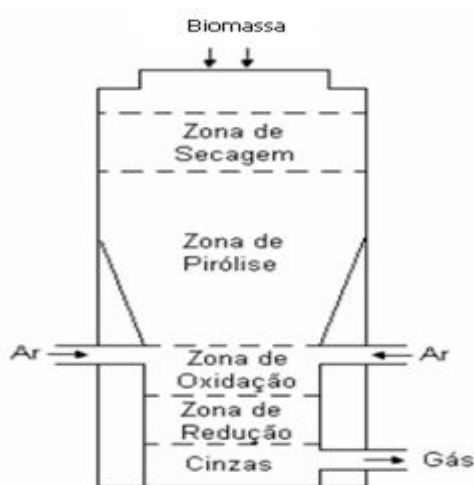


Figura 1.3 – Gaseificador de leito fixo co-corrente (Martin et al., 2006).

Nos gaseificadores de leito fluidizado, ao contrário dos gaseificadores de leito fixo, não existem zonas de reacção definidas. Há duas configurações deste tipo de reactor que são o gaseificador borbulhante e circulante. Definem-se gaseificadores de leito fluidizado como constituídos por um leito de partículas inertes, fluidizado e mantido em suspensão com o combustível por meio de um fluxo de ar na direcção vertical e no sentido ascendente com velocidade suficiente para manter as partículas num estado de suspensão. Desta forma, ocorrem melhores condições de transferência de calor e homogeneidade da temperatura dentro do gaseificador. As temperaturas de operação dos gaseificadores de leito fluidizado (700-900 °C) são inferiores às temperaturas máximas dos de leito fixo. Para Tinaut (2010), a gaseificação de

biomassa em gaseificadores leito fluidizado, juntamente com um motor de combustão interna, é muito atraente na faixa de pequenas potências (menos de 500 kW de energia eléctrica).

De acordo com Schuster et al. (2001), os gaseificadores de leito fluidizado proporcionam uma excelente mistura e contacto gás/sólido, causando altas taxas de reacção e de eficiências de conversão. Além disso, é possível adicionar catalisadores ao material de leito para influenciar a composição do gás de síntese e reduzir o seu teor de alcatrão (EUA Departamento de Energia (1992 apud Schuster et al., 2001).

McKendry (2002) referiu que o gaseificador de suspensão arrastada (uma variação gaseificador de leito fluidizado) desenvolvido para a gaseificação do carvão apresenta problemas para materiais fibrosos, como por exemplo a madeira, devido à necessidade de uma biomassa finamente dividida (< 0,1-0,4mm). Também segundo McKendry (2002), a gaseificação é uma tecnologia que pode funcionar com um sistema simples e de baixa tecnologia baseado num gaseificador de leito fixo (baixas potências eléctricas), ou com um sistema mais sofisticado utilizando tecnologia de leito fluidizado. Por outro lado, Ferreira et al. (2009) referiram que os custos operacionais da gaseificação de leito fluidizado são superiores aos de gaseificação de leito fixo, devido ao facto de por um lado o procedimento requerer um maior reactor e por outro de maior complexidade técnica.

McKendry (2002) concluiu que os principais parâmetros para uma gaseificação ideal são as propriedades da matéria-prima (humidade, cinzas, e voláteis) e o pré-tratamento da matéria-prima (secagem de partículas, fraccionamento de tamanho e lixiviação). Também em relação à gaseificação, Karamarkovic e Karamarkovic (2010) indicaram que a temperatura de gaseificação e sua uniformidade dependem da tecnologia de gaseificação aplicada (gaseificadores de leito fixo, de leito fluidizado e de leito arrastado), o meio de gaseificação utilizado (oxigénio e/ou hidrogénio de origem), as características da biomassa (teores de humidade e cinzas, compostos voláteis, tamanho de partícula) e em particular a temperaturas de amolecimento e fusão das cinzas, as características do material de leito e o processo de

craqueamento de alcatrão aplicado (catalíticos ou térmica). Refira-se, neste ponto, que a modelação numérica deste tipo de equipamentos de gaseificação é bastante importante para a sua optimização, simulação, projecto e análise de processo de gaseificadores.

## 1.1 MOTIVAÇÕES DO TRABALHO

Conforme discutido na secção anterior, a energia em Portugal depende fortemente dos combustíveis fósseis importados (petróleo, carvão e gás natural). Segundo Ferreira et al. (2009), Portugal em 2005 tinha a quarta maior quota das energias renováveis na produção de electricidade na UE. No entanto, em relação à biomassa não é alcançada a relevância que esta tem noutros países europeus. Estes autores também referiram que a experiência Portuguesa em relação às tecnologias de conversão envolvidas com a biomassa não é grande. Quanto aos processos de conversão termoquímica é limitada para a combustão, apesar de algumas experiências com gaseificação e pirólise. Quanto aos processos de conversão bioquímica, apesar da experiência portuguesa com a digestão anaeróbia estar a aumentar e o país ter grande experiência em fermentação, não é aplicada à produção de energia.

Em Portugal, ainda que o aproveitamento do recurso energético de biomassa possa representar uma alternativa para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e das emissões de efeito de estufa (bem como desenvolver a agricultura sustentável, etc.), mesmo assim não têm sido desenvolvidos projectos suficientes de pesquisa, desenvolvimento e demonstração de modo a melhorar a eficiência dos processos de gaseificação. Por conseguinte, foi neste sentido que surgiu este trabalho, resultado de uma colaboração entre a Universidade de Évora, em Portugal, e a Universidade Federal do Pará, no Brasil. A motivação do trabalho centrou-se na situação energética actual, na região Norte do Brasil, mais especificamente na produção de energia por gaseificação a partir de caroços de açaí como fonte de biomassa, estudada e descrita no trabalho desenvolvido por Itai (2011). Este processo de gaseificação foi posteriormente estudado para vários tipos de biomassa inclusive o caroço de açaí, desenvolvido no presente trabalho e



adaptado ao contexto português, o que configura uma base para outros estudos sobre gaseificação. Tanto este trabalho como o de Itai (2011), incidiram na simulação da gaseificação de biomassa num gaseificador co-corrente, em leito fixo, num modelo de equilíbrio químico zero dimensional para prever o gás produzido, fazendo variar a razão de equivalência ar/combustível e o teor de humidade. No entanto existem, naturalmente, algumas diferenças entre ambos os trabalhos, cujas quais estão relacionadas com os pressupostos do modelo termoquímico, para além de que um é em contexto brasileiro e o outro em contexto português. Por exemplo no presente trabalho, foi assumido a perda de calor do gaseificador e foi considerado carbono não convertido e totalmente convertido no gás de síntese; enquanto que no trabalho de Itai (2011) para além do modelo zero dimensional também foi apresentado um modelo unidimensional. O objectivo do trabalho de Itai (2011) consistiu sobretudo na simulação numérica da gaseificação de biomassa em leito fixo em modelos 0D e 1D e na simulação da estratificação do leito (fronteiras das interfaces de secagem, pirólise, carbonização e gaseificação em leito fixo).

No que diz respeito ao Brasil, o sistema eléctrico brasileiro é dividido em dois grandes subsistemas (subsistema Sul/Sudeste/Centro-Oeste e subsistema Norte/Nordeste) e diversos sistemas isolados no Norte do Brasil. A produção de electricidade nos sistemas isolados é maioritariamente térmica e o combustível utilizado é o óleo diesel. Os sistemas isolados estão localizados essencialmente nas capitais da região Norte (excepto Belém) e no interior dos Estados dessa região. A grande maioria dos sistemas no interior dos Estados da região Norte é abastecida por unidades eléctricas diesel de pequeno porte e os sistemas isolados no interior destes Estados são caracterizados pela grande dificuldade de logística de abastecimento (Nogueira e Rendeiro, 2008).

A rede eléctrica brasileira que opera nos sistemas eléctricos isolados do País é a Eletrobrás. De acordo com esta rede eléctrica, existem 1,2 milhões de consumidores de energia na região amazónica que não estão conectados à rede eléctrica. Esta é uma região de baixa densidade populacional, com 205 MW instalados fora das redes de distribuição e altamente dependente de gasóleo. Embora já existam motores a diesel em operação para produzir energia eléctrica nesta região, os estudos mostram que os sistemas de



gaseificação são adequados para colmatar as necessidades energéticas das comunidades da Amazônia. Estes sistemas são adequados por duas razões: pela disponibilidade de biomassa na região, nomeadamente açaí; e pela maior eficiência de sistemas de gaseificação com potências inferiores a 5 MW em relação aos sistemas de combustão com turbinas a vapor.

Além dos resíduos lenhosos de biomassa, o caroço de açaí é um dos resíduos de biomassa mais desperdiçados no Estado do Pará, Brasil. No entanto, os resíduos de caroço de açaí podem conter um teor de humidade elevado que pode tornar um processo de combustão directa inviável. O mesmo não acontece nos processos de gaseificação, em que para teores aceitáveis de humidade se torna vantajoso e permite elevados teores de  $H_2$  (Santos, 2011).

As simulações numéricas podem estimar a influência do teor de humidade sobre o processo de gaseificação do caroço de açaí e a razão ar/combustível. A modelação matemática é uma ferramenta fundamental na análise quantitativa de processos de gaseificação da biomassa. Esta descrição matemática é essencial na análise e interpretação dos dados experimentais, para a identificação dos processos de gaseificação, para a previsão de respostas a alterações de condições de operação e para a optimização dos processos. Portanto, o potencial da biomassa como recurso energético pode ser avaliado neste trabalho através de modelos de simulação que possam prever os efeitos de duas importantes variáveis operacionais, a razão ar/combustível e o teor de humidade, o poder calorífico da biomassa sobre a composição do gás de síntese e a eficiência global do processo.

## 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este subcapítulo aborda a modelação e simulação de gaseificação da biomassa juntamente com uma revisão do estado da arte dos modelos disponíveis na literatura. Esta revisão tem como objectivo comparar e analisar dois modelos de gaseificação, o modelo de equilíbrio termoquímico e o modelo cinético, de biomassa apresentados por diferentes autores, com principal

destaque para a análise do modelo de equilíbrio termoquímico, implementado neste trabalho.

### 1.2.1 MODELAÇÃO DE SISTEMAS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

A finalidade dos modelos de gaseificação é estudar os diferentes processos que ocorrem durante a gaseificação da biomassa e em avaliar a influência das principais variáveis de entrada sobre principalmente a composição do gás de síntese. Alguns estudos consideram apenas o equilíbrio químico da composição final, enquanto outros levam em conta os diferentes processos ao longo do gaseificador. De acordo com Puig-Arnavat et al. (2010) os modelos podem ser divididos em modelos cinéticos, modelos de equilíbrio termoquímico e modelos de rede neuronal. Neste trabalho, apenas serão descritos em detalhe os dois tipos mais comuns, o modelo termoquímico e o modelo cinético, uma vez que os modelos neuronais não foram estudados nem validados com resultados obtidos neste trabalho.

Os modelos de gaseificadores em relação às dimensões espaciais podem ser divididos em modelos zero dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D). Todos os modelos, à exceção do modelo 0D, contêm variáveis espaço, considerando a transferência de calor e massa locais e possivelmente o fluxo de fluidos dentro dos gaseificadores. O modelo 0D é um modelo independente do espaço e conhecido como modelo de equilíbrio termoquímico. Prins et al. (2007) apresentaram modelos de equilíbrio termoquímico baseados em alguns pressupostos gerais, que são resumidamente os seguintes: o reactor é considerado zero dimensional; usualmente assume-se que o gaseificador é perfeitamente isolado, isto é, as perdas de calor são desprezadas (no entanto, estas podem ser incorporadas no balanço de energia do modelo de equilíbrio); assume-se que a temperatura da mistura é uniforme devido a uma mistura perfeita; consideram-se taxas de reacção de gaseificação rápidas o suficiente e o tempo de residência longo o suficiente para conseguir alcançar o estado de equilíbrio químico e os alcatrões não são modelados. Devido a estas suposições os modelos de equilíbrio geram discrepâncias em relação à realidade. Por isso, alguns autores corrigiram os

modelos de equilíbrio ou usaram a abordagem de temperatura quasi-equilíbrio, de modo a incorporar algumas características típicas de não equilíbrio. Através desta abordagem, Gumz (1950) (apud Puig-Arnavat et al., 2010) avaliou o equilíbrio das reacções definidas no modelo a uma temperatura inferior à temperatura do processo real. Para gaseificadores de leito fluidizado pode ser usada a temperatura média do leito como a temperatura do processo, enquanto para gaseificadores co-correntes deve ser usada a temperatura de gaseificação. Li et al. (2001) concluíram que a conversão de carbono para gaseificação pressurizada de carvão sub-betuminoso num intervalo de temperatura entre 747 e 877 °C é comparável às previsões de equilíbrio para uma temperatura cerca de 250 °C mais baixa.

Para os modelos químicos há dois tipos de abordagens genéricas, a estequiométrica e a não-estoequiométrica. Conforme Jarunghammachote e Dutta (2007) estas abordagens são particularmente equivalentes, já que um modelo estequiométrico pode utilizar a energia livre para determinar as constantes de equilíbrio de um conjunto de reacções e um modelo de equilíbrio não-estoequiométrico é baseado na minimização de energia livre de Gibbs no sistema. Segundo Jarunghammachote e Dutta (2007) e Huang et al. (2009), até agora têm sido aplicados bastantes modelos de equilíbrio termoquímico estequiométrico para a gaseificação de biomassa. A maioria destes modelos não têm considerado por exemplo a produção carbono residual. Schuster et al. (2001) considerou o carbono residual no seu modelo, mas não estabeleceu modelos modificados para a sua utilização.

Quanto aos modelos cinéticos, tem vários níveis de complexidade computacional, em que os resultados obtidos através deste tipo de modelos são mais precisos e detalhados que os modelos termoquímicos. Os resultados obtidos nos modelos termoquímicos embora não sejam altamente precisos, têm a vantagem de serem independentes da configuração do gaseificador e são adequados para estudos de processo sobre a influência de parâmetros importantes do processo (Puig-Arnavat et al., 2010). Bridgwater (1995) indicou que o equilíbrio termoquímico não pode ser conseguido, principalmente devido às temperaturas de operação relativamente baixas (temperaturas do produto de saída de gás entre 750 -1000 °C. Huang et al. (2009) referiram que através

de um modelo de equilíbrio termoquímico consegue-se prever a conversão máxima possível de biomassa durante a gaseificação e a eficiência teórica. Também Sharma (2008.a) referiu que modelos de equilíbrio são importantes e úteis para prever a mais alta eficiência de gaseificação ou térmica que pode ser atingida com uma determinada matéria-prima. Além disso, este tipo de modelo é importante na otimização das condições de operação no estado de equilíbrio e também uma ferramenta simples para estimar o desempenho de gaseificação para uma análise preliminar técnico-económica de todo o processo. No entanto, Bridgewater (1995) indicou que o equilíbrio termoquímico não pode ser conseguido, principalmente devido às temperaturas de operação relativamente baixas (temperaturas do produto de saída de gás entre 750-1000 °C. Contudo têm sido utilizados bastantes modelos d equilíbrio termoquímico.

#### 1.2.1.1 MODELO DE EQUILIBRIO

Vários modelos baseados no equilíbrio termoquímico têm sido amplamente utilizados, ver por exemplo: Ruggiero e Manfrida (1999), Li et al. (2001), Zainal et al. (2001), Schuster et al. (2001), Altafini et al. (2003), Li et al. (2004), Jarungthammachote e Dutta (2007), Melgar et al. (2007), Prins et al. (2007), Ptasinski et al. (2007), Sharma (2008.a), Haryanto et al. (2009), Huang e Ramaswamy (2009), Chen et al. (2010), Gautam et al. (2010), Karamarkovic e Karamarkovic (2010) e Tinaut et al. (2010), para prever o desempenho de gaseificadores e têm mostrado razoável concordância entre previsões de equilíbrio e dados experimentais.

O trabalho de Altafini et al. (2003) consistiu na simulação computacional de um processo de gaseificação de resíduos de madeira utilizando um modelo de equilíbrio baseado na minimização da energia livre de Gibbs. A biomassa utilizada neste trabalho foi uma espécie exótica, *Elliotis Pinus*, muito cultivada no sul do Brasil. A biomassa apresentou uma humidade de cerca de 10% (% em peso em base húmida). O gaseificador foi construído e testado e do tipo leito fixo, *downdraft*, estratificado e com uma parte superior aberta com capacidade para processar de 12 kg/h de resíduos de madeira. A humidade da

biomassa e a média dos resultados da composição dos gases produzidos (sem alcatrão) são comparados com os modelos de equilíbrio utilizados. As simulações foram feitas com a rotina SYNGAS e com o programa do Ciclo-Tempo, onde o processo de gaseificação em ambos os casos foi simulado por modelos simplificados a temperaturas de equilíbrio de 800 °C. Nestas simulações, foi considerada uma perda de calor no gaseificador de 1%, com base no poder calorífico superior da biomassa estudada e foi ajustada a razão ar/biomassa em que se obteve uma temperatura de gaseificação de 800°C. Foram feitos estudos de sensibilidade para verificar a influência do teor de humidade de resíduos da madeira sobre a composição do gás combustível e sobre o poder calorífico. Observou-se para valores de temperatura acima de 800°C que o equilíbrio deslocou-se no sentido de formação de CO e H<sub>2</sub> e menos tendência para a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; enquanto para uma temperatura de reacção baixa, 400°C (como na reacção de pirólise) e dependendo da razão ar/biomassa o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de CH<sub>4</sub> e com menor conversão de carbono.

Estes autores referiram que a utilização do modelo de equilíbrio químico com base na minimização da energia livre de Gibbs é relativamente fácil para determinar a composição do gás combustível produzido num gaseificador mas só é eficiente para simular processos de gaseificação a temperaturas elevadas, superiores a 1500 K. Isto porque, para temperaturas de reacção baixa, inferiores a 1000 K, como a taxa de reacção é menor e o tempo de residência é maior seria mais adequado utilizar-se o modelo cinético.

Chen et al. (2010) propuseram um modelo de produção de gás de síntese a partir da gaseificação de resíduos sólidos urbanos (RSU) com o ar, em reactores de leito fixo. Foram discutidos neste trabalho a razão de equivalência de ar, o teor de humidade e os efeitos da temperatura de gaseificação, sobre a composição do gás de síntese, poder calorífico inferior de gás de síntese, a eficiência de conversão de calor, e conversão de carbono.

Chen et al. (2010) indicaram que os resultados melhoram com temperaturas de gaseificação elevadas e maiores valores de razão de equivalência do ar. Nestas condições a conversão de carbono aumentou enquanto o poder calorífico do gás de síntese diminuiu. A eficiência de conversão de calor aumentou atingindo um máximo e diminuiu após o máximo

com o aumento da razão de equivalência de ar. Para baixos valores de razão de equivalência do ar e valores altos de teor de humidade, aumentou a conversão de carbono e a eficiência de conversão de calor. Para o mesmo valor de teor de humidade, valores baixos de razão de equivalência do ar e temperatura mais elevada conseguiram obter um poder calorífico de gás de síntese elevado. Os resultados indicaram que melhoram a temperaturas mais elevadas de gaseificação, maiores valores de razão de equivalência ar e a conversão de carbono aumenta, enquanto diminui (PCI) do gás de síntese. A eficiência de conversão de calor aumentou atingindo um máximo e, em seguida, diminuiu com o aumento da razão de equivalência de ar. Maiores concentrações de humidade aumentaram a conversão de carbono e aumentaram a eficiência de conversão de calor a razões inferiores. As temperaturas mais elevadas e baixas razões de equivalência foram favoráveis para a obtenção de um maior PCI de gás de síntese com a mesma concentração de humidade.

Gautam et al. (2010) desenvolveram um modelo de equilíbrio para determinar a composição do gás de síntese composto por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio e metano e que pode ser aplicável a qualquer tipo de biomassa. Estudaram o efeito do teor de humidade na biomassa e da temperatura sobre a composição de gás de síntese e no modelo não foram consideradas as cinzas nem o calor absorvido pelas mesmas. Estes autores utilizaram noventa e nove amostras de biomassa para calcular a composição do gás de síntese em condições adiabáticas, e as equações generalizadas foram obtidas por análise de regressão múltipla utilizando análise elementar da biomassa. Os resultados termodinâmicos foram comparados com os dados experimentais disponíveis para tipos seleccionados de biomassa. A temperaturas acima de 800 °C a concentração de metano prevista pelo modelo de equilíbrio foi quase insignificante (<0,15% vol). O teor de humidade reduziu a fracção de CO de forma significativa e assim reduziu o poder calorífico do gás de síntese. Gautam et al. (2010) concluíram que para o processo gaseificação era essencial baixo teor de humidade e temperaturas elevadas.

Haryanto et al. (2009) realizaram uma análise dos limites termodinâmicos para uma actualização do gás de síntese da gaseificação não catalítica da biomassa, aumentando a fracção de  $H_2$  no gás de síntese. Este aumento foi feito pela conversão de  $CO$ ,  $CH_4$ , longas cadeias de hidrocarbonetos e alcatrão num reactor secundário a jusante. O método utilizado neste processo foi a minimização da energia livre de Gibbs para diferentes variáveis de processo (400-1300 K de temperatura, 0,1-1 MPa pressão, carbono para diferentes razões de vapor e caminho da reacção). Neste estudo Haryanto et al. (2009) concluíram que o gás de síntese numa faixa de temperatura entre 900K e 1100K obtém melhores produções de  $H_2$  (aumentou 43-124%), formação insignificante de  $CH_4$  (diminuiu 100%),  $CO_2$  diminuiu (24-64%) e formação de coque. Quanto ao  $CO$  os valores de equilíbrio maior que o seu valor inicial. O estudo também concluiu que para uma temperatura  $>1000K$  e pressão entre 1 a 3 atm conseguiu-se aumentar ainda mais as produções de  $H_2$ . Além disso, o aumento do vapor resultou num efeito positivo.

Huang e Ramaswamy (2009) desenvolveram dois modelos de equilíbrio termodinâmico estequiométrico para a gaseificação de biomassa com e sem carbono residual. Os modelos foram modificados tendo em conta o calor local e as características de transferência de massa para simular a operação e o desempenho de um gaseificador co-corrente aplicáveis a vários tipos de gaseificador. Os modelos de equilíbrio foram modificados tendo em conta apenas a composição de  $CH_4$  ou ambas as composições  $CH_4$  e  $CO$  a partir de dados experimentais. Segundo Huang e Ramaswamy (2009), o modelo também pode ser usado para estimar a composição de equilíbrio do gás de síntese. No modelo de equilíbrio termoquímico, onde não há formação de carbono residual, consideraram que podia descrever muito bem o gaseificador de biomassa co-corrente a alta temperatura. Por sua vez, o modelo de equilíbrio modificado correspondente ao  $y_{CH_4}$  nos produtos gasosos aproximou-se mais do seu valor médio determinado experimentalmente. Quanto ao modelo de equilíbrio termodinâmico considerando formação de carbono residual, concluíram que devido à complexidade da inclusão carbono residual, as previsões do modelo de equilíbrio não se aproximaram dos



resultados experimentais. No entanto, o modelo de equilíbrio modificado considerando carbono residual e tendo em conta tanto  $y_{CH_4}$  como  $y_{CO}$  nos produtos gasosos consegue descrever melhor o gaseificador co-corrente comercial.

Jarungthammachote e Dutta (2007) desenvolveram um modelo de equilíbrio termoquímico com base na constante de equilíbrio de duas reacções para prever a composição do gás de síntese num gaseificador co-corrente de resíduos sólidos urbanos (RSU). Para melhorar o desempenho do modelo, foram usados coeficientes para corrigir as constantes de equilíbrio da reacção de deslocamento de água e gás e da reacção de metano. Estes coeficientes foram obtidos por comparação do modelo com resultados experimentais de outros pesquisadores. Os resultados previstos do modelo modificado foram validados com os dados experimentais relatados por Jayah et al. (2003) e apresentaram boa concordância. Foram utilizados na simulação do modelo modificado dados de RSU da Tailândia para estudar os efeitos do teor de humidade dos resíduos sobre a composição do gás de síntese, a temperatura da reacção e o poder calorífico. O modelo consegue prever a temperatura da reacção por sabendo a quantidade de oxigénio, e vice-versa. Os resultados apresentaram uma diminuição do poder calorífico, temperatura da reacção e eficiência com o aumento da humidade. O aumento da humidade provoca o aumento da fracção molar de  $H_2$ , a diminuição de  $CO$ , o aumento de  $CH_4$  presente em pequena quantidade no gás produzido, uma ligeira diminuição de  $N_2$  e aumento de  $CO_2$ .

Karamarkovic e Karamarkovic (2010) desenvolveram um modelo de equilíbrio químico a pressões de 0,1 MPa e 1 MPa que permitiu determinar o ponto limite de carbono e a análise de gaseificação abaixo e acima deste ponto. O trabalho de Ptasinski et al. (2007) foi a base para este trabalho, no qual foi analisado o chamado ponto limite de carbono. No modelo de Karamarkovic e Karamarkovic (2010), o meio de gaseificação foi ar de combustão a 25 °C constituído por 21% mol de oxigénio e 79% mol de azoto. O biocombustível usado na análise foi uma biomassa típica seca, sem cinzas, representada pela fórmula geral  $CH_{1,4}O_{0,59}N_{0,0017}$  que também foi usada por



Desrosiers (1979) e Prins et al. (2003). A gaseificação de biomassa foi feita para diferentes teores de humidade (variou entre 0% a 30% em peso) a temperaturas de gaseificação diferentes. O objectivo deste trabalho foi determinar as vantagens da matéria-prima seca com o calor sensível dos produtos gasosos, para um teor de humidade ideal a uma dada temperatura de gaseificação e também melhorar a eficiência a uma dada temperatura de gaseificação. O teor de humidade ideal foi definido por estes autores como o teor de humidade a uma temperatura de gaseificação de biomassa no ponto limite de carbono, e só neste caso considerou-se a presença de teor de humidade ideal na biomassa. O modelo de equilíbrio químico foi desenvolvido e validado.

Karamarkovic e Karamarkovic (2010) verificaram que a secagem da biomassa com o calor sensível dos produtos gasosos foi benéfica para as eficiências baseadas em energia e exergia química. De acordo com os resultados apresentados neste trabalho, o processo de gaseificação a uma dada temperatura foi melhorado através do uso de biomassa seca e da temperatura no ponto limite de carbono aproximando-se da temperatura desejada. Esta temperatura, segundo estes autores, pode ser alcançada pela mudança de pressão de gaseificação ou pela adição de calor para o processo. Conforme Karamarkovic e Karamarkovic (2010), o aumento da pressão de gaseificação aumenta a temperatura no ponto limite de carbono e a eficiência exérgica baseada na exergia total. A adição de calor no gaseificador diminui a quantidade de oxigénio (do ar) necessária para a gaseificação completa e produz maiores quantidades de CO e H<sub>2</sub> nos produtos gasosos. Na prática, a biomassa foi gaseificada em gaseificadores a temperaturas acima da temperatura ideal no ponto limite de carbono de modo resolver limitações de cinética (fissuras de alcatrão, escorificação do material do leito, etc.). Este aumento de temperatura acima da temperatura no ponto limite de carbono diminuiu quase linearmente a energia e a exergia química contidas nos produtos gasosos. À temperatura de 900 a 1373 K, o aumento da humidade da biomassa levou à diminuição da eficiência dos processos estudados.

Li et al. (2001) desenvolveram um modelo de equilíbrio termoquímico não-estequiométrico, e cineticamente modificado, para prever a composição do

gás de síntese a partir de um gaseificador de carvão em leito fluidizado circulante. O modelo considerou cinco elementos e 44 espécies químicas, tanto na fase gasosa como na sólida. Estes autores verificaram que a composição do gás de síntese e o seu poder calorífico variaram principalmente com a temperatura e a abundância relativa de cada espécie química (especialmente carbono, hidrogénio e oxigénio). Sobre um intervalo de temperatura limitado (800-1300K), a pressão influenciou o resultado significativamente. A pressão elevada a fase gasosa passou a fase condensada, acelerou as reacções e reduziu o volume do reactor necessário para alcançar o equilíbrio. O modelo previu o início da formação de carbono sólido, sendo a composição do gás insensível à adição de carbono. O modelo de cinético deu boas previsões da composição do gás quando foi introduzida a conversão de carbono experimental no gaseificador. As previsões do modelo, excepto para o CH<sub>4</sub>, mostraram boa concordância quando comparado com os dados medidos das composições de gás de síntese.

Li et al. (2004) apresentaram os resultados de testes de gaseificação de biomassa numa escala piloto (6,5m de altura × 0.1m de diâmetro) de um gaseificador de leito fluidizado e compararam com as previsões do modelo. Foi desenvolvido um modelo de equilíbrio não-estequiométrico com base na minimização da energia livre de Gibbs para prever o desempenho do gaseificador. A temperatura de operação foi mantida na faixa 700-850 °C, enquanto a taxa de alimentação de serragem variaram de 16 a 45 kg/h. A temperatura, a razão de ar, a densidade da suspensão, a re-injecção das cinzas volantes e a injecção de vapor foram calculados para influenciar a composição e poder calorífico do gás de síntese. Estes autores concluíram que o poder calorífico do gás pode ser aumentado pelo aumento da densidade de suspensão e que a re-injecção de cinzas melhorou a conversão de carbono, enquanto a injecção de vapor melhorou a qualidade (isto é, poder calorífico) do produto gasoso. A produção de alcatrão a partir da gaseificação da biomassa diminuiu exponencialmente com o aumento da temperatura de operação para a faixa estudada. A pressão apenas influenciou os resultados significativamente sobre uma gama limitada de temperatura (750-1200 K). Para produzir gás rico em hidrogénio à pressão atmosférica, o sistema operou na faixa de

temperatura entre 1100 e 1300 K e com uma razão de ar de 0,15-0,25. A produção de CO foi mais favorável para uma razão de ar de 0,2-0,3. O modelo modificado previu composições e poder calorífico de gás de síntese, eficiência de gás frio em boa concordância com dados experimentais.

Melgar et al. (2007) estudaram um modelo de equilíbrio termoquímico, estequiométrico, num gaseificador de biomassa co-corrente para diferentes tipos de biomassa. Através do modelo da reacção global previram composição final do gás síntese e a sua temperatura de reacção. Analisaram uma série parâmetros (eficiência de gás frio, quantidade de água dissociada no processo, poder calorífico e qualidade de combustível do gás). O trabalho inclui um estudo paramétrico da influência da razão combustível/ar, do teor de humidade na biomassa sobre a composição do gás de síntese. O modelo foi validado experimentalmente. A temperatura da reacção influenciou o estado térmico do processo e, assim, a composição final do gás produzido. Foi obtida uma eficiência máxima do gás frio para maiores razões de equivalência combustível/ar (entre 2,5 e 5) e menor teores de humidade ( $h < 25\%$ ). A temperatura da reacção diminuiu para maior razão de equivalência combustível/ar. Segundo estes autores, este modelo também pode ser usado como uma entrada para o modelo de combustão de um motor de explosão prevendo o seu desempenho e a formação de emissões poluentes.

Prins et al. (2007) estudaram o efeito da composição do combustível sobre a eficiência termodinâmica de gaseificadores e sistemas de gaseificação de biomassa através de um modelo de equilíbrio químico. Os autores compararam a gaseificação de combustíveis, biomassa e carvão, com composição variada de matéria orgânica, em relação à razão O/C e H/C num diagrama Van Krevelen. A matéria orgânica na biomassa contém uma grande fracção de material volátil (70-80% em peso) e no carvão a matéria volátil da lenhite é aproximadamente 27%, para Antracite uma média de 5%, com sub-betuminoso e carvões betuminosos intermediárias entre esses valores. Em relação à razão O/C, verificaram que as perdas de exergia na gaseificação de madeira são maiores (razão O/C cerca de 0,6) do que as de carvão (razão O / C em torno de 0,2). Estes autores também verificaram que para temperatura de

gaseificação de 927 °C, é indicado um combustível com razão O/C inferior a 0,4 e poder calorífico inferior acima de 23 MJ/kg, enquanto que para uma temperatura de gaseificação a 1227 °C, um combustível com razão O / C abaixo de 0,3 e poder calorífico inferior acima de 26 MJ / kg é o indicado. Além disso, consideram que modificando as propriedades de biocombustíveis altamente oxigenados antes da gaseificação (pela separação dos componentes da madeira e gaseificação do componente lignina, pré-tratamento térmico, e/ou mistura com o carvão) conseguem melhorar o poder calorífico do combustível. Foi mostrado que a presença de reacções de gaseificação de carbono cineticamente limitadas em gaseificadores influenciou negativamente a eficiência de um gaseificador.

Ptasinski et al. (2007) compararam diferentes tipos de biocombustíveis quanto às suas eficiências de gaseificação servindo de referência em relação à gaseificação de carvão. O carvão foi também escolhido como um ponto de referência para a gaseificação de combustíveis fósseis. Os biocombustíveis considerados incluíram vários tipos de madeira, óleo vegetal, lodo e estrume. As eficiências exergéticas foram avaliadas em equilíbrio químico para um gaseificador ideal, onde as cinzas não foram consideradas e as perdas de calor são desprezadas. As eficiências de gaseificação foram avaliadas no ponto fronteira de carbono onde foi adicionado ar suficiente para evitar a formação de carbono e atingir a gaseificação completa. Foi mostrado que as eficiências exergéticas de biocombustíveis são menores do que as eficiências energéticas correspondentes. Neste trabalho, foi proposto o valor real das eficiências de exergia baseada no processo de gaseificação definido como a razão de exergia química e física do gás de síntese por exergia química de um biocombustível. Para biocombustíveis líquidos (lamas e estrume), a gaseificação, no ponto óptimo não é possível, e a eficiência exergética pode ser melhorada através da secagem de biomassa utilizando a entalpia de gás de síntese. Com base na exergia química e física mostraram uma maior eficiência de carvão (84%) e menor eficiência de biocombustíveis sólidos (76-78%). A gaseificação de óleos vegetais foi semelhante à gaseificação do carvão.

Ptasinski et al. (2007) também referiram que o gás de síntese, obtido através do processo de gaseificação da biomassa, pode ser subsequentemente utilizado para a produção de electricidade, combustíveis e produtos químicos.

Ruggiero e Manfrida (1999) descreveram um modelo de equilíbrio muito simples que foi desenvolvido a partir do trabalho de Manfrida et al. (1990 apud Ruggiero e Manfrida, 1999). O modelo descreveu a simulação do processo de gaseificação da biomassa utilizando reacções químicas na fase gasosa num esquema zero-dimensional. A concepção deste sistema serviu para uma previsão da composição de gás de síntese e poder calorífico. O modelo foi testado com os dados experimentais publicados na literatura.

Schuster et al. (2001) apresentaram um modelo de equilíbrio termoquímico para o estudo da gaseificação de biomassa numa central de cogeração (produção combinada de electricidade e calor - energia térmica de 10 MW,) descentralizada com vapor, usando uma turbina a gás, num gaseificador de leito fluidizado duplo. Para vários parâmetros operacionais (temperatura de gaseificação e quantidade de agente gaseificante) e composição de combustível (análise elementar e teor de humidade) foram avaliadas as suas influências sobre a quantidade, composição e poder calorífico do produto gasoso final e as eficiências do processo.

Foi demonstrado que as discrepâncias na previsão da composição do gás não influenciaram significativamente a eficiência global. As análises de sensibilidade mostraram que os parâmetros mais importantes para determinar a eficiência do processo foram a temperatura de gaseificação e o teor de oxigénio no combustível. Schuster et al. (2001) referem que com este modelo é possível avaliar diferentes processos gaseificação assim como variações do combustível. Os resultados do modelo de equilíbrio para o gaseificador estavam na gama de resultados medidos, embora o teor  $\text{CH}_4$  tenha sido sobrestimado no produto gasoso. Para um processo bastante simples como este pode ser alcançada uma eficiência de rede eléctrica de 20%.

Sharma (2008.a) propôs um modelo de equilíbrio termoquímico estequiométrico num gaseificador co-corrente de casca de pinheiro de Douglas. Foi estudada a influência do teor de humidade na biomassa, a pressão, a razão

de equivalência e a temperatura inicial sobre a composição do gás seco, o carvão não convertido, o poder calorífico do gás, a eficiência de gaseificação, a temperatura de gaseificação e o calor endotérmico libertado no leito do carvão. Na gaseificação, o intervalo de vários parâmetros foi limitado para 10-20% de teor de humidade, em base seca, e 0,3-0,45 para a razão de equivalência, enquanto a temperatura inicial na zona de reacção de redução não foi inferior a 1200 K. O modelo de equilíbrio proposto para a zona de redução descreveu reacções carvão-gás e gás-gás na zona de redução do carvão. As previsões do modelo para as constantes de equilíbrio para reacções de redução e composição de gás seco foram validados com dados reunidos de várias fontes. Sharma (2008.a) estudou a conversão completa de carvão e concluiu que esta conversão se deslocou no sentido da menor razão de equivalência quando a biomassa tinha maior teor de humidade.

Tinaut (2010) desenvolveram um modelo termoquímico em regime permanente para aumentar a eficiência da gaseificação de biomassa de plantas, biomassa lignocelulósica, em gaseificadores co-correntes. Este modelo foi baseado em processos de equilíbrio químico, usando a minimização da energia de livre Gibbs. A partir deste modelo podem ser estudados diferentes tipos de biomassa, para melhorar o desempenho do gaseificador e a eficiência de gaseificação. Os resultados deste modelo foram utilizados como entrada para os modelos de combustão de motores de combustão interna para prever as emissões poluentes e a eficiência mecânica de um motor alimentado por gás de síntese. O gás de síntese foi introduzido numa bomba de combustão a volume constante, que simulou as condições típicas no interior da câmara de combustão de um motor de combustão interna, registando-se as emissões de quimiluminescência dos radicais químicos  $\text{OH}^*$  e  $\text{CH}^*$  excitados com a propagação da frente de chama e pressão instantânea durante a combustão. Ambos os radicais podem ser usados para os processos de controlo em motores de combustão interna para estimar a taxa de libertação de calor e a temperatura máxima atingida durante a combustão. Foram estudadas as influências do teor de humidade na biomassa e da razão biomassa/ar sobre a composição do gás síntese e sobre as emissões de quimiluminescência durante o processo de combustão. Foi usado um modelo de análise baseado

em duas zonas diferentes na bomba de combustão a volume constante, zona de combustão e zona de não combustão, para determinar os parâmetros para motores de combustão interna, tais como velocidade laminar da combustão, taxa de libertação de calor e temperaturas alcançadas durante a combustão.

A máxima eficiência foi obtida para razões elevadas de biomassa/ar (entre 2,5 e 5) e teores de humidade baixos (<25%).

Yoshida et. al (2008) desenvolveram um modelo de equilíbrio de duas fases, onde as reacções sólido-vapor e vapor-vapor foram separadas, para estimar a conversão exacta de carbono. Depois de examinarem a validade do modelo, foram estudados os efeitos da temperatura, a razão  $O_2$ /carvão e a razão  $H_2O$ /carvão sobre a conversão de carbono e a produção de hidrogénio. Estudaram numericamente o desempenho do gaseificador Texaco na produção de hidrogénio. No gaseificador Texaco, o oxigénio e a suspensão de carvão água foram injectados no topo do reactor. A pressão de operação do gaseificador Texaco foi elevada. Verificaram que as reacções químicas que ocorreram neste gaseificador possuíam um mecanismo para manter a conversão de carbono próxima da unidade sobre uma gama de variação de razões  $H_2O$ / carvão. O valor da conversão carbono foi sobrestimado no modelo de equilíbrio convencional de duas fases sólido-vapor porque o verdadeiro equilíbrio químico não foi alcançado no sistema real. Para prever o limite de formação de carbono teórico, foi adoptada a energia livre de minimização dos modelos de equilíbrio. As equações que regeram o modelo proposto foram derivadas, em que o efeito da pressão foi tomado em conta e em condições isobáricas um método auto-consistente foi desenvolvido para resolver essas equações.

A percentagem dos desvios absolutos médios das conversões de carbono calculado a partir dos valores medidos foi de 2,89 e a taxa calculada de produção de gás foi de 0,64. As composições de gás calculadas mostraram para as plantas de escala comercial uma concordância razoavelmente boa com as experimentais, enquanto para as plantas em escala piloto os resultados não foram bons. Com o aumento da razão de  $O_2$ /carvão, a conversão de carbono aproximou-se da unidade e a taxa de produção de  $H_2$  aumentou ligeiramente. Esta taxa diminui quando a conversão atingiu a unidade enquanto aumentou



O<sub>2</sub>. A taxa de produção de H<sub>2</sub> também aumentou com a razão H<sub>2</sub>O/carvão, no caso isotérmico e isobárico. O somatório da taxa de produção de H<sub>2</sub> e CO mostrou o máximo no ponto onde a conversão de carbono mais se aproximou da unidade.

Zainal et al. (2001) desenvolveram um modelo de equilíbrio termoquímico estequiométrico para prever o desempenho de um gaseificador equi-concorrente alimentado com diferentes tipos de biomassa, isto é, madeira, papel, resíduos sólidos urbanos e casca de arroz. Foram determinados a composição do gás de síntese e o seu poder calorífico. Foram investigados os efeitos do teor de humidade inicial na biomassa e a temperatura da zona de gaseificação sobre o poder calorífico. Os valores previstos de poder calorífico (4,72 MJ/m<sup>3</sup>) foram bem razoáveis comparados com os dados experimentais (4,85 MJ/m<sup>3</sup>) encontrados na literatura para gaseificadores equi-concorrente. Verificaram que o poder calorífico do gás de síntese diminuiu com o aumento do teor de humidade na biomassa; e que o poder calorífico diminuiu enquanto a temperatura de gaseificação aumentou, para as temperaturas estudadas. Concluíram que no gás de síntese o teor de hidrogénio aumentou, o monóxido de carbono diminuiu e o teor de metano aumentou linearmente com o teor de humidade para todos os tipos de biomassa.

### 1.2.1.2 MODELO CINÉTICO

Os modelos cinéticos fornecem informações essenciais sobre os mecanismos cinéticos que ocorrem durante os processos de gaseificação e são cruciais na concepção, avaliação e aperfeiçoamento de gaseificadores. Estes modelos descrevem a conversão de carvão residual durante a gaseificação de biomassa e permitem uma melhor simulação, quando o tempo de residência de gás e biomassa não é suficiente elevado para atingir o equilíbrio. Os modelos cinéticos são modelos precisos e detalhados, mas são computacionalmente complexos (Sharma, 2008.b). No entanto, bastantes investigadores têm desenvolvido modelos cinéticos de gaseificação de biomassa (por exemplo: ver Di Blasi (2000), Giltrap et al. (2003), Jayah et al. (2003), Babu e Sheth (2006), Sharma (2008.b) e Inayat et al. (2012)).



Babu e Sheth (2006) apresentaram um modelo da zona de redução de um gaseificador co-corrente de biomassa em regime permanente para prever a composição do gás produzido e os perfis de temperatura ao longo do comprimento da zona de redução. Babu e Sheth (2006) modificaram o modelo de Giltrap et al. (2003) incluindo uma variação exponencial do factor de reactividade de carbono residual ao longo da zona de redução do leito. O factor de reactividade de carbono residual (CRF) representa a reactividade do carbono residual. O modelo foi simulado com o método da diferença finita para prever os perfis de temperatura e a composição do gás de síntese na zona de redução. As simulações foram realizadas para variar CRF de 1 a 10 000 e o valor CRF também foi aumentado linearmente e exponencialmente. As simulações também foram realizadas para diferentes valores de CRF (1, 10, 100 e 1000) que foram mantidas constantes ao longo da zona de redução.

Os valores obtidos da composição do gás produzido e os perfis de temperatura na zona de redução, com a variação do factor CRF, quando foram comparados com os dados da literatura obtiveram melhor previsão. As previsões do modelo foram comparadas com os dados experimentais relatados por Jayah et al. (2003) que desenvolveram um modelo que incorpora um sub-modelo de pirólise flamejante de Milligan (1994 apud Babu e Sheth, 2006) juntamente com um sub-modelo da zona de gaseificação. O sub-modelo da zona de gaseificação é limitado por considerar o efeito de partículas empacotadas char na zona de redução.

Di Blasi (2000) formulou um modelo dinâmico unidimensional para a gaseificação da biomassa num gaseificador co-corrente, estratificado, de leito fixo, alimentado por combustíveis lignocelulósicos. A simulação numérica foi aplicada para investigar os efeitos de duas importantes variáveis operacionais (taxa de alimentação de biomassa e razão ar/combustível) sobre o processo dinâmico, a composição e qualidade do gás produzido e a eficiência global do processo.

As cinéticas da taxa finita das pirólises (aparente) primária, o craqueamento secundário de alcatrões e a combustão de monóxido de carbono, o hidrogénio, os alcatrões e o metano juntamente com a formulação de equações transientes para transporte de massa e calor através do leito

foram aspectos do modelo que representaram o processo de pirólise flamejante e permitiram que as principais características de gaseificação co-corrente fossem analisadas. Este autor refere que na pirólise principal e evaporação da humidade os efeitos das partículas simples foram importantes na previsão da formação de alcatrão e, assim, a qualidade do gás produzido. As simulações mostraram que a temperatura máxima na frente da zona de reacção foi afectada pela taxa de evaporação de humidade. Segundo Di Blasi (2000) as temperaturas muito baixas podem causar a devolatilização incompleta do carbono residual que entra na zona de redução, onde estão os alcatrões produzidos, e permanecem não convertidos no gás. Além disso, as baixas temperaturas podem causar conversão incompleta do alcatrão na zona de oxidação. A reactividade de carbono residual foi outro factor importante para o processo de conversão que no modelo não reagiu sobre a base do coeficiente de transferência de massa e as cinéticas intrínsecas.

Segundo este autor, os dados de entrada para a simulação do processo de gaseificação em relação aos coeficientes de transporte e em relação às reacções cinéticas intrínsecas devem ser mais fiáveis, uma vez que têm sido investigados sob condições termogravimétrica, que não reproduzem as verdadeiras condições de gaseificação. O mesmo autor refere que a validação do modelo, devido aos poucos resultados experimentais disponíveis na literatura, foi efectuada numa extensão limitada de modelação do gaseificador em leito fixo.

Giltrap et al. (2003) desenvolveram um modelo para um gaseificador co-corrente de biomassa na zona de redução para prever a composição do gás de síntese em regime permanente. Foram utilizados parâmetros cinéticos de reacção adoptados por Wang e Kinoshita (1993 apud Giltrap et al., 2003). Estes autores modelaram a cinética das reacções que ocorrem na zona de redução assumindo um determinado tempo de residência e temperatura do gás (modelo fisicamente semelhante a um gaseificador de leito fluidizado bem misturado) mas num gaseificador co-corrente há variação unidimensional na composição e temperatura do gás.

O modelo apresentado por Giltrap et al. (2003) comparou a composição seca prevista do gás de síntese com os dados experimentais de Chee (1987

apud Giltrap et al., 2003), tendo concordância razoável com os resultados experimentais para todos os componentes, excepto para CH<sub>4</sub>. Foi assumido que o CH<sub>4</sub> produzido por pirólise é rapidamente queimado com o oxigénio reduzindo a quantidade de CH<sub>4</sub> previsto, no entanto a previsão foi maior que as concentrações experimentais encontradas. Segundo Giltrap et al. (2003) esta previsão resultou da suposição de que O<sub>2</sub> no ar reage apenas com carbono residual. É provável que alguns dos CH<sub>4</sub> produzidos sofram combustão com O<sub>2</sub>, uma vez que os produtos de pirólise foram queimados numa região de alta temperatura e na presença de O<sub>2</sub>. Os autores assumiram que todo o oxigénio do ar é convertido em CO<sub>2</sub>, os produtos de pirólise foram completamente queimados, o carbono residual estava presente em toda a região de redução e o factor de reactividade carbono residual foi considerado constante ao longo do leito do gaseificador. Segundo Giltrap et al. (2003) a precisão do modelo foi limitada pela disponibilidade de dados sobre as condições iniciais na parte superior da região de redução, podendo ser melhorado com mais dados sobre as concentrações de gás inicial, a razão entre a quantidade de produtos produzidos de pirólise e temperatura, e o factor de reactividade carbono residual ao longo do comprimento do leito de gaseificador.

Inayat et al. (2012) apresentaram um modelo de processo assente nas cinéticas da reacção para estudos paramétricos num processo simplificado projectado para a produção de gás rico em hidrogénio a partir de óleo da palmeira através de gaseificação de vapor. Este processo de gaseificação ocorreu com a captura *in situ* de CO<sub>2</sub> na presença de CaO num gaseificador de leito fluidizado com uma única passagem. O modelo inclui cinéticas da reacção na gaseificação de vapor de óleo da palmeira (C<sub>3,4</sub>H<sub>4,1</sub>O<sub>3,3</sub>), balanços de massa e de energia. Com base no modelo desenvolvido foram estudados os efeitos da temperatura e da razão de vapor/ biomassa sobre a pureza e produção de hidrogénio e a eficiência. Inayat et al. (2012) verificaram que a produção de hidrogénio aumentou com o aumento da temperatura e razão de vapor/biomassa. Os resultados obtidos por estes autores foram: 76,1% vol de pureza de hidrogénio previsto nos produtos gasosos a 1023 K e de razão vapor/biomassa igual a 3; produção máxima de hidrogénio prevista à saída do gaseificador de 102,6 g/kg de óleo da palmeira 1023 K e de razão

vapor/biomassa igual a 3; a eficiência diminuiu quando se utilizou mais vapor. Segundo Inayat et al. (2012), a eficiência de hidrogénio diminuiu com o aumento da razão de vapor/biomassa, já que com o uso adicional de vapor foi necessária mais energia, no entanto a produção de hidrogénio aumentou. O aumento da temperatura também diminuiu a eficiência de hidrogénio.

Estes autores compararam os resultados com literaturas publicadas para sistemas diferentes e verificaram que ainda assim estão de acordo devido à base diferente.

Jayah et al. (2003) desenvolveram um modelo para estudar um gaseificador com seringueira projectado pelo centro de Engenharia Nacional de Investigação e Desenvolvimento, no Sri Lanka. Jayah et al. (2003) constataram que o modelo desenvolvido por Chen (1987 apud Jayah et al., 2003) poderia ser usado, mas com algumas modificações. Uma das modificações consideradas foi variar o diâmetro da zona de gaseificação. Para tal o modelo foi complementado com o sub-modelo flamejante de pirólise Milligan (1994 apud Jayah et al., 2003) em vez de os algoritmos utilizados pelo Chen (1987 apud Jayah et al., 2003). O modelo desenvolvido por Jayah et al. (2003) consistiu em dois sub-modelos: a zona de pirólise (para determinar a temperatura máxima e a concentração do produto gasoso que entra na zona de gaseificação) e a zona de gaseificação (descrição dos processos físicos e químicos, as equações de fluxo, os fenómenos de transporte e os princípios de conservação). O modelo foi calibrado através de dados obtidos de uma série de experiências que posteriormente foram usados para investigar o efeito do teor de humidade, do tamanho das aparas de madeira, da temperatura de entrada de ar, da perda de calor e do ângulo de garganta na eficiência de conversão. Dos parâmetros investigados, o teor de humidade da madeira combustível e a perda de calor foram as principais variáveis que afectaram os gaseificadores co-correntes, isto é, tiveram maiores efeitos sobre a temperatura do reactor e, portanto, na eficiência de conversão.

Um maior comprimento da zona óptima de gasificação permitiu que o gaseificador funcionasse na sua eficiência máxima, mas também aumentará o custo de produção. Verificaram que deve ser utilizado neste gaseificador partículas de seringueira de 3 a 5 cm com um teor de humidade abaixo de 15%

(em base seca) e que para tal o comprimento da zona de gasificação deve aumentar de 22 cm para aproximadamente 33 cm para alcançar uma eficiência de conversão aceitável. Jayah et al. (2003) também concluíram que matérias-primas com um teor de carbono fixo de mais de 30% e perdas de calor de mais de 15% devem ser evitadas e que a limitação do modelo foi considerar o efeito de partículas de carbono residual concentradas na zona de redução.

Sharma (2008.b) apresentou um modelo de equilíbrio termoquímico e um modelo cinético de reacções de redução de carvão num gaseificador co-corrente e validadas com dados experimentais disponíveis na literatura. Os balanços de massa e de energia foram associados às reacções de equilíbrio e às reacções cinéticas (usando a variação do factor de reactividade do carvão) para estudar o efeito da variação do comprimento do leito de carvão na composição de gás de síntese, do poder calorífico, da eficiência de conversão, temperatura de gaseificação na zona de redução, da taxa de absorção de calor endotérmico e da potência de saída do gaseificador.

As simulações identificaram uma condição crítica do comprimento crítico do leito de carvão (~25 cm à taxa típica de fluxo de gás de 10 g/s) e a condição crítica da temperatura de reacção, onde todos os carvões são convertidos em produtos gasosos. Esta condição para a modelação de equilíbrio e cinético atingiu 932 K e 950 K, respectivamente em que a modelação das reacções de redução previu uma condição óptima de execução. Os componentes CO e H<sub>2</sub>, o poder calorífico do gás de síntese e a taxa de absorção de calor endotérmico foram sensíveis com a temperatura de reacção, enquanto o comprimento do leito de carvão foi menos sensível às previsões de equilíbrio. Segundo estes autores quando a composição do gás é o principal resultado desejado, além do comprimento crítico de leito de carvão, pode ser aplicada a modelação termoquímica como alternativa de baixo custo para as cinéticas detalhadas.

### 1.2.2 – CONCLUSÕES

A revisão de literatura mostrou que os modelos de equilíbrio termoquímico são uma ferramenta útil para comparações preliminares e para estudo de processos sobre a influência do combustível e parâmetros

operacionais. Estes modelos são independentes do reactor, não são limitados a condições operacionais específicas. Porém, não conseguem dar resultados altamente precisos em todos os casos e o equilíbrio termoquímico não pode ser conseguido principalmente devido a temperaturas de operação relativamente baixas.

Os modelos cinéticos são modelos fenomenológicos mais complexos que consideram os diferentes processos ao longo do gaseificador (tempo e espaço) do sistema de gaseificação modelado. Estes modelos geralmente contêm parâmetros que limitam a sua aplicabilidade a diferentes geometrias de gaseificadores.

### 1.3 OBJECTIVOS

Tendo em conta as motivações existentes para a realização deste trabalho e a revisão da literatura efectuada, propôs-se implementar e validar um modelo termoquímico para a gaseificação da biomassa. Neste trabalho é implementado através da linguagem de programação FORTRAN um modelo zero dimensional num gaseificador co-corrente de leito fixo, considerando o carbono não convertido e totalmente convertido.

Conhecendo a composição da biomassa e o seu poder calorífico, a temperatura inicial dos reagentes e a pressão, efectuar estudos paramétricos onde se pode estudar os efeitos da razão de ar/combustível e do teor de humidade na biomassa sobre a composição do gás de síntese, o poder calorífico inferior do gás de síntese, o carbono não convertido, o calor libertado do gaseificador e a eficiência de gaseificação no desempenho do sistema.

Comparar os resultados previstos deste trabalho com os resultados disponíveis na literatura, ou seja, com os resultados numéricos e experimentais de Jayah et al. (2003), com os resultados previstos de Melgar et al. (2007), Rodrigues (2008) e Tinaut et al. (2010) para diversos tipos de combustível.

Sendo uma das motivações deste trabalho, o contexto energético da região Norte do Brasil, o presente trabalho também comparou os resultados

obtidos numericamente com os resultados experimentais de Santos (2011). As experiências de Santos (2011) foram realizadas num gaseificador, que pode funcionar como gaseificador co-corrente ou contra-corrente, numa instalação experimental, na Universidade Federal do Pará, na qual foram efectuados diversos estudos sobre gaseificação de biomassa. O gaseificador é um reactor de pequena escala estratificado, de topo aberto e alimentado com caroço de açai.

Tentando explicar os desvios entre os resultados experimentais e as simulações efectuam-se alterações ao modelo original considerando as perdas de calor do gaseificador.

## 1.4 ESTRUTURA DA TESE

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos e 3 apêndices. O capítulo 1 é o capítulo introdutório o qual lança os primeiros conceitos gerais da gaseificação da biomassa, o contexto e as motivações deste trabalho, uma breve revisão bibliográfica, além de definir os principais objectivos do trabalho. O capítulo 2 apresenta três modelos numéricos de equilíbrio termoquímico (modelo homogéneo e modelo heterogéneo 1 e 2) para representar o sistema em estudo. O capítulo 3, simulação do processo, apresenta a validação do modelo homogéneo implementado e inclui três etapas de validação com diferentes autores na literatura. O capítulo 4 mostra os resultados obtidos através do modelo homogéneo e modelos heterogéneos 1 e 2. Neste capítulo para o modelo homogéneo é feita uma análise de sensibilidade à variação de razão de equivalência e teor de humidade; e para os modelos heterogéneos 1 e 2, além da análise de sensibilidade, é feito um estudo da conversão de carbono não convertido nos produtos da reacção química. O capítulo 5, conclusões e sugestões, faz as discussões e considerações finais do trabalho e propõe sugestões para trabalhos futuros. O apêndice A, cálculos adicionais, refere-se aos cálculos de parâmetros e propriedades complementares não listadas no capítulo 2. O apêndice B expõe os métodos numéricos utilizados na implementação do modelo.



# CAPÍTULO 2

## MODELAÇÃO DO PROCESSO

O modelo matemático adoptado para o estudo do processo de gaseificação da biomassa será detalhado neste capítulo. A modelação está baseada num modelo de equilíbrio termoquímico. A descrição da modelação inclui adopção de hipóteses, cálculos e equações matemáticas consideradas para o processo de gaseificação. A combinação da lei de conservação de energia em sistemas abertos com a de conservação de espécies atómicas e o equilíbrio químico fornecem uma previsão da composição final do gás de síntese, da temperatura de reacção, do poder calorífico inferior do gás de síntese, da eficiência energética de gaseificação e da conversão de carbono nos produtos da reacção química.

Este capítulo também descreve as propriedades físicas e químicas fundamentais na caracterização da biomassa usada no sistema de gaseificação. O objectivo é introduzir as principais características da biomassa e o seu comportamento sobre o aquecimento.

### 2.1 INTRODUÇÃO

Neste sistema de gaseificação em estudo, há aspectos importantes sobre as propriedades físicas da biomassa, entre os quais se destacam: o tamanho ou distribuição do tamanho, a forma e a porosidade das partículas. Antes da alimentação nos gaseificadores, a biomassa normalmente passa por um processo de moagem para reduzir o tamanho das partículas. Devido às características especiais de alguns tipos de biomassa, é necessário este processo de moagem para evitar sérios problemas nos dispositivos de alimentação. Além disso, as partículas de menor tamanho tendem a ser consumidas mais rapidamente, quando transportadas pelo fluxo de gás, do que as partículas maiores. Portanto, a distribuição do tamanho da partícula



influencia não só a taxa à qual o combustível reage com oxigénio e outros gases, como também influencia quase todos os outros aspectos das operações de gaseificação (Souza-Santos, 2004).

Outra propriedade física importante é a forma das partículas. Esta propriedade influencia fortemente vários fenómenos encontrados nos reactores de gaseificação. As taxas das reacções gás-sólido – entre elas a oxidação dos combustíveis sólidos – dependem da área de superfície da partícula disponível. Portanto, para o mesmo volume, quanto maior é a área de superfície da partícula mais rápido é o seu consumo.

Os combustíveis sólidos são geralmente muito porosos. Normalmente mais da metade do volume de partículas está vazia devido a canais que se cruzam no seu interior. Segundo Souza-Santos (2004) a porosidade é definida como a razão entre os volumes ocupados por todos os poros dentro de uma partícula e o seu volume total incluindo os poros.

A composição química e a estrutura molecular da biomassa são muito complexas, envolvendo uma variedade substancial de compostos orgânicos e inorgânicos. Para quase todos os tipos de biomassa existem análises relativamente simples para determinar as fracções básicas e a composição atómica, a análise imediata, e outras análises como a análise elementar que são fornecidas geralmente por laboratórios.

A análise imediata permite quantificar os teores de humidade, os voláteis (condensáveis e não condensáveis), as cinzas e os carbonos fixos (carvão) na amostra de biomassa. A análise elementar é fundamental para se conhecer a fórmula empírica da biomassa e poder quantificar a razão ar/combustível e prever a composição dos gases à saída do processo de gaseificação.

Os modelos matemáticos adoptados a um gaseificador podem não fornecer a melhor previsão do seu desempenho, no entanto são bons indicadores da influência das propriedades termofísicas da biomassa, das condições de operação óptimas e das condições de operação extremas (altas temperaturas e pressões) ou de projecto de um gaseificador num determinado processo de gaseificação. A simulação permite otimizar o projecto ou a

operação de gaseificadores utilizando dados experimentais disponíveis em sistemas de gaseificação e também identificar os limites de zonas operacionais indesejáveis ou até mesmo perigosas, caso existam. O modelo pode fornecer meios menos extensivos de análise de benefícios e riscos associados, além de contribuir para prever o funcionamento de um gaseificador com diferentes tipos de biomassa. Este é um dos principais objectivos deste trabalho, além da identificação dos principais factores que influenciam o processo de gaseificação de biomassa com vista à optimização de produção de gás de síntese.

Os modelos numéricos são classificados de acordo com as hipóteses consideradas na modelação. No presente trabalho, para a simulação do processo de gaseificação da biomassa utilizaram-se reacções de equilíbrio na fase gasosa sobre um modelo Zero Dimensional (0D). A modelação 0D foi aplicada a todo o volume de controlo (gaseificador) e baseada nas equações de conservação de massa e de energia. Define-se volume de controlo como uma região finita com contornos abertos pelos quais permite entradas e saídas físicas. No processo de operação do gaseificador existem entradas e saídas físicas, entre as quais se destacam: composições químicas, massa, temperaturas e pressões. Além destas variáveis, a transferência de energia na forma de calor e trabalho podem ser trocados através da superfície de controlo (contorno geométrico do volume de controle). Neste trabalho não é considerada a realização de trabalho no gaseificador. Há variáveis de processo que não são acessíveis para a medição directa ou indirecta, daí que a simulação em computador baseado num modelo que fornece informações das propriedades e características dos fluxos de entrada e saída seja muito útil. Portanto, a combinação de observações experimentais com a interpretação teórica geralmente leva a uma melhor compreensão do funcionamento físico.

Para efeitos da presente análise foi implementado e validado um modelo de equilíbrio químico em regime permanente para a gaseificação da biomassa. O modelo permite a determinação do ponto limite de carbono e a análise de gaseificação abaixo e acima deste ponto.

Além do carbono não convertido, o modelo também leva em consideração as perdas de energia (calor) do gaseificador para o meio exterior.

## 2.2 MODELO DE GASEIFICAÇÃO

Este modelo de gaseificação é um modelo de equilíbrio estequiométrico que se baseia em seleccionar as espécies que estão presentes em maiores quantidades e resultando em gases mais representativos com menor valor de energia livre de formação. Desrosiers (Desrosiers, 1979 apud Karamarkovic e Karamarkovic, 2010) mostrou, em condições de gaseificação (temperaturas entre 600 e 1500 K) que as únicas espécies presentes com concentrações superiores a  $10^{-4}\%$  mol são CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e carbono sólido.

O modelo 0D na condição de equilíbrio químico e em regime permanente considera a reacção estequiométrica global, os balanços de massa e de energia das espécies envolvidas e a minimização da energia livre de Gibbs para o cálculo das constantes de equilíbrio químico. O modelo fornece as concentrações molares dos gases resultantes do processo de gaseificação, a temperatura de reacção e a eficiência energética do gás frio. Através deste modelo, pode-se avaliar a influência dos parâmetros de entrada (composição da biomassa, teor de humidade e razão de equivalência) e estabelecer alguns parâmetros que determinam a optimização de todo o processo.

O modelo numérico de simulação 0D do processo de gaseificação será desenvolvido em duas partes. A primeira parte consiste no desenvolvimento teórico do processo de gaseificação assumindo que todo o carbono presente na biomassa é gaseificado, ou seja, todo o carbono é convertido na fase gasosa. Esta parte é usada para determinar a composição de equilíbrio abaixo do ponto limite de carbono para diferentes teores de humidade e razões de equivalência, designada neste trabalho por equilíbrio homogéneo. O ponto limite de carbono é o ponto no qual a quantidade de carbono sólido não convertido é considerada nula. Por outro lado a segunda parte do modelo, que pode funcionar de forma independente, serve para estudar a quantidade de carbono não convertido acima do ponto limite de carbono para diferentes

teores de humidade e razões de equivalência, denominado por equilíbrio heterogéneo.

O modelo de equilíbrio químico implementado baseia-se numa série de pressupostos que se listam de seguida:

- a) Assume-se uma mistura perfeita e temperatura uniforme no gaseificador;
- b) Considera-se que a biomassa é constituída pelas seguintes elementos químicos: carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N) e enxofre (S);
- c) Assume-se que o sistema está em regime permanente;
- d) Considera-se um modelo zero dimensional (0D) em que o sistema é definido como um único volume de controlo, no qual são desprezadas as variações de propriedades físicas internas (temperatura, pressão e concentração) e as reacções químicas intermediárias;
- e) Considera-se que os efeitos de energia cinética e potencial são desprezáveis, que não existe trocas de energia na forma de trabalho, e que há transferência de energia na forma de calor do gaseificador para o exterior;
- f) Assume-se um tempo de residência longo o suficiente, de modo a ser alcançado o estado de equilíbrio;
- g) Considera-se o consumo total dos produtos da pirólise de modo a ser atingido o equilíbrio, na zona de redução, antes de serem expelidos do gaseificador;
- h) Supõe-se que os gases se comportam como ideais;
- i) É considerada a formação de carbono residual em que os gases e os sólidos estão em equilíbrio térmico;
- j) O produto gasoso final da gaseificação é composto pelos seguintes compostos químicos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$  no modelo homogéneo, e todas as anteriores espécies mais carbono sólido no modelo heterogéneo;
- k) Assume-se que o azoto presente no ar é inerte;
- l) Considera-se que todo o enxofre (S) contido na biomassa é convertido directamente em dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ );

- m) Assume-se que as cinzas não estão envolvidas na reacção química nem se comportam como catalisador;
- n) O alcatrão não é modelado.

A Figura 2.1 mostra a estrutura do modelo de equilíbrio químico estequiométrico desenvolvido neste trabalho. A primeira fase inicia-se com a definição das variáveis de entrada necessárias para a definição das condições de operação de simulação, tais como: as fracções molares de carbono, C, hidrogénio, H, oxigénio, O, azoto, N, e enxofre, S, (sistema CHONS) da biomassa estudada, o teor de humidade presente na biomassa, a razão de equivalência ar/combustível, a temperatura inicial dos reagentes, representado na Figura 2.1 a cor-de-rosa. Com base nestes dados, iniciam-se os cálculos iniciais - a verde na Figura 2.1. Exemplos desse tipo de cálculos é a obtenção do número de moles de  $H_2O$ , de razão ar/combustível e de entalpia de formação da biomassa através do poder calorífico superior.

O cálculo do sistema composto pelas equações de conservação de massa e energia é um processo iterativo (modelo representado pela cor azul na Figura 2.1), já que se desconhece à partida o valor final de temperatura dos produtos. Por essa razão, é necessário assumir o valor inicial da temperatura da reacção (cor vermelha na Figura 2.1). O algoritmo utilizado neste processo iterativo é o seguinte:

- 1) Assume-se um valor inicial para a temperatura de reacção que corresponde à temperatura do gás produzido;
- 2) Para a composição final do gás produzido, a essa temperatura de reacção, calculam-se as constantes de equilíbrio químico com base na minimização da energia livre de Gibbs;
- 3) Calculam-se as entalpias absolutas dos reagentes e dos produtos a essa temperatura de reacção;
- 4) Após a resolução do sistema de equações, obtém-se um novo valor de composição de produtos e de temperatura de reacção;
- 5) Enquanto os resultados não convergirem, volta ao passo 3.

6) Se for satisfeita a condição de equilíbrio termoquímico passa para o pós-processamento.

No fim do processo iterativo é estabelecido um critério de convergência (representado pela cor cinzenta na Figura 2.1). Enquanto este critério não for satisfeito o processo de iteração prossegue, partindo do último valor de temperatura de reacção obtido como nova entrada para o cálculo seguinte da composição do gás, até que a condição seja satisfeita. Caso a condição seja satisfeita obtém-se a temperatura da reacção e a composição final do gás produzido (cor amarela na Figura 2.1) e segue para o pós-processamento (representado pela cor laranja na Figura 2.1).

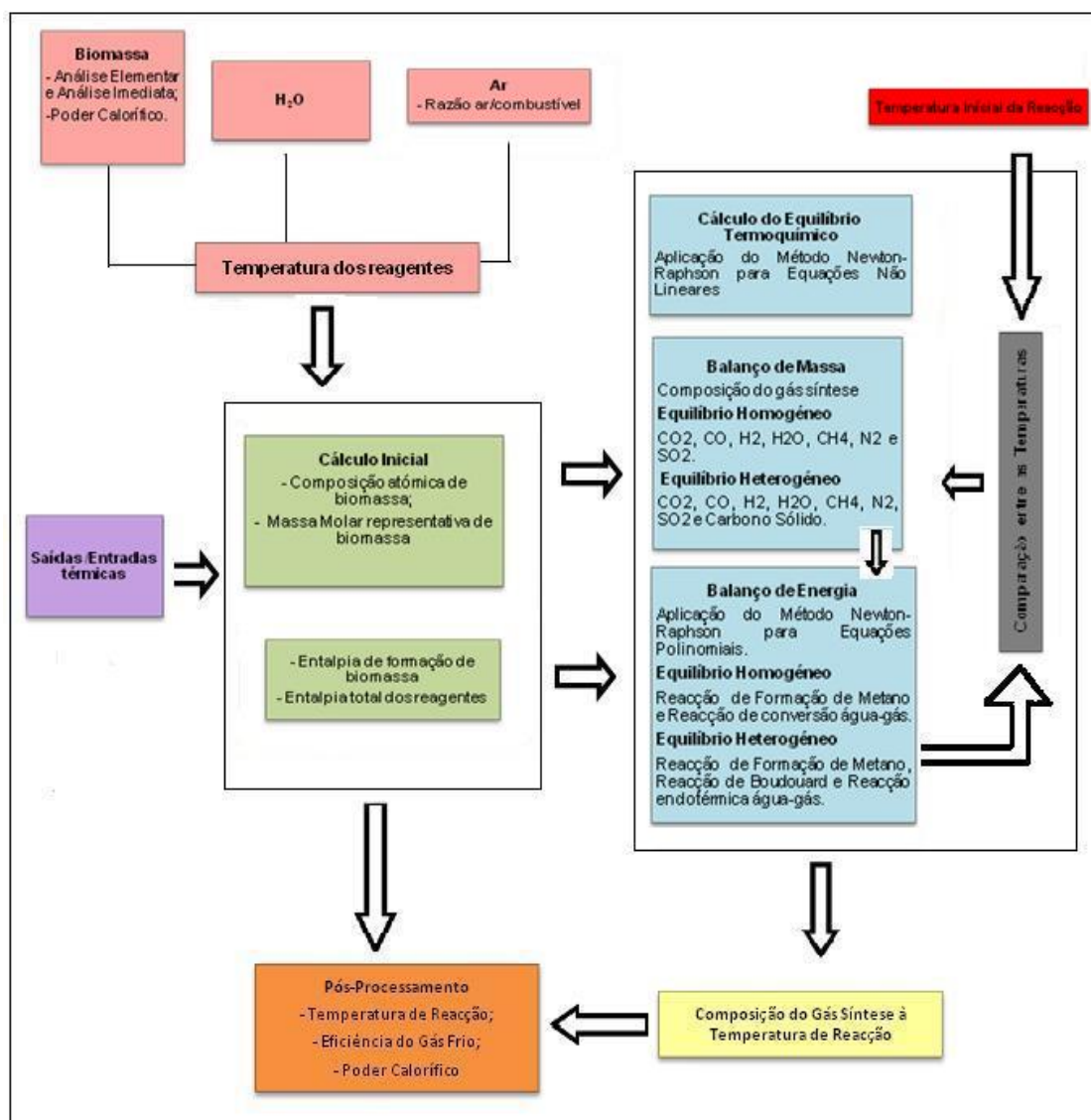


Figura 2.1 – Estrutura do modelo de equilíbrio.

O método numérico aplicado para solução de sistemas de equações combina a convergência rápida local do método de Newton-Raphson com uma estratégia globalmente convergente que garante alguns progressos no sentido da solução a cada iteração. Para este efeito, é utilizado o método de Newton-Raphson para resolver o sistema de equações não lineares resultante das equações do balanço de massa para o cálculo do número de moles dos produtos e para resolver as equações polinomiais do balanço de energia através das entalpias absolutas para o cálculo da temperatura dos produtos. Para o cálculo da temperatura de reacção, uma vez que esta equação é uma equação polinomial de grau  $n$ , é necessário recorrer novamente ao uso do método de Newton-Raphson para a solução de raízes. Este método que foi utilizado no código de simulação é descrito sucintamente no apêndice B, bem como o método de resolução de sistemas de equações não lineares.

Como já foi referido, o presente modelo de equilíbrio é desenvolvido em duas partes. A primeira parte do modelo é desenvolvida considerando que não existe carbono sólido não convertido - equilíbrio homogéneo, ou seja, não há formação de carbono sólido nos produtos de reacção. Por outro lado, a segunda parte do modelo considera a quantidade de carbono sólido não convertido, ou seja, há formação de carbono sólido nos produtos de reacção - equilíbrio heterogéneo.

O processo de gaseificação depende da quantidade de oxigénio disponível nas reacções. Se houver oxigénio suficiente para a oxidação completa de carbono e hidrogénio, forma-se  $H_2O$  e  $CO_2$ . A gaseificação, no equilíbrio homogéneo, implica adicionar oxigénio suficiente até que todo o carbono seja convertido na fase gasosa e não apareça nos produtos da gaseificação.

Num gaseificador real há carbono não convertido no ponto limite de carbono devido a limitações cinéticas e, além disso, a temperatura de equilíbrio heterogéneo é inferior à temperatura de gaseificação. No entanto, assumiu-se nestes modelos que a quantidade de carbono não convertida é igual a zero quando a gaseificação ocorre no ponto limite de carbono. Segundo Karamarkovic e Karamarkovic (2010) para as quantidades de carbono não



convertido encontradas na prática, a temperatura de gaseificação encontra-se na faixa de 600-700° C (pressão 1 bar) e depende do teor de humidade na biomassa.

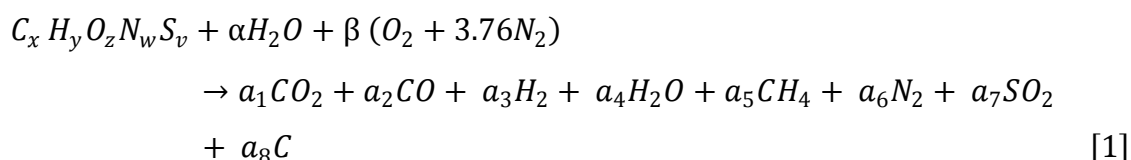
A gaseificação no equilíbrio heterogéneo consiste na quantidade molar de oxigénio insuficiente para que o carbono seja convertido na fase gasosa e portanto ocorre a formação de carbono sólido nos produtos da reacção.

Em seguida, serão apresentados os modelos de gaseificação para os sistemas de equilíbrio homogéneo e heterogéneo.

## 2.2.1 MODELO DE GASEIFICAÇÃO PARA O SISTEMA DE EQUILÍBRIO HOMOGÉNEO

Considerou-se um sistema CHONS, no qual os componentes envolvidos são: biomassa seca (fórmula genérica:  $C_xH_yO_zN_wS_v$ ), água ( $H_2O$ ), oxigénio ( $O_2$ ), azoto ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), hidrogénio ( $H_2$ ), metano ( $CH_4$ ) e dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e traços de outras substâncias químicas. Assume-se que numa operação ideal os produtos à saída do gaseificador são todos gasosos e de pequena massa molecular. Isto é válido para gaseificadores co-correntes segundo Altafini e Mirandola (2003) e Zainal et al. (2001).

A reacção global para o processo de gaseificação de biomassa num gaseificador co-corrente, em que a biomassa húmida e o ar reagem formando produtos de reacção, pode ser escrita como:



O parâmetro  $C$  designa a fracção de carbono não convertido que neste modelo homogéneo é considerado igual a zero.



Assumindo que o coeficiente do carbono é  $x = 1$ , os outros coeficientes da fórmula genérica da biomassa  $C_x H_y O_z N_w S_v$  podem ser calculados a partir da análise elementar da biomassa, como:

$$y = \frac{HM_C}{CM_H}, \quad z = \frac{OM_C}{CM_O}, \quad w = \frac{NM_C}{CM_N}, \quad v = \frac{SM_C}{CM_S} \quad [2]$$

Onde  $M_i$  é a massa molecular de cada espécie química  $i$  e C, H, O, N e S são as fracções mássicas das  $i$  espécies da biomassa em base seca.

A quantidade molar de água por mole de biomassa,  $\alpha$ , pode ser relacionada com a humidade relativa da biomassa,  $h$ , do seguinte modo:

$$h = \frac{m_{H_2O}}{m_{b,h}} \times 100 = \frac{\alpha \times M_{H_2O}}{m_{b,h}} \times 100 \quad [3]$$

Em que a massa total de biomassa húmida,  $m_{b,h}$ , é dada pela seguinte expressão:

$$m_{b,h} = m_{b,s} + m_{H_2O} = M_{b,s} + \alpha \times M_{H_2O} \quad [4]$$

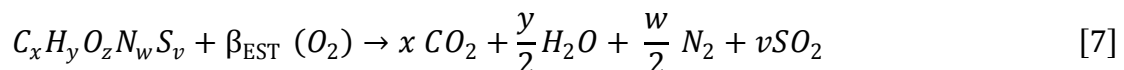
Substituindo a equação [4] na equação [3], obtém-se:

$$h = \frac{100 \times \alpha \times M_{H_2O}}{M_{b,s} + \alpha \times M_{H_2O}} \quad [5]$$

Assim, simplificando a equação [5] e conhecendo o valor do teor de humidade relativa, obtém-se o valor da quantidade molar de água por mole de biomassa:

$$\alpha = \frac{M_{b,s} \times h}{M_{H_2O} \times (100 - h)} \quad [6]$$

Considerando a combustão completa da biomassa, em base seca, com oxigénio presente no ar, obtém-se azoto, entre os produtos da reacção, oriundo da reacção da biomassa com o oxigénio puro. A reacção estequiométrica da biomassa é:



Tendo em conta a equação [7], através do balanço material para o oxigénio obtém-se a razão estequiométrica de ar/combustível, definida por:

$$\beta_{Est} = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} + v \quad [8]$$

Deste modo, conhecendo o valor da razão de equivalência,  $\phi$ , e através do valor de  $\beta_{Est}$  obtido da equação [8], pode-se calcular a razão de ar/combustível,  $\beta$ , representada na equação geral [1], como:

$$\phi = \frac{(A/F)_{Est}}{(A/F)} = \frac{\beta_{Est}}{\beta} \quad [9]$$

Onde  $\phi$  indica a relação entre a razão molar de ar/combustível fornecido ao processo e a razão molar de ar/combustível do processo final.

### 2.2.1.1 BALANÇO DE MASSA

Considerando a equação [1] da reacção química global e aplicando o princípio da conservação da massa para as elementos químicos C, H, O, N e S, obtém-se, respectivamente, os seguintes balanços atómicos.

Tabela 2.1 - Equações do balanço atómico da reacção global do processo de gaseificação da biomassa.

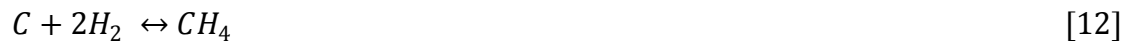
Balanço atómico	Equações
Carbono	$1 = a_1 + a_2 + a_5$ [10-1]
Hidrogénio	$y + 2 \times \alpha = 2 \times a_3 + 2 \times a_4 + 4 \times a_5$ [10-2]
Oxigénio	$z + \alpha + 2 \times \beta = 2 \times a_1 + a_2 + a_4 + 2 \times a_7$ [10-3]
Azoto	$w + 2 \times 3,76 \times \beta = 2 \times a_6$ [10-4]
Enxofre	$v = a_7$ [10-5]

A equação que define o somatório do número de moles totais,  $n_T$ , nos produtos da equação [1] é a seguinte:

$$n_T = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \quad [11]$$

Para se conseguir resolver o sistema de equações (10-1, 10-2, 10-3, 10-4, 10-5 e 11) têm de se acrescentar duas equações que resultam das equações de equilíbrio químico.

Para o sistema homogéneo que consiste na existência de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> nos produtos da reacção, existem duas reacções químicas independentes, as reacções de formação de metano [12] e de deslocamento da água [13]:



A reacção heterogénea [12] é uma reacção exotérmica, na qual o hidrogénio, H<sub>2</sub>, é reduzido a metano, CH<sub>4</sub>, pelo carbono, C. A reacção [13] é uma reacção química homogénea, que descreve o equilíbrio entre o monóxido de carbono, CO, e o hidrogénio, H<sub>2</sub>, na presença da água, H<sub>2</sub>O, e é também exotérmica.

Se o tempo de residência dentro do reactor é longo o suficiente então as reacções químicas alcançarão o equilíbrio. Para esta condição a constante de equilíbrio para as reacções envolvidas pode ser definida do seguinte modo:

$$K_j = \left( \prod_{i=1}^{N_c} \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^{\sum_i^{N_c} v_{ij}} \right) \quad [14]$$

Escrevendo a constante de equilíbrio em função das pressões parciais definida para a reacção [12], temos:

$$K_1 = \frac{(P_{CH_4}/P_0)}{(P_{H_2}/P_0)^2} \quad [15]$$

Assumindo que o gás produzido se comporta como um gás ideal e que a pressão do gaseificador é igual à de referência, então a constante de equilíbrio em função da composição molar é dada por:

$$K_1 = \frac{a_5 n_T}{a_3^2} \quad [16]$$

A constante de equilíbrio para a reacção [13] em função das pressões parciais pode ser expressa por:

$$K_2 = \frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P_0}\right) \left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\right)}{\left(\frac{P_{CO}}{P_0}\right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_0}\right)} \quad [17]$$

De acordo com a equação anterior e em função da composição molar, temos:

$$K_2 = \frac{a_1 a_3}{a_2 a_4} \quad [18]$$

Na condição de equilíbrio as constantes de equilíbrio  $K_1$  e  $K_2$  podem ser relacionadas com a energia livre de Gibbs para cada constituinte à pressão de referência e temperatura de reacção  $T$  através das seguintes equações:

$$K_1 = \exp \left[ - \left( \frac{\bar{g}_{T,CH_4}^0 - 2\bar{g}_{T,H_2}^0}{RT} \right) \right] \quad [19]$$

$$K_2 = \exp \left[ - \left( \frac{\bar{g}_{T,H_2}^0 + \bar{g}_{T,CO_2}^0 - \bar{g}_{T,CO}^0 - \bar{g}_{T,H_2O}^0}{RT} \right) \right] \quad [20]$$

A energia livre de Gibbs do componente químico  $i$ ,  $\bar{g}_{T,i}^0$ , pode ser escrita em relação à entalpia e entropia específicas para os reagentes e os produtos da reacção como:

$$\bar{g}_{T,i}^0 = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad [21]$$

Sendo a entalpia específica,  $\bar{h}_i$ , definida pela expressão:

$$\bar{h}_i = \bar{h}_{i,i}^0 + \int_{T_0}^T \bar{C}_p i \, dT \quad [22]$$

Logo no estado de referência (298K e 1 atm) obtém-se:

$$\bar{g}_{T,i}^o = \bar{h}_{f,i} + \int_{T_0}^T \bar{C}_p dT - T \bar{s}_i^0 \quad [23]$$

O calor específico,  $\bar{C}_p$ , a entalpia,  $\bar{h}_i$ , e a entropia específica,  $\bar{s}_i^0$ , de cada componente em função da temperatura são calculadas através das constantes numa equação polinomial de quarta ordem, definidas pelas equações [A.1], [A.2] e [A.3]. Os valores das propriedades termodinâmicas são obtidos a partir de Burcat e Ruscic (2005 apud Itai, 2011) e são apresentados na tabela A.1 no apêndice A.

### 2.2.1.2 BALANÇO DE ENERGIA

A temperatura é um dos mais importantes parâmetros no processo de gaseificação da biomassa. Neste sistema em equilíbrio, para estimar a temperatura da reacção final e calcular a composição do gás de síntese em função da temperatura, usa-se a equação do balanço de energia do processo.

Considerando a transferência de calor do gaseificador para o exterior,  $\dot{Q}$ , e a ausência de trabalho,  $\dot{W}$ , e desprezando os efeitos apreciáveis de energia cinética e energia potencial, a equação de energia fica expressa como:

$$\sum_{i=1}^{N_p} n_{p,i} \bar{h}_{p,i} - \sum_{i=1}^{N_r} n_{r,i} \bar{h}_{r,i} = \dot{Q}/\dot{n} \quad [24]$$

Desenvolvendo a equação [24], obtém-se para a entalpia dos reagentes e dos produtos, respectivamente, as seguintes expressões:

$$\bar{h}_r = \sum_{i=1}^{N_r} n_{r,i} \bar{h}_{f,i}^0 + \sum_{i=1}^{N_r} n_{r,i} \int_{T_0}^{T_i} \bar{C}_{p,i} dT \quad [25]$$

$$\bar{h}_p = \sum_{i=1}^{N_p} n_{p,i} \bar{h}_{f,i}^0 + \sum_{i=1}^{N_p} n_{p,i} \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,i} dT \quad [26]$$

Substituindo as duas equações anteriores na equação final do balanço de energia, equação [24], obtém-se para o processo de gaseificação em questão as equações [A4 - A6.1] apresentadas no apêndice A.

A entalpia de formação da biomassa,  $\bar{h}_{f,b}$ , é determinada a partir do valor do poder calorífico superior da biomassa em base seca,  $PCS_{b,s}$ , obtido experimentalmente:

$$\bar{h}_{f,b} = PCS_{b,s}M_{b,s} + \sum_{i=Prod} v_i \bar{h}_{f,i}^0 \quad [27]$$

Onde  $v_i$  são os coeficientes estequiométricos dos produtos na reacção estequiométrica da biomassa, equação [7]. No apêndice A é apresentada a equação [A.10] (equação [27] desenvolvida) e os valores tabelados da entalpia de formação de cada produto gasoso, tabela [A.2].

O poder calorífico superior, PCS, resulta de um acréscimo de energia dada pela condensação de vapor de água formada pelo hidrogénio contido no combustível. Por outro lado, o poder calorífico inferior, PCI, para a biomassa em base seca é medido pela energia libertada na forma de calor quando uma unidade de massa de combustível é queimada com uma quantidade estequiométrica de oxigénio (ambos inicialmente a 298 K e 1 atm). O PCI pode ser relacionado com o PCS, por Souza-Santos (2004):

$$PCI_{b,s} = PCS_{b,s} - \Delta h_{vap} \times \frac{m_{H2O}}{m_{b,s}} \quad [28]$$

Esta expressão resulta na equação [A.11] no apêndice A, onde também se encontra o cálculo para a massa da água, equação [A.7].

Por fim, obtêm-se 9 equações (10-1, 10-2, 10-3, 10-4, 10-5, 11, 16, 18 e A.6.1) com 9 incógnitas ( $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, n_T$  e  $T$ ). Como já foi referido, para resolver o conjunto de equações não lineares (10-1, 10-2, 10-3, 10-4, 10-5, 11, 16 e 18) foi escolhido o método de Newton-Raphson. O sistema matricial constituído por essas equações resulta na seguinte matriz Jacobiana:

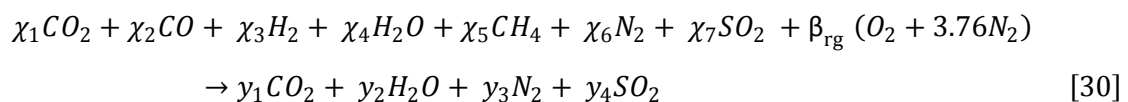
$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 2 & 2 & 4 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\
 0 & 0 & 2k_1a_3 & 0 & -n_T & 0 & 0 & -a_5 \\
 -a_3 & k_2a_4 & -a_1 & k_2a_2 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 a_1 \\
 a_2 \\
 a_3 \\
 a_4 \\
 a_5 \\
 a_6 \\
 a_7 \\
 n_T
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{bmatrix}
 \quad [29]$$

Resolvendo esta matriz obtém-se o número de moles de cada um dos constituintes dos produtos gasosos que é substituído na equação do balanço de energia [A.6.1] (apêndice A) para o cálculo da temperatura dos produtos gasosos.

### 2.2.1.3 PODER CALORÍFICO E EFICIÊNCIA DE GASEIFICAÇÃO

A eficiência do gás frio é um parâmetro que permite avaliar a eficiência do sistema de gaseificação na produção de um gás de síntese com poder calorífico útil.

Supondo que o gás de síntese é um combustível que ao reagir estequiometricamente com o ar se traduz na seguinte reacção:



Fazendo o balanço atómico da equação anterior.

Tabela 2.2 - Equações do balanço atómico da reacção estequiométrica do gás de síntese com o ar.

Balanço atómico		Equações
Carbono	$y_1 = \chi_1 + \chi_2 + \chi_5$	[30.1]
Hidrogénio	$y_2 = \chi_3 + \chi_4 + 2\chi_5$	[30.2]
Azoto	$y_3 = \chi_6 + 3,76 \times \beta_{rg}$	[30.3]
Enxofre	$y_4 = \chi_7$	[30.4]
Oxigénio	$2y_1 + y_2 + 2y_4 = 2\chi_1 + \chi_2 + \chi_4 + 2\chi_7 + 2\beta_{rg}$	[30.5]

Desenvolvendo a equação [30.5] obtém-se a razão estequiométrica ar/combustível da reacção com gás de síntese, dada por:

$$\beta_{rg} = \frac{\chi_2 + \chi_3 + 4\chi_5}{2} \quad [30.6]$$

Assumindo que o gás deixa o processo à temperatura e pressão de referência, o poder calorífico do gás produzido pode ser obtido como:

$$PCI_{gf} = [(-Q_{gás}) \times (P_o / (298,15 \times R))] \quad [31]$$

Sendo a expressão para o cálculo da entalpia de reacção do gás frio, a partir da reacção química da equação [30], a seguinte:

$$Q_{gás} = \sum_{i=Prod} y_i \bar{h}_{f,i} - (\bar{h}_{gás} + \beta_{rg} (\bar{h}_{f,O_2} + 3,76\bar{h}_{f,N_2})) \quad [32]$$

Onde  $y_i$  é a fracção molar dos produtos da reacção química da equação [30]. A entalpia do gás pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$h_{gás} = \sum_{i=Prod} \chi_i \bar{h}_{f,i} \quad [33]$$

Onde  $\chi_i$  é a fracção molar dos produtos da reacção global da equação [1] a partir de biomassa húmida.

A eficiência do gás frio pode ser definida como a relação entre a energia que deixa o gaseificador  $E_{out}$ , isto é, o conteúdo energético do gás produzido, e a energia que entra no gaseificador  $E_{in}$ , ou seja, a energia contida na biomassa húmida. Define-se a eficiência do gás frio,  $\eta_{gf}$ , como:

$$\eta_{gf} = \frac{E_{out}}{E_{in}} = \frac{Y_e \times PCI_{gf}}{PCI_{b,s}} \quad [34]$$

Onde  $Y_e$  é uma fórmula empírica sugerida por Nogueira & Lora (2004) dada pela seguinte equação:

$$y_e = \frac{n_T \times R \times T_0}{M_{b,s} \times P_0} \quad [35]$$

Para uma temperatura e pressão de referência (25°C e 1 atm).



Por fim, o balanço de energia tem como finalidade avaliar as perdas envolvidas durante o processo de gaseificação com o objectivo de obter o calor útil do combustível. Neste estudo, a energia perdida do sistema de gaseificação é descrita em função da energia contida na biomassa, ou seja:

$$Q_{\text{perdas}} = \% \text{ Perdas} \times PCI_{b,s} \times M_{b,s} \quad [36]$$

## 2.2.2. MODELO DE GASEIFICAÇÃO PARA O SISTEMA DE EQUILÍBRIO HETEROGÉNEO

Esta segunda parte, calcula o equilíbrio termoquímico heterogéneo dos produtos da reacção. Considerou-se o sistema CHONS, em que os componentes envolvidos são os mesmos que o sistema anterior e ainda carbono sólido, ou seja: biomassa seca, água (H<sub>2</sub>O), oxigénio (O<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) hidrogénio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e resíduo carbonoso (C). Neste modelo heterogéneo, foram feitas duas abordagens diferentes, e portanto, identificadas neste trabalho por modelos heterogéneos 1 e 2. No modelo heterogéneo 1 não foi calculada a quantidade de carbono não convertido, porém foi feito um estudo da variação dessa quantidade de carbono nos produtos da reacção impondo valores típicos de carbono não convertido. Por conseguinte, no modelo heterogéneo 2, foi calculada a quantidade de carbono não convertido. O objectivo destas duas abordagens consistiu em verificar para que valores de razão de equivalência e de teor de humidade é que existe carbono não convertido nos produtos da reacção por comparação com o modelo homogéneo.

### 2.2.2.1 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA DO MODELO HETEROGÉNEO 1

Considerando a reacção química global [1], as equações do balanço atómico para os elementos C, H, O, N e S são:

Tabela 2.3 - Equações do balanço atómico com carbono nos produtos da reacção.

Balanço atómico		Equações
Carbono	$1 = a_1 + a_2 + a_5 + a_8$	[37-1]
Hidrogénio	$y + 2 \times \alpha = 2 \times a_3 + 2 \times a_4 + 4 \times a_5$	[37-2]
Oxigénio	$z + \alpha + 2 \times \beta = 2 \times a_1 + a_2 + a_4 + 2 \times a_7$	[37-3]
Azoto	$w + 2 \times 3,76 \times \beta = 2 \times a_6$	[37-4]
Enxofre	$v = a_7$	[37-5]

O número de moles total,  $n_T$ , no sistema incluindo o carbono sólido é dado por:

$$n_T = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 + a_8 \quad [38]$$

As diferenças entre o modelo homogéneo e o modelo heterogéneo 1 são que neste modelo o balanço de massa e o número de moles totais alteram-se e é resolvida mais uma equação. A equação que foi adicionada e que permite estudar a variação de carbono não convertido por imposição de valores típicos de carbono nos produtos da reacção, é definida como:

$$a_8 = \text{Const.} \quad [39]$$

Ao impor-se que uma quantidade molar de carbono sólido por mole de biomassa,  $a_8$ , seja igual a zero ( $a_8 = 0$ ), obtêm-se resultados iguais ao modelo homogéneo, ou seja, considera-se que o carbono é totalmente convertido nos produtos gasosos. Por outro lado, ao impor-se valores de  $a_8$  diferentes de zero ( $a_8 \neq 0$ ) significa que existe carbono não convertido nos produtos da reacção.

As reacções de equilíbrio químico adoptadas nesta secção foram as mesmas do modelo homogéneo, ou seja, as reacções representadas pelas equações [12] e [13]. Logo, as respectivas constantes de equilíbrio,  $k_1$  e  $k_2$ , dos

produtos gasosos em equilíbrio com o carbono são somente em função da temperatura da mistura de reacção e resultam nas equações [19] e [20].

A fórmula que define a energia livre de Gibbs no estado de referência padrão do carbono é:

$$\bar{g}_{T,C}^0 = (\bar{g}_f^0)_C + \Delta\bar{h}_c - T\bar{S}_T + T_0\bar{S}_0 \quad [40]$$

Definindo  $\bar{g}_{T,C}^0$  igual a zero, situação de equilíbrio, e sendo o valor tabelado da energia livre Gibbs de formação padrão do carbono,  $(\bar{g}_f^0)_C$ , zero (tabela [A.3] – Apêndice A), então a equação anterior fica:

$$0 = \Delta\bar{h}_c - T\bar{S}_T + T_0\bar{S}_0 \quad [41]$$

O segundo termo no lado direito da equação [40] é a variação de entalpia específica entre as temperaturas de reacção,  $T$ , e a temperatura de referência,  $T_0$ , e é calculada para o carbono, como:

$$\Delta\bar{h}_c = \bar{h}_{f,c}^0 + \int_{T_0}^T \bar{C}_c dT \quad [42]$$

Como se pode observar na tabela [A.3] – Apêndice A - a entalpia de formação padrão de carbono,  $\bar{h}_{f,c}^0$ , é zero.

O calor específico de carbono sólido,  $\bar{C}_c$ , é conhecido a partir de Ragland et al. (1991, apud Sharma et al., 2008.b) definido pela equação polinomial tomada a partir de [42]:

$$\bar{C}_c = 1,39 + 0,00036T \quad [43]$$

Sendo o carbono sólido uma substância incompressível, a sua entropia específica molar pode ser calculada por:

$$(\bar{S}_T)_C = (\bar{S}_{T_0}^0)_C + \int_{T_0}^T \bar{C}_c \left( \frac{dT}{T} \right) \quad [44]$$

Para os outros produtos gasosos da reacção química global [1], o calor específico, a entalpia e a entropia específica são calculados, respectivamente, pelas equações polinomiais quarta ordem das equações [A.1], [A.2] e [A.3], a partir de [23].

Temos 10 equações (37-1, 37-2, 37-3, 37-4, 37-5, 38, 39, 16, 18 e A.6.2) com 10 incógnitas ( $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8, n_T$  e  $T$ ). A matriz Jacobiana para o sistema não linear (equações 37-1, 37-2, 37-3, 37-4, 37-5, 38, 39, 16 e 18) é dada por:

$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 4 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 2k_1a_3 & 0 & -n_T & 0 & 0 & 0 & -a_5 \\
 -a_3 & k_2a_4 & -a_1 & k_2a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 a_1 \\
 a_2 \\
 a_3 \\
 a_4 \\
 a_5 \\
 a_6 \\
 a_7 \\
 a_8 \\
 n_T
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{bmatrix}
 \quad [45]$$

Este conjunto de equações para o cálculo do número de moles dos produtos da reacção, bem como a equação [A.6.2] para o cálculo da temperatura de reacção foram resolvidos usando o método de convergência de Newton-Raphson.

## 2.2.2.2 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA DO MODELO HETEROGÉNEO 2

Como já foi referido, este modelo calcula a quantidade de carbono nos produtos da reacção. Outra diferença entre este modelo heterogéneo 2 e os outros dois modelos (modelos homogéneo e heterogéneo 1) é que o primeiro inclui para além da equação [12] duas outras reacções de equilíbrio químico.

Considerando a reacção química global [1], as equações utilizadas para o modelo heterogéneo 2 são as equações do balanço atómico para os elementos C, H, O, N e S e o número total de moles (37-1, 37-2, 37-3, 37-4, 37-5 e 38). Para resolver o sistema de equações são acrescentadas três equações das respectivas reacções de equilíbrio. As reacções adoptadas foram a

reação de formação de metano [12] – também utilizada na primeira parte, e as reações água-gás [46] e Boudouard [47], como se mostra em seguida:



As reações químicas [46] e [47] além de reações heterogêneas são endotérmicas.

A constante de equilíbrio  $k_1$  para a equação [12] foi apresentada na seção anterior a esta (eq. [19]). As constantes de equilíbrio para as equações [46] e [47] são, respectivamente:

$$K_3 = \exp \left[ - \left( \frac{\bar{g}_{T,CO}^0 - \bar{g}_{T,H_2}^0 - \bar{g}_{T,C}^0 + \bar{g}_{T,H_2O}^0}{RT} \right) \right] \\ = \frac{a_2 a_3}{a_4 n_T} \quad [48]$$

$$K_4 = \exp \left[ - \left( \frac{2 \times \bar{g}_{T,CO}^0 - \bar{g}_{T,CO_2}^0 - \bar{g}_{T,C}^0}{RT} \right) \right] \\ = \frac{a_2^2}{a_1 n_T} \quad [49]$$

Desenvolvendo a equação da energia livre de Gibbs no estado de referência padrão de carbono sólido, para o modelo heterogêneo 2, a partir das equações [40], [42], [43] e [44], obtém-se:

$$\bar{g}_{T,C}^0 = c_1 \times (T - T_0) + \frac{c_2}{2} \times (T^2 - T_0^2) \\ - T(5,74 + c_1 \times (\ln T - \ln T_0) + c_2 \times (T - T_0)) + T_0 \\ \times 5,74 \quad [50]$$

Para o carbono, os valores de energia livre de Gibbs de formação e de entropia específica molar no estado de referência padrão são apresentados na Tabela [A.3] no apêndice A.

O calor específico, a entalpia e a entropia absoluta dos produtos gasosos da reação química [1] são calculados, respectivamente, pelas

equações polinomiais quarta ordem das equações [A.1], [A.2] e [A.3] a partir de [46].

Finalmente, obtêm-se 10 equações (37-1, 37-2, 37-3, 37-4, 37-5, 38, 16, 48, 49 e A.6.2) com 10 incógnitas ( $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8, n_T$  e  $T$ ). A matriz Jacobiana para o conjunto de equações não lineares (37-1, 37-2, 37-3, 37-4, 37-5, 38, 16, 48 e 49) é a seguinte:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 2k_1a_3 & 0 & -n_T & 0 & 0 & 0 & -a_5 \\ 0 & -a_3 & -a_2 & k_2n_T & 0 & 0 & 0 & 0 & k_2a_4 \\ k_3n_T & -2a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_3a_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \\ a_6 \\ a_7 \\ a_8 \\ n_T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

[51]

Para resolver este sistema matricial também se utiliza o método de Newton-Raphson. Após o cálculo do número de moles de gás produzido substitui-se na equação [A.6.2] para obter-se a temperatura de gaseificação.

# CAPÍTULO 3

## SIMULAÇÃO DO PROCESSO

### 3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos com o modelo homogêneo implementado para o processo de gaseificação neste trabalho foram validados com os resultados experimentais e previstos por outros autores na literatura. Foram estudados três tipos diferentes de biomassa: madeira da seringueira, casca do pinheiro e caroço de açaí. Como tal, efectuou-se uma análise do modelo implementado onde se avalia a influência da razão de equivalência e do teor de humidade da biomassa sobre a composição dos produtos gasosos e as características do processo de gaseificação.

### 3.2 VALIDAÇÃO DO MODELO HOMOGÉNEO

A metodologia utilizada neste trabalho foi dividida em três partes diferentes. Primeiro, a validação foi feita comparando a composição do gás de síntese dos dados previstos e experimentais de Jayah et al. (2003) com os dados previstos deste modelo e com os dados previstos na literatura por Melgar et al. (2007) e por Rodrigues (2008). Em segundo, o modelo foi comparado com os dados previstos da composição do gás de síntese apresentado por Tinaut et al. (2010). Por último, o modelo foi validado com os dados do sistema experimental estudado por Santos (2011).

#### 3.2.1 VALIDAÇÃO E DISCUSSÃO 1

Nesta etapa utiliza-se o modelo implementado neste trabalho para simular os resultados numéricos e as experiências descritas em Jayah et al.

(2003). Estes autores realizaram uma série de testes experimentais num gaseificador co-corrente, 80 kW, alimentado com madeira da seringueira (*Hevea brasiliensis*). As análises imediata e elementar da biomassa são apresentadas na Tabela 3.1. Os testes realizados por Jayah et al. (2003) foram utilizados posteriormente em dois sub-modelos 1D para as zonas de pirólise e gaseificação. Estes sub-modelos foram desenvolvidos para pesquisar o efeito do teor de humidade, a temperatura de entrada de ar, a perda de calor, o tamanho das partículas da madeira e as características de configuração do gaseificador sobre a eficiência de conversão.

Tabela 3.1 – Caracterização da madeira da seringueira, em base seca, utilizada no sistema experimental de Jayah et al. (2003).

<b>Análise imediata</b>	<b>(%, base seca)</b>
Matéria volátil	80,1
Carbono fixo	19,2
Cinzas	0,7
<b>Análise elementar</b>	<b>(%, base seca)</b>
C	50,6
H	6,5
O <sup>1</sup>	42,0
N	0,2
Cinzas	0,7
<b>Poder Calorífico</b>	<b>(MJ/kg, base seca)</b>
PCS	19,6
<b>Teor de humidade</b>	<b>(%)</b>
<i>h</i>	14,7
<sup>1</sup> Estimado por diferença	



Os resultados numéricos de Jayah et al. (2003) para a composição de gás de síntese foram calibrados pelo teor de metano, CH<sub>4</sub>, para 1,1% (em volume).

Melgar et al. (2007) desenvolveram um modelo matemático estequiométrico, zero dimensional (0D), para processos de equilíbrio químico e termodinâmico num gaseificador co-corrente de biomassa. O modelo prevê a composição final do gás produzido e a temperatura de gaseificação. Para a validação do seu modelo compararam os seus resultados com os resultados de Jayah et al. (2003). Analisaram vários parâmetros, tais como: eficiência de gás frio, quantidade de água dissociada no processo, poder calorífico e qualidade de combustível do gás. Foi feito um estudo paramétrico da influência da razão combustível/ar, do teor de humidade na biomassa sobre as características do processo e composição dos gases produzidos.

O estudo de Rodrigues (2008) centra-se na análise de um sistema de produção de energia de capacidade térmica 350 kW, produzida a partir de uma alimentação nominal de 100 kg/h de resíduos, para a indústria do calçado. Este sistema de produção de energia é constituído por um sistema de gaseificação e combustão dos gases produzidos e sem aproveitamento energético dos gases de combustão seguido de um sistema de controlo de emissões. O reactor de gaseificação é de leito fixo e co-corrente. Rodrigues (2008) desenvolveu um modelo cinético 1D e um modelo de equilíbrio químico e termodinâmico 0D do sistema. Os modelos foram aplicados para simulações de condições reais de operação do sistema de produção de energia e análise de sensibilidade frente a parâmetros de operação. Para validação do modelo os resultados obtidos foram comparados com os de Jayah et al. (2003).

Os resultados experimentais e previstos por Jayah et al. (2003) são apresentados na tabela 3.2, juntamente com as previsões de Melgar et al. (2007), Rodrigues (2008) e as previsões obtidas com o modelo descrito no presente trabalho.

Tabela 3.2– Comparação entre os resultados experimentais e previstos para o gás de síntese a partir da gaseificação de seringueira.

<b>Gás produzido (% vol)</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>
<b>(Jayah et al., 2003)</b> Valores Experimentais 1D	11,4	19,1	15,5	1,1	52,9
<b>(Jayah et al., 2003)</b> Valores previstos 1D	11,1	18,3	16,4	1,1	53,2
<b>(Melgar et al., 2007)</b> Valores previstos 0D	11,1	19,3	17,6	0,4	51,6
<b>(Rodrigues, 2008)</b> Valores previstos 0D	11,6	19,3	20,7	0,9	47,5
<b>(Este trabalho)</b> Valores previstos 0D	12,0	18,0	17,7	0,6	51,6

Os resultados das percentagens em volume do gás de síntese obtidos neste trabalho, apresentados na tabela 3.2, foram simulados para uma temperatura de admissão do ar à entrada do gaseificador de 300 K e a razão de equivalência utilizada foi a calculada por Melgar et al. (2007).

Os valores das percentagens de gás produzido previstos por este modelo mostram boa concordância com os valores experimentais de Jayah et al. (2003) e com os valores previstos por Jayah et al. (2003), Melgar et al. (2007) e Rodrigues (2008), principalmente para as concentrações de CO<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub>, como mostra a tabela 3.2. Pode-se observar que os três modelos 0D possuem o mesmo nível de precisão. No entanto, o modelo 1D de Jayah et al. (2003) é o que mostra uma melhor precisão em relação aos modelos 0D considerados na tabela 3.2. Por outro lado, os valores previstos para H<sub>2</sub> por Melgar et al. (2007), por Rodrigues (2008) e também pelo modelo deste trabalho são sobrestimados em relação aos resultados experimentais de Jayah et al. (2003); enquanto para o metano, CH<sub>4</sub>, são significativamente inferiores. De facto, a maior diferença entre o presente modelo e os outros resultados está

no conteúdo de metano no gás de síntese. A comparação entre os modelos 0D e 1D não poderá ser feita directamente, uma vez que os resultados numéricos 1D foram calibrados pelo teor de metano experimental. Além disso, a diferença dos valores de metano e de hidrogénio previstos pelos modelos em discussão pode ser justificada pelo facto de que nenhum dos modelos 0D considera as perdas de calor no gaseificador para o meio. Na verdade, como o modelo estudado neste trabalho é de equilíbrio químico e só considera carbono nos produtos sob a forma de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , bem como o de Melgar et al. (2007) e de Rodrigues (2008), as percentagens de  $\text{CH}_4$  são inferiores e as de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  são superiores às obtidas experimentalmente por Jayah et al. (2003).

Quanto ao hidrogénio, devido à reacção de deslocamento da água, quando não há água disponível na reacção, o equilíbrio tende a produzir mais hidrogénio e dióxido de carbono.

### 3.2.2 VALIDAÇÃO E DISCUSSÃO 2

Nesta secção, o processo de gaseificação deste modelo é validado e comparado com os dados previstos na literatura por Tinaut et al. (2010). Foram analisados diferentes teores de humidade da biomassa e de razão de equivalência.

A biomassa utilizada nas simulações de Tinaut et al. (2010) foi a casca de pinheiro com a análise elementar em base seca e livre de cinzas indicada na tabela 3.3. Considerou-se que os reagentes se encontravam a 0,1MPa e 298 K.

Tinaut et al. (2010) no seu estudo começaram por utilizar um modelo matemático baseado nos processos termoquímicos no interior de um gaseificador e depois introduziram a composição prevista numa bomba de combustão a volume constante que simula as condições típicas no interior da câmara de combustão de um motor de combustão interna. Este estudo foi realizado experimentalmente numa bomba de combustão a volume constante, na qual o teor de humidade da biomassa variou entre 10% a 30%, e a razão de biomassa/ar variou entre 3 e 4. O modelo utilizado por Tinaut et al. (2010) está

descrito em detalhe em Melgar et al. (2007) e tem por base as mesmas considerações que o presente estudo.

Tabela 3.3 – Caracterização da casca do pinheiro, em base seca, utilizada por Tinaut et al. (2010).

<b>Análise elementar</b>	<b>(%, base seca)</b>
C	55,49
H	5,56
O	37,73
N	0,17
S	0,09
<b>Poder Calorífico</b>	<b>(MJ/kg, base seca)</b>
PCS	19,997

A tabela 3.4 mostra os resultados das percentagens dos produtos gasosos previstos pelo modelo desenvolvido neste trabalho e os resultados obtidos por Tinaut et al. (2010). Os resultados obtidos neste trabalho tiveram boa concordância com os previstos por Tinaut et al. (2010). Porém, para os desvios relativos dos resultados obtidos, tabela 3.4, verificou-se que os maiores valores foram para o teor de metano, CH<sub>4</sub>, com um máximo de 4% (para  $h=20\%$  e  $\phi=3$ ); seguindo-se o monóxido de carbono, CO, com 1,8 % (para  $h=30\%$  e  $\phi=4$ ); e por último, o dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, com 1,2 % (para  $h=20\%$  e  $\phi=4$ ). Com base nestes valores, também se concluiu que para maiores valores de teor de humidade, o desvio relativo dos resultados deste trabalho em relação aos de Tinaut et al. (2010) foi sempre maior.

Tabela 3.4 – Comparação entre os resultados previstos para o gás de síntese a partir da casca de pinheiro.

<b>Resultados simulados por Tinaut et al. (2010)</b>							
<b>Gases produzidos (% em V)</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>h</b>	<b>φ</b>
	9,4	24,3	18	1,8	46,5	0,1	3
	13,0	19,5	19,2	2,5	45,8	0,2	3
	17,0	14,2	19,9	3,6	45,4	0,3	3
	11,2	24,9	15,8	6,4	41,7	0,1	4
	16,2	18,0	17,4	7,4	40,9	0,2	4
	21,2	11,3	18,1	8,8	40,6	0,3	4

<b>Resultados simulados neste trabalho</b>							
<b>Gases produzidos (% em V)</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>h</b>	<b>φ</b>
	9,5	24,2	17,9	1,8	46,5	0,1	3
	13,1	19,3	19,1	2,6	45,9	0,2	3
	17,1	14,0	19,8	3,6	45,5	0,3	3
	11,3	24,7	15,7	6,6	41,8	0,1	4
	16,4	17,8	17,3	7,5	41,0	0,2	4
	21,4	11,1	17,9	8,9	40,7	0,3	4

Na tabela 3.4 pode ser apreciado um aumento nas percentagens das espécies que compõem o gás final produzido quando o teor de humidade aumenta de 10% a 30%, à excepção de CO e de N<sub>2</sub> que diminuem. Quando se mantém o teor de humidade constante e baixo e se aumenta a razão de equivalência, todas as espécies químicas aumentam a sua concentração, excepto o hidrogénio e o azoto. Por seu lado, quando o teor de humidade é mais elevado e se aumenta a razão de equivalência também a quantidade de CO diminui.

Segundo Melgar et al. (2007) a concentração de hidrogénio é resultado de dois processos opostos. Por um lado, para elevados teores de humidade a reacção de deslocamento da água tende a decompor a água em hidrogénio, H<sub>2</sub>. Por outro lado, quando a temperatura da reacção diminui para maiores teores de humidade de biomassa e maiores valores de razão de equivalência, parte do hidrogénio será convertida em metano. A tabela 3.4 mostra uma

concentração máxima de  $H_2$  para  $h=30\%$  e  $\phi = 3$  tanto nos resultados previstos pelo presente modelo como nos previstos por Tinaut et al. (2010).

As simulações aqui apresentadas não consideram perdas de calor no gaseificador, ou seja, consideram o gaseificador adiabático. Assim, a temperatura de reacção é a temperatura máxima possível alcançada no final do processo e denomina-se de temperatura adiabática. A temperatura adiabática do processo de gaseificação é mostrada na figura 3.1 em função da razão de equivalência e do teor de humidade.

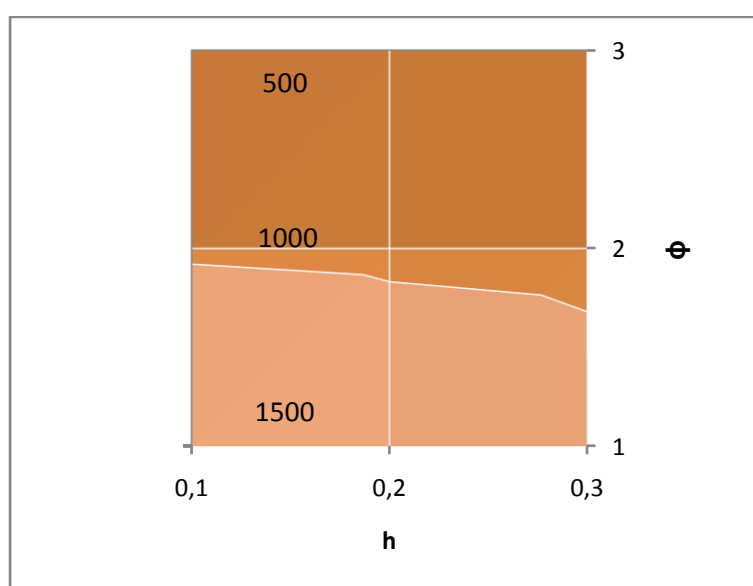


Figura 3.1 – Temperatura de gaseificação em função da razão de equivalência e do teor de humidade.  $T_{ad}$  500:500:1500 (K).

Os valores da temperatura na figura 3.1 estão apresentados da seguinte forma: no lado esquerdo o valor mínimo de temperatura, o valor intermédio representa o passo de temperatura, e no lado direito a temperatura máxima.

Verificou-se que a temperatura de reacção diminuiu à medida que aumenta o teor de humidade. Esta situação deve-se, à energia necessária para aquecer e evaporar a água contida na biomassa. Além disso, diminuiu com o aumento da razão de equivalência porque ao ser admitido menos ar no processo, menor quantidade de calor será libertada e menos reacções de oxidação ocorreram por falta de oxidante.

### 3.2.3 VALIDAÇÃO E DISCUSSÃO 3

Esta secção consiste em comparar os resultados do modelo desenvolvido neste trabalho com os dados obtidos experimentalmente por Santos (2011).

Como já foi referido, na Universidade Federal do Pará, no Brasil existe uma instalação experimental de um gaseificador de pequena escala, co-corrente, estratificado, de topo aberto e alimentado com caroço de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) em leito fixo. O núcleo do reactor, fabricado em material cerâmico refractário, tem dimensões de 15 cm de diâmetro interno, 20 cm de diâmetro externo e 1,5m de altura. A parede do núcleo possui longitudinalmente furos simétricos espaçados a cada 10 cm para permitir entradas de pressão, inserção de termopares e extracção de gases.

Para a circulação dos gases (admissão de ar e extracção do gás de síntese) foi utilizado a jusante do gaseificador um compressor para evitar que o alcatrão condensável presente no gás de síntese fosse directamente para o compressor e o danificasse. Este sistema é constituído por um compressor radial accionado por um motor com uma potência de 5cv. Detalhes construtivos do gaseificador, bem como de todo o processo global podem ser encontrados no trabalho de Santos (2011). O objectivo geral do trabalho de Santos (2011) foi estudar a gaseificação de açaí em leito fixo num reactor experimental dimensionado para análise quantitativa do gás de síntese e do alcatrão produzido no processo.

O açaí, cujo nome científico é *Euterpe oleracea*, é um fruto muito utilizado em dietas e considerado uma iguaria exótica, apreciada em várias regiões do Brasil e do Mundo. Hoje em dia, é cultivado não só na Região Amazónica como também em diversos outros estados brasileiros. No Brasil, o estado do Pará é o maior produtor mundial desta fruta (responsável por mais de 85% da produção mundial). Uma das características peculiares do açaí é a sua forma esférica e a sua textura fibrosa de cor púrpura, quase negra. A sua esfericidade é uma boa característica no processo de gaseificação. No entanto,



as fibras são uma desvantagem, dado que o alcatrão sólido fica incrustado nas mesmas, como foi observado no trabalho de Alves (2010 apud Itai, 2011).



Figura 3.2 – a) Palmeira do fruto açai. b) Fruto açai.  
(Fonte: <http://holistikhealth.com/blog/superfoods/acai-berries>).

A análise imediata do caroço de açai foi realizada pelo Laboratório de Caracterização de Biomassa/Energia (LACBIO/UFP) para o caroço de açai com as fibras na Universidade Federal do Pará; e a análise elementar pelo Laboratório de Catálise (LABCAT/UNB) para o caroço de açai desfibrado na Universidade de Brasília.

A tabela 3.5 apresenta as análises imediata e elementar do caroço de açai.

Para o sistema experimental utilizado por Santos (2011) foi considerada uma temperatura de admissão do ar de 304,95 K.



Tabela 3.5 – Análises imediata e elementar do caroço de açaí, em base seca, no sistema experimental de Santos (2011).

Características	LACBIO/UFPA	LABCAT/UNB
<b>Massa Específica</b> [kg/m <sup>3</sup> ]	473,92	-
		Amostra 2
<b>Poder calorífico Superior</b> [MJ/kg, base seca]	18,141	-
<b>Análise Imediata</b> (%, base seca)		
Teor de humidade	15,48	-
Teor de voláteis	79,93	-
Teor de cinzas	1,39	-
Carbono fixo	18,68	-
<b>Análise Elementar</b> (%, base seca)		
C	-	46,04
H	-	6,77
O <sup>1</sup>	-	38,38
N	-	7,99
S	-	0,08

<sup>1</sup> Considerou-se o oxigénio como sendo a soma do oxigénio com outras espécies (O =44.22, Cl = 0.21, F≤0.20 e P = 0.067). (Fonte: Itai, 2011).

As cinzas representam todos os elementos não combustíveis.

A composição do gás de síntese é apresentada na tabela 3.6, como função do teor de humidade da biomassa e da razão de equivalência. Observando a tabela 3.6 com base nos valores experimentais de Santos (2011), verifica-se que para uma razão de equivalência de 2,14 se obtém a

máxima concentração de CO e H<sub>2</sub>. Por outro lado, através dos valores obtidos por simulação neste trabalho confirma-se uma concentração máxima de CO para a mesma faixa de razão de equivalência, no entanto a concentração máxima para o H<sub>2</sub> só é alcançada em  $\phi = 2,6$ .

Tabela 3.6 – Comparação dos resultados experimentais e previstos das percentagens em volume de gás de síntese a partir caroço de açaí desfibrado.

<b>Resultados experimentais por Santos (2011)</b>						
<b>Gases produzidos(% em V)</b>	<sup>1</sup> <b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b><math>\phi</math></b>
	-	10	11	1,1	56,2	3,16
	-	10	11,5	1,16	56,35	3,08
	-	10,3	12	1,35	55,23	2,33
	-	11,3	12,8	1,3	55,87	2,14
	-	3,34	2	0,31	60,48	1,63
<b>Resultados simulados neste trabalho</b>						
<b>Gases produzidos(% em V)</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b><math>\phi</math></b>
	16,96	11,23	17,71	5,88	48,20	3,16
	16,59	11,53	17,92	5,38	48,56	3,08
	13,15	14,11	17,88	1,13	53,71	2,33
	12,42	14,45	16,42	0,49	56,19	2,14
	12,12	12,67	8,86	0,02	66,31	1,63

<sup>1</sup> O CO<sub>2</sub> não foi medido experimentalmente por Santos (2011).

Para todas as razões de equivalência, todos os valores de percentagem de gás produzido são sobrestimados por este modelo, menos o metano que é subestimado para  $\phi \leq 2,33$  e o azoto também subestimado mas para  $\phi \geq 2,33$ .

A Tabela 3.6 mostra que os resultados previstos em geral concordam com os dados experimentais, excepto para o caso de CH<sub>4</sub>. As quantidades previstas de CH<sub>4</sub> são mais altas do que os dados experimentais para  $\phi \geq 2,33$ . Os modelos de equilíbrio das literaturas de Ruggiero et. al (1999), Zainal et. al. (2001) e Bacon et al. (1982, apud Jarunghammachote et. al., 2007) previram menor percentagem de CH<sub>4</sub> do que os dados obtidos experimentalmente. Uma possível explicação apresentada por Bacon et al. (1982, apud Jarunghammachote et. al., 2007) é que o estado de equilíbrio não foi atingido durante a experiência. Bacon et al. (1982, apud Jarunghammachote et. al., 2007) citou que Gumz (1950) afirmou que uma versão modificada da constante de equilíbrio pode ser definida como a verdadeira constante equilíbrio multiplicada pelo grau de aproximação ao equilíbrio.

Por conseguinte, é possível observar através dos valores da Tabela 3.6 que para uma razão de equivalência 2,14 os valores das percentagens de CO e H<sub>2</sub> previstos por este modelo aproximam-se mais dos valores experimentais de Santos (2011). Todavia, é para  $\phi=2,33$  que se obtém o menor valor da média do desvio relativo (cerca de 34,17%) entre os valores das percentagens de CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> previstos por este modelo e os valores obtidos experimentalmente por Santos (2011).

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 INTRODUÇÃO

Conforme discutido anteriormente, a simulação do gaseificador do tipo co-corrente e de topo aberto utilizando como combustível caroços de açaí foi descrita através de três modelos (homogéneo e heterogéneos 1 e 2) capazes de simular o desempenho deste gaseificador com reacções de equilíbrio químico sobre diversas faixas de condições de operação. Os modelos de equilíbrio químico desenvolvidos foram utilizados para prever a composição do gás de síntese, a temperatura de reacção, o poder calorífico do gás, a eficiência de gás frio, o calor libertado do gaseificador e o carbono não convertido conhecendo vários parâmetros, tais como a composição da biomassa, a razão de equivalência, o teor de humidade e temperatura inicial dos reagentes e a pressão. Por conseguinte, nesta secção será feita uma análise de sensibilidade do modelo homogéneo e um estudo detalhado dos efeitos de carbono não convertido nos produtos de reacção dos modelos heterogéneos 1 e 2.

### 4.2 ESTUDO DE SENSIBILIDADE DO MODELO HOMOGÉNEO

#### 4.2.1 VARIAÇÃO DE RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA

O processo de gaseificação depende da quantidade de oxigénio disponível nas reacções. Uma vez validado o modelo homogéneo foram feitos estudos paramétricos das curvas de composição do gás de síntese e a análise da sua variação com a razão de equivalência.

Para as condições da tabela 3.5 e variando a razão de equivalência podemos analisar na figura 4.1 a sua influência sobre as concentrações dos gases produzidos.

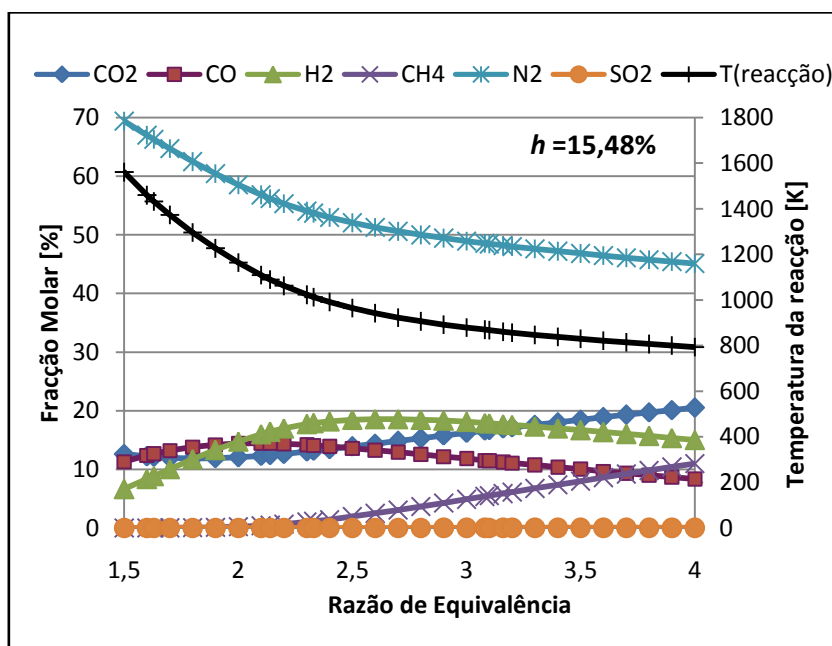


Figura 4.1 – Composição de gás de síntese e temperatura do processo de gaseificação variando a razão de equivalência.

A distribuição das concentrações das diferentes espécies químicas do gás final produzido depende do equilíbrio químico entre as espécies que é controlado pela temperatura de reacção e assim pela razão ar/biomassa e o teor de humidade de biomassa. A Figura 4.1 ilustra os valores previstos da variação das fracções molares dos gases por este modelo, bem como a temperatura de reacção para diferentes valores de razão de equivalência.

Levando em conta somente os componentes do produto gasoso útil são desejadas nos sistemas de gaseificação as elevadas concentrações de monóxido de carbono, CO, devido à sua aplicação como combustível gasoso. As concentrações de CO são máximas perto de uma razão de equivalência aproximadamente de 2,2. O teor de CO aumenta para menor razão de equivalência porque quando menos ar é admitido no gaseificador, a combustão é mais incompleta e mais CO é produzido.

A temperatura influencia através das constantes de equilíbrio a composição do gás de síntese e o equilíbrio obtido no gaseificador. A temperatura de equilíbrio máxima obtida foi  $T=1561\text{K}$  para  $\phi =1,5$  e a mínima  $T=793\text{K}$  para  $\phi=4$ . Neste último ponto a formação de  $\text{CO}_2$  é superior às percentagens de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , ou seja, aproximadamente 21%. Para altos valores de razão de equivalência e teor de humidade a reacção deslocamento da água tende a produzir mais  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Ainda que os sistemas de gaseificação não sejam usados especificamente para a produção de hidrogénio,  $\text{H}_2$ , este gás quando utilizado com  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  aumenta o poder calorífico do gás. Para além disso, é um combustível desejável do ponto de vista energético quando armazenado e posteriormente utilizado em células de combustível. Para toda a faixa da razão de equivalência, a maior concentração de  $\text{H}_2$  (cerca de 19%) é obtida perto de  $\phi=2,6$ . Por um lado, para maiores teores de humidade de biomassa a reacção de deslocamento da água (equação 13) tende a formar mais  $\text{H}_2$ . Por outro lado, para elevados teores de humidade e de razão de equivalência parte do hidrogénio é convertido em metano (equação 12). Quanto ao  $\text{CH}_4$ , a formação deste durante o processo de gaseificação depende directamente da temperatura atingida na reacção. O metano aumenta rapidamente para a temperatura inferior a 1000 K. Como a concentração de metano aumenta com a diminuição da temperatura de reacção, as elevadas concentrações de metano correspondem a elevadas razões de equivalência, aproximadamente para  $\phi>2,33$ . A Figura 4.1 mostra que os resultados das percentagens de  $\text{CH}_4$  em função da razão de equivalência são tanto maiores quanto maior a faixa de razão de equivalência.

Para efeitos de análise de sensibilidade, dois parâmetros são avaliados: o poder calorífico inferior do gás e a eficiência do gás frio. Sendo considerado como parâmetro da operação a razão de equivalência. A eficiência do gás frio e o poder calorífico inferior do gás produzido, para as condições da Figura 4.1 são mostradas na Figura 4.2.

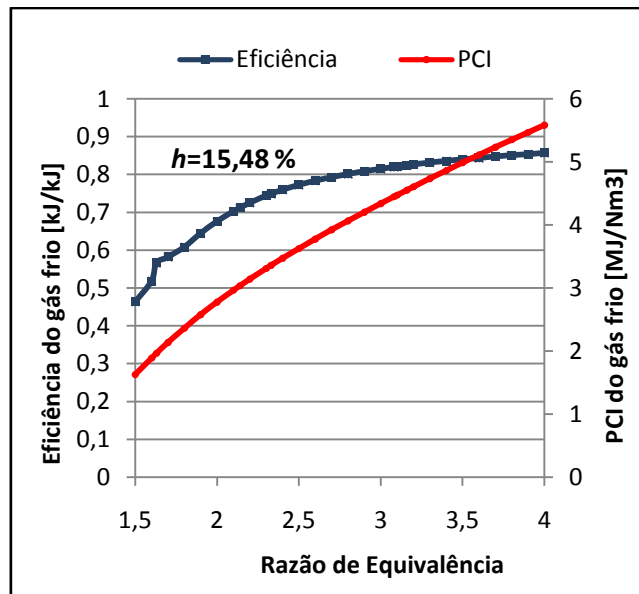


Figura 4.2 – Eficiência e poder calorífico inferior do gás de síntese variando a razão de equivalência.

A eficiência do gás frio é definida como a razão entre a energia que deixa o gaseificador e a energia admitida no processo (produto gasoso útil à temperatura de referência, 298 K). A partir da Figura 4.2 pode-se observar que para maiores razões de equivalência aumenta a eficiência do gás frio, com um valor máximo de 86%. No entanto, as altas eficiências de gás frio ( $\eta > 80\%$ ) podem ser distinguidas a partir de razões de equivalência  $\phi > 2,33$ . A partir deste valor de razão de equivalência, à medida que esta aumenta, a eficiência mantém-se quase constante. Analogamente, o poder calorífico inferior do gás produzido em base seca aumenta para maiores razões de equivalência. Portanto, o PCI aumenta com as maiores percentagens dos gases energéticos que correspondem às maiores razões de equivalência e obtendo-se um valor máximo de 5,58 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Conclusões semelhantes da composição de gás de síntese variando a razão de equivalência são apresentadas por outros investigadores Melgar et. al. (2007) e Di Blasi (2000).

## 4.2.2 VARIAÇÃO DE HUMIDADE

Os efeitos do teor de humidade do açaí, em base seca sobre a composição do gás de síntese foram estudados, assim como a temperatura de gaseificação, o poder calorífico do gás e a eficiência do gás frio.

Com base nos dados experimentais de Santos (2011), verificou-se que para  $\phi=2,14$  obtém-se uma maior eficiência e para  $\phi=2,33$  um maior PCI do gás de síntese. No entanto, se observarmos as previsões deste modelo e visto que o metano é sobrestimado para elevadas razões de equivalência, o que na realidade não acontece, a maior eficiência e PCI obtidos são para o maior valor de razão de equivalência. Por isso, não considerando as elevadas percentagens de  $\text{CH}_4$  para elevadas razões de equivalência e a partir dos resultados experimentais e numéricos pode assumir-se que o melhor valor de razão de equivalência é aproximadamente 2,2. Uma vez definida esta razão de equivalência pode-se observar na Figura 4.3 a concentração do gás de síntese variando o teor de humidade.

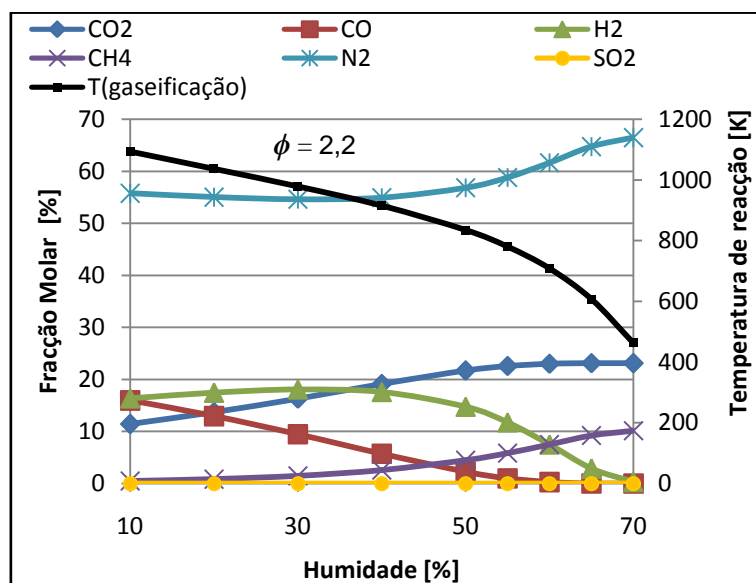


Figura 4.3 – Composição do gás de síntese e temperatura de gaseificação variando a humidade.

O teor de humidade da biomassa é uma das maiores preocupações na gaseificação. Se a humidade for muito alta será necessária energia suficiente



para que o processo se inicie. Segundo Reed e Gauer (2001, apud Nogueira e Rendeiros, 2008) o processo de gaseificação para se iniciar necessita de temperaturas superiores a 800K. As previsões na Figura 4.3 mostram que com o aumento do teor de humidade, para  $\phi=2,2$ , a temperatura de gaseificação tende a diminuir. A água na biomassa tende a reduzir a temperatura de reacção, porque ela retira o calor da reacção para a sua vaporização e o vapor de água pode reagir com outros compostos nas reacções simultâneas que ocorrem no processo de reacção. Assim, se o teor de humidade da biomassa for aumentado, mais oxigénio (do ar atmosférico) deve ser fornecido à reacção para manter sua temperatura constante. No entanto, mais ar para a reacção significa mais oxigénio e azoto. Este último tende a diluir o conteúdo reagente e reduz a temperatura da reacção.

O efeito do teor de humidade de açai na composição do gás de síntese, Figura 4.3, mostra para baixos valores de teor de humidade (até 30%) um ligeiro crescimento de  $H_2$  até aproximadamente 18%. A partir desta percentagem a concentração de  $H_2$  diminui à medida que aumenta o teor de humidade. Segundo Altafini et al. (2003) a redução do teor de  $H_2$  com o aumento do teor de humidade na biomassa é atribuída à maior massa de vapor de água no gás de síntese em relação à massa de água nos reagentes. Para elevados teores de humidade a água decompõe-se em hidrogénio e dióxido de carbono - equação 13. O  $CO_2$  aumenta (até 23%) à medida que aumenta o teor de humidade. Embora, a formação de  $CO_2$  apresente o maior valor em comparação com os outros componentes tidos em conta na análise (excepto o  $N_2$ ) a sua formação no processo de gaseificação a partir de 50% de humidade é inibida por causa da menor quantidade de  $O_2$  presente nesta reacção. Quando a temperatura diminui para elevados teores de humidade parte do hidrogénio é convertido em metano - equação 12. Através da Figura 4.3 a formação de metano aumenta para temperaturas de reacção abaixo de 1000 K que correspondem a maiores valores de teor de humidade.

A percentagem de CO diminui acentuadamente à medida que a humidade aumenta. Para atingir o máximo de concentração de CO são necessários baixos teores de humidade exigindo para tal uma redução do teor de humidade presente no caroço de açai.

Considerando o ponto máximo das concentrações de CO e H<sub>2</sub>, para baixos teores de humidade (<30%) e para reacções de gaseificação próximas de 2,2 podem-se alcançar concentrações de CH<sub>4</sub> de aproximadamente 1%. Ao contrário de CO e de H<sub>2</sub>, para maiores teores de humidade o CH<sub>4</sub> (0,02% a 10 %) e o N<sub>2</sub> (55% a 66 %) aumentam. A percentagem prevista de SO<sub>2</sub> é bastante baixa e não mostra qualquer variação considerável com a variação no nível de humidade na biomassa.

De modo a otimizar a eficiência do processo de gaseificação, Figura 4.4, o teor de humidade de biomassa deve ser minimizada. A humidade deve ser evaporada, para tal é necessária energia, reduzindo assim a temperatura de reacção e o calor libertado durante a gaseificação. Reed e Das (1988) relataram que para teores de humidade superiores a 67%, em base seca, o gás final produzido é demasiado pobre para a ignição. Os mesmos autores afirmaram que embora os baixos teores de humidade sejam preferidos para produzir um gás de alta qualidade, ainda assim é desejável produzir um gás combustível mantendo um nível de humidade de  $h < 33\%$ , em base seca.

Na Figura 4.4 o poder calorífico e a eficiência do gás frio são representados em função do teor de humidade para  $\phi=2,2$ .

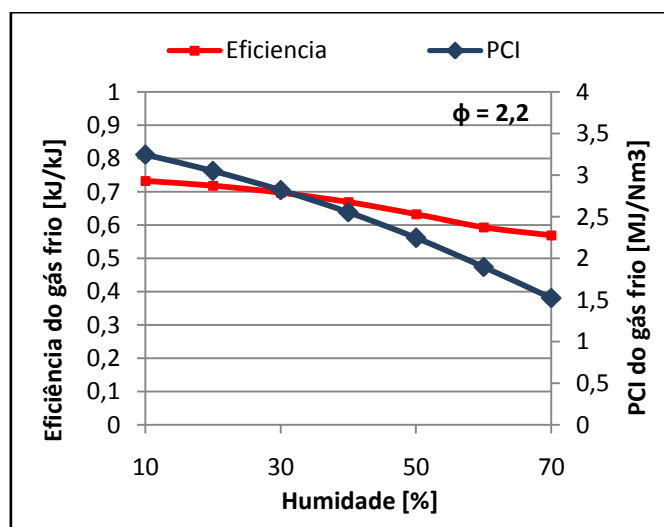


Figura 4.4 – Eficiência e poder calorífico inferior do gás de síntese variando a humidade.

Pode ser observado na Figura 4.4 que o poder calorífico inferior do gás de síntese diminui quando o teor de humidade aumenta, a tendência mostra um valor máximo de  $3,25 \text{ MJ/Nm}^3$  quando o teor de humidade varia entre 10-70%. A eficiência de gaseificação também mostra uma tendência similar com um pico máximo de 72% diminuindo até 57% para a variação entre 10-70% de teor de humidade. A eficiência de gaseificação diminui quando o teor de humidade aumenta. A diminuição da eficiência de gaseificação pode ser explicada pelo facto de que quando o teor de humidade é aumentado mais ar é necessário para manter a temperatura. Isso resulta numa diminuição da fracção molar dos gases úteis tais como  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , à excepção de  $\text{CH}_4$ . Resultados similares são apresentados por outros investigadores, que também concluem que a eficiência do processo diminui com o aumento do teor de humidade na biomassa: Altafini et al. (2003), Jarunghammachote et. al. (2007), Jayah et al. (2003), Melgar et al. (2007) e Zainal et al. (2001).

#### 4.2.3 VARIAÇÃO DE PERDAS DE CALOR

Os resultados anteriores não consideraram perdas de calor no gaseificador. Na realidade há perdas de calor, sendo aceitáveis perdas de calor no gaseificador de 10%, conforme Chen (1987 apud Jayah et al., 2003). Segundo Jayah (2002 apud Jayah et. al., 2002) as perdas podem ser aproximadamente 12,8%. Por essas razões, estudou-se a influência de perdas de calor no desempenho da gaseificação de caroço de açaí.

Nas simulações foram consideradas percentagens das perdas de calor no gaseificador de 0-10%, baseadas no poder calorífico inferior da biomassa em base seca para diferentes valores de razão de equivalência (1,63; 2,33; 3,08 e 3,16) e 15,48% de teor de humidade. Desta forma pode observar-se na Figura 4.5 a variação da composição do gás de síntese em função dessas percentagens de perdas térmicas.

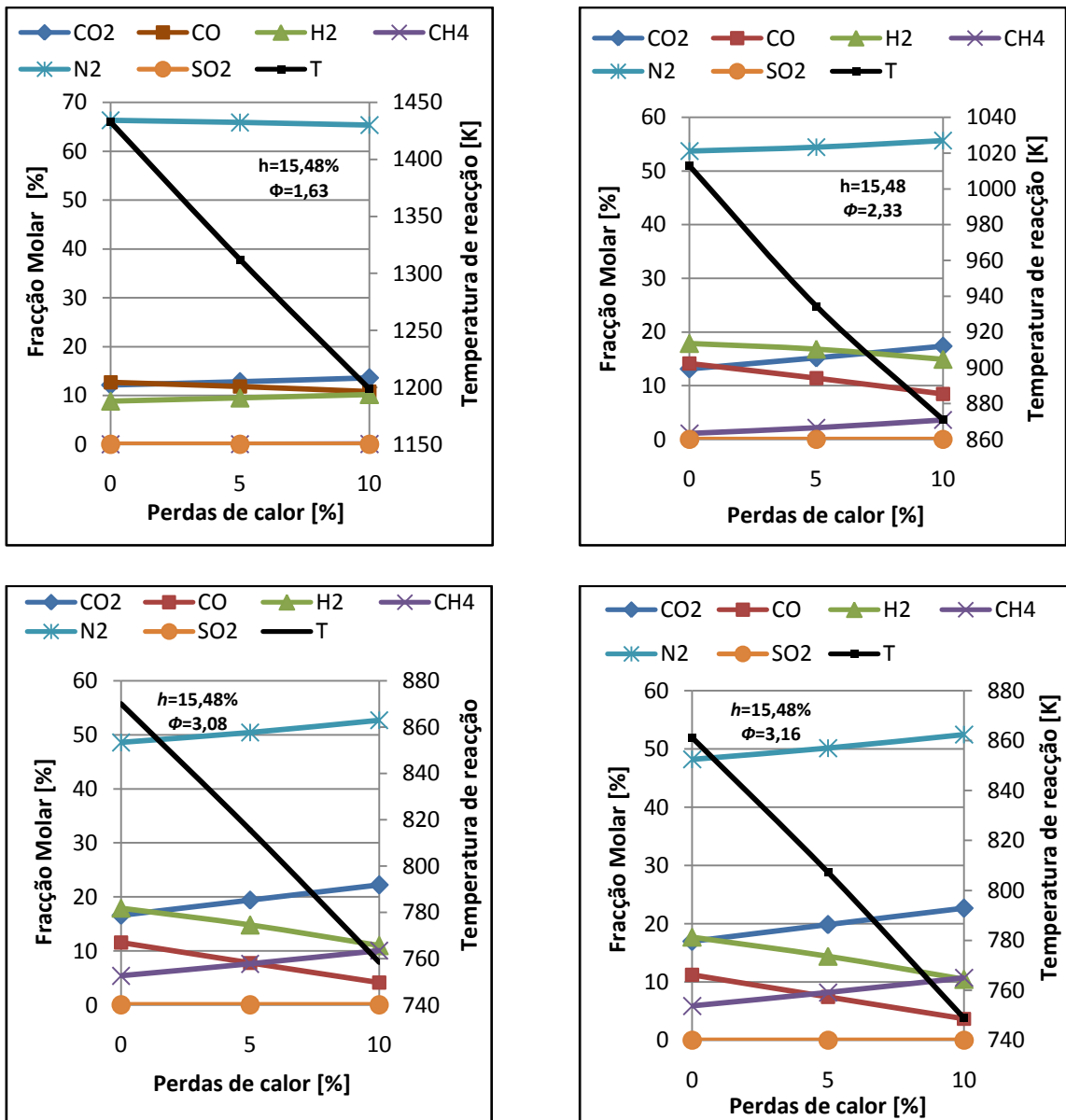


Figura 4.5 – Composição do gás de síntese e temperatura de gaseificação para diferentes percentagens de perda de energia. a)  $\phi=1,63$ ; b)  $\phi=2,33$ ; c)  $\phi=3,08$  e d)  $\phi=3,16$ .

Como seria de esperar, à medida que a percentagem de perdas de calor do gaseificador aumenta a temperatura de reacção diminui. Por outro lado, as fracções molares de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  aumentam enquanto o  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  diminuem, excepto na Figura 4.5 (a) em que o  $\text{H}_2$  não varia significativamente. Com base na Figura 4.1, observou-se que o pico máximo de formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  para 15,48% de humidade, foi para uma faixa óptima de razão de equivalência entre  $2,16 < \phi < 2,33$ , a partir da qual ambas as fracções molares diminuem. Através

da Figura 4.5 é possível observar que com o aumento da perda de energia até 10%, ambas as fracções de CO e H<sub>2</sub> diminuem. De acordo com a Figura 4.1, observa-se que a percentagem de N<sub>2</sub> para 0% de perdas de calor diminui com o aumento da razão de equivalência e teor de humidade constante (15,48%). Isto é confirmado na Figura 4.5 (a, b, c e d) pelo primeiro valor de N<sub>2</sub> para 0% de perdas de calor.

A temperatura da reacção é considerada um parâmetro muito importante em todo o processo de gaseificação. Uma vez que a constante de equilíbrio varia em função da temperatura, esta variável influencia directamente o estado térmico do processo e assim a composição final do gás produzido. Pode-se concluir através da Figura 4.5 que baixas temperaturas promovem o aumento no teor de metano enquanto que altas temperaturas promovem o aumento do teor de CO. Segundo Nogueira e Rendeiro (2008) a variação de H<sub>2</sub> não é significativamente sensível à variação de temperatura.

A influência da perda de calor sobre a temperatura de reacção, o poder calorífico inferior do gás e a eficiência de gás frio para diferentes teores de humidade do açaí são mostrados nas Figuras 4.6-4.7.

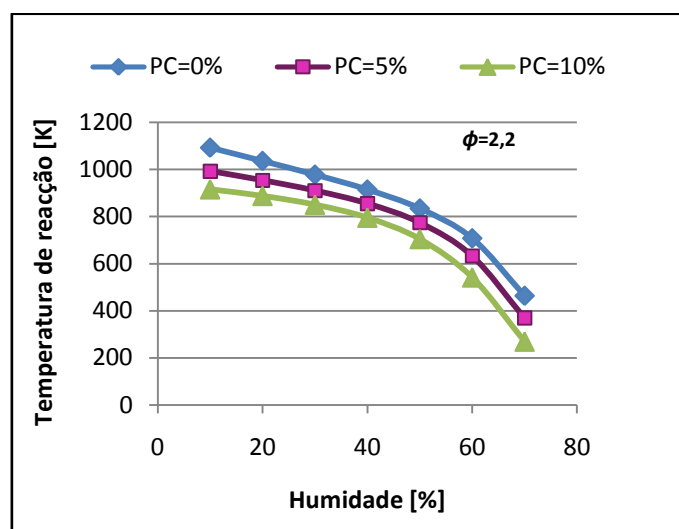


Figura 4.6 – Influência da perda de calor (PC) sobre a temperatura de reacção para diferentes teores de humidade.

No modelo de equilíbrio, como já foi referido, o poder calorífico do gás melhora com o aumento da temperatura de reacção e diminuição da humidade. Além disso, para um teor de humidade constante quanto maior a perda de energia do gaseificador menor será o valor de temperatura (Figura 4.6) e de PCI do gás (Figura 4.7).

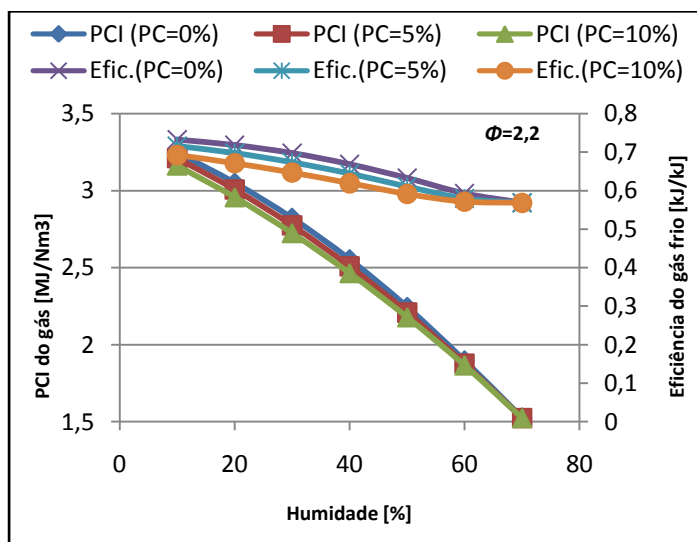


Figura 4.7 – Influência da perda de calor (PC) para diferentes teores de humidade sobre a) poder calorífico inferior do gás e b) eficiência de gaseificação.

Pode ser visto na Figura 4.7 que a perda de calor tem maior efeito na eficiência de gaseificação, em que diminui cerca de 3% para cada aumento de 5% na perda de calor. Isto ocorre porque a perda de calor elevada reduz a temperatura do reactor, que em troca reduz a taxa de reacção e a eficiência de gaseificação. A Figura 4.7 indica que a perda de calor de 10% resulta numa eficiência de gaseificação de aproximadamente 68%. Embora a diminuição da eficiência de gaseificação seja considerável para qualquer aumento na perda de calor, reduzir as perdas de calor do gaseificador pode ser muito benéfico em termos de eficiência de gaseificação e tal pode ser alcançado por isolar o corpo do gaseificador.

### 4.3 ESTUDO DO MODELO HETEROGÉNEO 1

De acordo com o que foi exposto no capítulo 2 deste trabalho, o estudo à variação da quantidade de carbono não convertido nos produtos da reacção

foi feito não calculando essa quantidade de carbono mas impondo valores, usando um modelo semelhante ao usado até aqui – Modelo heterogêneo 1. Segundo Puig-Arnavat et.al. (2010) os sistemas co-correntes não têm grande quantidade de carbono não convertido. Logo, as percentagens de carbono convertido adoptadas neste trabalho (90%, 92,5%, 95%, 97,5% e 100%) foram até 10% de carbono não convertido. A percentagem de carbono convertido foi calculada através da expressão [A.12] no apêndice A.

#### 4.3.1 PERCENTAGEM DE CARBONO CONVERTIDO COM E SEM PERDAS DE CALOR

Os efeitos da percentagem de carbono convertido foram estudados sobre a composição do gás para uma razão de equivalência e teor de humidade fixas ( $\phi=2,14$  e  $h=15,48$ ), como mostrado na Figura 4.8, e também sobre o poder calorífico inferior do gás e a eficiência de gaseificação (Figura 4.9) variando a razão de equivalência e o teor de humidade.

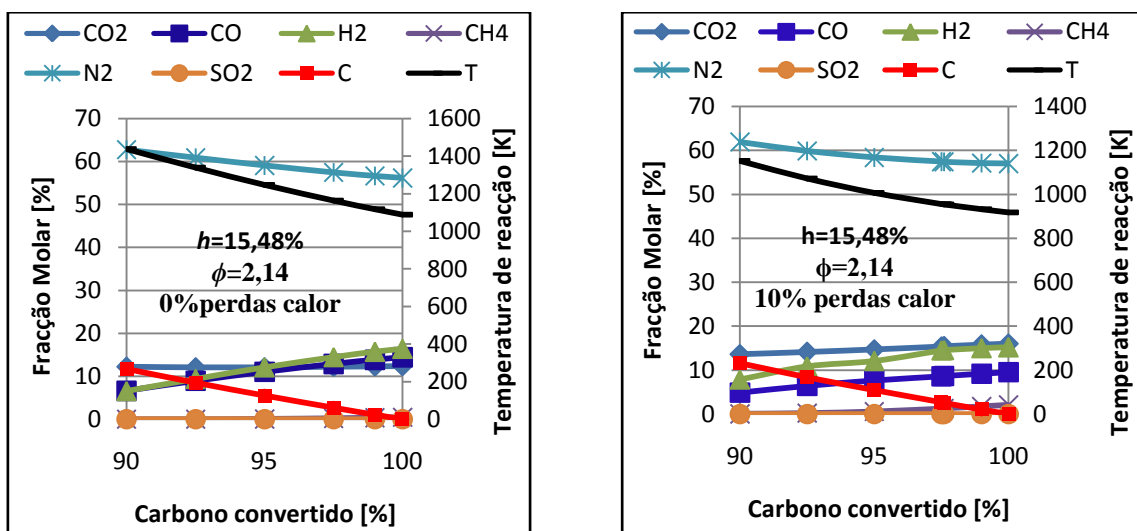


Figura 4.8 – Influência da percentagem de carbono convertido sobre a composição do gás de síntese e temperatura de gaseificação a) sem perdas de calor; b) com 10% de perdas de calor.

Observa-se na Figura 4.8 que enquanto o carbono não for totalmente convertido nos produtos (até 100% de carbono convertido) as fracções molares

de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> aumentam, enquanto o N<sub>2</sub> diminui. A temperatura de gaseificação também diminui com a diminuição da quantidade de carbono não convertido.

Pode ser visto na Figura 4.8 (b) que os resultados previstos pelo modelo heterogêneo 1 para 97,6% de carbono convertido nos produtos, 10% de perdas de calor e razão de equivalência 2,14 são próximos dos dados experimentais de Santos (2011). Para estas condições verifica-se que a fração molar de CH<sub>4</sub> (1,3 %) aproxima-se do valor experimental de Santos (2011) – Tabela 3.6 – (1,35% de CH<sub>4</sub>). Por outro lado na Figura 4.8 (a) para 95% de carbono convertido nos produtos, 0% de perdas de calor e a mesma razão de equivalência verifica-se que os resultados previstos para CH<sub>4</sub> (0,07 %) são subestimados em relação ao de Santos (2011) afastando-se com um desvio relativo de aproximadamente 95%. No entanto, as frações molares de CO e H<sub>2</sub> aproximam-se mais dos resultados experimentais de Santos (2011), Tabela 3.6.

Ambos os gráficos, sem e com perdas de calor, são similares em termos de variação das frações molares dos produtos gasosos e de carbono sólido, salva exceção da temperatura que no gráfico 4.8 (b) é ligeiramente inferior, dado que há 10% de perdas de calor. A temperatura de reação à qual todo o carbono é totalmente convertido designa-se como temperatura de reação crítica. Aqui termodinamicamente a temperatura de reação prevista crítica, à qual todo o carbono converte-se em gás, é aproximadamente 1090 K - Figura 4.8(a). Observa-se na Figura 4.8 que à medida que aumenta a conversão de carbono a temperatura diminui.

#### 4.3.2 PODER CALORÍFICO E EFICIÊNCIA DE GASEIFICAÇÃO VARIANDO A HUMIDADE

Através da Figura 4.9b) verifica-se que as maiores eficiências do gás frio são obtidas no ponto de condição onde todo o carbono é convertido (CC=100%), para todas as humidades analisadas. O mesmo se verifica para o poder calorífico inferior do gás (Figura 4.9a).



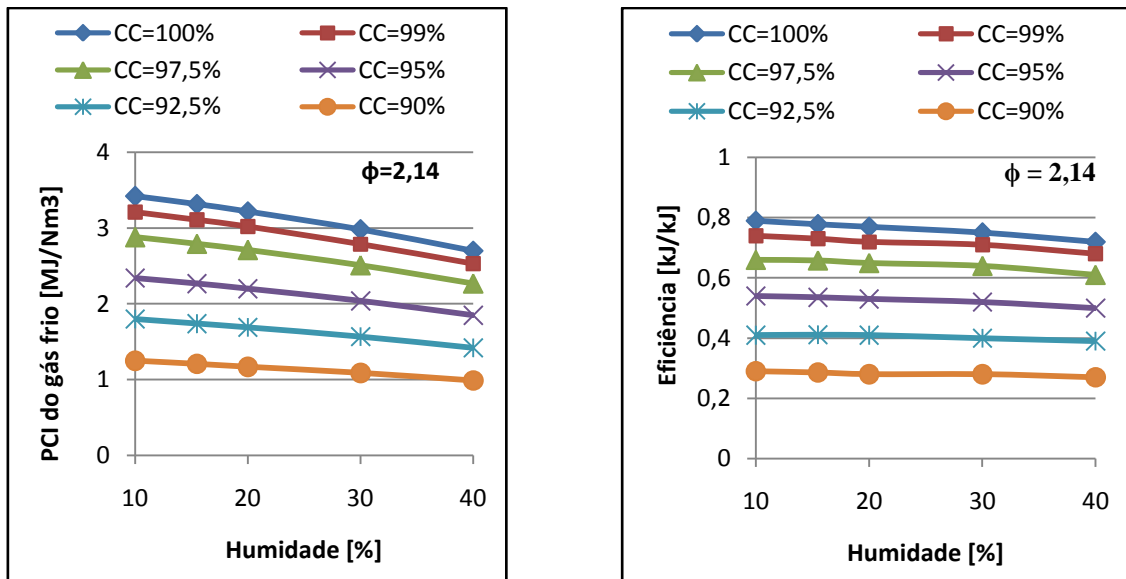


Figura 4.9 – Influência da percentagem de carbono convertido (CC) sobre a) poder calorífico inferior do gás de síntese; b) eficiência do gás frio para diferentes teores de humidade e  $\phi=2,14$ .

A Figura 4.9 (b) mostra-nos que as maiores eficiências (cerca de 80%) situam-se para intervalos de baixos teores de humidade ( $h=10\%$ ) e 100% de conversão de carbono nos produtos da reacção. A Figura 4.9 (a) mostra-nos tendências similares para o poder calorífico do gás produzido com 3,42 MJ/Nm<sup>3</sup> para  $h=10\%$  e 100% de conversão de carbono. Os menores valores de temperatura são obtidos para 100% de conversão de carbono.

#### 4.3.3 PODER CALORÍFICO E EFICIÊNCIA DO GÁS FRIO VARIANDO A RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA

A Figura 4.10 mostra os efeitos da percentagem de carbono convertido sobre o poder calorífico inferior e a eficiência de gaseificação variando a razão de equivalência. Analisando a Figura 4.10, verifica-se que à medida que a razão de equivalência aumenta, a eficiência do gás frio e o poder calorífico do gás aumentam e obtêm-se os maiores valores dos mesmos para 100% de carbono convertido, ou seja, na condição em que todo o carbono é totalmente convertido.

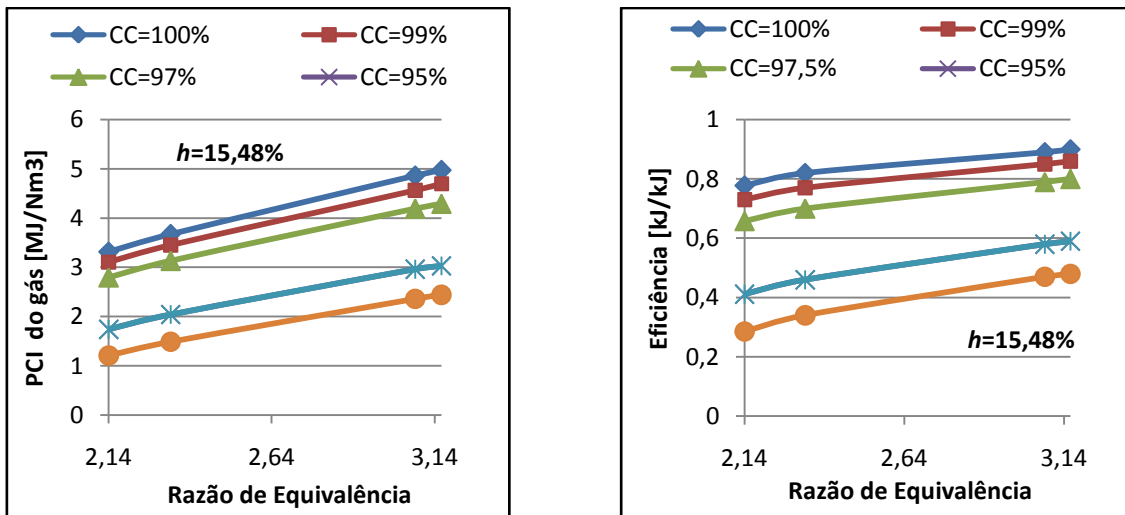


Figura 4.10 – Influência da percentagem de carbono convertido (CC) sobre a) o poder calorífico inferior do gás; b) eficiência do gás frio para diferentes razões de equivalência e  $\phi=2,14$ .

As percentagens máximas de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para  $h=15,48\%$  e 100% de carbono convertido situam-se para maiores intervalos de razão de equivalência enquanto que as percentagens de CO e N<sub>2</sub> situam-se para razões de equivalência inferiores resultando globalmente num poder calorífico inferior e eficiência de gaseificação crescentes para maiores razões de equivalência. A eficiência máxima pode ser relacionada com a temperatura de gaseificação e a conversão de carbono. Para razões de equivalência crescente a conversão de carbono em gás é acelerada, o que aumenta a eficiência. Para valores menores de razão de equivalência a quantidade de oxigénio é insuficiente para o processo de gaseificação ocorrendo praticamente pirólise e consequentemente o carbono não é convertido em gases.

#### 4.4- ESTUDO DO MODELO HETEROGÉNEO 2

No modelo heterogéneo 1, decidiu-se considerar a quantidade de carbono não convertido, uma vez que na operação real dos gaseificadores existe carbono nos produtos da reacção. Primeiro, foi imposta a quantidade de carbono não convertido (modelo heterogéneo 1) e em seguida alterou-se o modelo para que fosse calculada essa quantidade de carbono não convertido (modelo heterogéneo 2). Para isso, foi necessário incluir mais uma equação no

modelo, já que se desconhecia a quantidade de carbono não convertido, tal como discutido no capítulo 2 deste trabalho. Quando se fez correr o modelo heterogéneo 2 apenas se obtinha percentagem de carbono não convertido positiva nos produtos para  $\phi > 3,1$  e  $h = 15,48\%$ , pois antes deste valor de razão de equivalência obtinham-se percentagens negativas, o que não é realístico. Por essa razão nos resultados que se apresentam nesta secção para  $\phi < 3,1$  e  $h = 15,48\%$  utiliza-se o modelo heterogéneo 1 e para  $\phi > 3,1$  e  $h = 15,48\%$  utiliza-se o modelo heterogéneo 2. Para outros teores de humidade os valores de razão de equivalência serão diferentes. Posteriormente será feito o estudo de sensibilidade dos resultados para a variação de razão de equivalência e teores de humidade.

#### 4.4.1 PERCENTAGEM DE CARBONO CONVERTIDO E NÃO CONVERTIDO

Neste estudo foi estudada a influência da percentagem de carbono totalmente convertido e não convertido sobre a composição do gás de síntese e temperatura de reacção para  $\phi = 3,1$  variando a humidade, como mostra a Figura 4.11.

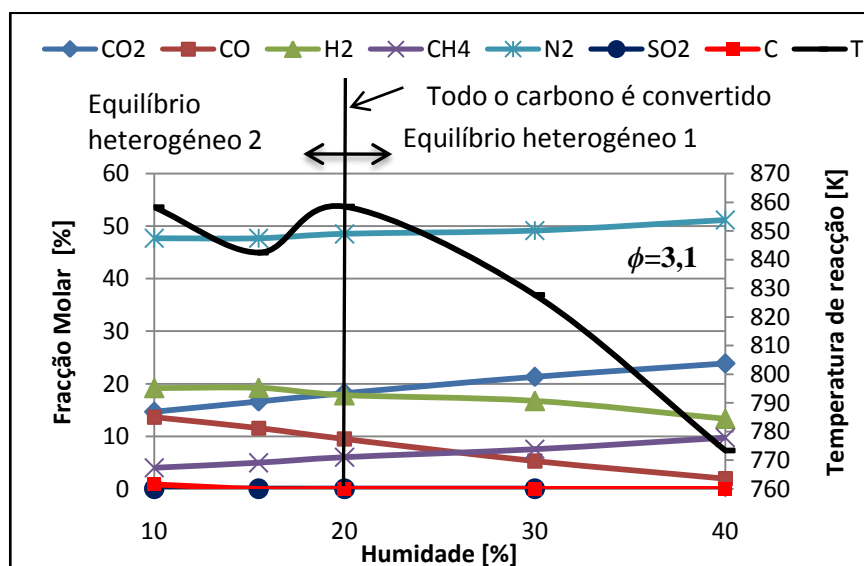


Figura 4.11 - Efeito da percentagem de carbono convertido (Equilíbrio heterogéneo 1) e não convertido (Equilíbrio heterogéneo 2) sobre a composição do gás de síntese e temperatura de reacção para diferentes teores de humidade.

Na Figura 4.11, os resultados mostram que com o aumento do teor de humidade na biomassa, as percentagens de CO e H<sub>2</sub> nos produtos da reacção diminuem, enquanto que as percentagens de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> aumentam. Tal foi visto no estudo de sensibilidade à variação da humidade sobre a composição de gás de síntese (modelo homogéneo) considerando carbono totalmente convertido. A redução do teor de H<sub>2</sub> com o aumento do teor de humidade na biomassa segundo Altafini et al. (2003) é atribuída à maior massa de vapor de água no gás de síntese. Isto é observado a partir da composição de gás síntese em base húmida, o que significa que o vapor de água gerado pela secagem inicial da biomassa molhada pode reagir com C(s) (ou CO) produzindo CO e H<sub>2</sub> (equação 46). No entanto, o H<sub>2</sub> é oxidado com uma maior taxa de reacção do que o de decomposição do H<sub>2</sub>O com C(s) (ou CO).

O efeito da humidade sobre a temperatura de saída do gás também foi ilustrado na Figura 4.11. As previsões mostram que com o aumento de teor de humidade, a temperatura de reacção tende a diminuir (modelo heterogéneo 1). No entanto, no modelo heterogéneo 2 observa-se que entre 10-15% de humidade a temperatura de reacção diminui voltando a aumentar entre 15-20%. Para 20% de humidade o carbono é totalmente convertido, a partir do qual o modelo de equilíbrio heterogéneo 2 prevê um valor negativo de carbono, sendo este valor negativo forçado a zero utilizando o modelo heterogéneo 1.

Neste estudo de variação de carbono não convertido nos produtos, verificou-se que para  $\phi=2,2$  e os valores analisados de teor de humidade ( $10\% < h < 40\%$ ) o carbono é totalmente convertido. Isto está de acordo com o que foi dito anteriormente em relação a  $\phi=2,2$ , ou seja, cujo valor de razão de equivalência foi considerado ideal para condições óptimas de funcionamento do gaseificador, representando por isso o ponto de máxima eficiência do processo.

#### 4.4.2 PODER CALORÍFICO E EFICIÊNCIA DE GASEIFICAÇÃO VARIANDO A HUMIDADE

Na Figura 4.12, o poder calorífico do gás de síntese e a eficiência de gaseificação são representados em função do teor de humidade. A tendência para o poder calorífico do gás mostra uma melhoria com o aumento do teor de

humidade de 0-15,48%, com um valor máximo de 4,89 MJ/Nm<sup>3</sup> a 15,48% de humidade, a partir daí, ele começa a diminuir com aumento do teor de humidade. A eficiência de gaseificação também mostra tendências similares. Deve-se notar que a eficiência de gaseificação mostra um pico próximo de 0,90 com 15,48% de teor de humidade quando todo o carbono é convertido.

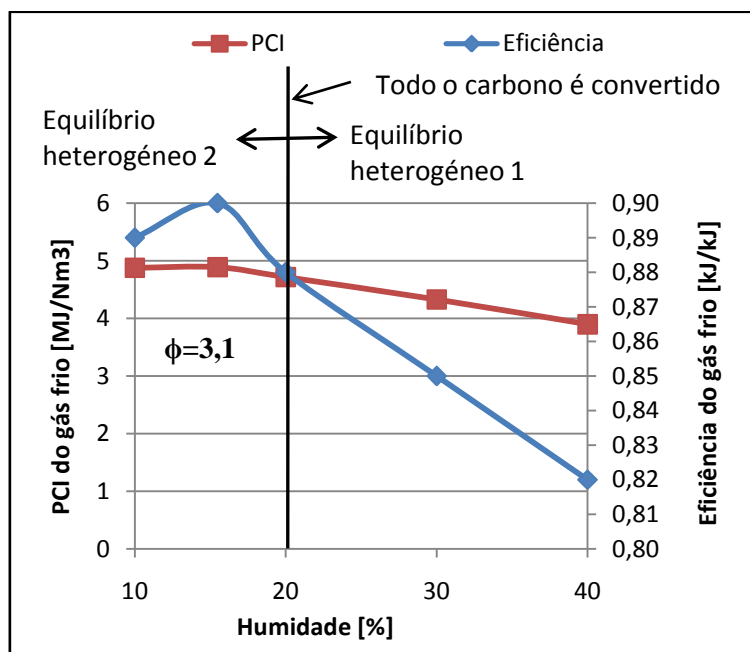


Figura 4.12 - Efeito de quantidade de carbono totalmente convertido (Equilíbrio heterogéneo 1) e não convertido (Equilíbrio heterogéneo 2) sobre o poder calorífico inferior do gás de síntese e eficiência de gaseificação.

O pico do poder calorífico inferior poderia ocorrer antes do ponto de condição de conversão de todo o carbono já que a acentuada queda da percentagem de CO pode ser observada além dos 10% de humidade, no entanto a percentagem de CH<sub>4</sub> aumenta, resultando numa ligeira diminuição no poder calorífico do gás. Para 15,48% de humidade o pico de eficiência de gaseificação é bastante óbvio, já que a quantidade de gás aumenta (10-15,48%) à medida que mais carbono é convertido nos produtos gasosos (0,83-0 kmol/kmol de combustível) sendo a principal causa do aumento da eficiência gaseificação. A diminuição da temperatura de gaseificação deve-se ao facto de a mesma ser necessária para evaporar a água da biomassa como também para a conversão total de carbono em gás, dado que a reacções de redução de

carbono, equações 46 e 47, são endotérmicas. Os efeitos sobre a temperatura de gaseificação foram representados na Figura 4.13.

Os efeitos do carbono não convertido nos produtos no gaseificador modelado com o modelo heterogéneo 2 foram investigados sobre a composição de gás de síntese, temperatura de reacção, poder calorífico do gás e eficiência de gaseificação variando a razão de equivalência, como mostrado nas Figuras 4.13-4.15.

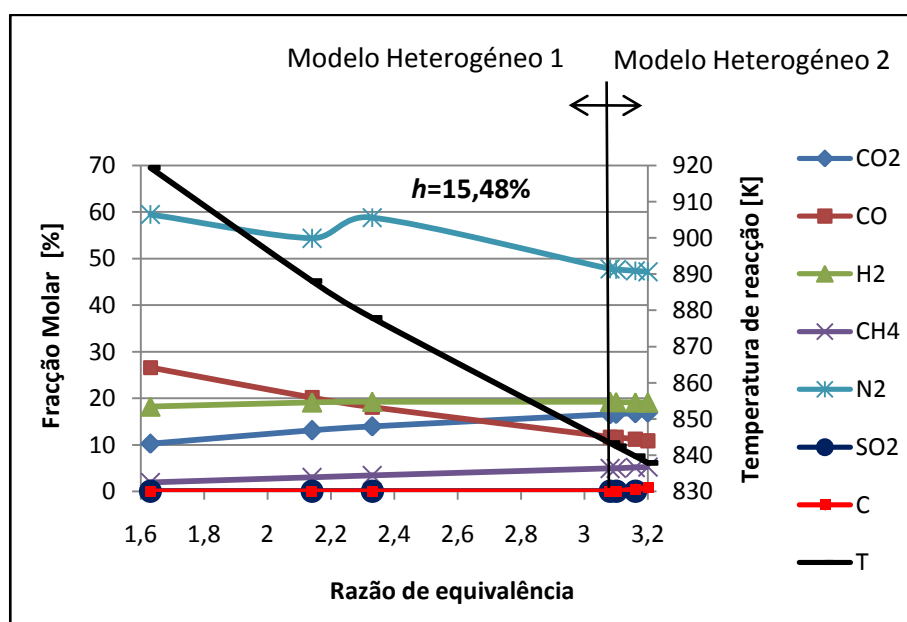


Figura 4.13 - Efeito de quantidade de carbono totalmente convertido (Equilíbrio heterogéneo 1) e não convertido (Equilíbrio heterogéneo 2) sobre a composição do gás de síntese e a temperatura de reacção variando a razão de equivalência.

Na Figura 4.13, a composição do gás de síntese foi representada em função da razão de equivalência. A percentagem de CO diminui com o aumento da razão de equivalência, enquanto que as percentagens de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> aumentam com o aumento da razão de equivalência tanto para o modelo heterogéneo 1 como para o modelo heterogéneo 2. A percentagem de H<sub>2</sub> aumenta até 19,25%, com  $\phi=2,33$  e a partir deste ponto mantém-se quase constante.

O aumento da razão de equivalência determina uma maior oxidação tanto de C(s) como de CO a CO<sub>2</sub> e, portanto, o teor de CO<sub>2</sub> no gás combustível sobe até aproximadamente 17% com 0,74% de carbono não convertido. Uma diminuição da temperatura de reacção leva a um menor consumo de carbono e menor produção de monóxido de carbono e hidrogénio nos produtos gasosos.

#### 4.4.3 PODER CALORÍFICO E EFICIÊNCIA DE GASEIFICAÇÃO VARIANDO A RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA

Na Figura 4.14, as previsões do poder calorífico inferior do gás, para diferentes teores de humidade (10% e 15,48%) são dadas. Vê-se que o poder calorífico do gás final aumenta com o aumento da razão de equivalência e 10% de humidade até 4,85 MJ/Nm<sup>3</sup> e diminui com o aumento da mesma e 15,48% de humidade até 4,86 MJ/Nm<sup>3</sup>.

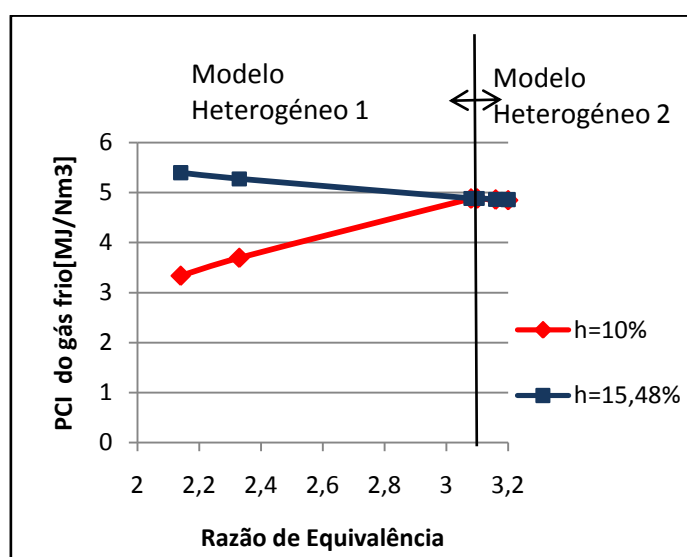


Figura 4.14 - Efeito do carbono convertido (modelo heterogéneo 1) e carbono não convertido (modelo heterogéneo 2) nos produtos sobre o poder calorífico do inferior do gás de síntese variando a razão de equivalência.

A Figura 4.15 ilustra a eficiência do gás frio para diferentes níveis de humidade na biomassa (10% e 15,48%) variando a razão de equivalência. Segundo as previsões, para 10% de humidade a eficiência de gaseificação

aumenta até 0,87 kJ/kJ e para 15,48% de humidade a eficiência diminui até 0,89 kJ/kJ. Note-se que a condição de conversão total de carbono é alcançada aproximadamente de  $\phi=3,1\%$  para os dois teores de humidade representados na figura sendo o maior valor de eficiência para o maior valor de teor de humidade.

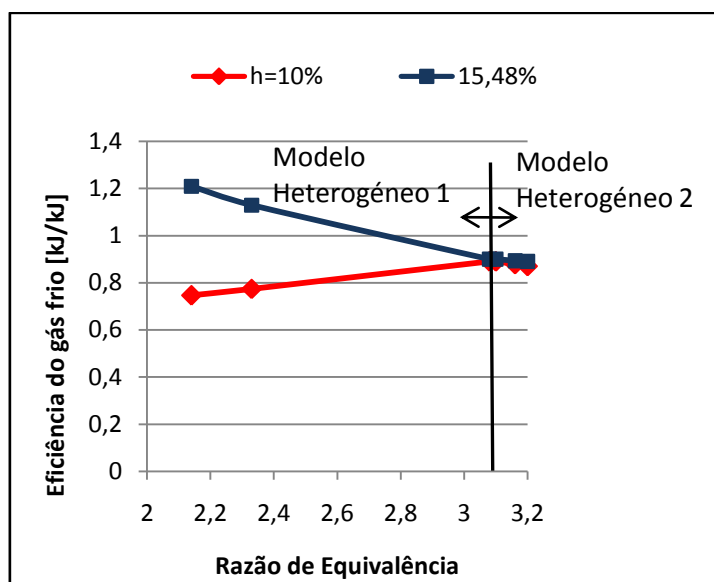


Figura 4.15 - Efeito do carbono convertido (modelo heterogêneo 1) e carbono não convertido (modelo heterogêneo 2) nos produtos sobre a eficiência do frio.

Por fim, comparando as frações molares de gás útil ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) previstas pelos três modelos implementados (modelo homogêneo e modelos heterogêneos 1 e 2) neste trabalho com os resultados experimentais de Santos (2011) para 15,48% de humidade,  $\phi=3,16$  e não considerando perdas de calor no gaseificador verifica-se que:

- O modelo que mais se aproximou dos resultados experimentais de Santos (2011) para estas condições de operação foi o modelo heterogêneo 1 com 90% de carbono convertido e uma média dos desvios relativos de 32,1%. Este modelo para o  $\text{H}_2$  e o  $\text{CH}_4$  conseguiu uma melhor previsão em relação aos resultados obtidos experimentalmente por Santos (2011) com um desvio relativo de 46,9% e 21,8%, respectivamente. Em contrapartida, para a fração



molar de CO foi o modelo que se distanciou mais com um desvio relativo de 27,6%;

- Os desvios relativos das fracções molares de CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> previstas pelo modelo heterogéneo 2 (carbono não convertido nos produtos) são da mesma ordem dos obtidos com o modelo homogéneo (carbono totalmente convertido) em relação aos dados experimentais de Santos (2011), ou seja, aproximadamente 150% e 170%, respectivamente. Portanto, globalmente os resultados do modelo heterogéneo 2 com 99,66% de carbono convertido aproximam-se mais dos resultados experimentais de Santos (2011). Nestes dois modelos as fracções molares previstas de CO são mais próximas das de Santos (2011) que o modelo heterogéneo 1, sendo os desvios relativos do modelo homogéneo e heterogéneo 2 de 11,7% e 12,3%, respectivamente. No entanto, verifica-se que para H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> afastam-se muito dos resultados experimentais de Santos (2011).

- Em termos de eficiências máximas de gaseificação os maiores valores foram obtidos para o modelo heterogéneo 2 (89%) e o menor para o modelo heterogéneo 1 (48%).

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente capítulo pretende resumir as principais considerações veiculadas e desenvolvidas ao longo do estudo, no que concerne aos modelos homogéneo, heterogéneos 1 e 2 implementados neste trabalho.

### 5.1 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de modelos que representem um sistema de gaseificação de biomassa é importante para a previsão do desempenho do sistema a partir de diferentes condições de operação. Sabendo que o equipamento industrial não opera em condições de estado estacionário, dado que algum grau de flutuação das variáveis ocorre em função do tempo (temperatura, concentração ou velocidade), ainda assim considerou-se para os modelos implementados neste trabalho o estado estacionário. No entanto, apesar de não terem sido considerados os detalhes do fenómeno que ocorrem dentro do gaseificador, os modelos considerados em estado estacionário forneceram resultados com razoável precisão. Além disso, os mesmos modelos por serem 0D permitem a simulação de gaseificadores sem grande esforço computacional, apresentando resultados compatíveis com os dados previstos e experimentais de literatura.

Neste estudo foram propostos três modelos de equilíbrio termoquímico para estudar um gaseificador de pequena escala, co-corrente, de leito fixo na gaseificação caroço de açaí. Os três modelos de equilíbrio implementados (modelo homogéneo, modelos heterogéneos 1 e 2) conseguiram prever com alguma precisão a composição do gás produzido, a temperatura de reacção, o poder calorífico do gás de síntese, a eficiência de gaseificação, e a conversão carbono nos produtos da reacção, conhecendo a razão de equivalência, o teor

de humidade, a pressão e a temperatura inicial dos reagentes. Os modelos também consideram o calor perdido no sistema.

Um modelo de equilíbrio estequiométrico foi proposto para constituir o modelo homogéneo. Neste modelo, considerou-se que o carbono sólido da biomassa é totalmente convertido. A abordagem estequiométrica restringe os fenómenos do sistema estudado a somente duas equações de equilíbrio.

Para os modelos heterogéneos, um modelo de equilíbrio estequiométrico também foi proposto. Neste caso, os sistemas estudados consideram o carbono não convertido nos produtos. No modelo heterogéneo 1 são impostos valores de quantidade de carbono não convertido por mole de combustível, tendo sido consideradas as mesmas equações de equilíbrio do modelo homogéneo. No modelo heterogéneo 2 foi calculada a quantidade de carbono não convertido por mole de combustível, tendo sido consideradas outras três equações de equilíbrio.

Para estes modelos de equilíbrio químico foram desenvolvidos balanços de massa e de energia e validado o modelo homogéneo. As simulações numéricas conseguiram estimar a influência da razão de equivalência e o teor de humidade sobre a composição do gás de síntese resultante. As composições de gás de síntese obtidas para a simulação de diversas condições operacionais são comparadas com os resultados dos outros autores na literatura. Deste modo, desenvolveu-se uma ferramenta validada, em que as composições de gás de síntese são comparadas com os outros resultados simulados ou experimentais, importante para a optimização de diversos parâmetros do processo de optimização. O modelo foi validado com os resultados numéricos e experimentais de Jayah et al. (2003) e os resultados previstos por Melgar et al. (2007) e por Rodrigues (2008), a partir da gaseificação de seringueira (validação 1); também foram validados com os resultados simulados por Tinaut et al. (2010) na gaseificação de casca de pinheiro (validação 2); e por fim, foram validados com os resultados experimentais de Santos (2011) - validação 3. De um modo geral, os resultados obtidos através deste tipo de modelo de equilíbrio homogéneo mostraram uma boa concordância com os outros resultados simulados e experimentais da

literatura. Na validação 1, o modelo 1D de Jayah et al. (2003) é o que mostra melhor precisão em relação aos modelos 0D. A maior diferença entre o presente modelo e os modelos em discussão foram nos valores de metano e de hidrogénio, em que  $\text{CH}_4$  é subestimado e  $\text{H}_2$  sobrestimado por este modelo. Na validação 2, os resultados obtidos neste trabalho tiveram boa concordância com os previstos por Tinaut et al. (2010). Porém, verificou-se que os maiores valores dos desvios relativos foram para o teor de metano,  $\text{CH}_4$ , com um máximo de 4% (para  $h=20\%$  e  $\phi=3$ ). Por último na validação 3 os resultados previstos em geral concordam com os dados experimentais, excepto para o caso de  $\text{CH}_4$ . Para uma razão de equivalência 2,14 os valores das percentagens de CO e  $\text{H}_2$  previstas por este modelo aproximam-se mais dos valores experimentais de Santos (2011). Em contrapartida, para CO,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  os valores previstos aproximam-se mais dos resultados experimentais de Santos (2011) quando  $\phi=2,33$ .

Os efeitos da razão de equivalência, do teor de humidade sobre a composição de gás de síntese, temperatura de gaseificação, poder calorífico inferior do gás de síntese, eficiência de gaseificação e conversão de carbono foram avaliados. Os resultados das simulações deste trabalho podem ser resumidos como se segue:

- No modelo homogéneo o estudo de sensibilidade à variação de razão de equivalência mostrou que as concentrações de CO e  $\text{H}_2$  são máximas perto de uma razão de equivalência aproximadamente de 2,2 e o metano aumenta à medida que aumenta a razão de equivalência. Quanto à variação de teor de humidade não considerando as elevadas percentagens de  $\text{CH}_4$  para elevadas razões de equivalência e a partir dos resultados experimentais e numéricos considerou-se que o melhor valor de razão de equivalência é aproximadamente 2,2. A redução dos gases CO e  $\text{H}_2$  resultam na redução significativa do poder calorífico inferior do gás síntese. Verificou-se no estudo de sensibilidade à variação das perdas de calor que estas tiveram maior efeito na eficiência de gaseificação, em que diminui cerca de 3% para cada aumento de 5% na perda de calor.

- No estudo da variação de carbono imposto nos produtos da reacção, no modelo heterogéneo 1, pode ser visto que os resultados previstos de CH<sub>4</sub> para uma razão de equivalência de 2,14, 10% de perdas de calor do gaseificador para o exterior e 97,6% de carbono convertido nos produtos são próximos dos dados experimentais de Santos (2011). As percentagens máximas de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para um teor de humidade fixo e 100% de carbono convertido situam-se para maiores intervalos de razão de equivalência enquanto que as percentagens de CO e N<sub>2</sub> situam-se para razões de equivalência inferiores.

- No modelo heterogéneo 2, o estudo da conversão de carbono mostrou que se obtém carbono não convertido nos produtos para  $\phi > 3,1$  e  $h = 15,48\%$ . Neste estudo verificou-se que para  $\phi = 2,2$  e teores de humidade  $10\% < h < 40\%$  o carbono é totalmente convertido. Para 15,48% de humidade,  $\phi = 3,16$  e não considerando perdas de calor no gaseificador verificou-se que os resultados do modelo heterogéneo 2 com 99,66% de carbono convertido em relação à fracção molar de CO aproximavam-se mais dos resultados experimentais de Santos (2011) e afastando-se para as fracções molares de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

## 5.2 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

Como sugestões de trabalho futuro poder-se-ão indicar algumas relacionadas com este trabalho, que são as seguintes:

- Previsão de um maior número de componentes químicos, o que torna o modelo mais complexo pelo maior número de reacções químicas envolvidas;
- Estudo do sistema de gaseificação com açaí misturado com pó dolomita;
- Estudo do sistema de gaseificação de açaí com injeção de vapor;
- Implementação de um modelo cinético para modelar sistemas de gaseificação.

# APÊNDICE A

## CÁLCULOS AUXILIARES

Nesta secção serão apresentados valores tabelados e cálculos auxiliares de alguns parâmetros e variáveis necessários para a implementação do modelo.

### A.1 CALOR ESPECÍFICO

Para conhecer as propriedades termodinâmicas serão utilizadas as constantes descritas por Burcat e Ruscic, (2005 apud Itai, 2011). A capacidade calorífica,  $\bar{c}_p$ , de cada componente em função da temperatura pode ser definida através dessas constantes numa equação polinomial de quarta ordem, como se mostra:

$$\frac{\bar{c}_p}{R} = c_1 + c_2T + c_3T^2 + c_4T^3 + c_5T^4 \quad [A.1]$$

Onde os componentes são H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e as constantes presentes no polinómio para cada componente  $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$  e  $c_7$  tabela [A.1].

A entalpia e a entropia são definidas, respectivamente, da seguinte forma:

$$\frac{\bar{h}_T}{RT} = c_1 + \frac{c_2T}{2} + \frac{c_3T^2}{3} + \frac{c_4T^3}{4} + \frac{c_5T^4}{5} + \frac{c_6}{T} \quad [A.2]$$

$$\frac{\bar{s}_T}{R} = c_1 \ln T + c_2T + \frac{c_3T^2}{2} + \frac{c_4T^3}{3} + \frac{c_5T^4}{4} + c_7 \quad [A.3]$$

Tabela [A.1] – Capacidade calorífica dos componentes envolvidos no estado de gás ideal para as equações [A.1, A.2 e A.3] para  $T_0$  a 298 K.

Componente	$c_1$	$10^{-3} c_2$	$10^{-5} c_3$	$10^{-9} c_4$	$10^{-12} c_5$	$10^4 c_6$	$c_7$
CO <sub>2</sub>	2,276	9,922	-1,041	6,867	-2,117	4,837	10,188
CO	3,262	1,512	-0,388	5,582	-2,475	-1,431	4,849
CH <sub>4</sub>	0,779	17,476	-2,783	30,497	-12,239	-0,983	13,722
H <sub>2</sub> O	3,387	3,475	0,635	6,969	-2,506	-3,021	2,590
SO <sub>2</sub>	2,911	8,103	0,691	3,333	-0,878	-3,688	11,117
H <sub>2</sub>	3,298	0,825	-0,081	-0,094	0,413	-0,101	-3,294
O <sub>2</sub>	3,213	1,127	-0,057	1,314	-0,877	-0,101	6,035
N <sub>2</sub>	3,299	1,408	-0,396	5,642	-2,445	-0,102	3,950

FONTE: Burcat e Ruscic (2005 apud Itai, 2011).

## A.2 BALANÇO DE ENERGIA

Resolvendo a equação [24] para o balanço de energia obtém-se para a entalpia dos reagentes e dos produtos as seguintes expressões, respectivamente:

$$\begin{aligned} \bar{h}_r = \bar{h}_{f,b,s}^0 + \alpha \bar{h}_{f,H_2O}^0 + \beta \left( \bar{h}_{f,O_2}^0 + \int_{T_0}^{T_i} \bar{C}_{p,O_2} dT \right) + \\ + 3,76\beta \left( \bar{h}_{f,N_2}^0 + \int_{T_0}^{T_i} \bar{C}_{p,N_2} dT \right) \end{aligned} \quad [A.4]$$

e

$$\begin{aligned} \bar{h}_p = a_1 \left( \bar{h}_{f,CO_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CO_2} dT \right) + a_2 \left( \bar{h}_{f,CO}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CO} dT \right) + a_3 \left( \bar{h}_{f,H_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,H_2} dT \right) \\ + a_4 \left( \bar{h}_{f,H_2O}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,H_2O} dT \right) + a_5 \left( \bar{h}_{f,CH_4}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CH_4} dT \right) \\ + a_6 \left( \bar{h}_{f,N_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,N_2} dT \right) \\ + a_7 \left( \bar{h}_{f,SO_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,SO_2} dT \right) \end{aligned}$$

[A.5]

Resultando na seguinte equação:

$$\begin{aligned}
& \bar{h}_{f,b,s}^0 + \alpha \bar{h}_{f,H_2O}^0 + \beta \left( \bar{h}_{f,O_2}^0 + \int_{T_0}^{T_i} \bar{C}_{p,O_2} dT \right) + 3,76\beta \left( \bar{h}_{f,N_2}^0 + \int_{T_0}^{T_i} \bar{C}_{p,N_2} dT \right) \\
& = a_1 \left( \bar{h}_{f,CO_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CO_2} dT \right) + a_2 \left( \bar{h}_{f,CO}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CO} dT \right) + a_3 \left( \bar{h}_{f,H_2}^0 \right. \\
& \quad \left. + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,H_2} dT \right) + a_4 \left( \bar{h}_{f,H_2O}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,H_2O} dT \right) + a_5 \left( \bar{h}_{f,CH_4}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CH_4} dT \right) \\
& \quad + a_6 \left( \bar{h}_{f,N_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,N_2} dT \right) + a_7 \left( \bar{h}_{f,SO_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,SO_2} dT \right) \\
& \quad - Q_{perdas}
\end{aligned} \tag{A.6.1}$$

O balanço de energia para o modelo heterogéneo com carbono não convertido é dado por:

$$\begin{aligned}
& \bar{h}_{f,b,s}^0 + \alpha \bar{h}_{f,H_2O}^0 + \beta \left( \bar{h}_{f,O_2}^0 + \int_{T_0}^{T_i} C_{p,O_2} dT \right) + 3,76\beta \left( \bar{h}_{f,N_2}^0 + \int_{T_0}^{T_i} C_{p,N_2} dT \right) \\
& = a_1 \left( \bar{h}_{f,CO_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CO_2} dT \right) + a_2 \left( \bar{h}_{f,CO}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CO} dT \right) + a_3 \left( \bar{h}_{f,H_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,H_2} dT \right) \\
& \quad + a_4 \left( \bar{h}_{f,H_2O}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,H_2O} dT \right) + a_5 \left( \bar{h}_{f,CH_4}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,CH_4} dT \right) + a_6 \left( \bar{h}_{f,N_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,N_2} dT \right) \\
& \quad + a_7 \left( \bar{h}_{f,SO_2}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_{p,SO_2} dT \right) + a_8 \left( \bar{h}_{f,C}^0 + \int_{T_0}^{T_p} \bar{C}_C dT \right) \\
& \quad - Q_{perdas}
\end{aligned} \tag{A.6.2}$$

Para o carbono sólido consultar os valores na tabela [A.3].

### A.3 MASSA DE ÁGUA E MASSA DE GÁS

A massa da água na equação [33] pode ser calculada a partir da reacção da equação [7], da seguinte forma:

$$m_{H_2O} = \frac{y}{2} \times M_{H_2O} \tag{A.7}$$

em que o número de moles de água é dado pela razão entre a fracção mássica de hidrogénio, H, e a massa molecular de hidrogénio,  $M_H$ , ou seja:

$$y = \frac{H}{M_H} \tag{A.8}$$

Escrevendo a expressão para a massa de gás produzido a partir da equação geral [1], vem que:



$$m_{\text{gás}} = a_1 \times M_{\text{CO}_2} + a_2 \times M_{\text{CO}} + a_3 \times M_{\text{H}_2} + a_4 \times M_{\text{H}_2\text{O}} + a_5 \times M_{\text{CH}_4} + a_6 \times M_{\text{N}_2} + a_7 \times M_{\text{SO}_2} \quad [\text{A. 9}]$$

#### A.4 ENTALPIA DA BIOMASSA E PODER CALORÍFICO DA BIOMASSA

A entalpia de formação da biomassa seca é dada a partir da reacção estequiométrica da biomassa (equação [7]) da seguinte forma:

$$\bar{h}_{f,b,s} = PCS_{b,s}M_{b,s} + x \bar{h}_{f,\text{CO}_2}^0 + \frac{y}{2} \bar{h}_{f,\text{H}_2\text{O}_l}^0 + v \bar{h}_{f,\text{SO}_2}^0 \quad [\text{A. 10}]$$

Os valores das entalpias de formação dos produtos estão na tabela [A.2].

Para a biomassa seca,  $m_{b,s}$ , substituindo as equações [A.7] e [A.8] na equação [28] tem-se que:

$$PCI_{b,s} = PCS_{b,s} - \Delta h_{\text{vap}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \times M_{\text{H}}} \cdot H \quad [\text{A. 11}]$$

onde  $H$  a fracção mássica de hidrogénio (base seca) na biomassa (análise elemental) e  $\Delta h_{\text{vap}}$  é variação de entalpia de vaporização quando 1 kg de água se evapora sobre pressão constante (101,325 kPa), o sistema absorve calor 2258 kJ.

Tabela [A.2] – Entalpias de formação a 25°C (kJ/kmol) (Turns, 2000).

Espécies químicas	Fórmula	Fase	$\bar{h}_{f,298}^0$ (kJ/kmol)
Água	H <sub>2</sub> O	g	- 241 845
Água	H <sub>2</sub> O	l	- 285 855
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	g	- 393 546
Monóxido de carbono	CO	g	- 110 541
Metano	CH <sub>4</sub>	g	- 74 831
Monóxido de azoto	NO	g	90 297
Dióxido de enxofre	SO <sub>2</sub>	g	-296 842
Hidrogénio	H <sub>2</sub>	g	0
Oxigénio	O <sub>2</sub>	g	0
Azoto	N <sub>2</sub>	g	0

## A.5 ENERGIA LIVRE DE GIBBS E ENTROPIA ABSOLUTA DO CARBONO

Os valores de entalpia e entropia específica e energia livre de Gibbs de carbono sólido constam na seguinte tabela.

Tabela [A.3] – Entropia absoluta e energia livre de Gibbs de formação do carbono a 25°C e 1 atm.

Substância	$\bar{h}_{f,c}^0$ (kJ/kmol)	$S_{T_0}^0$ (kJ/kmol K)	$g_f^0$ (kJ/kmol K)
C(s)	0	5,740	0

## A.6 PERCENTAGEM DE CONVERSÃO DE CARBONO NOS PRODUTOS DA REACÇÃO

A percentagem de carbono convertido nos produtos da reacção, no modelo heterogéneo 1, é calculada através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ CC} = \left[ 1 - \frac{a_8}{x} \right] \times 100 \quad [\text{A. 12}]$$

Onde,

$a_8$  = Quantidade de carbono nos produtos da reacção;

$x$  = Coeficiente de carbono no combustível ( $C_x H_y O_z N_w S_v$ )

# APÊNDICE B

## MÉTODOS NUMÉRICOS

As equações não lineares não podem ser resolvidas analiticamente, salvo casos particulares. Os métodos iterativos, partem de uma estimativa inicial do valor da raiz e procedem por aproximações sucessivas.

### B.1 MÉTODO NEWTON-RAPHSON

O método de Newton-Raphson, baseia-se directamente no desenvolvimento em série de Taylor da função em torno de um ponto nas proximidades de uma raiz:

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) \quad [B.1]$$

Impondo a condição  $f(x_{i+1})= 0$  , e desprezando os termos de ordem superior à primeira, obtém-se:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad [B.2]$$

A expressão anterior pode então ser utilizada de forma recursiva para, a partir de uma estimativa inicial do valor da raiz, obter aproximações sucessivamente melhores do seu valor.

Contrariamente ao método da bissecção, não existe a garantia de convergência do método de Newton-Raphson. Quando há convergência esta é bastante rápida (quadrática). Existem diferentes metodologias para fazer um controle da convergência de um método iterativo.

Outro critério é o de estabelecer qual a condição de paragem. As condições mais comuns baseiam-se no valor do erro absoluto (avaliado como o valor absoluto da correcção introduzida pela última iteração) do erro relativo (a razão entre o erro absoluto e o valor da solução) e do número de iterações.

Este último critério utiliza-se em simultâneo com um dos anteriores e destina-se unicamente a impedir a continuação indefinida da iteração em caso de não convergência.

## B.2 SOLUÇÃO DE SISTEMAS DE EQUAÇÕES NÃO LINEARES

Considerando o sistema de equações não lineares:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases} \quad [B.3]$$

De forma iterativa, se  $(x_i + \Delta x_i)$  é uma nova aproximação para  $x_i$  teríamos a convergência obtida quando  $\Delta x_i \rightarrow 0$ , ou seja, quando  $|\Delta x_i| \leq \varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  é a tolerância, ou precisão desejada; neste caso  $(x_i + \Delta x_i) \forall i, i = 1, \dots, N$  seriam raízes de cada  $f_i$  com precisão  $\varepsilon$ , ou seja,  $f_i(x_i + \Delta x_i, \dots, x_n + \Delta x_n) = 0, \forall i, i = 1, \dots, N$ . Assim, o sistema acima tomaria a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right) \cdot \Delta x_1 + \dots + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_n}\right) \cdot \Delta x_n &= -f_1(x_1, \dots, x_n) \\ \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right) \cdot \Delta x_1 + \dots + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_n}\right) \cdot \Delta x_n &= -f_2(x_1, \dots, x_n) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots & \\ \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_1}\right) \cdot \Delta x_1 + \dots + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right) \cdot \Delta x_n &= -f_n(x_1, \dots, x_n) \end{aligned} \quad [B.4]$$

Ou usando notação matricial:  $J \cdot Y = B$ , onde  $J$  é a matriz Jacobiana,  $Y$  é o vector solução ( $y_i = \Delta x_i$ ) e  $B$  é o vector dos termos independentes ( $b_i = -f_i$ ).

$$J = \begin{bmatrix} \partial f_1 / \partial x_1 & \dots & \partial f_1 / \partial x_n \\ \partial f_2 / \partial x_1 & \dots & \partial f_2 / \partial x_n \\ \dots & \dots & \dots \\ \partial f_n / \partial x_1 & \dots & \partial f_n / \partial x_n \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} -f_1(x_1, \dots, x_n) \\ -f_2(x_1, \dots, x_n) \\ \dots \\ -f_n(x_1, \dots, x_n) \end{bmatrix} \quad [B.5]$$

Sabendo que  $J \cdot Y = B \rightarrow Y = J^{-1}B$  e se  $W^k = [w_1^k, w_2^k, \dots, w_n^k]^T$ , para um vector  $W$  qualquer, for a aproximação de  $W$  numa iteração de ordem  $k$ , então a forma iterativa de Newton para sistemas de equações não lineares seria:

$$X^{(k+1)} = X^k + Y^k \quad [B.6]$$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J.; BRAINERD, W.; MARTIN, J.; SMITH, B. and Wagener, J. Fortran 90 .Handbook McGraw-Hill Book Company, 1992. ISBN 0-07-000406-4.

ALTAFINI, C. R.; MIRANDOLA, A. A. A chemical equilibrium model of the coal gasification process based on the minimization of the Gibbs free energy. In: Florence World Energy Research Symposium. Florence, Italy: SGE Editoriali, 1997. v. 1, p. 419-427.

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

ALVES, C.; Caracterização de um gaseificador do tipo downdraft. Universidade Federal do Pará, (2010).

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

BABU, B. V.; SHETH, N. P. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor. Energy Conversion and Management, v.47, n.15-16, p.2602-2611, 2006.

BACON, D. W.; DOWNIE, J.; HSU, J. C.; PETER, J. Modelling of fluidized bed wood. Gasifiers. In: Overend, R. P.; Milne, T. A.; Mudge, K. L. editors. Fundamentals of thermochemical biomass conversion. UK: Elsevier Applied Science Publishers; p. 717–32, 1982.

BADIN, J.; KIRSCHNER, J. Biomass greens US power production. Renewable Energy World. 1998.

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

Bioenergia – Manual sobre tecnologias, projecto e instalação - Projecto GREENPRO decorrido entre Fevereiro de 2002 e Janeiro de 2004 Available from:<[http://www.moretti.agrarias.ufpr.br/eletificacao\\_rural/livro\\_bioenergia\\_manual\\_sobre%20tecnologias\\_projetos\\_e\\_instalacoes\\_2004.pdf](http://www.moretti.agrarias.ufpr.br/eletificacao_rural/livro_bioenergia_manual_sobre%20tecnologias_projetos_e_instalacoes_2004.pdf)>.

BRIDGWATER, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Energy Research Group, Aston University, Birmingham B4 7ET, UK. v.74, n.5, p.631-653, 1995.

BURCAT, A. and RUSCIC, B. 2005, Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database. Argonne report ANL 05/20.

CAPUTO, A. C., PALUMBO, M., PELAGAGGE, P. M.; SCACCHIA, F. Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. Biomass Bioenergy. v.28, p.35–51, 2005.

CHEE, C.S. The air gasification of wood chips in a gasifier bed. Dissertação de Mestrado –Department of chemical Engineering. Kansas State University, Manhattan, 1987.

CHEN, J. S. Kinetic engineering modelling of co-current moving bed gasification reactors for carbonaceous material. Tese de Doutorado – Department of Agricultural Engineering. Cornell University, New York,1987.

CHEN, C., JIN, Y., YAN, J., CHI, Y. Simulation of municipal solid waste gasification for syngas production in fixed bed reactors. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering). v.11, n.8, p.619-628, 2010.

Commission of the European Union. White paper for a community strategy and action plan: energy for the future: renewable sources of energy. COM (97) 599, Brussels; November, 1997.

CRUZ, R. Determination of the pressure loss through a gasifier with porous fixed bed. Encit, (2010).

DI BLASI, C. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*. v. 55, p.2931-2944, 2000.

DESROSIERS, R. Thermodynamics of gas-char reactions. In: Reed TB, editor. *A survey of biomass gasification*. Colorado: Solar Energy Research Institute; 1979.

FAAIJ, A.P.C. Bio-energy in Europe: changing technology choices. *Energy Policy*.v. 34, 2006.

FERREIRA, S.; MOREIRA, N. A.; MONTEIRO, E. Bioenergy overview for Portugal. *Biomass and Bioenergy*. v. 33, p.1567–1576, 2009.

FIGUEIREDO, J.; CORREIA, J. N.; SIMÕES, J. Fusão Termonuclear. Trabalho orientado pelo Professor Fernando Serra. *Seminários 2 – Desenvolvimento Sustentável e Inovação*. IST Press, 2008. ISBN 978-972-8469-70-2.

GILTRAP, D.L.; McKIBBIN, R.; BARNES, G.R.G. A steady state model of gas-char reactions in a downdraft gasifier. *Solar Energy*. v. 74, p.85–91, 2003.

GODINHO, M. Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. Tese Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

GUMZ, W. *Gas producers and blast furnaces*. New York: Wiley; 1950.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S. D.; PORDESIMO, L.O.; ADHIKARID, S. Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis. *Biomass and Bioenergy* . v.33, p.882–889, 2009.

HEYWOOD, J. B. *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw-Hill series in mechanical engineering. ISBN 0-07-100499-8.

HUANG, H. J.; RAMASWAMY, S. Modeling biomass gasification using thermodynamic equilibrium approach. *Appl Biochem Biotechnol*. V.154, p.193–204, 2009. DOI 10.1007/s12010-008-8483-x.



INAYAT, A.; AHMAD, M. M.; MUTALID, M. I.; YUSUP, S. Process modeling for parametric study on oil palm empty fruit bunch steam gasification for hydrogen production. *Fuel Processing Technology*. v. 93, p. 26–34, 2012.

ITAI, Y. Simulação Numérica de Gasificação de Biomassa em Leito Fixo. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

IEA. World Energy Outlook (WEO 2004) © OECD/IEA, 2004. *International Energy Agency*. Available from: <http://www.worldenergyoutlook.org/index.asp>.

IEA. World Energy Outlook (WEO 2006) © OECD/IEA, 2006. *International Energy Agency*. Available from: <http://www.iea.org/about/copyright.asp>

IEA. Energy statistics © OECD/IEA, 2007, World, IEA Europe, Portugal, Junho 2007. *International Energy Agency*. Available from: <http://www.iea.org/Textbase/stats/index.asp>.

JAYAH, T. H. Evaluation of a downdraft wood gasifier for tea manufacturing in Sri Lanka.M. Eng.Sc.thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Melbourne, 2002.

JAYAH, T. H.; AYE, L.; FULLER, R. J.; AND STEWART, D. F. Computer Simulation of a Downdraft Wood Gasifier for Tea Drying. *Biomass and Bioenergy*, v. 25, n. 4, p.459-469, 2003.

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

KARAMARKOVIC, R.; KARAMARKOVIC, V. Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures. *Energy*, v.35, p. 537-549, 2010.

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

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

MANFRIDA, G.; BIDINI, G.; TREBBI, G. Modeling coal gasification combined cycle (CGCC). *A Future for Energy, Flowers'90*, Pergamon Press, 1990.

MANIATIS, K.; GUIU, G.; RIESGO, J. The European commission perspective in biomass and waste thermochemical conversion. In: Bridgwater A. V. editor. *Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Proceedings of an Expert Meeting*. p. 1–18. 2002.

MARTIN, S.; SILVA, J. N.; TINÔCO, I. F. F.; VIEIRA, A. C.; ZANATTA, F. L.; MELO, D. L. Projecto e construção de um gasificador de biomassa de fluxo concorrente. *Engenharia na Agricultura, Viçosa, MG*, v.14, n.4, 238-238 249, Out./Dez, 2006.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology*. v. 83, p. 55–63. 2002.

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

MILLIGAN, J. B. Downdraft gasification of biomass. Tese de doutoramento – Department of chemical Engineering and applied Chemistry. Aston. University, Birmingham, UK,1994.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. Fundamentals of engineering thermodynamics - 5 th edition. John Willey & Sons, Inc, 2006. ISBN-13 978-0-470-03037-0.

MUKUNDA, H. S.; DASAPPA, S.; SHRINIVASA, U. Open-top Wood Gasifiers. In: JOHANSSON, T.B., et al. *Renewable Energy. Sources for Fuels and Electricity*. London: Earthscan, Cap.16, p.699-727, 1993.

NOGUEIRA, M.; RENDEIRO, G. Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida. Ministério de Minas e Energia, Brasília, 1ª Ed. (2008).

PELLEGRINI, L. F.; OLIVEIRA JR., S. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. *Energy*, v.32, p.314-327, 2007.

Portuguese Directorate-General for Geology and Energy. Energetic overview for Portugal. Available from: <[http:// www.dgge.pt](http://www.dgge.pt)>; 2007.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J.G. Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis. *Chemical Engineering Science* 2003;58(13–16):1003–11.

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

PTASINSKI, K. J.; PRINS, M. J.; PIERIK, A. Exergetic evaluation of biomass gasification. *Energy*. v.32, p.568–574, 2007.

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

RAGLAND, K.W., ARTS, D.J., BAKER, A.J. Properties of wood for combustion analysis. *Bioresource Technology*. v. 37, p.161–168, 1991.

RAMPLING, T. Fundamental research on the thermal treatment of wastes and biomass: literature review of part research on thermal treatment of biomass and waste. ETSU B/T1/00208/Rep/1. 1993.

RAMPLING, T.; GILL, P. Fundamental research on the thermal treatment of wastes and biomass: thermal treatment characteristics of biomass. ETSU B/T1/00208/Rep/2. 1993.

REED, T. B.; DAS, A. Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. Colorado: Solar Energy Research Institute. 1988.

REED, T. B.; GAUER, S. A survey of biomass gasification. The National Renewable Laboratory and the Biomass Energy Foundation. 2001.

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

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

SANTOS R. E. Estudo Experimental de um reactor de gaseificação em um leito fixo de açai. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

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

SHAFIZADEH F. Pyrolytic reactions and products of biomass. *J Anal Appl Pyrol* 1982;3:283–305.

SHARMA A. K. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 4, p. 832-842, 2008(a).

SHARMA, A. K. Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions for a downdraft biomass gasifier: A comparison. *Solar Energy*. v. 82, n. 10, p. 918-928, 2008(b).

SHARMA, A. K. Experimental investigations on a 20 kWe solid biomass gasification system. *Biomass and bioenergy*. v. 35, 421-428, 2011.

SOUZA-SANTOS, M. L. Solid fuels combustion and gasification: Modeling, simulation, and equipment operation. New York: Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-0971-3.

TINAUT, F. V.; MELGAR A.; GIMÉNEZ B.; REYES M. Characterization of the combustion of biomass producer gas in a constant volume combustion bomb. *Fuel*, v.89, n.1, p.724-731, 2010.

TURNS, S. R. An introduction to combustion: Concepts and applications. Boston: McGrawHill, 2000. ISBN 0-07-230096-5.

TWIDELL, J. Biomass energy. Renewable Energy World. v.3; p.38–9,1998.

WANG, Y.; KINOSHITA, C. M. Kinetic model of biomass gasification. Solar Energy. v.51, n.1, p.19–25, 1993.

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

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

ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; QUADIR, G. A.; SEETHARAMU, K. N. Experimental investigation of a downdraft biomass. Biomass and Bioenergy, v. 23, p. 283-289, 2002.