



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

**SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE COMBUSTÃO E
GASEIFICAÇÃO ATRAVÉS DE UMA REDE DE REATORES
EQUIVALENTES BASEADA EM FLUIDODINÂMICA
COMPUTACIONAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Melissa Rodrigues de la Rocha

Porto Alegre

2016

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

**SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE COMBUSTÃO E
GASEIFICAÇÃO ATRAVÉS DE UMA REDE DE REATORES
EQUIVALENTES BASEADA EM FLUIDODINÂMICA
COMPUTACIONAL**

Melissa Rodrigues de la Rocha

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Sistemas: Projeto, Simulação, Controle e Otimização

Orientadores:

Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Colaboradora:

CIENTEC/RS

Porto Alegre

2016

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Simulação de um Reator de Combustão e Gaseificação através de uma Rede de Reatores Equivalentes baseada em Fluidodinâmica Computacional*, elaborada por Melissa Rodrigues de la Rocha como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Flavia Schwarz Franceschini Zinani – UNISINOS

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo – DEQUI/UFRGS

Prof^ª. Dr^ª. Paula Bettio Staudt – DEQUI/UFRGS

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente minha mãe pelo apoio incondicional, ao Bruno, aos meus amigos e colegas do DEQUI, à equipe da CIENTEC pela disponibilidade dos dados e colaboração e aos meus orientadores André e Nilson... Muito obrigada!

RESUMO

No presente trabalho são empregadas ferramentas de fluidodinâmica computacional (CFD) como base à criação de uma rede de reatores equivalente para o estudo de um reator de leito fluidizado borbulhante em escala piloto pertencente à CIENTEC-RS, empregado para a gaseificação de carvão das minas de Candiota-RS. Inicialmente, foram conduzidas simulações fluidodinâmicas em meio reacional gasoso (utilizando metano e ar) para análise do comportamento do escoamento no gaseificador. A partir de medições do equipamento real e dados de projeto do mesmo foi implementada no software CFX 13.0 a geometria do reator e foram realizados testes de convergência de malhas computacionais, de forma a escolher a mais apropriada para a realização das simulações em CFD. A avaliação de parâmetros como perfis de velocidade e concentrações ao longo do reator serviram para a escolha das malhas para a continuidade do estudo. Diferentes variações na geometria foram propostas, de modo a simplificá-la, reduzindo o custo computacional das simulações, porém mantendo a qualidade dos resultados. Foram, ainda, avaliados os padrões de escoamento típicos do reator, operando em fase gasosa e na presença de um leito fluidizado. De posse dos padrões de escoamentos obtidos foi proposta uma rede de reatores equivalentes – ERN (*equivalent reactor network*) a fim de modelar o reator da CIENTEC, empregando um modelo cinético detalhado para determinação das taxas de reação na fase gasosa. Para fins de avaliação da metodologia, conduziram-se simulações envolvendo a combustão de metano, analogamente ao estudo em CFD, e envolvendo o processo de gaseificação de carvão, com as características do obtido nas minas de Candiota. O objetivo do estudo foi avaliar os pontos cruciais no desenvolvimento de um modelo ERN e prever as características dos produtos obtidos para diferentes condições operacionais. Espera-se que este modelo seja aprimorado e usado para o melhoramento e otimização do processo, com o propósito de obter um gás de potencial energético e com características adequadas à utilização como insumo para processos carboquímicos.

Palavras-chave: Combustão, Gaseificação, Rede de reatores, CFD

ABSTRACT

In this dissertation, computational fluid dynamics (CFD) simulations were applied to develop equivalent reactor networks (ERN) for the study of a bubbling fluidized bed reactor from CIENTEC-RS, used for coal gasification. Initially, the computational geometry of the gasifier was created using the software CFX 13.0, based on field measurements and design data. Mesh convergence tests were carried out in order to choose the most appropriate for obtaining accurate solutions, using gas-phase reactions. Different variations in geometry were proposed in order to reduce the computational cost of the simulations, while maintaining the quality of the results. The simulations also evaluated the typical flow patterns of the reactor operating in the gaseous phase and in the presence of a fluidized bed. The flow patterns were used as a basis for proposing equivalent reactor networks for the CIENTEC reactor, using a detailed kinetic model to determine the reaction rates in the gas phase. For methodology evaluation purposes, simulations involving the combustion of methane were conducted, similar to the study in CFD, as well as the coal gasification process. The aim of the study was to evaluate the crucial points in the development of an ERN model and to predict the characteristics of the gaseous product streams obtained for different operating conditions. It is expected that this model can be used for the improvement and optimization of the gasification process, in order to obtain a gas with energetic potential and suitable for using it as a feedstock for carbochemical processes.

Key words: Combustion, Gasification, Reactor Network, CFD

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | ix |
| LISTA DE TABELAS..... | xii |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | xiii |
| 1 Introdução..... | 1 |
| 2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 2.1 GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO | 3 |
| 2.1.1 Principais matérias-primas utilizadas no processo de gaseificação | 5 |
| 2.1.2 Caracterização do carvão mineral | 6 |
| 2.1.3 Tecnologia de gaseificação de carvão no Brasil | 8 |
| 2.2 TIPOS DE GASEIFICADORES..... | 10 |
| 2.2.1 Gaseificadores de leito fixo..... | 10 |
| 2.2.2 Gaseificadores de leito fluidizado..... | 13 |
| 2.2.3 Gaseificadores de leito arrastado..... | 15 |
| 2.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE COMBUSTÃO E GASEIFICAÇÃO..... | 15 |
| 2.3.1 Modelos de engenharia de processos | 16 |
| 2.3.1.1 Modelos de equilíbrio..... | 17 |
| 2.3.1.2 Modelos cinéticos..... | 18 |
| 2.3.2 Modelagem em fluidodinâmica computacional (CFD)..... | 20 |
| 2.3.3 Modelagem através de uma rede de reatores equivalentes..... | 24 |
| 3 Metodologia..... | 27 |
| 3.1 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO | 27 |
| 3.2 CARACTERÍSTICAS DO GASEIFICADOR SIMULADO | 28 |
| 3.3 MODELAGEM POR FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL | 30 |
| 3.3.1 Implementação da geometria do reator | 30 |
| 3.3.2 Geração e teste de convergência de malhas | 34 |
| 3.3.3 Modelagem matemática | 37 |
| 3.3.3.1 Equações governantes para o escoamento monofásico..... | 38 |
| 3.3.3.2 Modelo de turbulência para o escoamento monofásico | 39 |
| 3.3.3.3 Equações governantes para o escoamento multifásico..... | 41 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3.3.4 | Modelo de turbulência para o escoamento multifásico | 42 |
| 3.3.4 | Condições de contorno e parâmetros de simulação aplicados | 43 |
| 3.3.4.1 | Operação em presença de reações de combustão | 44 |
| 3.3.4.2 | Condições aplicadas ao escoamento multifásico | 45 |
| 3.4 | MODELAGEM ATRAVÉS DE REDE DE REATORES EQUIVALENTES..... | 46 |
| 4 | Resultados: Simulações de Fluidodinâmica Computacional..... | 51 |
| 4.1 | TESTE DE CONVERGÊNCIA DE MALHAS E ESTUDO COMPARATIVO ENTRE GEOMETRIAS | 51 |
| 4.2 | ESTUDO COMPARATIVO DE GEOMETRIAS NA PRESENÇA DE REAÇÕES EM FASE GASOSA | 58 |
| 4.3 | IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO DE ESCOAMENTO TÍPICO DO REATOR..... | 66 |
| 4.3.1 | Operação em fase gasosa..... | 67 |
| 4.3.2 | Operação multifásica gás-sólido | 68 |
| 5 | Resultados: Simulações Baseadas em Redes Equivalentes de Reatores..... | 70 |
| 5.1 | DESENVOLVIMENTO DA REDE DE REATORES EQUIVALENTES | 70 |
| 5.1.1 | Configurações propostas | 70 |
| 5.1.2 | Seleção das configurações de reatores | 74 |
| 5.2 | APLICAÇÃO NO PROCESSO DE COMBUSTÃO..... | 75 |
| 5.2.1 | Testes empregando reatores isotérmicos | 75 |
| 5.2.2 | Testes empregando reatores adiabáticos | 79 |
| 5.3 | APLICAÇÃO NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO | 83 |
| 5.3.1 | Testes de sensibilidade variando a razão de equivalência..... | 85 |
| 5.3.2 | Testes de sensibilidade variando a vazão de vapor | 87 |
| 5.3.3 | Testes de sensibilidade variando a temperatura | 89 |
| 6 | Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 91 |
| | APÊNDICE..... | 99 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Esquema de um gaseificador de leito fixo contracorrente. | 11 |
| Figura 2.2. Esquema de um gaseificador de leito fixo concorrente. | 12 |
| Figura 2.3. Esquema de um gaseificador de leito fixo de fluxo cruzado. | 12 |
| Figura 2.4. Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante. | 14 |
| Figura 2.5. Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante. | 14 |
| Figura 2.6. Esquema de um gaseificador de leito arrastado. | 15 |
| Figura 2.7. Reatores ideais. (a) CSTR; (b) PFR e sua aproximação através de uma sequência de n CSTRs em série. | 25 |
| Figura 3.1. Parte superior (tampa) do gaseificador de leito fluidizado borbulhante estudado. | 28 |
| Figura 3.2. Interior do gaseificador de leito fluidizado borbulhante da CIENTEC. | 29 |
| Figura 3.3. Material heterogêneo formador do leito do gaseificador. | 30 |
| Figura 3.4. Geometria gaseificador desenvolvida no ANSYS <i>DesignModeler</i> | 31 |
| Figura 3.5. Geometria A em vistas lateral e inferior. | 32 |
| Figura 3.6. Geometria B em vistas lateral e inferior. | 33 |
| Figura 3.7. Geometria C em vistas lateral e inferior. | 33 |
| Figura 3.8. Geometria D em vistas lateral e inferior. | 34 |
| Figura 3.9. Imagens da malha 6 gerada para geometria A, com 106435 nós. | 35 |
| Figura 3.10. Imagens da malha 6 gerada para geometria B, com 315350 nós. | 36 |
| Figura 3.11. Imagens da malha 6 gerada para geometria C, com 190435 nós. | 36 |
| Figura 3.12. Imagens da malha 6 gerada para geometria D, com 93588 nós. | 37 |
| Figura 3.13. Velocidade instantânea e velocidade média em fluxo turbulento. | 40 |
| Figura 3.14. Esquema de rede de reatores equivalentes, onde o PFR de volume V_z é aproximado por n CSTRs de volume V_z/n | 47 |
| Figura 3.15. Processos que ocorrem em uma partícula de carvão. | 49 |
| Figura 4.1. Linhas de captação 1, 2 e 3 onde foram obtidos os perfis de velocidade e fração molar no reator. (As linhas são mostradas lateral e superiormente). | 53 |
| Figura 4.2. Perfis da componente y da velocidade ao longo da linha de captação 1 para as geometrias A, B, C e D. | 54 |
| Figura 4.3. Perfis de concentração de ar ao longo da linha 2 para as geometrias A, B, C e D. | 56 |
| Figura 4.4. Perfis de velocidade (componente y) ao longo da linha 3 (direção radial do reator) para as geometrias A, B, C e D. | 57 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.5. Velocidade média da corrente de saída para cada malha gerada para as geometrias A, B, C e D. | 58 |
| Figura 4.6. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria A (planos cortando a geometria A). | 59 |
| Figura 4.7. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria B (planos cortando a geometria B)..... | 60 |
| Figura 4.8. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria C (planos cortando a geometria C)..... | 61 |
| Figura 4.9. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria D (planos cortando a geometria D). | 62 |
| Figura 4.10. Resultados para o Teste I, referente à influência da vazão de ar alimentado na (a) conversão do metano; (b) vazão de CO na saída; (c) vazão de CO ₂ na saída. . | 64 |
| Figura 4.11. Resultados para o Teste II, referente à influência da vazão de metano alimentado na (a) conversão do metano; (b) vazão de CO na saída e (c) vazão de CO ₂ na saída. | 65 |
| Figura 4.12. Padrão típico de escoamento no reator estudado em condição de operação monofásica (obtido com a geometria A). | 67 |
| Figura 4.13. Padrão típico de escoamento do reator estudado em condição de operação multifásica (obtido com a geometria A). | 69 |
| Figura 5.1. Configurações das redes de reatores propostas e volumes correspondentes..... | 72 |
| Figura 5.2. Resultados do teste de convergência para o número de CSTRs necessários para descrever cada PFR. Frações mássicas de (a) CH ₄ e (b) CO versus número de reatores..... | 73 |
| Figura 5.3. Comparação da conversão de metano observada para as diferentes configurações de reatores a (a) 1200 K e (b)1300 K. | 74 |
| Figura 5.4. Teste de sensibilidade I utilizando reatores isotérmicos para as geometrias (a) A e (b) D, ilustrando a dependência da conversão de metano com a vazão de ar admitido, empregando diferentes temperaturas para os reatores da rede. Para as curvas “Temp por reator” e “Temp média” são usadas temperaturas obtidas pelos cálculos de CFD relativas a média por zona e para todo o reator respectivamente. (Linhas são usadas para facilitar a visualização)..... | 77 |
| Figura 5.5. Teste de sensibilidade II utilizando reatores isotérmicos para as geometrias (a) A e (b) D, ilustrando a dependência da conversão de metano com a vazão de metano admitido, empregando diferentes temperaturas para os reatores da rede. Para as | |

| | |
|--|----|
| curvas “Temp por reator” e “Temp média” são usadas temperaturas obtidas pelos cálculos de CFD relativas a média por zona e para todo o reator respectivamente. (Linhas são usadas para facilitar a visualização)..... | 79 |
| Figura 5.6. Teste de sensibilidade I para os reatores adiabáticos, relativo à dependência da conversão de metano com a vazão de ar admitido. Apenas os resultados obtidos para a geometria A são mostrados. (Linhas são usadas para facilitar a visualização). | 81 |
| Figura 5.7. Teste de sensibilidade II para os reatores adiabáticos, relativo à dependência da conversão com a vazão de metano admitida. Apenas os resultados obtidos para a geometria A são mostrados (Linhas são usadas para facilitar a visualização). | 83 |
| Figura 5.8. Representação das tomadas de temperatura no gaseificador, zonas criadas para a ERN e temperaturas típicas de operação. | 84 |
| Figura 5.9. Composição dos gases obtidos na corrente de saída do gaseificador em função da razão de equivalência para a rede de reatores adiabáticos..... | 86 |
| Figura 5.10. Composição dos gases obtidos na corrente de saída do gaseificador em função da razão de equivalência para a rede de reatores isotérmicos. | 86 |
| Figura 5.11. Composição dos gases na corrente de saída do gaseificador variando-se a vazão de vapor admitida para a rede de reatores adiabáticos. | 88 |
| Figura 5.12. Composição dos gases na corrente de saída do gaseificador variando-se a vazão de vapor admitida para a rede de reatores isotérmicos. | 89 |
| Figura 5.13. Composição dos gases na corrente de saída do gaseificador variando-se a temperatura do primeiro reator da rede de reatores adiabáticos. | 90 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Caracterização típica do carvão de Candiota..... | 9 |
| Tabela 3.1. Dimensões do gaseificador (a partir das cotas mostradas na Figura 3.4). | 32 |
| Tabela 3.2. Números de nós e células das malhas geradas para as geometrias A, B, C e D.... | 35 |
| Tabela 3.3. Propriedades utilizadas para a areia e o ar no escoamento multifásico..... | 45 |
| Tabela 3.4. Compostos e proporções utilizadas para a caracterização do carvão. | 48 |
| Tabela 3.5. Composição elementar calculada pela CIENTEC para o carvão de Candiota e proporção obtida através dos pseudocomponentes..... | 49 |
| Tabela 4.1. Tempo para convergência das malhas em cada uma das geometrias propostas e tempo relativo à geometria A. | 52 |
| Tabela 4.2. Tempos de convergência para simulações dos testes de sensibilidade..... | 63 |
| Tabela 5.1. Temperaturas das zonas do reator obtidas nos cálculos CFD para diferentes vazões de ar | 76 |
| Tabela 5.2. Temperaturas obtidas nos cálculos CFD em diferentes vazões de metano. | 78 |
| Tabela 5.3. Temperaturas obtidas para cada reator nos testes de sensibilidade variando-se a vazão de ar admitida, utilizando redes de reatores adiabáticos. | 80 |
| Tabela 5.4. Temperaturas obtidas para cada reator nos testes de sensibilidade variando-se a vazão de metano admitida, utilizando redes de reatores adiabáticos..... | 82 |
| Tabela 5.5. Perfil de temperatura experimental e calculado por rede de reatores adiabáticos ao longo do reator..... | 85 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|--------------|--|
| c | Módulo de compactação |
| C_A | Concentração mássica do componente A |
| C_P | Capacidade calorífica à pressão constante |
| D | Diâmetro do tubo |
| D_{AB} | Difusividade mássica do componente A no componente B |
| E_A | Energia de ativação |
| F | Força |
| G | Módulo de elasticidade |
| G_0 | Módulo de elasticidade de referência |
| H | Entalpia de reação |
| k | Condutividade térmica do fluido |
| k_0 | Fator pré-exponencial |
| L | Comprimento |
| m | Massa total |
| \dot{m} | Vazão mássica |
| P | Pressão |
| P_k | Taxa de produção de turbulência |
| \ddot{r}_A | Taxa volumétrica de geração do componente A via reação química |
| \dot{S} | Termo fonte da Equação de Conservação da Energia |
| T | Temperatura |
| t | Variável temporal |
| u | Velocidade |
| \bar{u} | Velocidade média |
| u' | Flutuação de velocidade |
| Y | Fração mássica |
| u, v, w | Componentes do vetor velocidade em x, y e z, respectivamente |
| x, y, z | Variáveis espaciais |

LETRAS GREGAS

| | |
|---------------|---|
| α | Fração volumétrica |
| ε | Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta |
| κ | Energia cinética turbulenta |
| μ | Viscosidade do Fluido |
| μ_{eff} | Viscosidade efetiva |
| μ_t | Viscosidade turbulenta |
| ρ | Massa específica |
| σ | Número turbulento de Prandtl |

ABREVIATURAS

| | |
|-----------------|--|
| b.s. | Base seca |
| b.u. | Base úmida |
| CFD | <i>Computational Fluid Dynamics</i> |
| CSTR | <i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i> |
| EDM | <i>Eddy Dissipation Model</i> |
| ER | <i>Equivalence Ratio</i> |
| ERN | <i>Equivalent Reactor Network</i> |
| KTGF | <i>Kinetic Theory of Granular Flow</i> |
| NO _x | Óxidos nitrogenados |
| PCS | Poder Calorífico Superior |
| PCI | Poder Calorífico Inferior |
| PFR | <i>Plug Flow Reactor</i> |
| PSD | <i>Particle Size Definition</i> |
| PSE | <i>Process System Engineering</i> |
| Re | Número de Reynolds |
| RNM | <i>Reactor Network Model</i> |
| ROM | <i>Run Of Mine</i> |
| RMS | <i>Root Mean Square</i> |
| SO _x | Óxidos sulfurosos |

1 Introdução

A busca por fontes alternativas de energia cresce a cada ano. Nessas circunstâncias, a combustão e gaseificação do carvão apresentam-se como alternativas viáveis de diversificação da matriz energética, uma vez que se utilizam de uma matéria-prima de baixo custo como insumo para a produção, não apenas, de energia bem como de produtos químicos, entre outros.

Considerando-se que a reserva carbonífera de Candiota-RS é uma das maiores do Brasil, espera-se que através da gaseificação do carvão em leito fluidizado seja possível a obtenção de subsídios para o desenvolvimento da cadeia carboquímica no estado do Rio Grande do Sul, visando principalmente a produção de metanol através desse processo. Segundo SME (2016), o metanol produzido, por sua vez, pode ser usado para a obtenção de biodiesel ou diretamente como combustível automotivo ou solvente industrial, além de dar origem, ademais, a outros produtos químicos de interesse.

O objetivo principal do presente trabalho reside na previsão das características dos produtos obtidos pela gaseificação do carvão sob diferentes condições operacionais, visando o melhoramento e a otimização do processo, a fim de obter um gás de potencial energético e com características adequadas à utilização como insumo para processos carboquímicos. O gaseificador de leito fluidizado borbulhante em escala piloto estudado pertence à Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - CIENTEC-RS e é usado no processo de gaseificação com o carvão das minas de Candiota-RS.

São empregadas, nesse trabalho, ferramentas de fluidodinâmica computacional como base para o estudo do processo de gaseificação de carvão no reator de leito fluidizado. Essa análise é usada para o desenvolvimento de um modelo de rede de reatores químicos equivalentes (ERN – *equivalent reactor network*), empregando um modelo cinético detalhado para predição das taxas de reação.

Os objetivos específicos relativos às simulações em fluidodinâmica computacional compreendem a definição da geometria e da malha computacional para a representação do reator e discretização do domínio de cálculo e a avaliação do reator estudado em diferentes condições de processo. Por fim, objetiva-se também a identificação dos padrões de escoamento, a fim de obter um maior conhecimento do equipamento e a definição de zonas de escoamento a serem descritas no modelo de rede de reatores químicos.

Para a modelagem através de rede de reatores equivalentes, os objetivos específicos referem-se à proposta de diferentes configurações para ERN com a finalidade de representação do reator estudado e sua aplicação na análise dos processos de combustão de metano e de gaseificação de carvão.

Após esta breve introdução que contempla os objetivos e um esboço da presente dissertação, o Capítulo 2 aborda as bases teóricas que envolvem o processo de gaseificação, explorando as principais matérias-primas e equipamentos utilizados. Também estão contidos nesse capítulo informações acerca da modelagem e simulação de processos de gaseificação, dando ênfase aos modelos baseados em fluidodinâmica computacional e aos modelos cinéticos. O Capítulo 3 aborda a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho, envolvendo a coleta de dados, a definição das condições de processo usadas para a condução dos cálculos de fluidodinâmica computacional, a metodologia usada para criação da rede de reatores e o procedimento de modelagem cinética detalhada do sistema. Os resultados obtidos no trabalho encontram-se divididos em dois capítulos: primeiramente, os resultados referentes às simulações em fluidodinâmica computacional para sistemas monofásicos são apresentados e discutidos no Capítulo 4. Posteriormente, no Capítulo 5 são mostrados os resultados referentes à modelagem cinética detalhada baseada nas simulações usando ERNs e os resultados referentes à gaseificação do carvão com características semelhantes ao obtido na região de Candiota. Por fim, o Capítulo 6 considera as conclusões de acordo com os resultados obtidos e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo é apresentada uma revisão da literatura abordando diferentes tópicos relevantes ao trabalho desenvolvido na dissertação. Inicialmente, são apresentados conceitos fundamentais sobre os processos de combustão e gaseificação, tecnologias existentes e principais matérias-primas envolvidas. Dados relacionados à caracterização do carvão, matéria-prima utilizada no presente estudo, são também expostos nessa seção. Ao final, serão evidenciados fundamentos relacionados à simulação e modelagem de processos de gaseificação, especialmente relativos à fluidodinâmica computacional e redes de reatores equivalentes.

2.1 GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO

O processo denominado gaseificação consiste de uma série de reações a elevadas temperaturas que transformam um combustível sólido e um agente gaseificante em uma mistura gasosa chamada de gás de síntese. O processo de combustão é conhecido como a reação entre um combustível de origem carbonosa com oxigênio, levando principalmente à formação de monóxido e dióxido de carbono. Agentes gaseificantes comumente usados em indústrias incluem uma mistura de vapor e ar ou oxigênio, com quantidade de oxigênio de geralmente um quinto a um terço da quantidade teórica necessária para a combustão completa (COLLOT, 2006). O desempenho do processo de gaseificação é dependente de uma série de fatores, tais como as características da matéria-prima utilizada, tipo de gaseificador empregado e diversas variáveis de processo, como razão de equivalência, pressão, tempo de residência e temperatura.

O gás de síntese é uma mistura gasosa formada principalmente por H₂, CO, CH₄ e CO₂, que pode ser obtido, entre outras rotas, a partir do processo de gaseificação de matérias-primas como carvão, biomassa, coque de petróleo ou até mesmo uma mistura destes. Essa mistura pode ser utilizada para geração de energia, através de turbinas a gás, ou para obtenção de produtos químicos como metanol, anidrido acético e hidrocarbonetos de peso molecular variado através da síntese de Fischer-Tropsch (Higman e Burgt, 2003; Godinho, 2006).

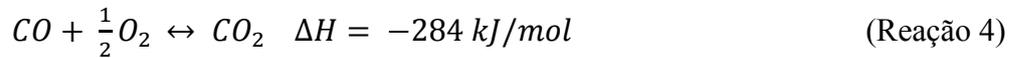
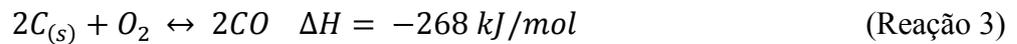
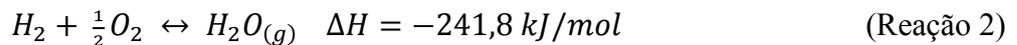
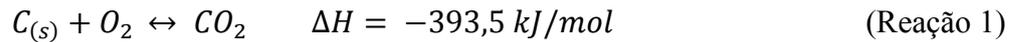
Para a obtenção do gás de síntese devem ser empregadas quantidades de agente gaseificante menores que a estequiométrica, além disso, o poder calorífico do gás deve ser variável de acordo com o agente gaseificante utilizado. Segundo Mckendry (2001), ao ser utilizado ar atmosférico, obtém-se um gás de síntese de menor poder calorífico, da ordem de 4-6 MJ/Nm³, enquanto o oxigênio puro ou o vapor produzem um gás com maior capacidade calorífica, de até 18 MJ/Nm³.

O processo de gaseificação se dá através de uma série de etapas, que ocorrem em diferentes regiões do gaseificador ou simultaneamente em todo o seu volume. Estas etapas são detalhadas a seguir.

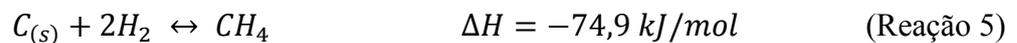
Secagem: onde ocorre a redução do conteúdo de umidade da matéria-prima. Segundo Mckendry (2001), combustíveis com teor de umidade acima de 30% tornam a ignição mais difícil e reduzem o poder calorífico do gás produzido. Além disso, um elevado teor de umidade reduz a temperatura alcançada na zona de oxidação, resultando no craqueamento incompleto de hidrocarbonetos advindos da zona de pirólise. A temperatura nessa etapa, em gaseificadores típicos, não ultrapassa 150 °C.

Devolatização ou pirólise: onde ocorre a decomposição térmica irreversível da matéria-prima em presença de um agente gaseificante, geralmente ar/oxigênio e vapor. De acordo com Basu (2006), o processo de devolatização inicia-se a aproximadamente 230 °C, quando os componentes termicamente instáveis, como os componentes voláteis do carvão, são quebrados e evaporam. As temperaturas na etapa de devolatização podem atingir 700 °C.

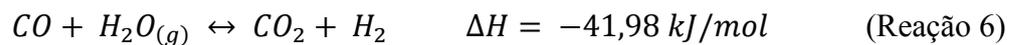
Combustão ou Oxidação: onde o oxigênio presente na matéria-prima é oxidado para formar água, CO e CO₂. Valores de temperaturas encontrados para essa etapa, em gaseificadores típicos, ficam na faixa de 700 a 1500 °C. Esse estágio fornece praticamente toda a energia necessária às reações endotérmicas, sendo as principais reações mostradas abaixo.



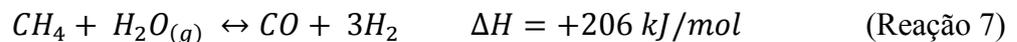
Redução: onde são formados gases combustíveis como CH₄, H₂ e também CO, através de reações como a reação de metanação, reação de deslocamento da água, reação de reforma a vapor e reação de Boudouard. Valores de temperaturas típicos são da ordem de 800 a 1100 °C. As reações envolvidas são mostradas abaixo:



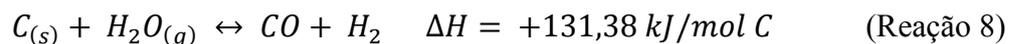
Reação de Hidrogaseificação ou Reação de Metanação



Reação de Deslocamento da Água (*Water-gas shift*)



Reação de Reforma a Vapor



Reação de Vapor D'água



Reação de Boudouard

2.1.1 Principais matérias-primas utilizadas no processo de gaseificação

As matérias-primas utilizadas nos processos de gaseificação geralmente variam de acordo com a disponibilidade e custo do recurso em determinada área. Dentre as mais utilizadas, destacam-se:

Coque de petróleo: subproduto gerado no refino do petróleo bruto. Formado basicamente por carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cloretos e oxigênio.

Biomassa: engloba resíduos vegetais como madeira e fibras além de resíduos agrícolas como casca de arroz e cereais, resíduos de cana de açúcar, matérias-primas que não atingem os requisitos mínimos de qualidade para serem comercializados, e até mesmo algas e restos de alimentos ou qualquer resíduo sólido urbano. Possui baixo custo de aquisição, entretanto, também, baixo poder calorífico. É uma matéria-prima muitas vezes de difícil recolhimento, armazenamento e transporte, sendo estes fatores algumas vezes empecilhos para a utilização mais abrangente.

Carvão mineral: compreende um material heterogêneo e complexo, originado a partir de restos vegetais como troncos de árvores, raízes e folhas que sofreram decomposição parcial por ação de bactérias, temperatura e pressão ao longo de séculos. O carvão mineral é constituído em sua parte orgânica por carbono e hidrogênio, além de oxigênio, enxofre e nitrogênio em pequenas proporções, enquanto em sua parte mineral é constituído por silicatos. A qualidade do carvão é dada pela capacidade de produção de calor ou poder calorífico, quanto maior o teor de carbono presente no carvão, maior será seu poder energético.

Blendas biomassa/combustível fóssil ou blendas de biomassas: o processo, nesse caso, é chamado de cogaseificação. O uso de misturas de matérias-primas como madeira, fibras, biomassas residuais e combustíveis fósseis, segundo Rodrigues, Muniz e Marcilio (2016), acaba por compensar algumas características desfavoráveis de um determinado combustível com frações de outros, como, por exemplo, no caso da mistura biomassa-carvão, onde ocorre a diminuição nas emissões de enxofre, uma vez que a biomassa apresenta teores muito baixos desse componente em relação ao carvão. Além disso, de acordo com Brar et al. (2012), a matéria inorgânica presente na biomassa catalisa a gaseificação do carvão, entretanto, é necessário que se tenha uniformidade no tamanho de partículas da mistura para que o processo seja realizado de forma satisfatória.

2.1.2 Caracterização do carvão mineral

A caracterização do carvão é necessária para que se conheça o conteúdo de energia disponível e se determine um uso eficiente e limpo para o mesmo (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2004), ou seja, permite determinar as condições de processo

adequadas para se obter a maior eficiência, determinar os impactos ambientais causados devido às emissões atmosféricas e à disposição de resíduos. As principais propriedades de caracterização do carvão são o poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), a análise imediata (*Proximate Analysis*), análise elementar (*Ultimate Analysis*), o teor de enxofre (*Sulphur Analysis*) e a distribuição do tamanho de partículas (*Particle Size Distribution – PSD*). Essas propriedades são brevemente discutidas abaixo:

Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI): determinam o calor gerado na combustão do carvão, além de fornecerem os parâmetros para classificação e comercialização do mesmo. O PCS é determinado pela queima da amostra em bomba calorimétrica isotérmica em atmosfera de oxigênio, em condições controladas. O resultado da análise é calculado a partir do registro das temperaturas feito antes, durante e após a combustão. O PCI é obtido por cálculo a partir do PCS e do teor em hidrogênio da amostra, considerando que toda a água presente nos produtos da combustão encontra-se na forma de vapor (CIENTEC, 1979).

Análise imediata (*Proximate Analysis*): fornece parâmetros para a classificação do carvão e a relação entre materiais combustíveis e incombustíveis na amostra. Compreende as análises de umidade, teor de cinzas, conteúdo de voláteis e carbono fixo. A umidade total é composta pela umidade livre e pela umidade higroscópica. As quantidades de carbono fixo e teores de voláteis influenciam diretamente no poder calorífico do combustível.

- Umidade livre – Perda em peso sofrida pelo carvão até que entre em equilíbrio higroscópico com a atmosfera ambiente.
- Umidade higroscópica – Perda em peso do carvão quando aquecido em estufa à temperatura de 105 °C durante uma hora.
- Teor de cinzas – Peso do resíduo obtido quando o carvão é submetido à completa combustão em mufla a temperaturas da ordem de 800 °C.
- Conteúdo de voláteis – Perda em peso quando o carvão é aquecido em cadinho coberto por 7 minutos a 950 °C diminuído do teor de umidade.
- Carbono fixo – Porcentagem que sobra quando se diminui de 100 os valores de umidade, cinzas e conteúdo de voláteis.

Análise elementar (*Ultimate Analysis*): fornece parâmetros para classificação do carvão e dados para o cálculo do poder calorífico inferior, além de auxiliar na determinação da composição do gás produzido. Compreende a análise quantitativa de vários elementos presentes no carvão, como carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio, além da quantidade, em peso, de cinzas.

Teor de enxofre (*Sulphur Analysis*): fornece dados de remoção de enxofre através do beneficiamento, previsão do teor de enxofre no coque, além de dados referentes à poluição. Compreende as determinações de enxofre total, inorgânico e pirítico que são realizadas através do método de testes padrão D-2492 para formas de enxofre no carvão. A determinação do enxofre orgânico é feita pelo cálculo mostrado na equação 2.1 (SHIMP; KUHN; HELFINSTINE, 1977).

$$S_{orgânico} = S_{total} - (S_{inorgânico} + S_{pirítico}) \quad (2.1)$$

Distribuição do tamanho de partículas ou análise granulométrica: essa análise assegura uma combustão mais eficiente do carvão nos gaseificadores que toleram apenas certos tamanhos de partículas de sólidos. A seleção do melhor tamanho de partículas auxilia na queima, diminuição da perda de cinzas e aumento da eficiência de combustão do carvão.

2.1.3 Tecnologia de gaseificação de carvão no Brasil

No Brasil, o processo de gaseificação de carvão é de elevada importância devido às grandes reservas desse combustível sólido que se concentram, principalmente, nos estados do sul. A região de Candiota, localizada no Rio Grande do Sul (RS), concentra as maiores reservas carboníferas do país, produzindo aproximadamente 38% do carvão brasileiro (PIRES; QUEROL; TEIXEIRA, 2001).

As minas de carvão de Candiota localizam-se a aproximadamente 400 km de distância da capital do RS, Porto Alegre, no sudoeste do estado. Nessa região está situada a reserva carbonífera brasileira operada pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM), além de um complexo termelétrico para o aproveitamento do carvão mineral disponível. Candiota I, inaugurada em 1961, foi a primeira usina desse complexo. No ano de 1974, Candiota II foi inaugurada e em 1986 já totalizava 446 MW instalados. No início da década de 80, através de um acordo entre os Governos do Brasil e da França para incremento da geração de energia

elétrica a partir do carvão, foi lançado o projeto Candiota III, com 350 MW. Entretanto, a construção se iniciou apenas em 2006 (CGTEE, 2014).

A profundidade das camadas de carvão da jazida de Candiota varia entre 8 e 14 m e, de acordo com Borba (2001), o carvão é considerado pobre energeticamente, não admitindo beneficiamento ou transporte, precisando ser usado na forma bruta, diretamente da mina, sendo denominado, dessa forma, de carvão *run of mine* ou ROM. Através de análises petrográficas e químicas, como composição elementar, composição imediata, poder calorífico e análises de enxofre, Kalkreuth et al. (2006) classifica o carvão de Candiota como sub-betuminoso. Na Tabela 2.1 podem ser vistos alguns dados de caracterização típicos do carvão de Candiota.

Tabela 2.1. Caracterização típica do carvão de Candiota

| Parâmetro | Quantidade |
|---------------------|------------|
| Conteúdo de Umidade | 16,4% |
| Teor de Cinzas | 49,7% |
| Material Volátil | 23,1% |
| Carbono Fixo | 27,2% |
| Teor de Enxofre | 0,96% |
| Poder Calorífico | 14,3 MJ/kg |

Fonte: Pires e Querol (2004).

Utilizando-se do carvão proveniente do estado do RS e com a finalidade de promover a pesquisa, o desenvolvimento e a inovação tecnológica no país, a CIENTEC-RS se dedica a processos de conversão de combustíveis sólidos. Nesse segmento destacam-se o projeto CIGÁS, de gaseificação de carvão a alta pressão, e o projeto CIVOGÁS, de gaseificação em leito fluidizado borbulhante, ambos utilizando-se da matéria-prima regional e brasileira. A CIENTEC vem, portanto, com sua larga experiência em processos que se utilizam de reatores fluidizados de simples e múltiplos estágios, concentrando esforços para melhoramento de infraestruturas para estudo e otimização de condições de processo de gaseificação do carvão de Candiota em leito fluidizado.

É possível perceber, portanto, que através da CIENTEC o desenvolvimento da cadeia carboquímica no estado a partir da gaseificação do carvão torna-se uma alternativa viável, tendo como foco principal a produção do metanol, que por sua vez pode ser utilizado como

combustível de transporte, como insumo para produção de solventes, polímeros e no processo de transesterificação do biodiesel.

2.2 TIPOS DE GASEIFICADORES

Comumente os gaseificadores são divididos de acordo a conformação do leito em três principais tipos, brevemente discutidos a seguir.

- Gaseificadores de leito fixo;
- Gaseificadores de leito fluidizado;
- Gaseificadores de leito arrastado.

2.2.1 Gaseificadores de leito fixo

Estes gaseificadores se caracterizam por possuir um leito de partículas sólidas através do qual o agente gaseificante passa em sentido concorrente ou contracorrente ao combustível. São adequados, segundo Collot (2006), para combustíveis sólidos com tamanhos de partícula entre 5 e 80 mm. Os gaseificadores de leito fixo dividem-se em contracorrentes, concorrentes e de fluxo cruzado, de acordo com a forma como as correntes são alimentadas ao equipamento.

Nos gaseificadores que operam em contracorrente, o agente gaseificante é introduzido pela parte inferior do mesmo, enquanto o combustível sólido entra pela parte superior, fluindo em sentido contrário ao do agente gaseificante, conforme ilustrado na Figura 2.1. O gás produzido possui grande quantidade de impurezas, uma vez que alcatrões e produtos de pirólise não são craqueados na zona de combustão, onde o leito atinge sua maior temperatura, pois são carregados pelo fluxo de gás para a parte de cima. Segundo Sánchez (2003), a grande quantidade de impurezas pode gerar incrustações nas tubulações, assim, a granulometria do material alimentado deve ser uniforme para que se evite a perda de carga elevada no leito ou a formação de canais preferenciais.

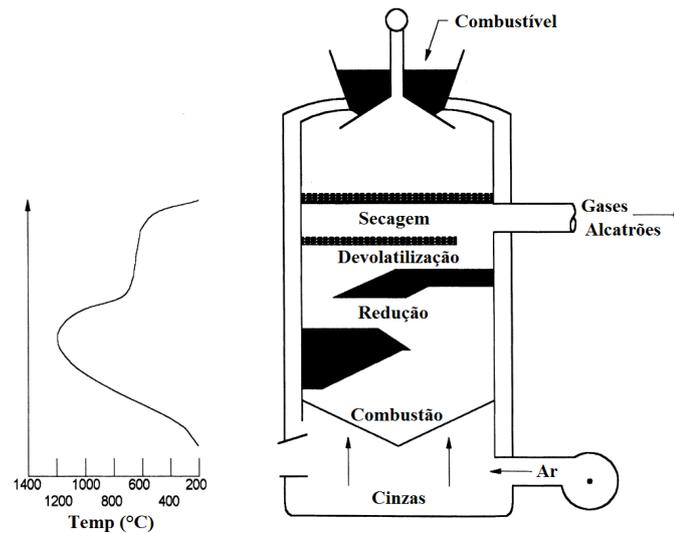


Figura 2.1. Esquema de um gaseificador de leito fixo contracorrente.

Fonte: Adaptado de MCKENDRY (2002).

Já em gaseificadores que operam em fluxo concorrente, o combustível sólido é introduzido pela parte superior, como mostrado na Figura 2.2, e flui no mesmo sentido do agente gaseificante, alimentado de forma descendente, passando pelas zonas de combustão e redução, que nesse caso estão posicionadas de forma diferente à encontrada nos gaseificadores contracorrente.

O gás produzido no gaseificador concorrente possui menor teor de alcatrões e voláteis, em comparação ao gás obtido por um gaseificador contracorrente, devido aos mesmos serem direcionados a partir da zona de pirólise à zona de combustão, onde ocorre craqueamento em altas temperaturas. A fim de garantir uniformidade na distribuição do agente gaseificante, muitas vezes, são utilizados estreitamentos nas zonas de combustão, onde são posicionados os injetores de agente gaseificante, assim, atinge-se a temperatura requerida para que o craqueamento ocorra de forma adequada.

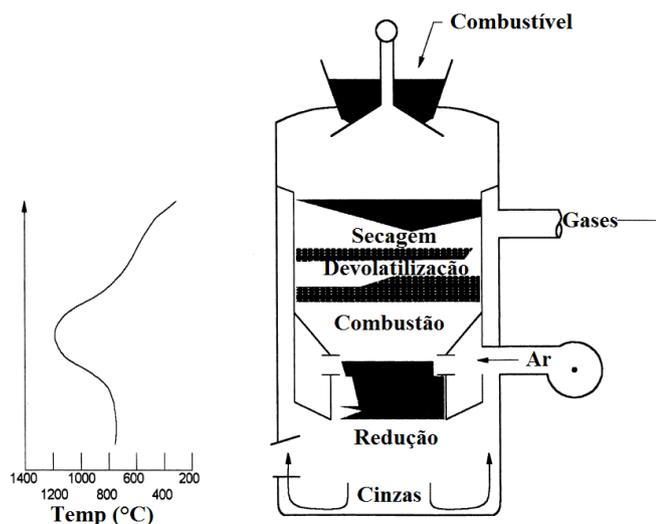


Figura 2.2. Esquema de um gaseificador de leito fixo concorrente.

Fonte: Adaptado de MCKENDRY (2002).

Nos gaseificadores de fluxo cruzado, as zonas de redução e combustão são pequenos volumes localizados na região central. O combustível é alimentado a partir do topo e o agente gaseificante entra lateralmente, sendo injetado diretamente na zona de combustão (Figura 2.3). O gás produzido é retirado também lateralmente, na mesma altura de entrada do agente gaseificante. Segundo Basu (2006), o gás possui elevado teor de alcatrões e baixo poder calorífico.

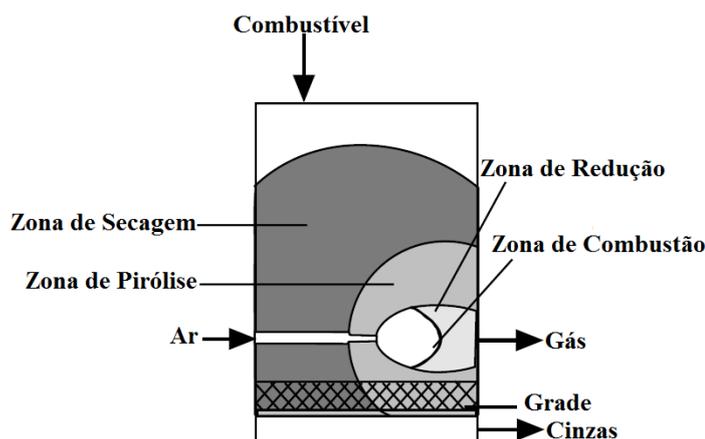


Figura 2.3. Esquema de um gaseificador de leito fixo de fluxo cruzado.

Fonte: Adaptado de BASU (2006).

2.2.2 Gaseificadores de leito fluidizado

O funcionamento deste tipo de gaseificador baseia-se no princípio da fluidização, através da passagem de um fluido por um leito de partículas. Segundo Kunii e Levenspiel (1991), quando o fluido percola os espaços vazios sem causar distúrbios ao leito, este é chamado leito fixo. Ao ocorrer um aumento contínuo da vazão do fluido através do meio particulado é provocado um aumento na pressão até que se atinja a chamada “velocidade mínima de fluidização”, onde o peso das partículas e a força de arraste do fluido igualam-se e, dessa forma, as partículas tornam-se suspensas.

Com o aumento ainda maior da velocidade do fluido, ocorre o surgimento de bolhas e o aparecimento de duas fases, uma constituída somente pelo gás ou líquido e outra constituída por fluido e material particulado. Ao leito expandido formado pela movimentação das partículas pelo fluido se dá o nome de leito fluidizado. Entretanto, se houver o aumento da velocidade do fluido a ponto de atingir a velocidade terminal das partículas, ocorre o arraste do material mais leve e transporte de particulado (SÁNCHEZ, 2003).

Os gaseificadores de leito fluidizado somente operam com partículas de sólidos de tamanhos entre 0,5 e 5 mm e, devido à intensa mistura, não possuem diferenciação de zonas como ocorre nos gaseificadores de leito fixo. Segundo Andrade (2007), quando as partículas de sólidos ficam suspensas juntamente com o leito de partículas inertes, há um maior contato entre sólido e gás, o que acaba por favorecer as reações e uniformizar a temperatura no gaseificador. Esses reatores usualmente funcionam a temperaturas bem abaixo dos valores de derretimento das cinzas (900 a 1050 °C), evitando a perda de fluidicidade do leito (COLLOT, 2006).

Segundo Basu (2006), os reatores de leito fluidizado possuem vantagens sobre os outros tipos de gaseificadores, como: maior eficiência (em comparação aos reatores de leito fixo), maiores taxas de transferência de calor e massa, obtenção de gases com alto poder calorífico e teor de alcatrões reduzidos. Os principais gaseificadores de leito fluidizado que operam em escala industrial são do tipo borbulhante (*bubbling fluidised bed*) e circulante (*circulating fluidised bed*), discutidos a seguir.

Nos gaseificadores de leito borbulhante, o leito é fluidizado através da lenta difusão do agente gaseificante, ar ou oxigênio, das bolhas para a emulsão. Na Figura 2.4 é possível observar que se formam duas fases, uma de bolhas e outra da emulsão de gases e sólidos

dispersos. De acordo com Souza-Santos (2010), a maioria das reações gás-sólido ocorre dentro da emulsão, que retém quase todas as partículas do leito. As partículas são percoladas pelo gás e circulam rapidamente na emulsão, o que faz com que a temperatura encontrada no leito seja mais uniforme que em outros tipos de gaseificadores. Uma desvantagem que pode ser observada em relação ao gaseificador de leito circulante é o não alcance de elevadas conversões de sólidos se utilizado um único gaseificador (BASU, 2006).

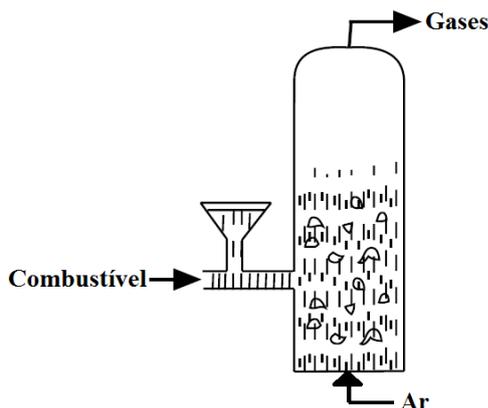


Figura 2.4. Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante.

Fonte: Adaptado de BASU (2006).

Segundo Li et al. (2004), o gaseificador de leito circulante (Figura 2.5) é uma extensão natural do borbulhante, com ciclones e outros separadores para arraste e reciclagem dos sólidos de volta ao leito e aumento do tempo de residência. Esse tipo de gaseificador de leito fluidizado alcança maiores conversões em comparação ao de leito borbulhante, oferece excelente transferência de calor e massa, além do elevado tempo de residência, o que promove uma maior conversão.

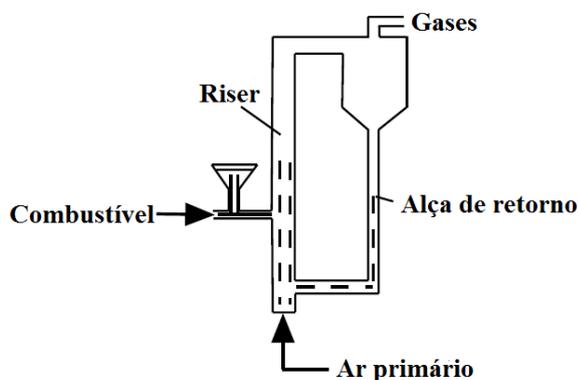


Figura 2.5. Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante.

Fonte: Adaptado de BASU (2006).

2.2.3 Gaseificadores de leito arrastado

Esse reator é do tipo pistonado e apresenta correntes ascendentes e descendentes (Figura 2.6), onde o combustível sólido, e o agente gaseificante são alimentados a pressões da ordem de 20 bar e temperaturas superiores a 1200 °C, concorrentemente. O gás de síntese obtido no processo possui poder calorífico elevado e é praticamente livre de hidrocarbonetos pesados

O gaseificador de leito arrastado, segundo Higman e Burt (2003), apresenta como principais vantagens a capacidade de lidar com qualquer tipo de carvão e produzir um gás com baixos teores de impurezas e praticamente livre de alcatrões, além de apresentar baixo tempo de residência do combustível e alta eficiência de conversão de carbono. De acordo com Basu (2006), as cinzas desse tipo de gaseificados fundem devido à elevada temperatura de funcionamento e são removidas como resíduo líquido. Entretanto, uma desvantagem é a necessidade de trituração da matéria-prima até a fina granulometria requerida, o que demanda elevado consumo de energia, principalmente se for utilizada biomassa no processo.

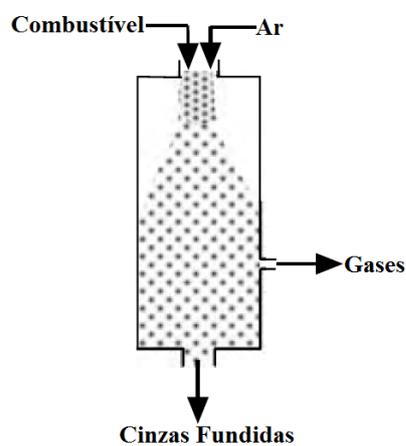


Figura 2.6. Esquema de um gaseificador de leito arrastado.

Fonte: Adaptado de BASU (2006).

2.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE COMBUSTÃO E GASEIFICAÇÃO

O procedimento de *modelagem matemática* de processos consiste na construção de um conjunto de equações que descreva o comportamento de um sistema físico. Essa descrição

geralmente se dá através das equações de conservação das quantidades de interesse (massa, energia e quantidade de movimento) e relações constitutivas baseadas em conceitos de cinética química, fenômenos de transporte e termodinâmica. A *simulação de processos* consiste então na solução das equações do modelo matemático para condições especificadas, obtendo-se os valores das variáveis de interesse. A simulação pode ser encarada como uma condução de experimentos computacionais, permitindo a predição do desempenho do sistema sob diversas condições, levando a um maior entendimento do processo. Através da condução de simulações computacionais é possível realizar inúmeros testes e propor alterações em processos industriais de forma simples e eficiente, reduzindo custos e o tempo envolvido no projeto, análise e otimização de processos.

O objetivo principal da aplicação da modelagem e simulação em processos de combustão e gaseificação é a avaliação do desempenho do processo (conversão, rendimentos, seletividades), frente a variações nas condições operacionais, tais como temperatura, pressão, taxa de combustível/agente oxidante para diferentes tipos de matéria prima, cada qual com suas características (conteúdo de umidade e composição). Diferentes abordagens são tradicionalmente usadas, sendo os modelos classificados em modelos de engenharia de processo (PSE - *Process System Engineering*), subdivididos em abordagens de equilíbrio e cinética, e modelos de fluidodinâmica computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamics*), utilizados para simulação de sistemas com escoamento em presença de fenômenos como transferência de calor, reações químicas e mudanças de fase. Essas abordagens serão brevemente discutidas nos itens a seguir.

2.3.1 Modelos de engenharia de processos

Estes modelos são formulados a partir das equações de conservação (massa e energia) e equações constitutivas relativas à cinética e termodinâmica das reações envolvidas, utilizados com a finalidade de prever o desempenho de reatores sem levar em conta de forma detalhada a hidrodinâmica do sistema e os processos de transferência de calor e massa envolvidos, utilizando a abordagem de parâmetros concentrados. Existem diversos softwares disponíveis para modelagem e simulação de processos usando essa abordagem, como o Aspen Plus (*Advanced System for Process Engineering*) e o Aspen HYSYS (<http://www.aspentech.com/>). Essas ferramentas possuem um grande número de modelos de equipamentos pré-definidos e um rico banco de dados de propriedades físicas e modelos

termodinâmicos, além de permitir adicionar novos modelos, como por exemplo, modelos cinéticos mais elaborados. De acordo com Li et al, 2001, os modelos para gaseificação desta classe são tradicionalmente divididos entre *modelos de equilíbrio*, que assumem que a mistura reativa está em equilíbrio químico, sendo de mais simples aplicação e permitindo a predição dos limites do processo e *modelos cinéticos* que levam em conta os diferentes processos cinéticos que ocorrem ao longo do reator, fornece informações mais detalhadas, porém requerendo mais informações a respeito dos mecanismos e taxas de reação, sendo de aplicação mais complexa. Esses dois procedimentos serão discutidos nas próximas seções.

2.3.1.1 Modelos de equilíbrio

Os modelos de equilíbrio predizem o limite alcançado pelo processo, assumindo que ele atinge o equilíbrio termodinâmico. De forma simples, uma vez definidas as condições de processo como, por exemplo, temperatura e pressão, busca-se a composição, para as espécies químicas de interesse, que minimize a energia livre de Gibbs do sistema. Esses modelos são tipicamente usados para prever os limites teóricos de um dado processo, para condução de estudos preliminares e comparar o rendimento do processo frente ao uso de diversas matérias primas sob condições operacionais similares (RODRIGUES, 2015). Os modelos de equilíbrio são divididos em duas abordagens chamadas de estequiométrica e não-estequiométrica. A abordagem estequiométrica requer a definição de mecanismos de reação incorporando todas as reações e espécies envolvidas no processo, diferentemente da abordagem não-estequiométrica baseada na minimização da energia livre de Gibbs, onde pode se especificar apenas a composição elementar da alimentação, não necessitando descrever o mecanismo de reação (LI et al. 2004).

Os modelos de equilíbrio termodinâmico, apesar de serem de fácil implementação e apresentarem boas propriedades de convergência do ponto de vista numérico, além de não dependerem dos detalhes construtivos, do modo de operação do gaseificador e dos processos físico-químicos intermediários, apresentam algumas limitações em relação a sua capacidade preditiva (SHARMA, 2008). Um dos principais motivos é o simples fato de que muitos gaseificadores reais não atingem o estado de equilíbrio químico durante sua operação.

Diversos estudos têm sido publicados na literatura utilizando-se do método da minimização da energia livre de Gibbs para determinação dos produtos da gaseificação. Em

Li et al. (2001), um modelo de equilíbrio não-estequiométrico foi desenvolvido e modificado a fim de prever a performance de um gaseificador de carvão de leito fluidizado circulante pressurizado. O modelo cineticamente modificado forneceu satisfatória previsão da composição do gás obtido.

Jarunghammachote e Dutta (2008) utilizaram o método de minimização da energia livre de Gibbs para prever a composição do gás produzido por um gaseificador de leito de jorro, determinando como componentes majoritários da mistura as seguintes espécies: CO, CO₂, CH₄, H₂O, H₂ e N₂. Os resultados mostraram grandes desvios em relação aos dados experimentais, principalmente para CO e CO₂, dessa forma, uma modificação no modelo, considerando o efeito de conversão de carbono, forneceu resultados mais satisfatórios e mais próximos aos experimentais.

Ng et al. (2013) desenvolveram um modelo de equilíbrio estequiométrico para um gaseificador de leito fluidizado de diferentes tipos biomassas, sugerindo melhorias, incluindo um fator de correção para as constantes de equilíbrio como função da temperatura. A introdução de fatores de correção fez com que a extensão das reações pudesse ser determinada. A composição obtida para o gás foi validada através de resultados experimentais e o modelo de equilíbrio termodinâmico modificado forneceu melhores previsões para a composição do gás de síntese produzido quando comparado a estudos anteriores. Uma revisão detalhada da aplicação de modelos de equilíbrio na análise de gaseificadores de carvão e biomassa pode ser encontrada em Rodrigues (2015).

2.3.1.2 Modelos cinéticos

Os chamados modelos cinéticos fornecem resultados mais precisos e detalhados quando comparados aos modelos de equilíbrio (SHARMA, 2008), pois levam em conta como o próprio nome sugere, o mecanismo de reação e as taxas de reação envolvidas. De acordo com Rodrigues (2015), a abordagem cinética se caracteriza pelo uso de equações de conservação e constitutivas para a descrição da cinética das principais reações químicas e processos de transferência de calor e massa envolvidos.

Modelos cinéticos podem ser aplicados tanto em simulações estacionárias quanto transientes, porém requerem um maior número de informações (mecanismos de reação e

constantes cinéticas associadas) em comparação aos modelos de equilíbrio e também demandam um maior custo computacional para resolução.

Com a finalidade de desenvolver e simular modelos cinéticos pode-se utilizar inúmeras ferramentas como, por exemplo, o software Cantera, um pacote de código aberto, baseado em um conjunto de funções para resolução de problemas que envolvem processos de cinética química, termodinâmica e transferência de calor e massa. Baseado em C++, esse software possui interfaces para Python, Matlab, C e Fortran 90 (GOODWIN, 2009).

Diversos estudos empregando a abordagem cinética na simulação de gaseificadores foram publicados. Um deles é o de Souza-santos (1989), onde foi analisado o regime de operação de um gaseificador de leito fluidizado, predizendo parâmetros importantes como perfis de composição e temperaturas para as fases gasosa e sólida, distribuição das partículas sólidas em qualquer ponto do reator e transferência de calor entre as fases. Os resultados gerados na simulação foram comparados a valores medidos em leitos fluidizados experimentalmente, obtendo razoável concordância.

Wang e Kinoshita (1993) desenvolveram um modelo cinético para a gaseificação da biomassa baseado no mecanismo das reações de superfície. O modelo foi validado através de comparação entre dados experimentais obtidos e resultados teóricos para diferentes razões de equivalência, apresentando boa concordância. As simulações foram realizadas para avaliar efeitos como tipo de oxidante utilizado, tempo de residência, tamanho de partícula, temperatura, pressão, razão de equivalência e umidade na gaseificação da biomassa.

Evans, Paskach e Reardon (2010), apresentaram um método para a predição da composição do gás de síntese de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante pressurizado, utilizando-se, para isto, de mecanismos detalhados da cinética da combustão, através do software Cantera. Para o estudo, foi assumido que a gaseificação se comporta da mesma forma que a combustão a baixas razões de equivalência. Um grande número de modelos foi comparado e os efeitos de diversos parâmetros de operação foram testados no rendimento do produto. Por fim, dois dos modelos utilizados apresentaram resultados próximos aos obtidos experimentalmente, indicando que a aproximação da gaseificação à combustão a baixas razões de equivalência seria uma hipótese razoável a ser utilizada.

2.3.2 Modelagem em fluidodinâmica computacional (CFD)

A evolução dos métodos computacionais e o constante aumento da capacidade de armazenamento e processamento de dados impulsiona o uso de técnicas numéricas mais refinadas para a solução de problemas em diversas áreas de ciência e engenharia. A fluidodinâmica computacional ou CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*, vem sendo amplamente utilizada em processos que envolvam escoamentos complexos.

A fluidodinâmica computacional envolve a simulação numérica de processos com escoamento de fluidos e outros fenômenos acoplados, tais como processos de transferência de calor e massa e reações químicas. Através de métodos de discretização, equações diferenciais parciais são aproximadas, gerando um sistema de equações algébricas, resolvíveis computacionalmente, permitindo a obtenção de valores de variáveis de interesse em pontos discretos do sistema. Comparado aos modelos de engenharia de processo discutidos anteriormente, além de permitir prever as mesmas variáveis (composição da corrente de saída, conversão, rendimentos) permite obter informações mais detalhadas do processo, no que diz respeito às condições de mistura, distribuição de temperaturas e perfis de concentrações. Com essas informações, é possível identificar possíveis limitações do processo e sugerir alterações nas condições de operação e/ou detalhes construtivos que visem à otimização do processo do ponto de vista técnico, econômico e ambiental.

Simulações em CFD compreendem uma série de etapas sequenciais. Na etapa de *pré-processamento* é feita a definição do domínio computacional, geração da malha, definição das condições iniciais e de contorno, seleção dos modelos a serem empregados e escolha de parâmetros relativos ao método numérico. Definido o problema, parte-se para a etapa de *processamento*, no qual o sistema de equações discretizadas é efetivamente resolvido até a convergência. De posse da solução (valores discretos das variáveis em diferentes nós/volumes), conduz-se a etapa de *pós-processamento*, onde os resultados são tratados para fins de análise e visualização, assim como se conduz cálculos de propriedades auxiliares (linhas de corrente, campos vetoriais, vazões, médias, etc.).

As simulações em CFD são aplicadas a uma região do espaço do sistema físico onde ocorrem os principais fenômenos de interesse. Esse espaço, no qual as equações de conservação e transporte são resolvidas, é denominado de *domínio computacional*, que é discretizado por meio da construção de uma *malha computacional*. A malha consiste na subdivisão do domínio em pequenos volumes/nós discretos, que pode ser de natureza

estruturada ou não estruturada. Em malhas não estruturadas não existe nenhuma lei regular de formação, podendo ocorrer fácil adaptação a geometrias complexas. No espaço tridimensional é tipicamente constituída por tetraedros, prismas, hexaedros e pirâmides. Malhas estruturadas são geradas de formas mais simples, sendo a conexão entre os pontos facilmente estabelecida por uma regra e a solução de sistemas lineares facilitada devido à natureza das matrizes resultantes (BORTOLI, 2000). Entretanto, sua aplicação a geometrias mais complexas é dificultada.

Baseado na malha gerada, as equações diferenciais parciais governantes são então discretizadas e aplicadas a cada volume discreto/nó, gerando um sistema de equações algébricas, que ao serem resolvidas, resultam nos valores das variáveis associadas a cada um desses volumes/nós. A discretização das equações diferenciais governantes pode ser realizada a partir de diversos métodos, destacando-se o método dos volumes finitos, o método das diferenças finitas e o método dos elementos finitos (SHAW, 1992).

Atualmente existe uma variada gama de pacotes que incluem funcionalidades relativas a todas as etapas de simulações CFD, como por exemplo, ANSYS CFX, ANSYS Fluent (<http://www.ansys.com/>), e OpenFOAM (<http://www.openfoam.com/>). Esses softwares apresentam modelos e *solvers* do estado da arte, e devido a sua versatilidade, a fluidodinâmica computacional é aplicada nas mais distintas áreas, como em engenharia de processos químicos, processos metalúrgicos, aerodinâmica, projeto de sistemas de refrigeração e ar condicionado, projetos de turbomáquinas entre outros. Simulações de fluidodinâmica computacional podem ser consideradas um dos procedimentos mais apropriados para a predição de parâmetros críticos requeridos para o controle eficiente das operações em instalações como as de leito fluidizado. É esperado que técnicas em CFD substituam modelos empíricos ou semi-empíricos de projeto de processos em leito fluidizado em larga escala a curto prazo (SINGH; BRINK; HUPA, 2013).

A modelagem da gaseificação, onde o processo é caracterizado por escoamento reativo e multifásico, leva em consideração as equações de conservação de massa, de energia e de quantidade de movimento, relações constitutivas (transporte de espécies, modelos de turbulência, cinética química), além de dados termodinâmicos, essenciais para estimativas de propriedades e produtos de reação em condições de equilíbrio.

Devido à natureza de sistemas de leito fluidizado, (escoamentos contendo mais de uma fase, como por exemplo, sistemas gás-sólido), requerer-se métodos específicos para tratamento das múltiplas fases, empregando os chamados modelos multifásicos. Os modelos de sistemas multifásicos, segundo Fan (1999), podem ser divididos em aproximações de Euler-Lagrange e de Euler-Euler. Nos modelos de Euler-Lagrange, também chamados modelos de partículas discretas na modelagem gás-sólido, um método de análise de trajetória de partículas discretas baseado em dinâmica molecular (uma forma de descrição lagrangiana) é acoplado com o modelo de escoamento com descrição Euleriana (HAMZEHEI, 2011). Segundo Goldschmidt, Kuipers e Van Swaaij (2001), os modelos de Lagrange resolvem as equações de Newton para o movimento, considerando as forças do gás e os efeitos colisionais que agem nas partículas. Enquanto nos modelos Euler-Euler, também chamados de modelos de escoamento granular na modelagem gás-sólido, ambas as fases (fluida e particulada) são assumidas fluidas, tratadas como um *continuum* e interpenetrantes.

Segundo Ranade (2002), a aproximação de Euler-Euler é mais adequada para a modelagem de sistemas multifásicos com fração de volume da fase dispersa maior que 10%. Para Hamzehei (2011) e ANSYS CFX (2009), é adequado modelar o movimento de um grande e complexo número de partículas sólidas em um fluido, como ocorre em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante, utilizando a abordagem de escoamento multifásico de Euler-Euler. A abordagem Euleriana divide-se em modelos não homogêneos, onde cada fluido possui seu próprio escoamento e interage via transferência de termos entre as fases, e modelos homogêneos, onde a taxa de transferência interfásica é elevada, o que resulta nos fluidos compartilhando campos de escoamento comuns.

Para simulação de escoamentos granulares, quando as interações e características da fase sólida devem ser levadas em consideração, é utilizada a abordagem da Teoria Cinética de Escoamento Granular, ou KTGF, do inglês *Kinetic Theory of Granular Flow*. De acordo com Ranade (2002), essa teoria se baseia nos resultados clássicos da Teoria Cinética dos Gases para prever a forma das equações de transporte do material particulado, levando em conta a dissipação de energia devido às colisões não ideais das partículas através de um coeficiente de restituição. Trabalhos como de Cheng et al. (1999), Goldschmidt, Kuipers e Van Swaaij (2001), Sun e Battaglia (2006), Marini (2008), Rokkam (2012), Kumar e Agarwal (2015), entre outros, utilizam a Teoria Cinética do Escoamento Granular no estudo de leitos fluidizados.

Wang e Yan (2008) apresentaram um modelo tridimensional em CFD para a gaseificação em leito fluidizado de material semissólido produzido como subproduto durante o tratamento de esgoto municipal e industrial. A simulação utilizou a abordagem Euler-Lagrange, onde a aproximação de Euler é usada para a modelagem da fase gasosa e a de Lagrange para a fase sólida. O modelo proposto teve a finalidade de prever o perfil de temperaturas, distribuição do produto no gaseificador, rendimento do gás de síntese e relação H_2/CO , além de estudar a qualidade da matéria prima utilizada para o processo de gaseificação. O modelo possibilitou através da detalhada informação sobre o processo, a simulação do alcance de elevada qualidade de gás de síntese, demonstrando também que softwares podem ser ferramentas de grande auxílio na escolha de condições de operação. Os resultados obtidos através do modelo foram comparados a dados experimentais encontrados na literatura e apresentaram boa concordância.

Watanabe e Otaka (2006) apresentaram resultados da modelagem de um gaseificador de carvão em leito de arraste. O estudo proposto teve a finalidade de prever o desempenho do gaseificador e desenvolver uma técnica de análise para otimização da performance e projeto do gaseificador. Diversos valores para relação ar/combustível foram testados e os resultados de distribuição de temperatura e composição do gás coincidiram bem com os resultados experimentais, dessa forma, confirmando que o desempenho do processo pode ser devidamente previsto através do modelo descrito em distintas condições operacionais.

Marini (2008) utilizou-se de um modelo baseado na abordagem de Euler-Euler, para prever o comportamento de um leito fluidizado. Foi utilizada a Teoria da Cinética do Escoamento Granular para a descrição do comportamento do meio particulado que leva em consideração as interações dessa fase e, além disso, foram testadas diferentes velocidades superficiais para o gás. O software empregado para a modelagem foi o ANSYS CFX 10.0 e os resultados foram validados frente a dados obtidos da literatura. Os resultados apresentaram boa concordância em relação aos resultados experimentais, dependendo da velocidade superficial empregada.

Hui et al. (2014) criaram um modelo 3D em estado não estacionário a fim de simular um gaseificador de leito fluidizado borbulhante de biomassa. O software CFD Fluent 14.0 foi utilizado e a aproximação Euler-Euler aplicada. Os valores preditos de distribuição da composição do gás produzido foram comparados a dados experimentais obtidos da literatura. Foram também investigados os impactos da variação do coeficiente de distribuição do

produto da combustão do *char* (resíduo de carbono obtido após a liberação dos voláteis) de biomassa, através do aumento do suprimento de ar ao gaseificador, formando diferentes valores de CO e CO₂ como produtos. De acordo com os resultados das simulações, a variação do coeficiente não causou significativo impacto na predição da composição do gás produzido, entretanto mostrou que pode influenciar o perfil de temperaturas do gaseificador.

Os diferentes trabalhos mencionados demonstram a ampla utilidade de modelos em CFD para análise de gaseificadores em leito fluidizado. Diversas abordagens, cada qual com suas características, podem ser aplicadas com sucesso e, após a validação com dados experimentais, podem ser de grande auxílio no desenvolvimento de novos processos e também na otimização de processos já existentes.

2.3.3 Modelagem através de uma rede de reatores equivalentes

A metodologia de modelagem através de uma rede de reatores, conhecida como ERN (*Equivalent Reactor Network*) ou RNM (*Reactor Network Model*), é baseada na aproximação do sistema por uma rede equivalente de reatores ideais, composta por reatores perfeitamente agitados, CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*), e reatores de fluxo pistonado, PFR (*Plug Flow Reactor*), conforme ilustrados na Figura 2.7. Esta metodologia emprega conceitos tanto de modelos de engenharia de processos quanto de simulações de fluidodinâmica computacional no seu desenvolvimento e execução.

Reatores CSTRs têm como característica fundamental a presença de mistura perfeita no meio reacional, com ausência de variações espaciais de concentração, temperatura ou taxa de reação (sistemas 0-D). Enquanto isso, reatores PFRs são caracterizados pelo escoamento empistonado da massa reacional na direção axial do sistema, assumindo mistura perfeita na direção radial, tal que este apresenta variações das propriedades na direção axial (sistema 1-D). Baseado nestes conceitos pode-se aproximar um PFR através de uma sequência de "*n*" CSTRs em série (Figura 2.7), um procedimento bastante usado na modelagem de reatores.

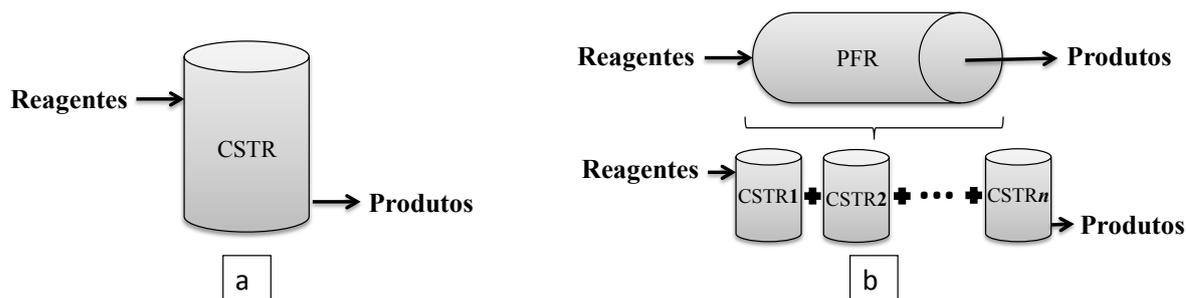


Figura 2.7. Reatores ideais. (a) CSTR; (b) PFR e sua aproximação através de uma sequência de n CSTRs em série.

Na prática, reatores reais apresentam desvios em relação a estes comportamentos ideais no que diz respeito aos padrões de escoamento e qualidade da mistura no meio. Busca-se, nos modelos ERN, representar sistemas reativos na presença de escoamentos de forma precisa e com menor custo computacional comparada a cálculos CFD, descrevendo de forma detalhada a cinética de reação e levando em conta características, pelo menos qualitativas, dos padrões de escoamento (Meeks, Chou e Garratt, 2013). Diversos estudos, como por exemplo, de Novosselov (2006) e Du et al (2014), vêm utilizando a modelagem em CFD a fim de obter informações acerca da fluidodinâmica do processo, para então formular uma rede de reatores químicos equivalentes que represente de forma adequada as características hidrodinâmicas do reator.

Segundo Du et al. (2014), um modelo de ERN baseado em CFD se inicia com as simulações de fluidodinâmica computacional para o sistema nas circunstâncias desejadas, fornecendo as condições hidrodinâmicas do processo. Após, é realizada uma análise nas linhas de fluxo geradas a fim de delimitar as zonas para então aproximá-las a um dado reator ideal de acordo com as características do escoamento naquela seção. Por exemplo, zonas de recirculação podem ser consideradas como reatores CSTR, e zonas de escoamento livre como reatores PFR. Em seu estudo, Du et al. (2014) desenvolveram uma rede de reatores equivalentes, construída no software Aspen Plus, baseada em informações de CFD para a simulação da gaseificação do polietileno em um gaseificador cônico de leito de jorro em escala piloto. O modelo foi usado para investigar o efeito da temperatura e da razão de equivalência na gaseificação do polietileno para o reator estudado. As predições do modelo apresentaram muito boa concordância com os dados obtidos experimentalmente para esse gaseificador em escala laboratorial.

Novosselov (2006) mostrou o desenvolvimento e a aplicação de uma ERN para análise de sistemas de combustão, utilizando simulações em CFD para obtenção de informações acerca do escoamento no combustor. A rede de reatores resultante nesse caso foi composta por 31 reatores ideais e as predições dos modelos estão de acordo com as obtidas para reatores com diferentes configurações de injetores e para uma grande faixa de vazões de combustível para escala piloto. De acordo com o autor, uma ERN é capaz de lidar com mecanismos complexos enquanto demanda um baixo tempo computacional, se mostrando uma importante ferramenta de análise de sistemas de combustão.

Nikoo e Mahinpey (2008) desenvolveram um modelo para gaseificação da biomassa em um gaseificador de leito fluidizado atmosférico através de quatro reatores ideais no software Aspen Plus com sub-rotinas em FORTRAN. Os dados foram validados a partir de um gaseificador em escala laboratorial operado em diferentes condições.

Stark et al. (2015) desenvolveram uma ERN para predição da concentração das principais espécies em fase gasosa de um gaseificador de leito fluidizado. Foi verificado que a ERN foi capaz de prever de forma precisa a produção do gás de síntese e alcatrões. A validação das espécies preditas ocorreu através de dados obtidos da literatura.

Os trabalhos mostrados nesta seção ilustram a capacidade de aplicação da metodologia a ser utilizada no presente estudo. Fica, portanto, visível que o emprego de ferramentas de CFD integradas a sistemas ERN apresenta-se como um método de economia de tempo e custos computacionais enquanto viabiliza a obtenção de soluções satisfatórias para a modelagem e simulação de escoamentos como os de leito fluidizado.

3 Metodologia

Neste capítulo é apresentado o objeto de estudo dessa dissertação, um reator de gaseificação em escala piloto pertencente à CIENTEC. É também descrito o procedimento de coleta de dados para a modelagem e simulação do processo e, em sequência, discute-se a metodologia empregada para resolução do problema, detalhando suas várias etapas e seus principais aspectos.

3.1 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO

O sistema composto pelo gaseificador de carvão em leito fluidizado borbulhante foi avaliado e teve seu desempenho analisado através, primeiramente, de simulações em CFD. A modelagem da geometria, criação das malhas, condução das simulações e da etapa de pós-processamento foram conduzidas na plataforma ANSYS *Workbench*, uma ferramenta que integra e possibilita acesso a todas as etapas do processo de simulação em fluidodinâmica computacional em uma única interface, incluindo as etapas de pré-processamento, processamento e pós-processamento transcorridas no software ANSYS CFX, versão 13.0.

Através das simulações em fluidodinâmica computacional, foram obtidas informações a respeito dos padrões de escoamento internamente ao reator, empregadas para geração de modelos ERN utilizando uma cinética química detalhada. Esses modelos foram implementados no software Cantera 2.3.0a, usando a interface com a linguagem Python, a fim de obter resultados mais específicos acerca da operação do gaseificador.

Com o propósito de garantir a fidelidade quanto às dimensões do gaseificador e de permitir previsões mais precisas, foram realizadas visitas à sede da CIENTEC Cachoeirinha

para que fossem tomadas medidas internas do equipamento, além de consultados detalhes de projeto do mesmo.

As simulações foram conduzidas com a finalidade de prever a distribuição de temperaturas e concentrações das espécies químicas envolvidas ao longo do equipamento, determinar a conversão, identificar os padrões de escoamento presentes e testar condições que possibilitem a otimização do processo e um possível aumento de escala no futuro.

3.2 CARACTERÍSTICAS DO GASEIFICADOR SIMULADO

O gaseificador de leito fluidizado simulado consiste de um vaso cilíndrico, um prato perfurado em forma de funil, contendo 184 tubos de 0,3 cm de diâmetro para entrada do agente gaseificante, uma parte intermediária, cônica e uma região de borda cilíndrica. Imagens do gaseificador podem ser vistas nas Figuras 3.1 e 3.2.



Figura 3.1. Parte superior (tampa) do gaseificador de leito fluidizado borbulhante estudado.

Fonte: CIENTEC.

A Figura 3.2 mostra o tubo de alimentação situado à direita da tampa do gaseificador, por onde ocorre a entrada de combustíveis ao leito. A abertura central mostrada na Figura 3.1 leva ao interior do equipamento que é mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2. Interior do gaseificador de leito fluidizado borbulhante da CIENTEC.

Fonte: CIENTEC.

O distribuidor, por onde ocorre a entrada do agente gaseificante no leito, é constituído por um prato perfurado em formato cônico disposto no fundo do reator, conforme visto na Figura 3.2. A saída de cinzas exibida na imagem como o orifício central ao distribuidor leva os resíduos ao exterior do reator. As laterais do gaseificador são revestidas por tijolos refratários e contêm diversos termopares, vistos à esquerda, que realizam a medição de temperaturas ao longo do leito.

O gaseificador opera utilizando carvão pulverizado como matéria-prima. A corrente de combustível sólido entra no gaseificador pelo tubo superior, situado na tampa, e deslocado alguns centímetros à lateral do equipamento, como pode ser visto, mais adiante, na geometria modelada (Figura 3.4). O leito do reator é inicialmente formado por material inerte, uma areia fina e, após o início do processo, com a alimentação de carvão pulverizado, o leito torna-se um material heterogêneo, ou seja, uma mistura de areia e cinzas, conforme mostrado na Figura 3.3.



Figura 3.3. Material heterogêneo formador do leito do gaseificador.

Fonte: CIENTEC.

O ar a uma temperatura de, aproximadamente, 80 °C e o vapor de água (10 kgf/cm²), agentes gaseificantes, são pré-misturados e entram pelo topo do gaseificador, passando através de uma serpentina para serem aquecidos, saem do equipamento através de uma saída de vapores e, posteriormente, entram novamente, à temperatura de 400 °C, pela parte inferior do gaseificador, atravessando o distribuidor cônico e iniciando o processo de gaseificação.

3.3 MODELAGEM POR FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

3.3.1 Implementação da geometria do reator

Conforme discutido no capítulo anterior, inicialmente, em soluções numéricas via CFD deve-se proceder à geração do domínio computacional. Dessa forma, após medições internas e externas do gaseificador de leito fluidizado borbulhante de propriedade da CIENTEC e consulta a dados de projeto do mesmo, a geometria interna do equipamento pôde ser implementada em detalhes no software ANSYS *DesignModeler* como mostrado na Figura 3.4.

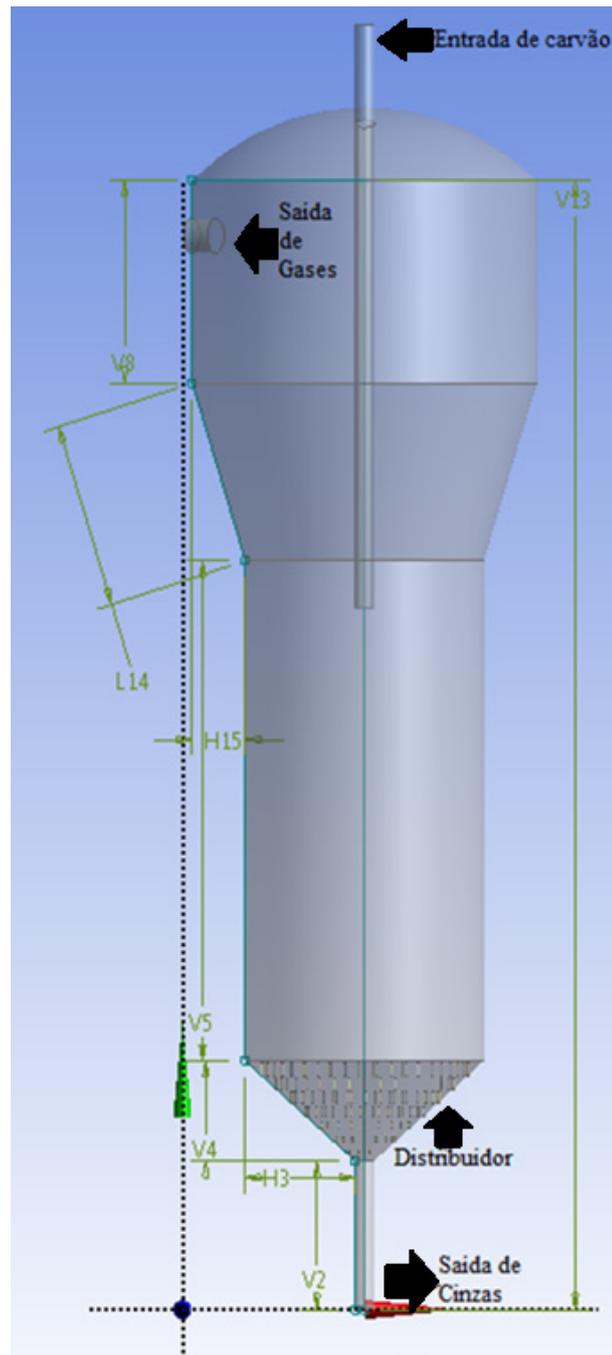


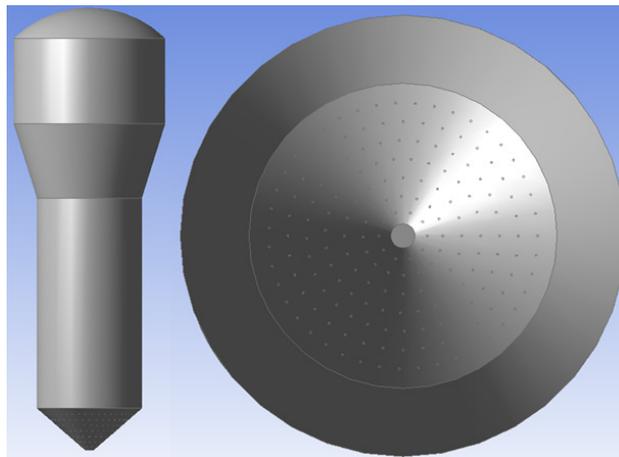
Figura 3.4. Geometria gaseificador desenvolvida no ANSYS *DesignModeler*.

Na geometria desenvolvida (Figura 3.4) é possível ver o distribuidor perfurado em forma de funil na parte inferior, por onde o ar entra ao gaseificador, o vaso cilíndrico, a parte intermediária cônica, a região de borda cilíndrica e os tubos de alimentação de carvão e saída de cinzas. As principais dimensões do gaseificador são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Dimensões do gaseificador (a partir das cotas mostradas na Figura 3.4).

| Localização | Dimensão |
|-------------|----------|
| V4 | 36 cm |
| V5 | 180 cm |
| V8 | 73 cm |
| V13 | 406,4 cm |
| H3 | 41,3 cm |

Para a realização de testes no gaseificador foram geradas quatro geometrias. A geometria obtida através das medições e seguindo os detalhes de projeto do gaseificador da CIENTEC, chamada de geometria “A” deste ponto em diante, pode ser vista na Figura 3.5. Com o intuito de reduzir o custo computacional na simulação foi desconsiderado o tubo externo que leva o carvão ao interior do gaseificador e o tubo de saída de cinzas, uma vez que somente as condições fluidodinâmicas internas são consideradas no estudo.

**Figura 3.5.** Geometria A em vistas lateral e inferior.

A segunda geometria de teste para a simulação do gaseificador, chamada de geometria “B”, aproxima o distribuidor da geometria A por uma placa cônica com apenas 25 furos de 4,6 cm de diâmetro. A aproximação visa a diminuição da complexidade, do tempo e do custo computacional para resolução das simulações, visto que a placa com um grande número de orifícios requer uma malha muito refinada, como será mostrado na seção a seguir. A geometria B pode ser vista na Figura 3.6 em vista frontal e, ao lado, o distribuidor em tamanho maior.

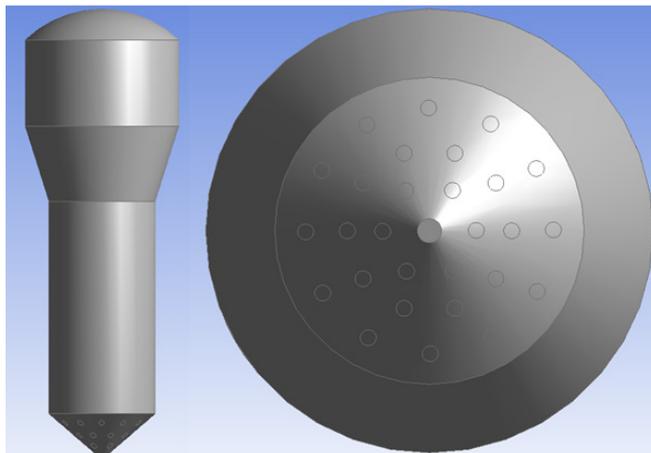


Figura 3.6. Geometria B em vistas lateral e inferior.

Ainda com a finalidade de representar de forma satisfatória o processo de gaseificação como ocorre com a geometria A, porém num menor tempo computacional, foram adicionalmente criadas as geometria C e D. A geometria C, mostrada na Figura 3.7, aproxima o distribuidor da geometria A a uma placa perfurada com 4 furos de 10 cm de diâmetro, configuração mais próxima à geometria B quando comparada à A.

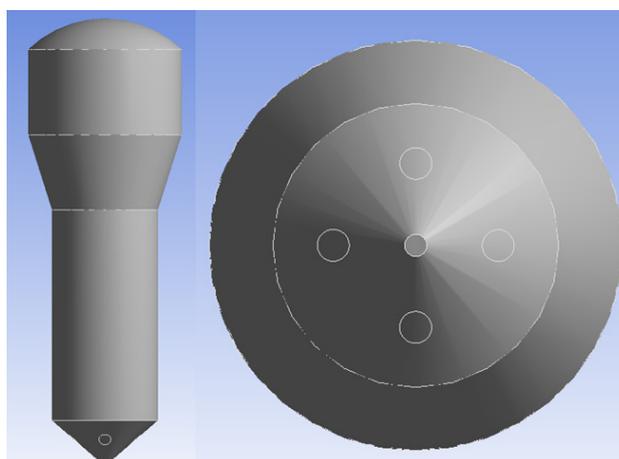


Figura 3.7. Geometria C em vistas lateral e inferior.

Por fim, a geometria D, mostrada na Figura 3.8, possui um distribuidor sem furos para a entrada do agente gaseificante, dessa forma fazendo com que o ar entre no gaseificador através de toda a placa cônica de forma uniforme.

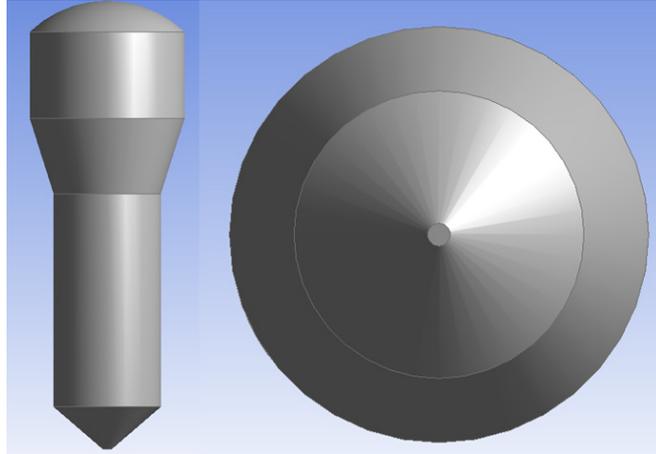


Figura 3.8. Geometria D em vistas lateral e inferior.

3.3.2 Geração e teste de convergência de malhas

Após a criação do domínio computacional, deve ser realizada a discretização do mesmo através da geração da malha computacional, que tem a finalidade de dividir a geometria em pequenos volumes, nos quais as equações governantes são aproximadas e onde se obtém os correspondentes valores das variáveis de interesse.

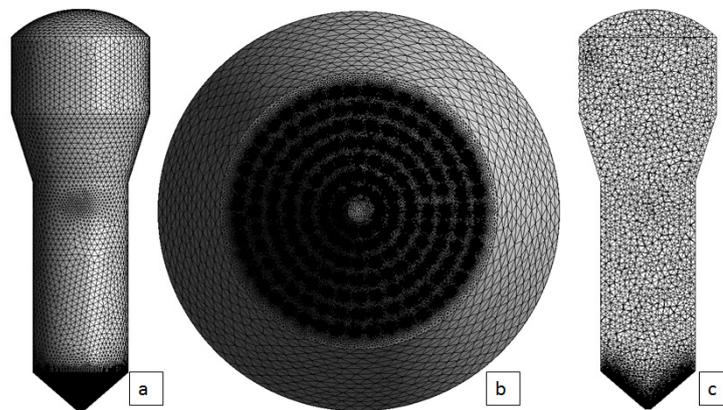
As soluções obtidas por simulações em CFD são dependentes da qualidade da malha gerada. Malhas mais refinadas, contendo um número maior de volumes, levam a soluções mais precisas, porém demandando maior custo computacional. Dessa forma, é crucial se proceder à realização de um chamado *teste de convergência de malhas*, a fim de escolher uma malha apropriada para a condução das simulações, isto é, aquela com resultados dentro de uma precisão estabelecida no menor tempo computacional gasto.

A criação das malhas não estruturadas para discretização do domínio foi realizada no software *ANSYS Meshing*. Inicialmente, uma malha tetraédrica foi criada para cada uma das geometrias, sendo refinada sequencialmente até que fossem obtidas oito malhas tetraédricas de diferentes graus de refinamento. Através da comparação de perfis de velocidades e concentrações obtidos em cada malha, busca-se verificar o grau de refinamento, a partir do qual haja a independência dos resultados com posterior refinamento da malha. A descrição das malhas geradas para as geometrias A, B, C e D é mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Números de nós e células das malhas geradas para as geometrias A, B, C e D.

| Malha | Geometria A | | Geometria B | | Geometria C | | Geometria D | |
|-------|-------------|----------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| | Nós | Células | Nós | Células | Nós | Células | Nós | Células |
| 1 | 37377 | 197868 | 72492 | 390855 | 21333 | 114107 | 22436 | 85473 |
| 2 | 98790 | 534180 | 84774 | 458467 | 59560 | 320018 | 43085 | 167625 |
| 3 | 607802 | 3349440 | 94084 | 509465 | 76544 | 417859 | 57711 | 238401 |
| 4 | 751052 | 4166264 | 135001 | 743560 | 101939 | 561810 | 74828 | 317416 |
| 5 | 837358 | 4656596 | 152680 | 845027 | 164043 | 918754 | 80008 | 347023 |
| 6 | 1096435 | 6121248 | 315350 | 1783379 | 190435 | 1023720 | 93588 | 410492 |
| 7 | 1497947 | 8436423 | 386963 | 2203287 | 228876 | 1297709 | 152227 | 729710 |
| 8 | 1774476 | 10035775 | 412210 | 2349533 | 281810 | 1600181 | 262410 | 1332552 |

Um exemplo de malha gerada para a geometria A pode ser visto na Figura 3.9, mostrada na superfície lateral, no distribuidor e em um plano de corte central à geometria. É possível identificar um maior refino da malha nas proximidades de entrada de fluidos e/ou sólidos. As malhas geradas para esta configuração requerem um maior número de volumes quando comparadas às demais, conforme se verifica na Tabela 3.2.

**Figura 3.9.** Imagens da malha 6 gerada para geometria A, com 106435 nós.

(a) Superfície em vista isométrica. (b) Vista do distribuidor. (c) Vista em corte central.

Também para a geometria B, como apresentado na Figura 3.10, é perceptível a maior discretização da malha na região do distribuidor bem como na saída do gaseificador.

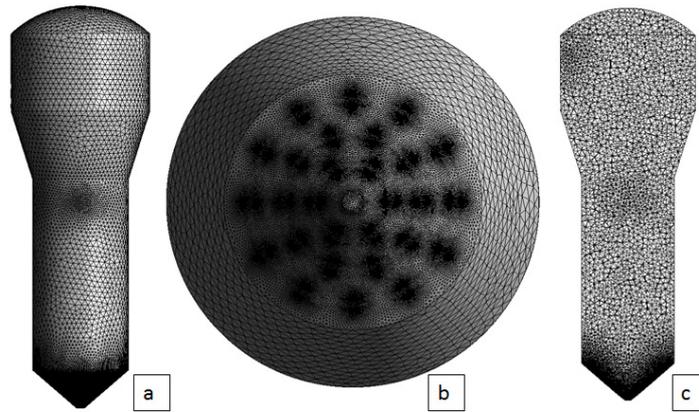


Figura 3.10. Imagens da malha 6 gerada para geometria B, com 315350 nós.

(a) Superfície em vista isométrica. (b) Vista do distribuidor. (c) Vista em corte central.

Na Figura 3.11 são mostrados exemplos de malhas para a geometria C, onde se pode perceber que, apesar desta geometria apresentar, em geral, reduzido número de nós e volumes em comparação com as malhas obtidas para as geometrias A e B, um bom refinamento é alcançado nas regiões de maior interesse, como entrada e saída de sólidos/fluidos.

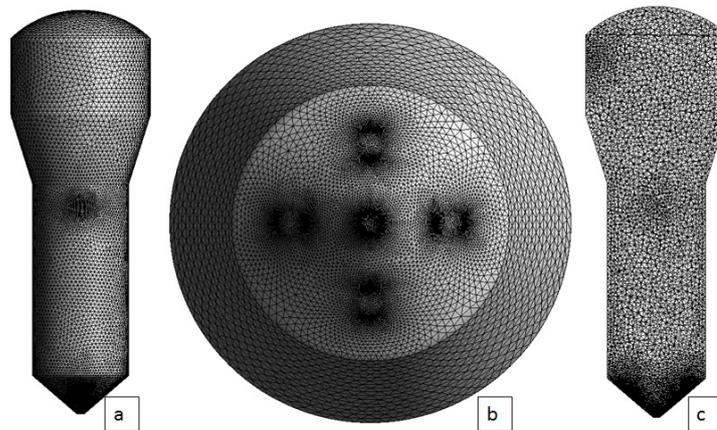


Figura 3.11. Imagens da malha 6 gerada para geometria C, com 190435 nós.

(a) Superfície em vista isométrica. (b) Vista do distribuidor. (c) Vista em corte central.

A Figura 3.12 mostra para a geometria D exemplos de malha em vista isométrica, em corte e vista a partir do distribuidor.

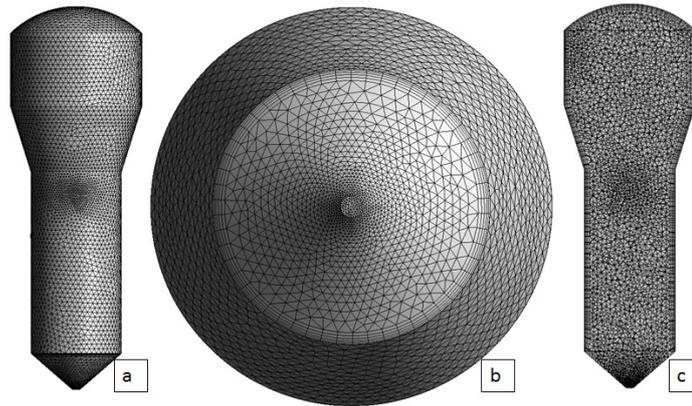


Figura 3.12. Imagens da malha 6 gerada para geometria D, com 93588 nós.

(a) Superfície em vista isométrica. (b) Vista do distribuidor. (c) Vista em corte central.

3.3.3 Modelagem matemática

A modelagem matemática deve incluir todos os fenômenos relevantes ao processo, descrevendo de forma satisfatória o problema físico abordado. A ferramenta ANSYS CFX oferece um amplo campo de possibilidades, podendo ser usado em escoamentos com uma ou mais fases, na presença ou ausência de reações, envolvendo ou não transferência de calor, entre várias outras possibilidades (CFX, 2010). Para o reator de combustão e gaseificação, devem-se resolver as equações governantes de um escoamento reativo, de forma a prever os campos de velocidade, pressão, temperatura e concentração das espécies envolvidas.

Inicialmente, são atribuídas ao módulo de pré-processamento, *CFX-Pre*, as condições de contorno e os parâmetros para a simulação, selecionando as equações a serem resolvidas. Informações como substâncias e/ou misturas envolvidas, reações presentes, vazões, composições, temperaturas e pressões das correntes de entrada e/ou saída são definidas nesta etapa. Além disso, deve-se também escolher o modelo de turbulência a ser adotado e os critérios de convergência a serem empregados. A convergência do processo pode ser monitorada no módulo de solução das equações discretizadas, *CFX-Solver Manager*, onde para cada iteração um erro, ou residual, é obtido como medida da conservação global das propriedades do escoamento (CFX, 2010). Portanto, ao passo que os residuais convergem para a tolerância desejada, que deve ser o mais próximo de zero, a simulação é concluída.

3.3.3.1 Equações governantes para o escoamento monofásico

As equações governantes que necessitam ser resolvidas para descrição do escoamento reativo em uma fase no gaseificador são mostradas nos próximos itens.

- Conservação global de massa (continuidade)

Para um escoamento compressível, a conservação de massa total em um sistema reativo tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w) = 0 \quad (3.1)$$

onde ρ representa a massa específica, x, y e z são as variáveis espaciais e u, v e w representam as componentes do vetor velocidade em x, y e z , respectivamente.

- Conservação da Quantidade de Movimento

Para fluidos newtonianos, as equações da conservação da quantidade de movimento, também conhecidas como Equações de Navier-Stokes, nas direções x, y e z , são mostradas abaixo:

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t}(u) + u \frac{\partial}{\partial x}(u) + v \frac{\partial}{\partial y}(u) + w \frac{\partial}{\partial z}(u) \right] = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + F_x \quad (3.2a)$$

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t}(v) + u \frac{\partial}{\partial x}(v) + v \frac{\partial}{\partial y}(v) + w \frac{\partial}{\partial z}(v) \right] = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + F_y \quad (3.2b)$$

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t}(w) + u \frac{\partial}{\partial x}(w) + v \frac{\partial}{\partial y}(w) + w \frac{\partial}{\partial z}(w) \right] = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + F_z \quad (3.2c)$$

onde μ representa a viscosidade do fluido. O lado esquerdo das equações representam os termos de acúmulo e de inércia. No lado direito da igualdade, os termos representam respectivamente, o gradiente de pressão, os termos viscosos e as forças de corpo nas respectivas direções (x, y ou z). Resolvendo-se as equações acima juntamente com a equação da continuidade se chega à determinação do campo de velocidades e pressão.

- Conservação da Energia

A equação da conservação de energia, que permite obter o campo de temperaturas, pode ser expressa pela Equação 3:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{S} \quad (3.3)$$

onde k representa a condutividade térmica do fluido, C_p representa o calor específico à pressão constante e \dot{S} representa o termo fonte.

- Conservação de massa por componente

Aplicando a lei da conservação da massa para um componente A do sistema, chega-se à seguinte equação:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + u \frac{\partial C_A}{\partial x} + v \frac{\partial C_A}{\partial y} + w \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) + \ddot{r}_A \quad (3.4)$$

sendo C_A a concentração mássica do componente A, com $A = 1..n$, e n sendo o número de componentes no sistema. O primeiro termo do lado esquerdo da equação representa o termo de acúmulo e os demais os termos associados ao transporte advectivo de massa. No lado direito, a equação apresenta os termos associados ao transporte difusivo de massa e o termo \ddot{r}_A , que representa a taxa volumétrica de geração de A via reações químicas.

3.3.3.2 Modelo de turbulência para o escoamento monofásico

A turbulência é um processo complexo que imprime características importantes ao escoamento e pode ser descrita como um movimento caótico das partículas de fluido quando a velocidade atinge certos valores. Escoamentos turbulentos são observados a elevados números de Reynolds, definido por:

$$Re = \frac{\rho L \bar{u}}{\mu} \quad (3.5)$$

onde u representa a velocidade característica do escoamento, L o comprimento característico do sistema, μ é a viscosidade do fluido e ρ representa a massa específica do fluido.

Em um escoamento turbulento em estado estacionário, a velocidade medida em um dado ponto, apresenta flutuações temporais em torno de um valor médio, como pode ser visto na Figura 3.13.

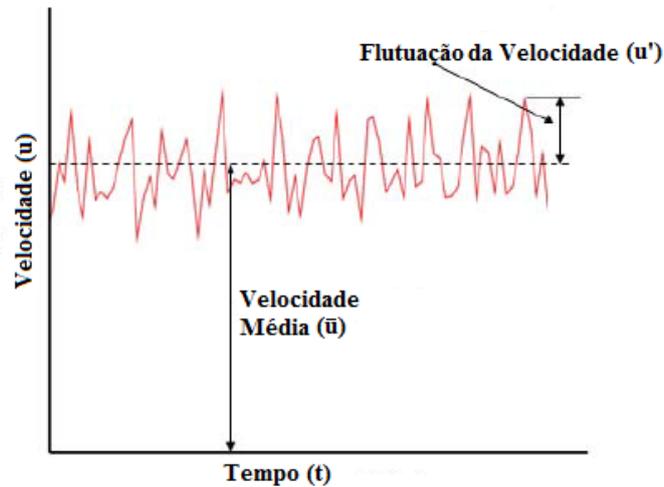


Figura 3.13. Velocidade instantânea e velocidade média em fluxo turbulento.

Fonte: Adaptado de SAYMA (2009).

Para fins de modelagem, aplicam-se médias sobre as equações para a velocidade ou qualquer outra variável ligada ao escoamento (temperatura, concentração), tal que as variáveis sejam escritas como a soma de um valor médio e flutuações, como por exemplo no caso da velocidade:

$$u = \bar{u} + u' \quad (3.6)$$

Para um intervalo específico de tempo, a média da variável pode ser obtida através da Equação 3.7.

$$\bar{u} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} u(t) dt \right) \quad (3.7)$$

De forma a tratar esse fenômeno nas simulações, empregam-se os chamados modelos de turbulência. Uma série de modelos de turbulência e procedimentos alternativos vem sendo empregados na modelagem de escoamentos turbulentos (MALISKA, 2004). O software *CFX-Pre* oferece alguns modelos de turbulência que devem ser utilizados de acordo com o tipo de problema físico a ser resolvido. O modelo de turbulência adotado para o trabalho foi $\kappa - \varepsilon$, onde a viscosidade do fluido torna-se a viscosidade efetiva (μ_{eff}) através da equação:

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t \quad (3.8)$$

onde μ_t , a viscosidade turbulenta, é dada por:

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad (3.9)$$

Os valores de κ e ε são obtidos de equações diferenciais de transporte para a energia cinética turbulenta e taxa de dissipação turbulenta, apresentadas abaixo.

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j k) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - \rho \varepsilon + P_{kb} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon + C_{\varepsilon 1} P_{\varepsilon b}) \quad (3.11)$$

As constantes C_μ , $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k e σ_ε são parâmetros típicos do modelo de turbulência e valem respectivamente 0,09, 1,44, 1,92, 1,00 e 1,30. O termo P_k corresponde à taxa de produção de turbulência, que é calculada por meio da equação:

$$P_k = \mu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \quad (3.12)$$

3.3.3.3 Equações governantes para o escoamento multifásico

A simulação da abordagem multifásica permite a identificação do padrão de escoamento típico do reator estudado. O escoamento gás-sólido foi modelado através da abordagem multifásica Euler-Euler, onde ambas as fases são tratadas como contínuas e interpenetrantes.

Inicialmente define-se a fração volumétrica das fases consideradas, neste caso as fases sólida e gasosa, tal que:

$$\alpha_g + \alpha_s = 1 \quad (3.13)$$

onde α_g corresponde à fração volumétrica da fase gasosa e α_s corresponde à fração volumétrica da fase particulada.

- Conservação de massa (continuidade)

Para a fase gasosa e particulada, têm-se, respectivamente as equações 3.14 e 3.15 de conservação de massa.

$$\frac{\partial \rho \alpha_g}{\partial t} + \alpha_g \left[\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w) \right] = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \rho \alpha_s}{\partial t} + \alpha_s \left[\frac{\partial}{\partial x} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho w) \right] = 0 \quad (3.15)$$

onde ρ representa a massa especificado sólido ou gás, x, y e z são as variáveis espaciais e u, v e w representam as componentes do vetor velocidade em x, y e z , respectivamente.

- Conservação da Quantidade de Movimento

As equações da conservação da quantidade de movimento para as fases gasosa e particulada, respectivamente, são mostradas nas equações 3.16 e 3.17, apenas para a direção x .

$$\rho \alpha_g \left[\frac{\partial}{\partial t} (u) + u \frac{\partial}{\partial x} (u) + v \frac{\partial}{\partial y} (u) + w \frac{\partial}{\partial z} (u) \right] = -\frac{\partial P \alpha_g}{\partial x} + \mu_g \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + F_{g,x} \quad (3.16)$$

$$\rho \alpha_s \left[\frac{\partial}{\partial t} (u) + u \frac{\partial}{\partial x} (u) + v \frac{\partial}{\partial y} (u) + w \frac{\partial}{\partial z} (u) \right] = -G \frac{\partial \alpha_s}{\partial x} + \mu_s \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + F_{s,x} \quad (3.17)$$

onde μ_g representa a viscosidade do fluido e μ_s representa a viscosidade do sólido. O lado esquerdo das equações representam os termos de acúmulo e de inércia. No lado direito da igualdade, os termos representam na equação 3.16, respectivamente, o gradiente de pressão, os termos viscosos e as forças de corpo na direção x . Enquanto isso, para a Equação 3.17, tem-se um modelo de ajuste da pressão para os sólidos, onde G é o módulo de elasticidade, retirado da Equação 3.18.

$$G = G_0^{(-c(\alpha_s - \alpha_{s,max}))} \quad (3.18)$$

onde G_0 é o módulo de elasticidade de referência, c é o módulo de compactação e $\alpha_{s,max}$ é a fração volumétrica do sólido na qual o empacotamento máximo ocorre. O ajuste mostrado acima é necessário para que a fração volumétrica do sólido fique abaixo do limite de empacotamento máximo, ou máximo espaço que a fase dispersa pode ocupar (ANSYS, 2010).

3.3.3.4 Modelo de turbulência para o escoamento multifásico

O software CFX-Pre oferece para os cálculos multifásicos todos os modelos de turbulência que estão disponíveis para sistemas monofásicos. No escoamento multifásico, é possível escolher para cada uma das fases um modelo de turbulência diferente. Para a fase gasosa, foi utilizado o modelo de turbulência $\kappa - \varepsilon$, conforme utilizado anteriormente para o escoamento monofásico, enquanto para a fase dispersa foi utilizado o modelo algébrico

Dispersed Phase Zero Equation, o qual, de acordo com CFX (2010), define a viscosidade da fase dispersa como proporcional à viscosidade turbulenta da fase contínua, como pode ser visto na Equação 3.19.

$$\mu_s = \frac{\rho_s \mu_g}{\rho_g \sigma} \quad (3.19)$$

onde σ representa o número turbulento de Prandtl e os subíndices g e s referem-se às fases gasosa e sólida respectivamente.

3.3.4 Condições de contorno e parâmetros de simulação aplicados

Na etapa de pré-processamento, conduzida no módulo *CFX-Pre*, é necessária a definição das condições de contorno características da operação e os parâmetros de simulação, tais como critérios de convergência e modelos de interpolação.

Aos estudos conduzidos, a serem apresentados no próximo capítulo, foram requeridas diferentes condições de contorno e, em alguns casos, diferentes parâmetros. Nessa seção, serão discutidos aspectos gerais das condições e parâmetros usados, além de apresentados os detalhes, caso a caso, de cada estudo do Capítulo 4. As condições de contorno empregadas são dos seguintes tipos:

Entradas: especificam-se as condições das correntes alimentadas ao sistema, como as vazões de combustível e de agente gaseificante e suas composições.

Saídas: especifica-se a pressão manométrica na saída, assumida zero.

Paredes: a condição assumida para as paredes do sistema foram a de não deslizamento, condição impermeável e adiabática.

O critério de convergência utilizado foi o de valores residuais das células, RMS (*root mean square*), o valor escolhido para a solução foi de 10^{-4} que é um valor adequado para convergência, enquanto valores de resíduos maiores que esse, de acordo com CFX (2010), são considerados pouco confiáveis. Além disso, foi utilizado o valor de 0,01 como conservação alvo, estabelecendo assim uma meta para os desequilíbrios globais que, por sua vez, medem a conservação global de uma quantidade (massa, momentum e energia) em todo domínio.

Como função de interpolação, foi utilizado o esquema *Upwind* para o cálculo dos termos advectivos, um esquema de interpolação de primeira ordem bastante robusto.

3.3.4.1 Operação em presença de reações de combustão

A inserção das reações no software foi realizada através da escolha de um dos mecanismos de combustão de metano disponíveis na biblioteca do CFX 13.0. O mecanismo escolhido foi o *Air Methane WD2* que considera duas reações, a reação de oxidação do metano e a reação de oxidação do monóxido de carbono. Foi adicionado também ao modelo o termo de geração de energia térmica associado às reações. As reações são as seguintes:



Para este sistema de reações, segundo *CFX-Solver Manager*, a taxa de consumo de metano é calculada da seguinte forma:

$$-r_{CH_4} = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} [CH_4]^{-0,3} [O_2]^{1,3} \quad (3.13)$$

onde $k_0 = 1,5E7 \text{ s}^{-1}$ é o fator pré-exponencial e $E_A = 30 \text{ kcal/mol}$ é a energia de ativação. Para o consumo do monóxido de carbono tem-se:

$$-r_{CO} = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} [CO]^1 [O_2]^{0,25} [H_2O]^{0,5} \quad (3.14)$$

sendo $k_0 = 10^{14,6} \cdot \text{mol}^{-0,75} \cdot \text{cm}^{2,25} \cdot \text{s}^{-1}$ e $E_A = 40 \text{ kcal/mol}$.

O modelo utilizado para a combustão turbulenta, dentre os vários disponíveis no software, foi o *Eddy Dissipation Model* (EDM) que, devido à simplicidade na predição de escoamentos turbulentos é vastamente aplicado na predição de chamas industriais, além de ser o mais robusto dos modelos de turbulência (ANSYS CFX, 2010). As condições de contorno permaneceram as mesmas utilizadas para o teste de malhas.

A partir das simulações em presença das reações citadas procedeu-se à aplicação de testes qualitativos com fluidização, utilizando a abordagem multifásica detalhada a seguir.

3.3.4.2 Condições aplicadas ao escoamento multifásico

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante foi modelado possuindo altura de leito fixo de 0,6 m com fração volumétrica de particulado de 0,586 e empacotamento máximo de 0,62. O fluido contínuo utilizado, que escoava através do leito, entrando pelo distribuidor, foi ar à temperatura de 25 °C. As propriedades dos materiais encontrados no leito, ar e areia, estão discriminadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Propriedades utilizadas para a areia e o ar no escoamento multifásico.

| Propriedade | Areia | Ar (25 °C) |
|---------------------------------------|-------|------------|
| Massa Específica (kg/m ³) | 2660 | 1.2 |
| Cp (J/kg.K) | 737 | 994 |
| Viscosidade (kg/m.s) | — | 1,83E-05 |
| Tamanho de Partícula (µm) | 100 | — |

Para a condição de contorno de entrada foi utilizado para a componente y da velocidade o valor arbitrário de 0,2 m/s para o gás, enquanto não foi considerada a entrada de particulado. Na condição de contorno anteriormente usada como saída foi utilizada a condição de abertura, com pressão relativa de zero atm e fração volumétrica estabelecida como 1 e zero, respectivamente, para o ar e a areia. Foi considerada a condição isotérmica, com o fluido à temperatura de 25 °C. Já para parede foi ainda utilizada a condição de não deslizamento para ambas as fases, sólida e gasosa.

A Teoria Cinética do Escoamento Granular foi utilizada para modelar as interações da fase particulada e o modelo de arraste usado foi o de Gidaspow, conforme sugerido em vários trabalhos citados na revisão bibliográfica (Capítulo 2). O regime transiente foi utilizado, com passos de tempo de 10^{-6} a 10^{-5} segundos e método de interpolação transiente *First Order Backward Euler*.

3.4 MODELAGEM ATRAVÉS DE REDE DE REATORES EQUIVALENTES

Para a modelagem da rede de reatores, primeiramente, foram utilizados os padrões de escoamento obtidos para o gaseificador em operações monofásica e multifásica. Para implementação dos modelos utilizou-se o pacote Cantera 2.3.0a (GOODWIN, MOFFAT; SPETH, 2015), usando como pontos de partida scripts desenvolvidos por Rodrigues (2015) em linguagem *Python 2.7*, empregando rotinas disponíveis na documentação online para o módulo de rede de reatores. Estes scripts foram modificados e adaptados a fim de atender às necessidades do presente estudo.

O módulo de rede de reatores do pacote Cantera assume que cada reator da rede é homogêneo, portanto modelado conforme um CSTR. O pacote resolve as equações governantes dependentes do tempo que descrevem a evolução transiente do estado dos reatores sob condições especificadas para as correntes de entrada e para a troca térmica.

Para cada reator da rede, aplicam-se as equações de conservação de massa global, conservação de massa das espécies i , e de conservação de energia, respectivamente dadas por:

$$\frac{dm_r}{dt} = \dot{m}_{entrada,r} - \dot{m}_{saída,r} \quad (3.15)$$

$$m_r \frac{dY_{i,r}}{dt} = \dot{m}_{entrada,r} Y_{i,entrada} - \dot{m}_{saída,r} Y_{i,saída} + \dot{m}_{i,gerada,r} \quad (3.16)$$

$$m_r c_p \frac{dT}{dt} = \dot{m}_{entrada,r} h_{entrada,r} - \dot{m}_{saída,r} h_{saída,r} - \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,gerada,r} h_{i,r} - Q_{wall} \quad (3.17)$$

onde m representa a de massa total, $\dot{m}_{entrada}$ e $\dot{m}_{saída}$ as vazões mássicas de entrada e saída, Y_i é a fração mássica da espécie i , $\dot{m}_{i,gerada}$ representa o termo de geração (ou consumo) da espécie i pelas reações químicas, c_p é o calor específico à pressão constante, h_i representa a entalpia das correntes, Q_{wall} representa o calor trocado com as paredes do reator e h_r , o calor de reação. As propriedades termodinâmicas são calculadas no Cantera a partir da base de dados obtida da *NASA - National Aeronautics and Space Administration*.

Na rede equivalente de reatores, a corrente de entrada de um dado reator r consiste na corrente de saída do reator $r-1$, e sua corrente de saída se torna a corrente de entrada do reator $r+1$, como mostrado na Figura 3.14. Neste trabalho foram consideradas apenas configurações de reatores em série, como será discutido posteriormente e, portanto, cada PFR será dado por uma sequência de CSTRs com volume igual a Vz/n .

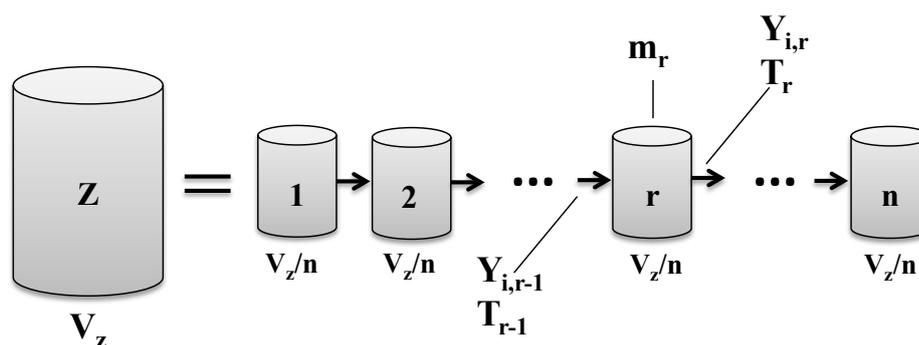


Figura 3.14. Esquema de rede de reatores equivalentes, onde o PFR de volume V_z é aproximado por n CSTRs de volume V_z/n .

Apesar deste modelo disponível no pacote Cantera ser transiente, será avaliado apenas o estado estacionário do processo. Desta forma, cada reator é simulado por tempo suficiente para atingir o estacionário, e os valores correspondentes das variáveis da corrente de saída são alimentados ao próximo reator da rede, repetindo-se o procedimento sucessivamente.

Para determinação das taxas de reação nos processos de combustão e gaseificação, foi empregado um modelo cinético desenvolvido pelo grupo *CRECK Modeling (Chemical Reaction Engineering and Chemical Kinetics)* da Universidade italiana *Politecnico di Milano*, em formato *CHEMKIN* (ferramenta comercial, desenvolvida pela *Reaction Design Company*, para resolução de problemas de cinética química). O mecanismo completo e detalhado para pirólise, oxidação parcial e combustão de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados a altas e baixas temperaturas, versão 1412 (TOT1412) de dezembro de 2014, inclui 451 espécies e 17848 reações e pode ser visto no trabalho de Ranzi et al. (2012). Para fins de ilustração, algumas das reações de fundamental importância que constam no modelo cinético são mostradas no Apêndice A. Dentre estas espécies, encontram-se moléculas estáveis (O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , etc..) de diversos pesos moleculares e inúmeros radicais envolvidos nas reações de combustão (O^* , HO^* , $C_mH_n^*$, etc..). Uma lista completa das espécies consideradas pode ser vista no apêndice A. As reações são consideradas elementares, e o mecanismo em questão fornece para cada uma delas o fator pré-exponencial e energia de ativação para determinação da constante cinética de reação.

Inicialmente foram conduzidas simulações referentes ao processo de combustão considerando apenas metano como combustível alimentado ao reator e ar como agente comburente, nas mesmas condições das utilizadas em condições reais de processo e também

para as simulações em fluidodinâmica computacional. Após, foram conduzidas simulações referentes ao processo de gaseificação contendo o carvão como combustível alimentado e ar e vapor de água como agentes gaseificantes, novamente nas mesmas condições aplicadas ao gaseificador de leito fluidizado da CIENTEC. Para a finalidade de modelagem do carvão foi adotada a caracterização segundo Maffei (2013), entretanto, levando em consideração as proporções elementares de C, H e O encontradas no carvão de Candiota. Para Maffei (2013), o carvão pode ser representado por carbono puro e três tipos de carvões de referência como pseudocomponentes:

- Carvão linhito, com alto teor de oxigênio, representado pelo componente - $C_{12}H_{12}O_5$;
- Carvão sem oxigênio e rico em hidrogênio, representado pelo componente - $C_{12}H_{11}$;
- Carvão de composição próxima a de carvões betuminosos, caracterizado por - $C_{14}H_{10}O$.

Ainda de acordo com Maffei (2013), esses três carvões de referência podem ser descritos por quaisquer outros monômeros de estrutura equivalente, uma vez que se conservem as composições elementares de C, H e O. Por isso, no presente trabalho foram utilizados componentes semelhantes já disponíveis no banco de dados do modelo TOT1412 utilizado, em quantidades estabelecidas de forma a satisfazer a uma composição elementar próxima da obtida para o carvão de Candiota. Os componentes e as proporções utilizadas para caracterização estão descritos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Compostos e proporções utilizadas para a caracterização do carvão.

| Composto | Proporção (%) |
|-------------------|----------------------|
| C | 10 |
| $C_{11}H_{12}O_4$ | 44 |
| $C_{12}H_{10}$ | 36 |
| $C_{14}H_{10}O$ | 10 |

As proporções de carbono, hidrogênio e oxigênio consideradas na amostra de carvão utilizado para as simulações foram calculadas a partir de dados de análises realizadas na CIENTEC com o carvão CE 3300 de Candiota e podem ser vistas na Tabela 3.5, onde, juntamente, é também mostrada a proporção calculada através das quantidades especificadas

dos pseudocomponentes anteriormente citados. Pode-se perceber que as proporções elementares obtidas pelos pseudocomponentes são bastante próximas das encontradas pela CIENTEC. A totalidade das proporções excluem os valores de cinzas, enxofre e nitrogênio da amostra.

Tabela 3.5. Composição elementar calculada pela CIENTEC para o carvão de Candiota e proporção obtida através dos pseudocomponentes.

| Componente | Proporção CIENTEC (%) | Proporção obtida (%) |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Carbono Total (fixo e volátil) | 79,51 | 80,06 |
| Hidrogênio | 5,48 | 5,46 |
| Oxigênio | 15,02 | 14,4 |

Foram assumidas no modelo as hipóteses de que a secagem e a devolatilização ocorrem de maneira instantânea no processo. Essas duas etapas englobam a liberação de água, material volátil, alcatrões e carbono sólido não convertido para o meio, conforme pode ser visto na Figura 3.15. Portanto, considera-se o carvão livre de umidade e sem adição de cinzas, enxofre e nitrogênio sendo alimentado ao gaseificador. Assim, todas as reações ocorrem em fase gasosa, desprezando do modelo as reações que ocorrem na superfície das partículas sólidas do carvão. Os efeitos destas simplificações serão discutidos posteriormente.

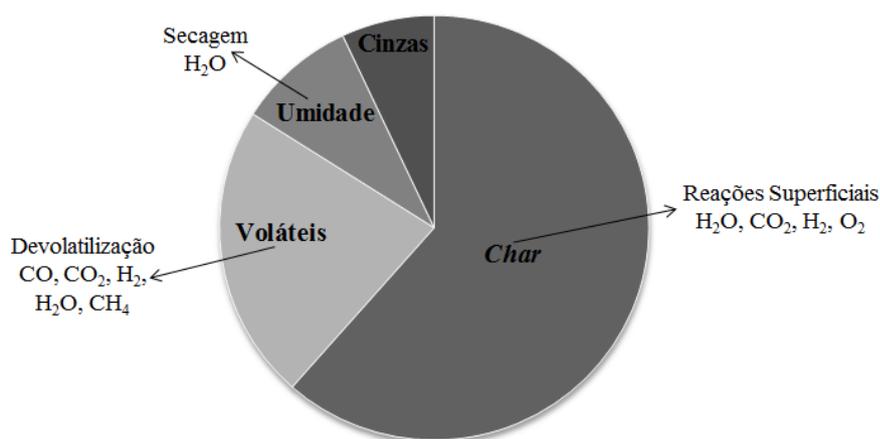


Figura 3.15. Processos que ocorrem em uma partícula de carvão.

Fonte: Adaptado de Xu e Quiao (2012).

A Razão de Equivalência (ER, do inglês *Equivalence Ratio*) e a vazão de vapor admitida ao gaseificador são parâmetros importantes no projeto e otimização de

gaseificadores. Através desses parâmetros é possível a identificação das melhores faixas de admissão de oxigênio e vapor ao processo. A razão de equivalência é dada pela Equação 3.17.

$$ER = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2,estequiométrico}} \quad (3.17)$$

onde, n_{O_2} é definido como o número de mols de oxigênio admitido ao reator e $n_{O_2,estequiométrico}$ é definido como o número de mols de oxigênio para a completa combustão da carga (quantidade estequiométrica).

4 Resultados: Simulações de Fluidodinâmica Computacional

Nesse capítulo, primeiramente são conduzidos testes de convergência de malhas e comparações entre as geometrias com diferentes descrições para o prato de alimentação de ar para o reator, operando apenas em fase gasosa e na ausência de reações. Busca-se verificar se as variações/simplificações propostas na geometria, na região próxima ao distribuidor, são apropriadas para descrição do comportamento hidrodinâmico do reator. Na sequência, são apresentados resultados das simulações na presença de reações de combustão e de transferência de calor para cada uma das geometrias geradas, empregando metano e ar, também mostrando as diferenças acarretadas pelo uso de diferentes descrições geométricas do prato do distribuidor. Testes de sensibilidade são então realizados para avaliar a variação de parâmetros como quantidade de ar e metano na conversão do reator para as geometrias escolhidas no teste de malhas. Por fim, são identificados os padrões qualitativos do escoamento típico do reator estudado em operações monofásica e multifásica.

4.1 TESTE DE CONVERGÊNCIA DE MALHAS E ESTUDO COMPARATIVO ENTRE GEOMETRIAS

Para a condução do teste de malhas em todas as geometrias testadas utilizou-se apenas metano em estado gasoso e ar como agente comburente (escoamento contendo uma só fase), em quantidades abaixo da estequiométrica, com ausência de reações e operando isotermicamente.

O gaseificador é alimentado com duas correntes, uma de combustível (a 25 °C), consistindo de metano 100% a uma vazão mássica de 30 g/s e outra com agente comburente,

formada por ar composto por 23% de oxigênio e 77% de nitrogênio a uma vazão de 139,15 g/s e temperatura de 25 °C. A vazão de ar alimentada é típica do reator analisado, porém nas condições de gaseificação. Foram desconsideradas nesse primeiro teste a possibilidade de reação entre os componentes, sendo que o reator atua essencialmente como um equipamento de “mistura”. As geometrias empregadas foram apresentadas na seção 3.3.1.

As simulações foram conduzidas em Desktop Core i5-2400, CPU 3.10 GHz e a Tabela 4.1 mostra o tempo total requerido para a simulação de cada geometria, empregando as malhas 1 a 8 (definidas anteriormente na Tabela 3.2).

Tabela 4.1. Tempo para convergência das malhas em cada uma das geometrias propostas e tempo relativo à geometria A.

| | Geom. A | Geom. B | Geom. C | Geom. D |
|---|---------|---------|---------|---------|
| Tempos totais aproximados de simulação empregando as malhas de 1 a 8 (min) | 97 | 80 | 36 | 22 |
| Tempos de simulação relativos às simulações da geometria A | - | 82,5% | 37,1% | 22,7% |

Percebe-se que a geometria A requer um maior tempo computacional devido ao maior número de células presentes, visto o maior detalhamento requerido na região próxima ao distribuidor perfurado, conforme visto na Figura 3.9. Nas mesmas condições, o tempo computacional gasto para simulações das demais geometrias é visivelmente menor, o que indica uma considerável economia das condições de processamento e, conseqüentemente, de tempo no uso de um distribuidor simplificado para a continuidade do estudo.

Os testes de convergência de malha foram realizados através da análise de parâmetros como perfis de velocidade na direção axial e radial, velocidade média da corrente de saída e fração molar de ar ao longo de reator. Na Figura 4.1, é possível ver as três linhas de captação dos perfis das variáveis analisadas. Para as linhas 1 e 3 foram obtidos os perfis de velocidades enquanto para a linha 2, central ao gaseificador, foi obtida a composição de ar.

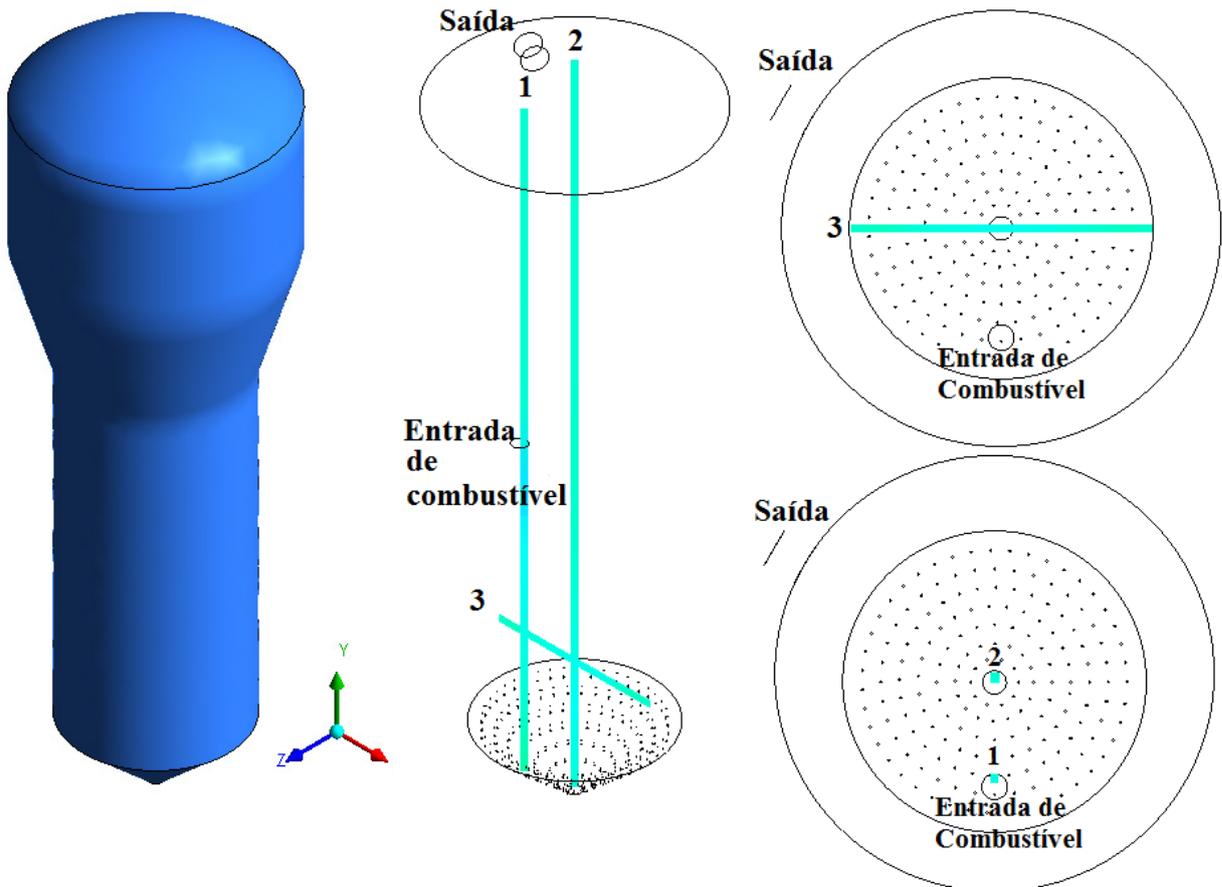


Figura 4.1. Linhas de captura 1, 2 e 3 onde foram obtidos os perfis de velocidade e fração molar no reator. (As linhas são mostradas lateral e superiormente).

Os perfis de velocidades ao longo da linha 1 para as geometrias A, B, C e D podem ser vistos na Figura 4.2, onde o eixo horizontal (comprimento do gaseificador em metros ao longo da direção y), se dá do início do distribuidor ($\sim 0,54$ m) até o topo do reator (4 m de altura~).

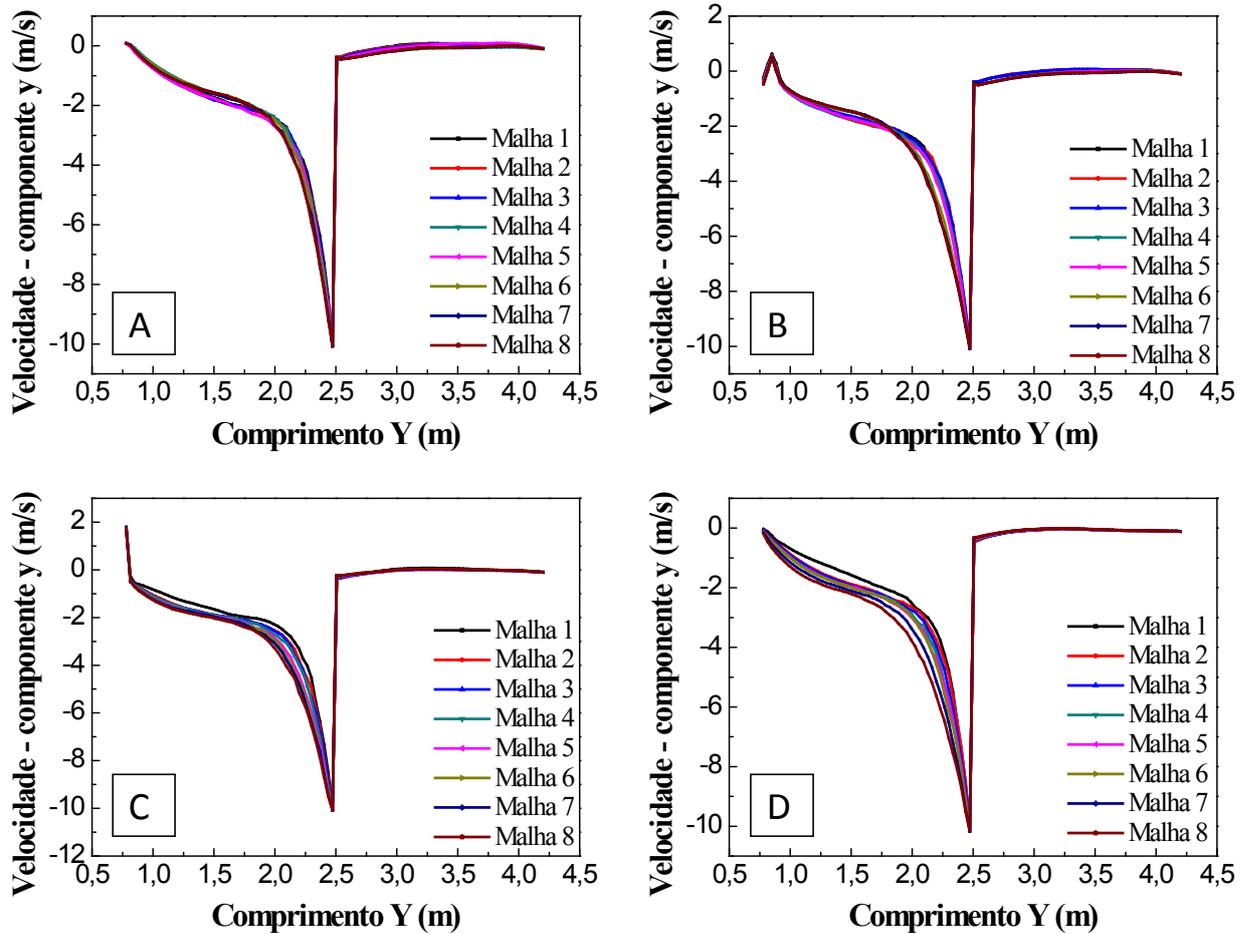


Figura 4.2. Perfis da componente y da velocidade ao longo da linha de captação 1 para as geometrias A, B, C e D.

Pode-se perceber através dos gráficos da Figura 4.2, que a entrada de metano no leito se dá a 2,50 m, onde ocorre um elevado pico de velocidade. Os gráficos para as diferentes geometrias propostas apresentam similaridade quanto ao comportamento, diferenciando-se, entretanto, nas partes mais próximas ao distribuidor, exatamente onde há diferenças entre as mesmas.

Para a geometria A (Figura 4.2a), pode-se perceber que os desvios entre as previsões das malhas são pequenos, e que a partir da malha 6 passa a ocorrer a sobreposição das linhas de velocidade, indicando que não há necessidade de maior refinamento a partir dessa malha, visto que não ocorrem desvios relativos maiores que 5% nos resultados apresentados subsequentemente. Para as geometrias B, C e D (Figura 4.2b-d), os desvios entre os resultados são um pouco maiores, entretanto, seguindo a lógica anteriormente citada, não há necessidade

de maior refinamento a partir da malha número 6. A fim de testar se essas malhas são efetivamente as que provêm solução independente, devem ser analisados os demais perfis paramétricos ao longo do gaseificador. As diferenças quantitativas obtidas para a velocidade nos gráficos apresentados podem ser atribuídas ao uso de um valor constante para a vazão de ar ao gaseificador, enquanto ocorrem mudanças na área do distribuidor entre uma geometria e outra, afetando, dessa forma, a velocidade local do escoamento. No entanto, os valores apresentam a mesma ordem de magnitude, com diferenças mais perceptíveis nas regiões próximas ao prato de alimentação de ar.

A Figura 4.3 mostra os perfis de fração molar de ar ao longo da linha 2, central ao gaseificador. Pode-se perceber que os comportamentos dos perfis mostram-se mais discrepantes entre as geometrias e diferenciam-se de forma mais evidente, novamente, na região próxima ao distribuidor. Os perfis para as geometrias B e C foram os que mais se afastaram do perfil referente à geometria original A. A escolha das malhas mais apropriadas para a continuidade do estudo se manteve de forma análoga à observada na análise anterior para todas as geometrias, sendo as malhas de número 6 as que apresentaram resultados praticamente insensíveis a um maior refinamento.

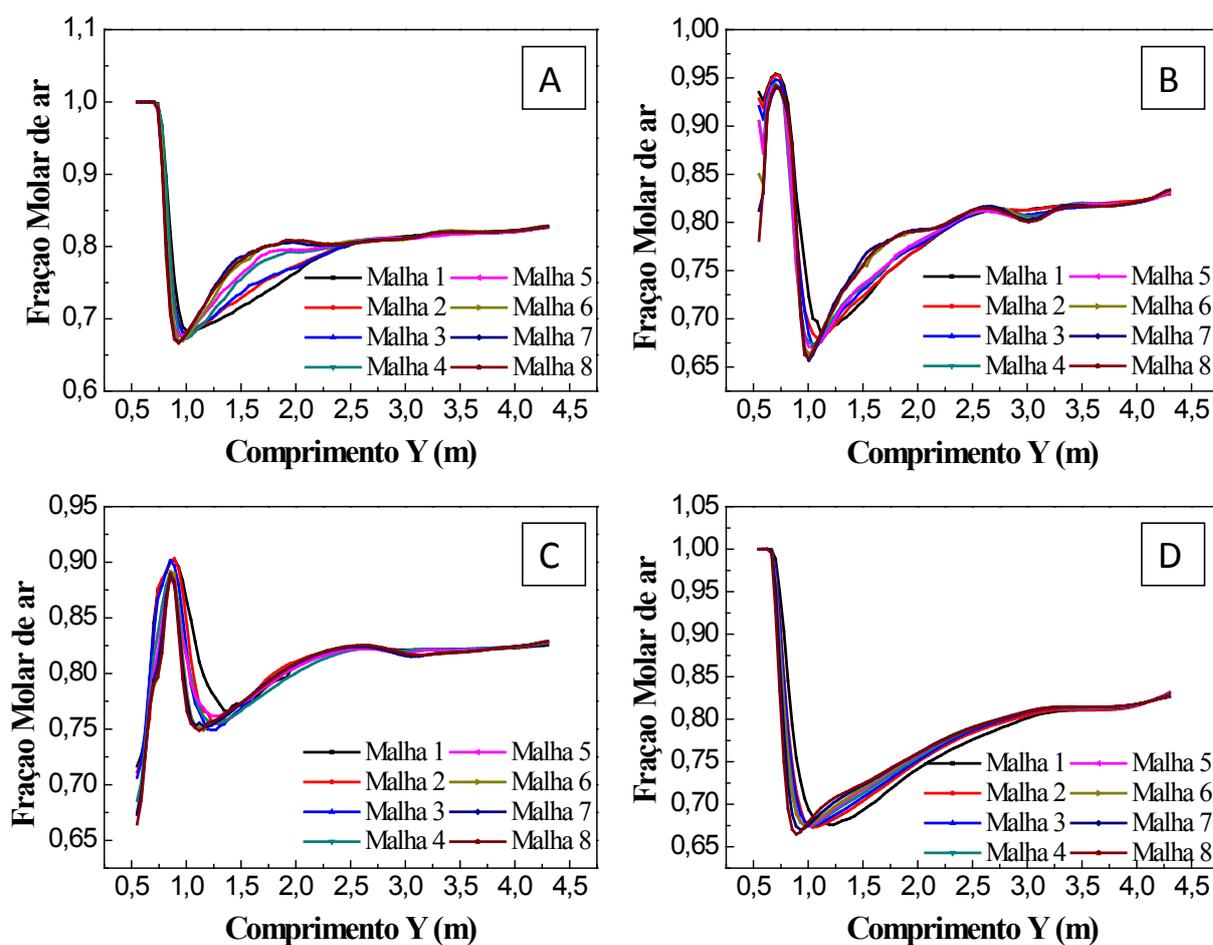


Figura 4.3. Perfis de concentração de ar ao longo da linha 2 para as geometrias A, B, C e D.

Os perfis da componente y da velocidade ao longo da direção radial do gaseificador (linha 3, ilustrada na Figura 4.1) para cada uma das geometrias de teste são mostrados na Figura 4.4. São perceptíveis algumas diferenças no comportamento apresentado pelos perfis de velocidades, uma vez que toda a extensão da linha 3 se situa bastante próxima dos distribuidores, captando as maiores diferenças entre cada geometria.

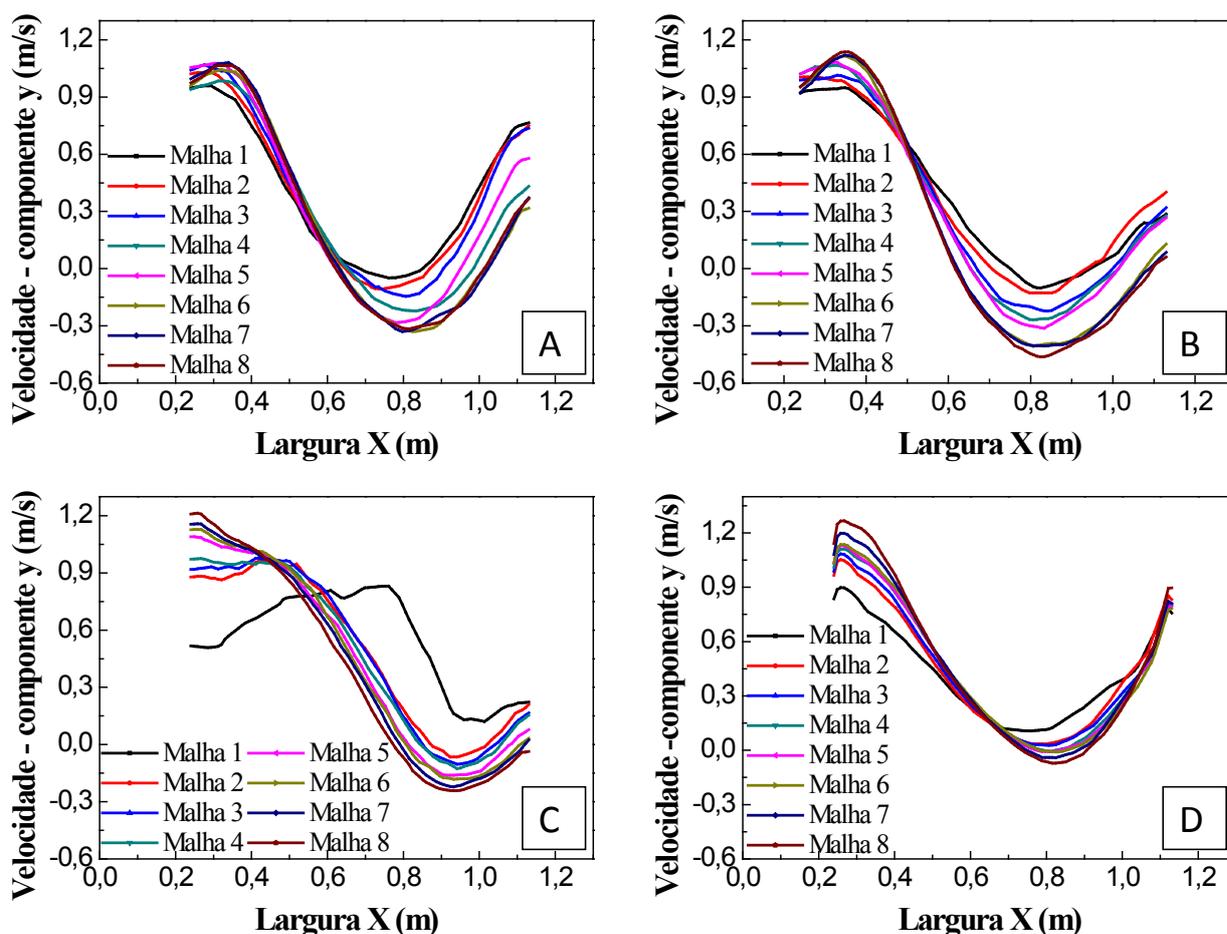


Figura 4.4. Perfis de velocidade (componente y) ao longo da linha 3 (direção radial do reator) para as geometrias A, B, C e D.

A geometria C dentre as demais, é a que apresenta as curvas mais incomuns, o que pode ser explicado pelo menor número de furos distribuídos ao longo da placa perfurada dessa geometria, que muda a forma de escoamento e, inicialmente, não consegue captar os perfis de velocidades conforme esperado. Dessa forma, a geometria C foi considerada não representativa do reator em questão, quando comparada às demais geometrias testadas.

Ainda com a finalidade de analisar a independência da solução com o refinamento da malha, foi usada como parâmetro a velocidade média na corrente de saída do gaseificador para cada uma das malhas testadas. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.5.

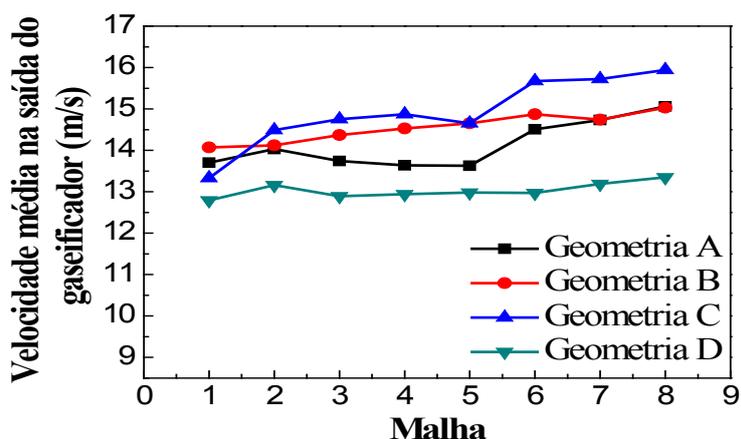


Figura 4.5. Velocidade média da corrente de saída para cada malha gerada para as geometrias A, B, C e D.

Nesse caso, é possível perceber que para todas as geometrias, conforme esperado, o desvio relativo entre os resultados para a velocidade média captada na saída de duas malhas subsequentes é inferior a 4% na a partir da malha 6 entretanto, o tempo computacional para simulação tende a aumentar de forma expressiva com o aumento do número de células e grau de refinamento da malha. Conseqüentemente, decidiu-se pela utilização da malha 6 em todos os casos para a continuidade do estudo, visto que são as que apresentam resultados mais precisos no menor tempo de simulação. Mais testes comparativos entre as geometrias propostas (A-D) são conduzidos e apresentados na seção seguinte, relativos à análise do escoamento na presença de reações químicas monofásicas.

4.2 ESTUDO COMPARATIVO DE GEOMETRIAS NA PRESENÇA DE REAÇÕES EM FASE GASOSA

De posse das malhas selecionadas para cada geometria, conforme descrito na seção anterior, foram conduzidas simulações para o reator em condições similares, porém na presença de reações químicas em fase gasosa e transferência de calor (devido à geração de energia pela ocorrência de reações). Empregou-se o modelo cinético simplificado descrito na seção 3.3.4.1.

Essas simulações visam analisar o comportamento do escoamento de ar no gaseificador para as quatro geometrias de teste, de forma a verificar se as versões

simplificadas (B, C e D) apresentam resultados qualitativamente e quantitativamente condizentes com a geometria real (A), de forma complementar aos resultados já apresentados na seção anterior. Foram criados perfis de temperatura e frações mássicas de reagentes e produtos de reação em planos que cortam a geometria. Esses perfis mostram os locais onde as taxas de reação são mais significativas e dão uma ideia da qualidade da mistura entre as correntes alimentadas ao reator.

A Figura 4.6 mostra os resultados obtidos para a geometria A. O ponto em vermelho mostrado na Figura 4.6a evidencia o local de entrada de metano no leito, de onde se inicia o espalhamento desse agente combustível em direção à base do gaseificador.

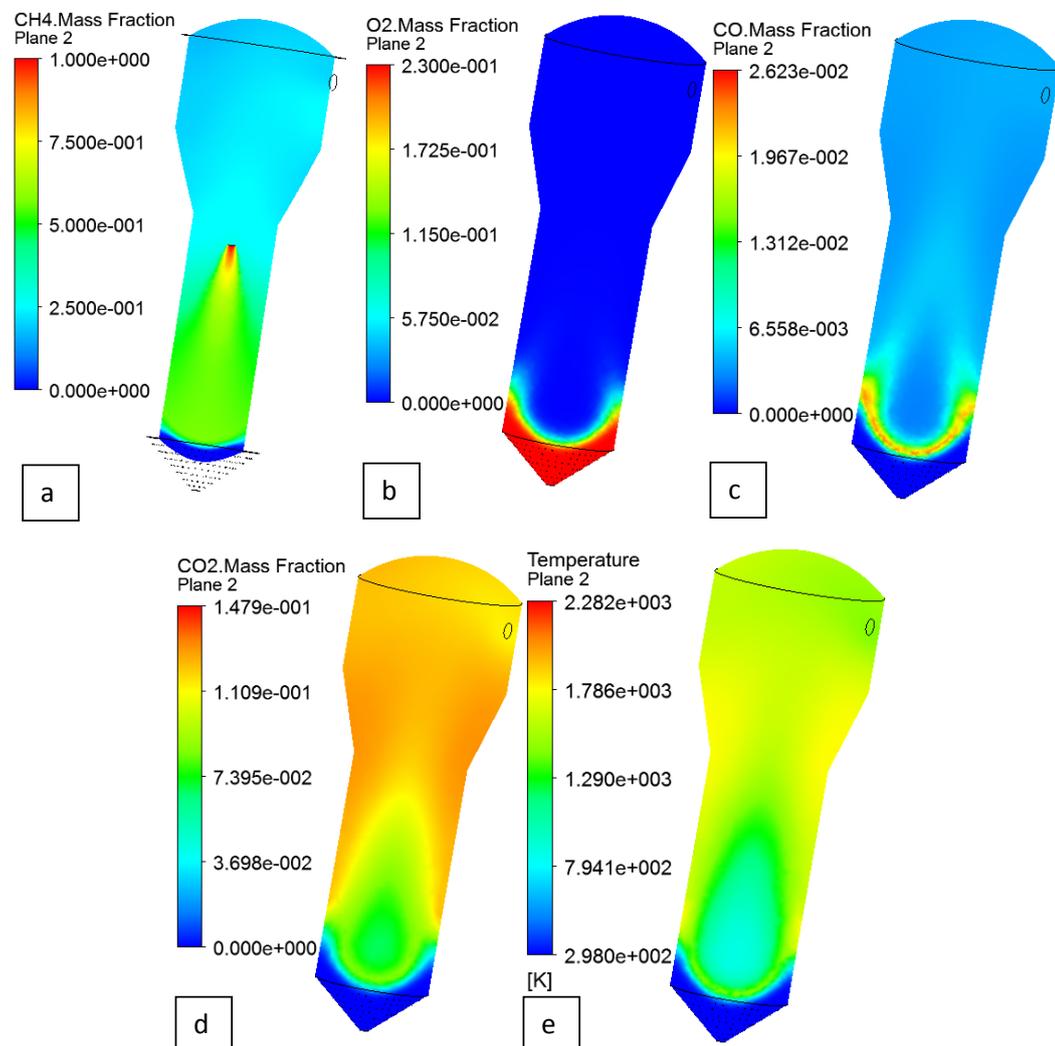


Figura 4.6. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria A (planos cortando a geometria A).

O oxigênio, que entra ao gaseificador através do distribuidor, como mostrado na Figura 4.6b, é consumido em sua maior parte logo após sua entrada. O CO, produto intermediário, é convertido a CO₂ e água, principalmente próximo às paredes do leito, como comprova o perfil de temperaturas mostrado na imagem da Figura 4.6e. As elevadas taxas de calor, representadas em tons alaranjados na Figura 4.6d estão ligadas às altas de conversões de CO, condições que demonstram queima eficiente no leito.

Nos perfis referentes à geometria B, mostrados na Figura 4.7, percebe-se similaridade com os perfis obtidos para a geometria A, com o espalhamento do metano na parte inferior do equipamento e a ocorrência da reação nesta região.

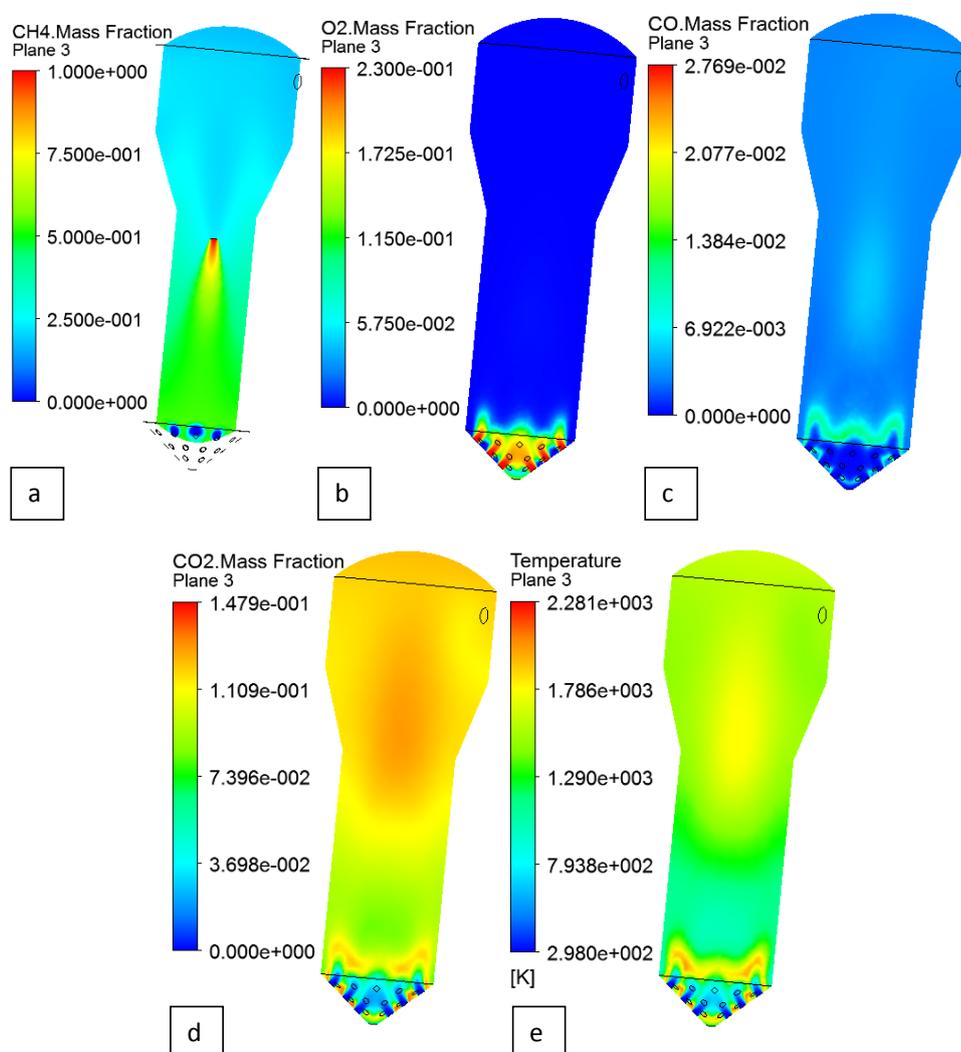


Figura 4.7. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria B (planos cortando a geometria B).

Da mesma forma que ocorre com o metano, o oxigênio consegue alcançar as paredes do leito fazendo com que o monóxido de carbono seja formado em locais mais próximos do distribuidor e das paredes. Posteriormente, o CO_2 forma-se de maneira distribuída pouco acima das áreas nas quais se forma o CO , o que é evidenciado pelo perfil de temperaturas da Figura 4.7e.

Perfis equivalentes foram gerados para a geometria C, conforme mostrado na Figura 4.8, onde se pode observar que a queima do metano se dá de forma mais localizada dentro do gaseificador. A diferença qualitativa em relação à geometria A provavelmente se dê devido à má distribuição do agente oxidante no leito pelo distribuidor simplificado.

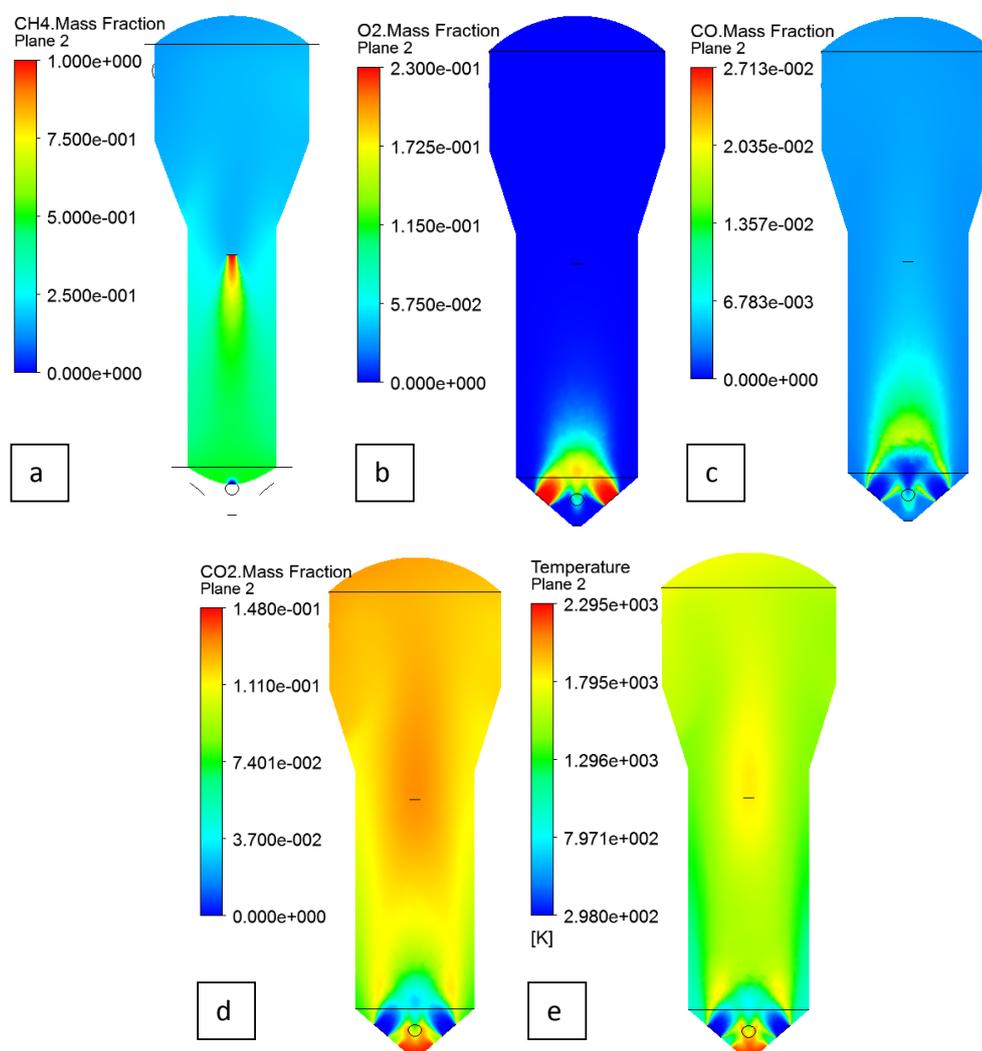


Figura 4.8. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria C (planos cortando a geometria C).

Percebe-se que a entrada de oxigênio é direcionada ao centro do gaseificador, fazendo com que o CO se forme nesses locais, mais distante das paredes. Enquanto isso, o perfil de concentrações de CO₂, ilustrado na Figura 4.8d, mostra que a reação de formação desse produto ocorre em partes mais elevadas do reator, locais que apresentam maiores temperaturas, como pode ser visto na Figura 4.8e. Pode-se dizer que os resultados tendem a se afastar significativamente dos apresentados pela geometria A, do ponto de vista qualitativo.

Já nos perfis obtidos para a geometria D, Figura 4.9, percebe-se grandes similaridades com os perfis da geometria A. O CO é formado em partes mais próximas ao distribuidor enquanto o CO₂ aparece em maiores quantidades em partes elevadas do gaseificador, que também apresentam maiores temperaturas.

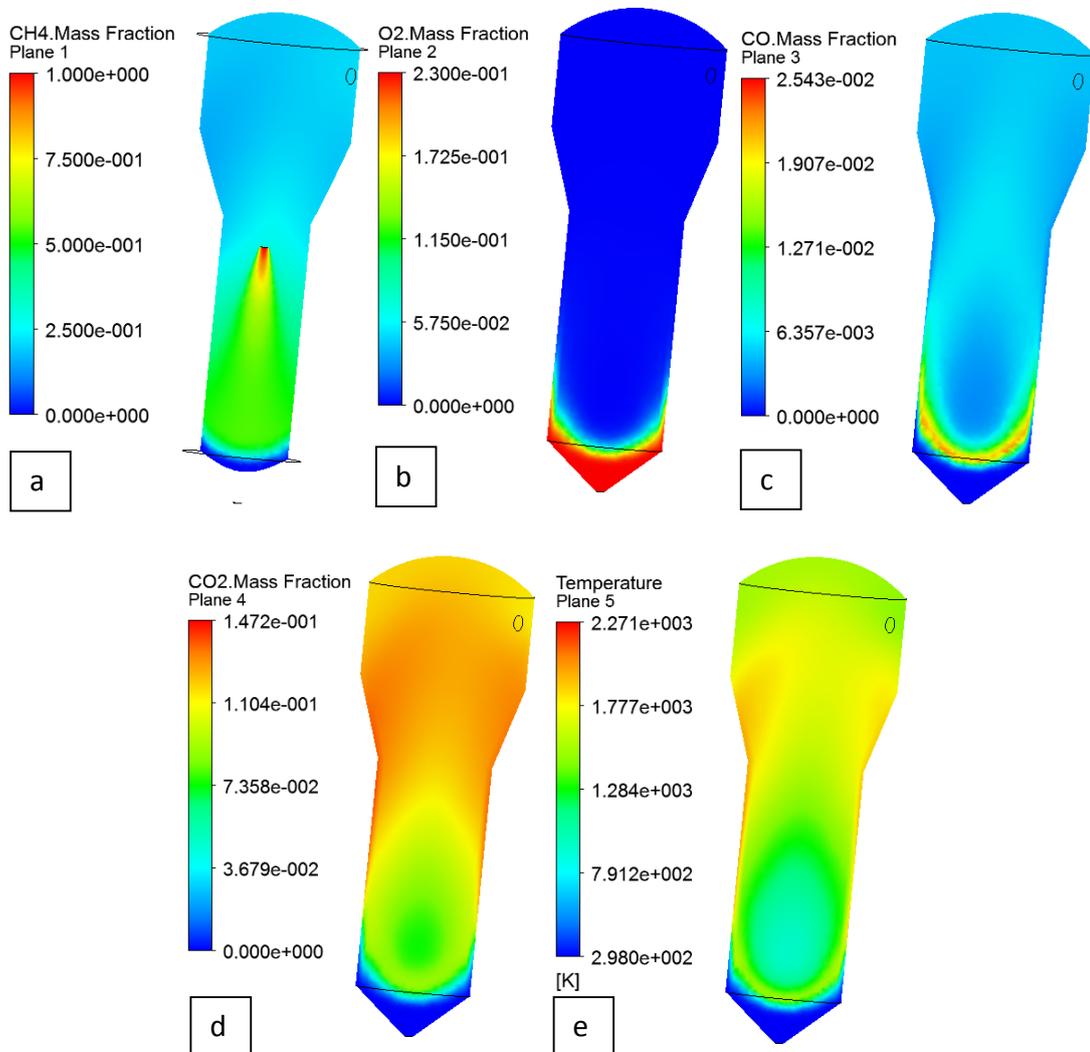


Figura 4.9. Perfis de fração mássica e perfil de temperaturas para a geometria D (planos cortando a geometria D).

Pelos resultados apresentados nesta seção e na seção prévia, percebe-se que o uso da geometria D leva a uma razoável representação das características qualitativas do escoamento da geometria A, inclusive em regiões próximas ao distribuidor, que foi simplificado no caso D. Deve-se considerar também o ganho alcançado no tempo computacional, uma vez que cálculos para a geometria D se apresentaram 4 vezes mais rápidos quando comparados à geometria A. Portanto, nos estudos a seguir, decidiu-se prosseguir com as geometrias A e D, sendo ambas usadas quando a primeira demandar custos razoáveis e usando-se somente a geometria D quando o custo computacional se tornar muito elevado.

Para finalizar o estudo comparativo entre as geometrias, foram conduzidos testes de sensibilidade do modelo para o escoamento reativo monofásico, visando avaliar o efeito da variação de condições de processo, como quantidade de ar e de metano admitidas ao reator, conversão de metano e formação de produtos. Todos os testes anteriores foram conduzidos usando as mesmas vazões de entrada (139,15 g/s de ar e 30 g/s de metano puro); alterações nas vazões podem acarretar mudanças quantitativas no padrão de escoamento no interior do reator, por isso busca-se avaliar o efeito destas mudanças em parâmetros de processo.

O primeiro teste (Teste I) analisou a resposta dos parâmetros citados frente à variação de alimentação de ar ao reator. Para isso, foram usadas, além da vazão padrão de 139,15 g/s, outras três diferentes vazões do comburente (100, 180 e 200 g/s), enquanto a quantidade de metano (30 g/s) foi mantida constante. O segundo teste (Teste II), analisou os parâmetros frente à variação de alimentação de metano. Neste caso, foram usadas duas diferentes vazões do combustível (10 e 50 g/s), além da vazão padrão de 30 g/s, enquanto a quantidade de ar alimentada manteve-se constante (139,15 g/s). Os testes foram realizados para as geometrias A e D, vistas as conclusões dos estudos mostrados anteriormente.

A Tabela 4.2 mostra os tempos requeridos para simulação nos dois testes, usando as duas geometrias. Percebe-se que há uma economia de tempo significativa ao se empregar o prato distribuidor simplificado.

Tabela 4.2. Tempos de convergência para simulações dos testes de sensibilidade.

| | Teste I: | | Teste II: | |
|--|-------------------------|---------|-----------------------------|---------|
| | Variação na vazão de ar | | Variação na vazão de metano | |
| | Geom. A | Geom. D | Geom. A | Geom. D |
| Tempo Total de Convergência (min) | 2180 | 276 | 2123 | 192 |
| Tempo relativo à Geom. A | - | 12,7% | - | 9% |

O primeiro teste avalia o efeito da variação da conversão e produção de CO e CO₂ com a variação da vazão de alimentação de ar ao gaseificador. A Figura 4.10 ilustra os resultados obtidos para as diferentes vazões de ar, onde pode-se observar que a conversão aumenta com o aumento do fornecimento de ar ao reator para ambas as geometrias conforme esperado, uma vez que quanto mais oxigênio se torna disponível para que as reações de combustão aconteçam, maior é o consumo do combustível.

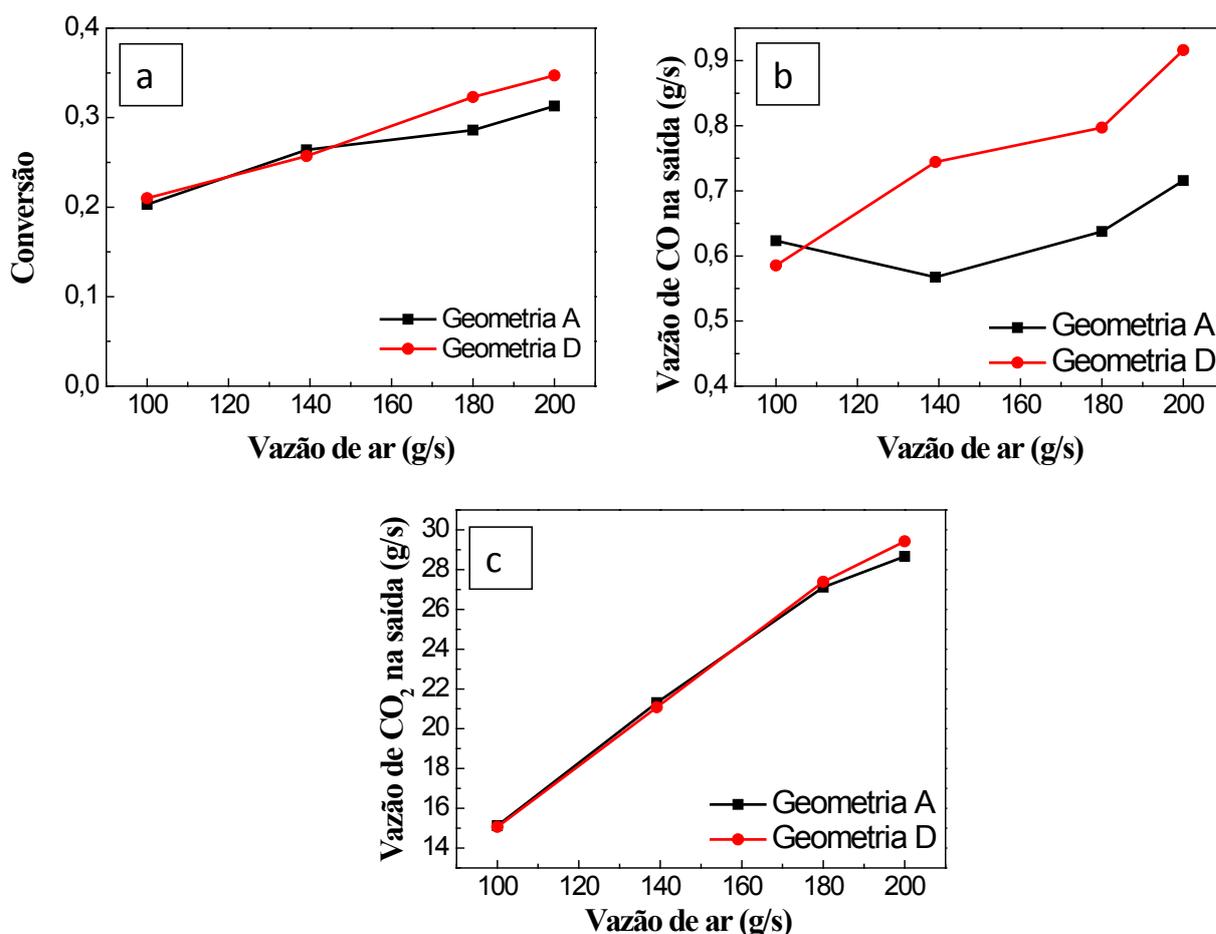


Figura 4.10. Resultados para o Teste I, referente à influência da vazão de ar alimentado na (a) conversão do metano; (b) vazão de CO na saída; (c) vazão de CO₂ na saída.

Verifica-se uma boa concordância entre os resultados apresentados pelas A e D, ressaltando a validade da aproximação do prato distribuidor. Na Figura 4.10b, a vazão de CO na saída do gaseificador também aumenta para ambas as geometrias, exceto na vazão padrão de 139,15 g/s para a geometria A, onde ocorre um pequeno decréscimo, da ordem de 9%.

Como no caso da conversão, as vazões de CO_2 formado (Figura 4.10c) apresentam excelente concordância.

Os resultados para o teste II, que avalia a resposta da conversão de metano e vazão de CO e CO_2 na saída do gaseificador para as geometrias A e D, são mostrados na Figura 4.11. Observa-se um decréscimo da conversão de metano com o aumento da vazão do combustível, uma vez que a quantidade de ar disponível para a ocorrência das reações se mantém constante, e passa a ser deficiente à medida que a quantidade de metano alimentada aumenta.

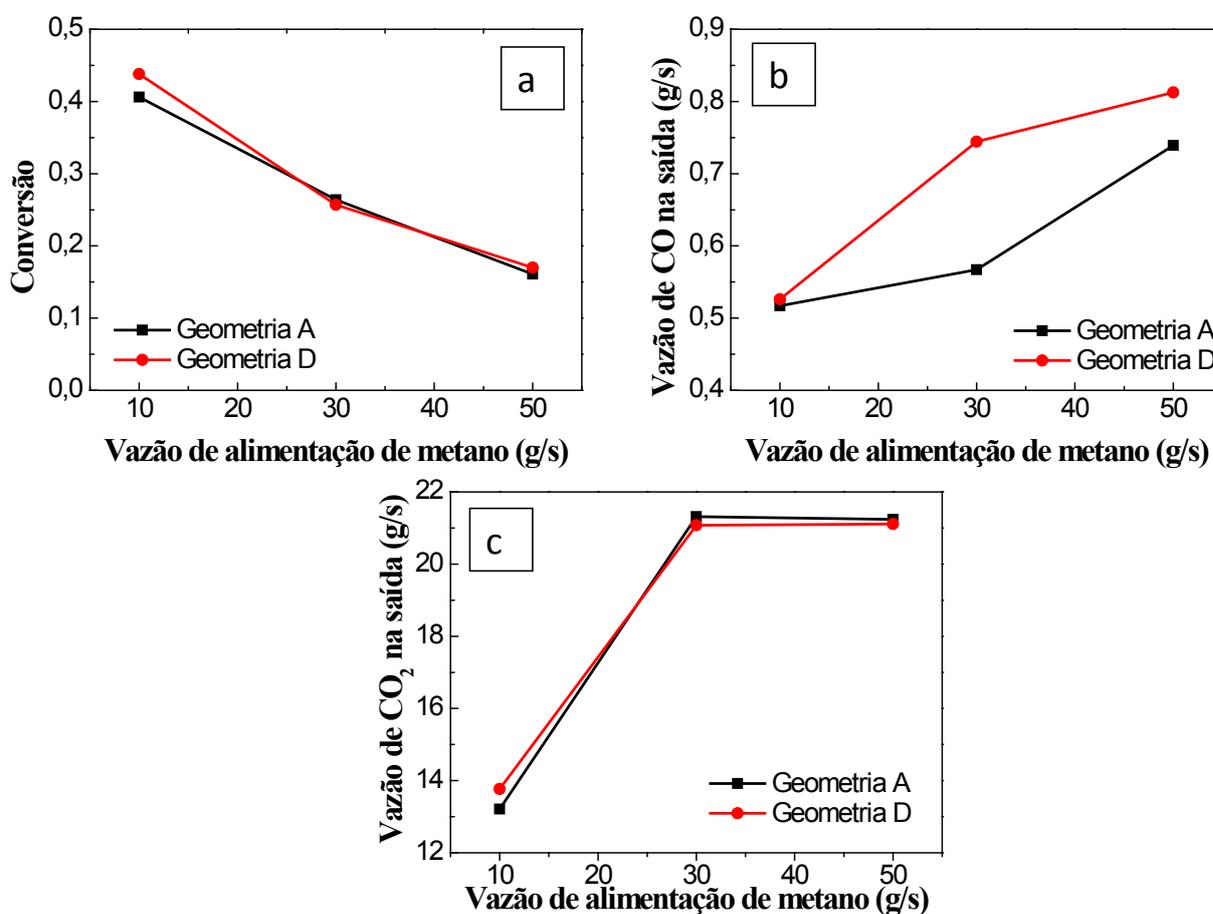


Figura 4.11. Resultados para o Teste II, referente à influência da vazão de metano alimentado na (a) conversão do metano; (b) vazão de CO na saída e (c) vazão de CO_2 na saída.

A quantidade de CO na saída do gaseificador (para a geometria D, Figura 4.11b) aumenta conforme ocorre o aumento na alimentação de metano, uma vez que o CO é o reagente da reação de formação de CO_2 , e devido à deficiência de oxigênio a taxa de oxidação deste é reduzida, ficando mais disponível. Novamente, na Figura 4.11b, pode-se perceber uma

discrepância entre os resultados obtidos entre as geometrias A e D à vazão de alimentação base, de 30 g/s de metano, onde a geometria A apresenta um decréscimo na vazão de CO na saída da ordem de 9%. Os demais resultados exibidos para as duas geometrias mostram, mais uma vez, boa concordância.

4.3 IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO DE ESCOAMENTO TÍPICO DO REATOR

As simulações de fluidodinâmica computacional apresentadas nas seções 4.1 e 4.2 também possibilitaram a identificação do padrão de escoamento dentro do reator em condições de operação monofásicas. Este padrão será discutido em mais detalhes nesta seção, e será usado como base para desenvolvimento dos modelos de rede de reatores equivalentes no próximo capítulo. Foram também conduzidas simulações para o caso multifásico conforme proposto na seção 3.3.4.2, de forma avaliar o comportamento do reator na presença de um leito fluidizado, também auxiliando o desenvolvimento de modelos ERN.

Deve-se ressaltar inclusive, que estas informações serão de grande importância para o grupo de engenharia de processo da CIENTEC, pois um dos principais objetivos de simulações CFD é permitir a visualização e a identificação das principais características do escoamento no interior do equipamento, uma informação difícil de ser obtida experimentalmente para um reator do porte em questão, e de grande importância prática. Estes resultados permitirão um melhor entendimento dos processos conduzidos no reator e ajudarão a interpretar melhor resultados de experimentos realizados no mesmo sob diferentes condições.

Para esta análise, foram utilizadas duas formas de representação do escoamento para melhor entendimento: na primeira, somente linhas de corrente são mostradas ao longo do gaseificador, evidenciando os locais de maior recirculação e de escoamento livre; em seguida, em imagens aumentadas, as linhas de corrente são complementadas pelos vetores relacionados à velocidade local, indicando o sentido de escoamento de material no leito.

4.3.1 Operação em fase gasosa

A operação no reator estudado, utilizando a geometria A, em presença de reações em uma só fase (gasosa) apresenta o escoamento típico mostrado na Figura 4.12. Através das linhas de corrente, podem-se identificar três regiões distintas.

A primeira região, mostrada na parte inferior do reator é caracterizada por intensa recirculação devido ao contato cruzado entre o combustível alimentado (em direção ao fundo) e o ar admitido pelo prato perfurado (em direção ao topo), sugerindo boa qualidade de mistura entre as correntes. Essa boa mistura é evidenciada também nos perfis da Figura 4.6, que mostram que a maior parte do metano é consumida nessa região. Essa zona se estende do fundo até, aproximadamente, a altura do tubo de alimentação de combustível. Verifica-se também, que o vórtice formado encontra-se deslocado para um dos lados do reator, sugerindo uma seção próxima às paredes onde parte do ar admitido pelo fundo pode fluir através de uma corrente de *bypass*. A segunda região, logo acima do tubo de alimentação de combustível, segue um padrão de fluxo ascendente, sem características de mistura significativas. Na terceira região, encontrada junto ao topo, verifica-se novamente formação de recirculações, anteriores à saída do gás do reator, motivadas pela redução significativa no diâmetro da seção de escoamento (diâmetro do reator → diâmetro do tubo de saída) e mudança de direção.

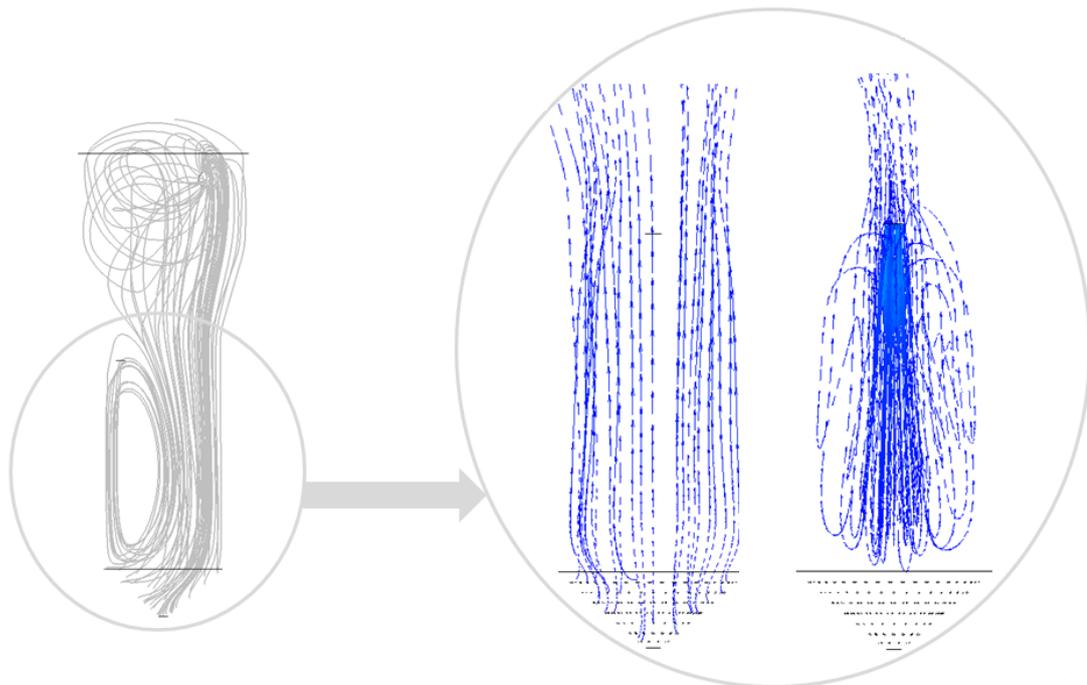


Figura 4.12. Padrão típico de escoamento no reator estudado em condição de operação monofásica (obtido com a geometria A).

Nas imagens aumentadas da Figura 4.12 verifica-se o sentido ascendente do escoamento advindo do prato perfurado, recebendo o agente gaseificante. Observa-se também, o sentido do escoamento advindo do tubo de alimentação, formando uma recirculação induzida pelo encontro do combustível com o agente gaseificante introduzido na parte inferior. Nota-se também que o sentido de escoamento do vórtice é descendente na parte inferior e ascendente da parte exterior, fazendo com que o combustível se espalhe na direção radial.

4.3.2 Operação multifásica gás-sólido

Para a simulação da operação do reator na presença de um leito fluidizado gás-sólido, foram utilizadas as condições e propriedades dadas na seção 3.3.4.2. O padrão de escoamento instantâneo no tempo, obtido para o reator com o leito em expansão, utilizando a geometria A, pode ser visto na Figura 4.13, onde podem ser verificadas muitas similaridades com o caso anterior. As linhas de corrente mostram a elevada recirculação nas partes mais inferiores, próximas ao prato distribuidor, caracterizando a boa qualidade de mistura do leito fluidizado formado. A altura do leito formado se estende do fundo do reator até uma altura próxima ao tubo de alimentação. Novamente tem-se uma corrente ascendente sem mistura significativa logo acima desta primeira região, e por fim, zonas de recirculação no topo. Os vetores, mostrados na imagem aumentada da Figura 4.13, evidenciam o sentido percorrido pelo material e permitem visualizar o padrão circulatório típico no leito. Novamente, o fluxo é descendente na parte interna e ascendente na parte externa (junto às paredes), induzido pelo formato do prato perfurado.

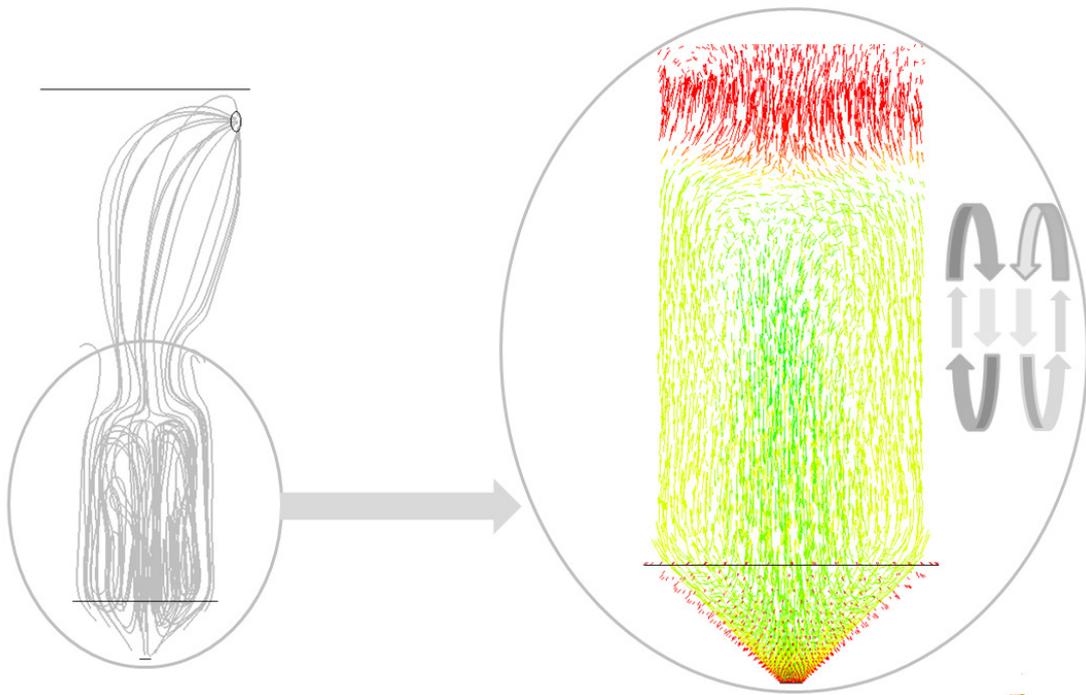


Figura 4.13. Padrão típico de escoamento do reator estudado em condição de operação multifásica (obtido com a geometria A).

Os resultados obtidos para o escoamento multifásico apresentam informações básicas a respeito da fluidodinâmica do reator. Estudos aprofundados poderão ser conduzidos futuramente a fim de obter informações mais detalhadas e precisas, como os perfis de fração volumétrica do particulado, o padrão de escoamento em regime permanente permitindo, até mesmo, a validação dos dados com informações do processo real. Conforme discutido no início da seção, os padrões de escoamento aqui apresentados permitem o conhecimento das condições hidrodinâmicas do processo em maiores detalhes e serão empregados no desenvolvimento das redes de reatores equivalentes a serem exploradas no Capítulo 5.

5 Resultados: Simulações Baseadas em Redes Equivalentes de Reatores

Neste capítulo é apresentada a metodologia de desenvolvimento de rede de reatores químicos equivalentes para modelagem do reator estudado a partir dos resultados do capítulo anterior, assim como os resultados obtidos para o processo de combustão de metano e gaseificação de carvão. Um modelo cinético detalhado é empregado para predição das reações em fase gasosa. Em primeiro lugar, são propostas diferentes configurações de redes de forma a verificar a influência destas nas predições do modelo. Avalia-se, ademais, a forma como o sistema é tratado do ponto de vista térmico: utilizam-se reatores isotérmicos, com temperaturas prescritas (baseadas em dados experimentais, por exemplo), ou reatores adiabáticos, resolvendo-se o balanço de energia do sistema. Busca-se assim verificar a necessidade de conhecimento de perfis de temperatura na condução de simulações, sendo que em muitos casos estes não estão disponíveis. Finalmente, testes de sensibilidade foram conduzidos de forma a avaliar a capacidade preditiva dos modelos.

5.1 DESENVOLVIMENTO DA REDE DE REATORES EQUIVALENTES

5.1.1 Configurações propostas

No capítulo anterior (seção 4.3), foi apresentada uma discussão sobre os padrões de escoamento no reator em questão, operando somente em fase gasosa e/ou contendo um leito fluidizado sólido-gás. Foram mostradas as linhas de corrente no interior do equipamento, onde se verificou a existência de três regiões principais: uma na parte inferior, caracterizada por intensa recirculação, uma intermediária caracterizada pelo fluxo ascendente, e outra zona de recirculação no topo do equipamento próximo a sua saída.

Conforme discutido na seção 3.4, pode-se usar essas informações para definir uma rede de reatores equivalente que descreva qualitativamente as zonas de escoamento presentes no reator. Cada região é modelada como um ou mais reatores ideais de acordo com o comportamento verificado no local, conectados de forma apropriada. As zonas de recirculação e forte mistura podem ser aproximadas por reatores CSTR, enquanto zonas de escoamento livre como reatores PFR.

Baseado nos resultados dos cálculos de CFD discutidos acima foram propostas quatro configurações para a rede de reatores, conforme mostrado na Figura 5.1. Na primeira configuração (Figura 5.1a), foi adotado o sistema mais simples, de um CSTR para a zona de recirculação inferior e um PFR para representar a zona intermediária e o topo. Na segunda configuração (Figura 5.1b), foi adotado o sistema CSTR+PFR 1+PFR 2, de forma que o CSTR represente a zona de recirculação na parte inferior esquerda, o PFR1 represente a corrente ascendente próxima às paredes e o PFR2 represente o restante (da metade ao topo). Na Figura 5.1c, é mostrada a terceira configuração, onde, por simplificação, foi considerada a zona inferior como um grande CSTR, a zona intermediária como um PFR, devido ao escoamento ascendente sem mistura nessa região, e a zona superior como um segundo CSTR devido à elevada recirculação presente, conforme visto na imagem das linhas de corrente. A configuração 4 pode ser vista como uma combinação entre a 2ª e a 3ª configuração.

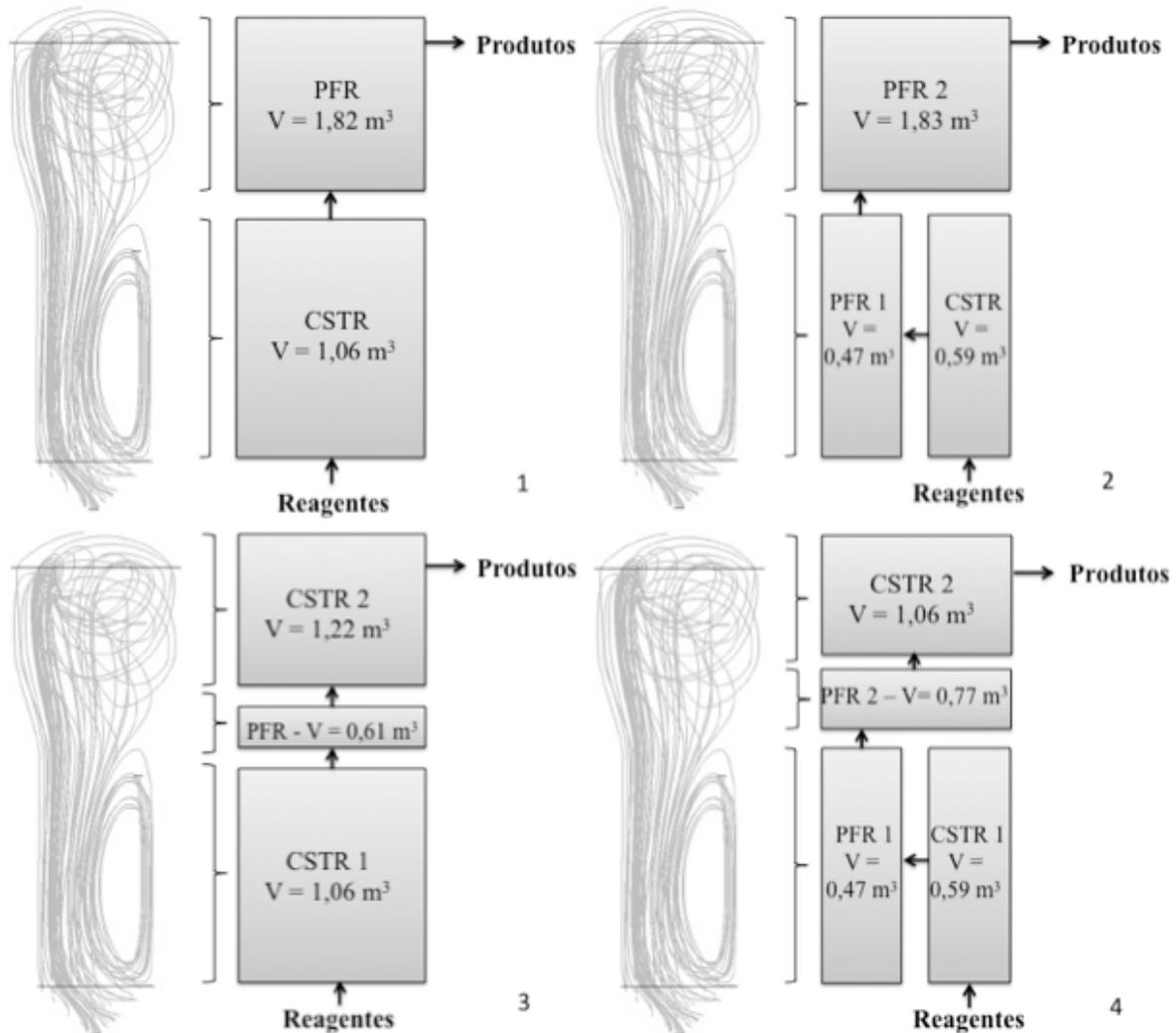


Figura 5.1. Configurações das redes de reatores propostas e volumes correspondentes.

(a) Configuração 1; (b) Configuração 2; (c) Configuração 3 (d) Configuração 4.

O volume e a temperatura média de cada seção do reator convertido a um reator ideal foram estimadas através das ferramentas de pós-processamento do software CFX. Foram também estimadas uma pressão e uma temperatura média para o sistema como um todo.

Dado que os reatores do tipo PFR devem ser, por sua vez, aproximados a n reatores CSTR de volumes iguais e ligados em série (onde o volume de cada um é igual ao volume total do reator dividido por n), foi necessária a realização de um teste de convergência com o propósito de encontrar o valor de n requerido à obtenção de uma solução independente (teoricamente n seria infinito). Desta forma foram conduzidas simulações sob uma temperatura de 800 K alimentando-se 30 g/s de metano e 139,15 g/s de ar em uma série de n reatores, variando-se n de 1 a 300. O parâmetro escolhido para verificar a convergência foi a

fração mássica dos componentes CH_4 e CO na corrente de saída. A Figura 5.2 ilustra o resultado do teste realizado para duas das espécies químicas presentes na saída do gaseificador.

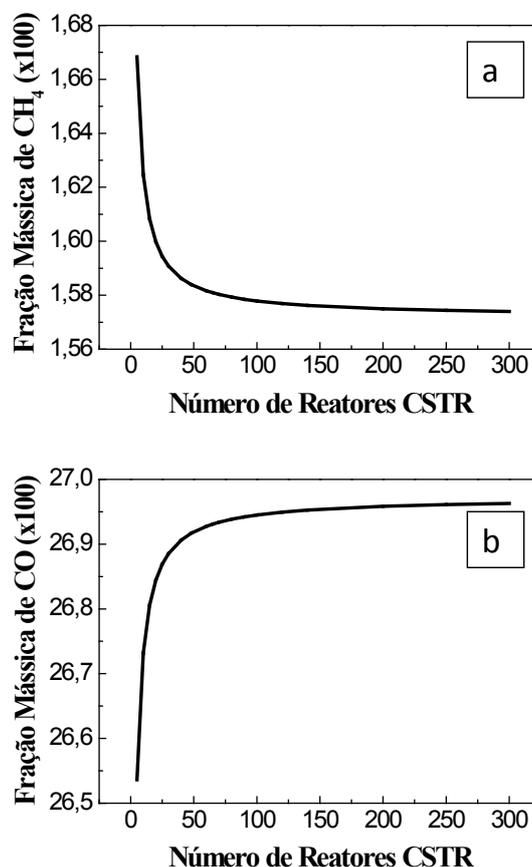


Figura 5.2. Resultados do teste de convergência para o número de CSTRs necessários para descrever cada PFR. Frações mássicas de (a) CH_4 e (b) CO versus número de reatores.

Os resultados da Figura 5.2 mostram que para ambos os componentes, a fração mássica se torna praticamente constante a partir do uso de aproximadamente 200 CSTRs. Dessa forma, todo PFR utilizado na criação dos modelos ERN apresentam este número de reatores. Assim, por exemplo, a configuração 2 de reatores passa a ter 401 reatores CSTR (2 PFR = 2×200 CSTR + 1 CSTR), e a configuração 3, 202 reatores CSTR (1PFR = 200 CSTR + 2 CSTR).

5.1.2 Seleção das configurações de reatores

A fim de verificar se há diferenças significativas nos resultados obtidos pelas distintas configurações da rede propostas na seção anterior, foram conduzidas simulações em diferentes temperaturas (1200 K e 1300 K, assumindo que todo o sistema está na mesma temperatura) e os resultados são comparados. Foram também conduzidas simulações com os casos limites, isto é, descrevendo o reator como um todo por um reator CSTR ou por um reator PFR. Os resultados foram plotados lado a lado e são mostrados na Figura 5.3. Verificou-se primeiramente que as configurações 3 e 4 trazem previsões muito próximas às configurações 1 e 2 respectivamente, portanto são mostradas apenas quatro colunas nos gráficos.

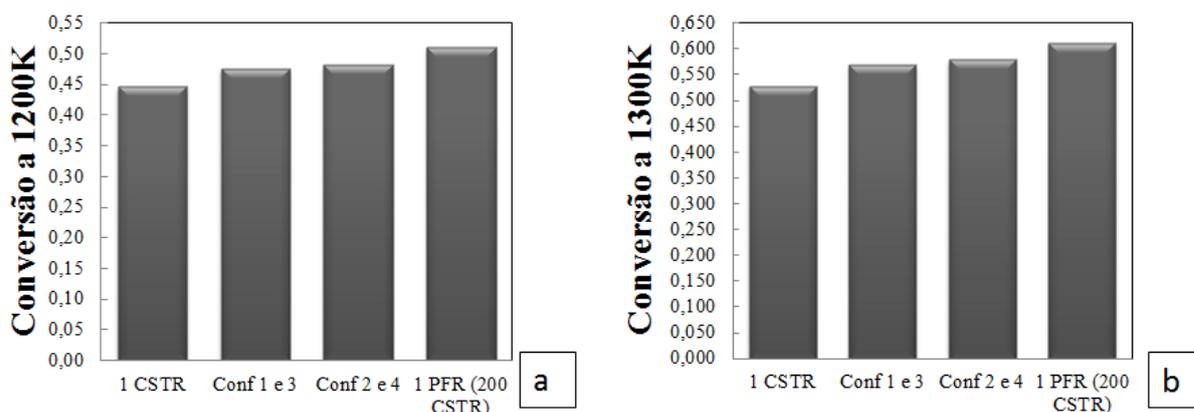


Figura 5.3. Comparação da conversão de metano observada para as diferentes configurações de reatores a (a) 1200 K e (b) 1300 K.

Primeiramente, as conversões obtidas para as diferentes configurações de reatores propostas se situam entre os valores calculados para os casos limites (um CSTR ou um PFR apenas) apresentando desvios de 10% nesses casos, ressaltando a importância de usar uma rede de reatores ideais para descrição do sistema. Entretanto, entre as conformações propostas, não houve diferença significativa para os valores apresentados de conversão. Dessa forma, espera-se que qualquer das configurações poderia ser empregada para representar o gaseificador real. Mais testes poderiam ser feitos em diferentes condições para verificar situações onde diferenças significativas pudessem surgir. Portanto, a configuração 3, que demanda um menor tempo computacional, uma vez que possui um menor número total de reatores, além de representar bem a existência de três zonas principais no reator, conforme discutido na seção 4.3, foi a escolhida para a realização dos testes posteriores.

5.2 APLICAÇÃO NO PROCESSO DE COMBUSTÃO

A rede de reatores selecionada na seção anterior (configuração 3, Figura 5.1c), foi empregada para uma série de testes, visando avaliar a qualidade de predição do modelo ERN em conjunto com o modelo cinético, através da análise do efeito das variáveis na conversão do gaseificador e na composição do produto formado. Uma vez definida a configuração e o volume de cada zona do reator, são propostas diferentes formas de se tratar o sistema do ponto de vista térmico. Em um primeiro momento, serão empregados reatores ideais isotérmicos, todos na mesma temperatura ou cada qual em uma diferente temperatura. Na sequência, serão empregados reatores adiabáticos, usando uma temperatura de partida (para uma das zonas) sendo a temperatura dos demais calculados na simulação. O objetivo é verificar a dependência dos resultados com o procedimento empregado e avaliar a necessidade de uso de dados experimentais ou de cálculos CFD para definição da temperatura de cada zona. No caso onde os reatores são isotérmicos, devem-se prescrever as temperaturas, enquanto no caso onde os mesmos são adiabáticos, o número de informações se reduz.

5.2.1 Testes empregando reatores isotérmicos

Foram realizados dois testes de sensibilidade com o modelo ERN em conjunto com o modelo cinético detalhado, a fim de verificar o efeito das variáveis (vazões de ar e metano) na conversão do reator. Nesta seção as simulações foram realizadas em condições isotérmicas e, portanto, os reatores permanecem com temperaturas constantes ao longo do processo, sem que ocorram trocas de calor entre as fases, as paredes ou com o ambiente externo.

Nesse caso isotérmico, deve-se avaliar qual ou quais temperaturas são usadas para caracterizar cada seção ou o reator como um todo. Para cada um dos testes de sensibilidade foram feitas cinco análises distintas: foram obtidas duas curvas de conversões para as temperaturas hipotéticas, de 1200 K e 1300 K, uma curva para as conversões a partir das temperaturas médias para cada reator ideal simulado (intitulada “*Temp por reator*”, com temperaturas específicas para cada zona, adquiridas a partir dos cálculos em CFD descritos na seção anterior), além de uma curva de conversões na temperatura média do sistema (intitulada “*Temp média*”, com um valor de temperatura média para todo o sistema, também obtida por CFD). Estas temperaturas médias globais e por zonas conseguidas através do uso da ferramenta de pós-processamento do CFX, para cada geometria e diferentes vazões utilizadas

nas simulações, são mostradas nas Tabelas 5.1 e 5.2. É mostrada ainda uma quinta curva referente às conversões retiradas do CFX, para comparação com as curvas obtidas pela rede de reatores em conjunto com o modelo cinético.

Em termos de custo computacional, o tempo de simulação variou entre 320 segundos, nas simulações mais simples e 2915 segundos nas simulações que representavam elevada quantidade de reatores, o que mostra o ganho temporal no uso do modelo cinético detalhado proposto.

A Tabela 5.1 mostra as temperaturas médias obtidas nas simulações CFD para o sistema na presença de reação (Capítulo 4, Seção 4.2), para cada zona onde se define um reator ideal e para o reator como um todo. Estas serão utilizadas para definição da temperatura dos reatores com uso do modelo cinético. As temperaturas médias foram calculadas para o reator descrito conforme as geometrias A e D, definidas no Capítulo 3, Seção 3.3.1.

Tabela 5.1. Temperaturas das zonas do reator obtidas nos cálculos CFD para diferentes vazões de ar

| Vazão de Ar | Reator | “Temp por reator” (K) | | “Temp média” (K) | |
|-------------|--------|-----------------------|-------------|------------------|-------------|
| | | Geometria A | Geometria D | Geometria A | Geometria D |
| 100 g/s | CSTR 1 | 1265,2 | 1234,2 | | |
| | PFR | 1495,7 | 1728,2 | 1417,0 | 1414,6 |
| | CSTR 2 | 1514,0 | 1659,0 | | |
| 139,15 g/s | CSTR 1 | 1240,6 | 1266,2 | | |
| | PFR | 1743,7 | 1487,6 | 1524,0 | 1514,0 |
| | CSTR 2 | 1653,4 | 1512,1 | | |
| 180 g/s | CSTR 1 | 1131,1 | 1152,5 | | |
| | PFR | 1753,6 | 1721,4 | 1504,2 | 1516,4 |
| | CSTR 2 | 1660,1 | 1718,6 | | |
| 200 g/s | CSTR 1 | 1072,69 | 1113,31 | | |
| | PFR | 1700,19 | 1648,53 | 1472,71 | 1491,74 |
| | CSTR 2 | 1679,92 | 1720,70 | | |

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram os resultados para a conversão de metano em função da vazão de ar, para uma vazão fixa de metano de 30 g/s, obtidos usando as temperaturas médias calculadas através dos resultados de CFD para as geometrias A e D. Apesar dos diferentes volumes e temperaturas das zonas entre as geometrias A e D, as curvas obtidas mostram-se bastante semelhantes, indicando novamente que a geometria simplificada D representa de forma satisfatória a mais complexa (A).

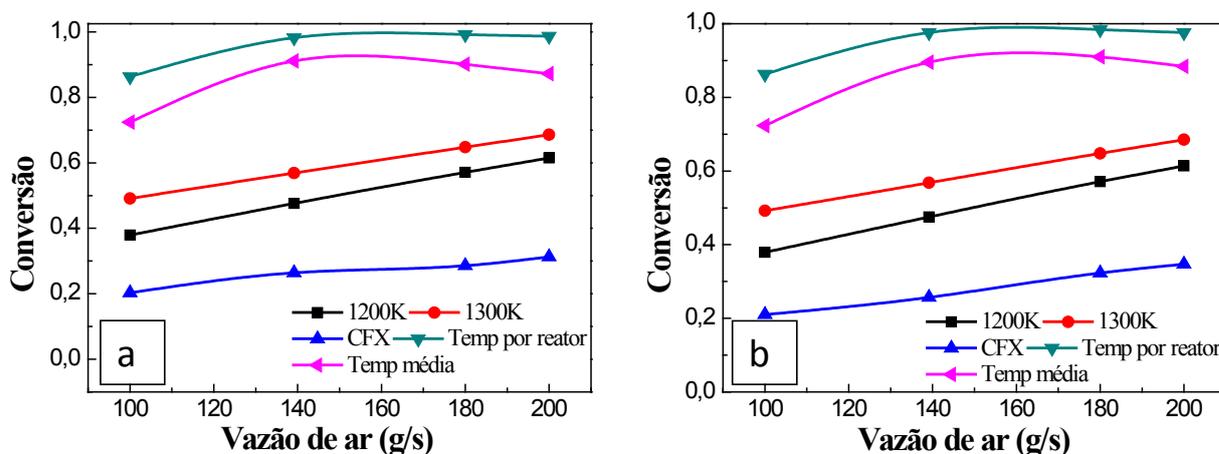


Figura 5.4. Teste de sensibilidade I utilizando reatores isotérmicos para as geometrias (a) A e (b) D, ilustrando a dependência da conversão de metano com a vazão de ar admitido, empregando diferentes temperaturas para os reatores da rede. Para as curvas “Temp por reator” e “Temp média” são usadas temperaturas obtidas pelos cálculos de CFD relativas a média por zona e para todo o reator respectivamente. (Linhas são usadas para facilitar a visualização).

As curvas que representam as temperaturas hipotéticas de 1200 e 1300 K e as curvas que representam as conversões obtidas em CFX apresentam o mesmo comportamento (estando praticamente paralelas entre si), isto é, a conversão é crescente com o aumento da vazão de ar alimentado, já que mais oxigênio torna-se disponível no meio, convertendo maior quantidade de combustível a produto. Verifica-se também que a conversão predita pelos cálculos no CFX é inferior à predita pelas ERNs a 1200K e 1300K apesar das maiores temperaturas no primeiro caso (CFX); isto se deve ao modelo cinético mais completo empregado nas ERNs. Enquanto isso, os resultados obtidos usando uma temperatura média em todo o reator mostra a conversão apresentando seu maior valor a 139,15 g/s de ar, uma vez que essa vazão exibe as maiores temperaturas (de 1524,0 K para a geometria A e de 1514,0 K para a geometria D, ver Tabela 5.1) em comparação com as demais vazões, portanto, a curva sofre influência direta da temperatura aplicada, aumentando a conversão. Da mesma forma, os resultados obtidos utilizando uma temperatura média para cada reator ideal (“Temp por reator”) tem elevada conversão a maiores temperaturas, entretanto diferente da curva “Temp média”, devido às diferenças locais de temperatura; os valores obtidos são superiores a 85% com 100 g/s de ar alimentado, chegando muito próximo a 100% de conversão com os demais valores de vazões de alimentação do comburente. Esse comportamento foi observado para as

duas geometrias testadas. Esses resultados mostram a grande importância de definir precisamente as temperaturas dos reatores quando forem considerados isotérmicos, uma vez que as diferenças entre as predições são bastante significativas. É importante ainda ressaltar que diferenças surgem quando se definem temperaturas médias em cada zona ou médias do reator como um todo; apesar destas serem consistentes (a média global é uma média ponderada no volume das temperaturas de cada zona), as variações locais mostram-se de significativa influência no resultado final.

Analogamente ao teste anterior, foi analisada a dependência da conversão com a vazão de metano admitida para uma vazão fixa de ar de 139,15 g/s. As temperaturas médias usadas nas simulações com as redes e o modelo cinético, obtidas conforme descrito no caso anterior, para as diferentes condições de operação, encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Temperaturas obtidas nos cálculos CFD em diferentes vazões de metano.

| Vazão de Metano | Reator | Temperaturas obtidas em CFX (K) | | Temperaturas médias (K) | |
|-----------------|--------|---------------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | | Geometria A | Geometria D | Geometria A | Geometria D |
| 10 g/s | CSTR 1 | 782,2 | 796,5 | | |
| | PFR | 1442,3 | 1407,2 | 1249,0 | 1243,1 |
| | CSTR 2 | 1575,0 | 1566,0 | | |
| 30 g/s | CSTR 1 | 1234,2 | 1234,2 | | |
| | PFR | 1728,3 | 1728,3 | 1524,0 | 1514,0 |
| | CSTR 2 | 1659,1 | 1659,1 | | |
| 50 g/s | CSTR 1 | 1247,4 | 1234,3 | | |
| | PFR | 1417,5 | 1401,5 | 1357,3 | 1349,7 |
| | CSTR 2 | 1426,4 | 1424,9 | | |

As curvas obtidas nesta segunda análise, que ilustram a conversão com a variação da vazão de alimentação de metano, são apresentadas na Figura 5.5, e se mostram muito semelhantes quando comparadas às obtidas com as geometrias A e D, de forma equivalente ao caso anterior. Todas as curvas apresentadas tem a conversão diminuindo com o aumento da vazão de alimentação de metano, uma vez que com esse aumento o oxigênio torna-se escasso, impedindo maiores conversões do reagente. Verificam-se ainda as mesmas discrepâncias vistas no estudo anterior: por exemplo, as predições obtidas pela simulação CFD são sempre inferiores devido ao modelo cinético simplificado empregado, e quanto maior a temperatura dos reatores maior a conversão alcançada. Destacam-se ainda as diferenças apresentadas entre os cálculos empregando um único valor médio para a temperatura e utilizando temperaturas médias por zona de reator.

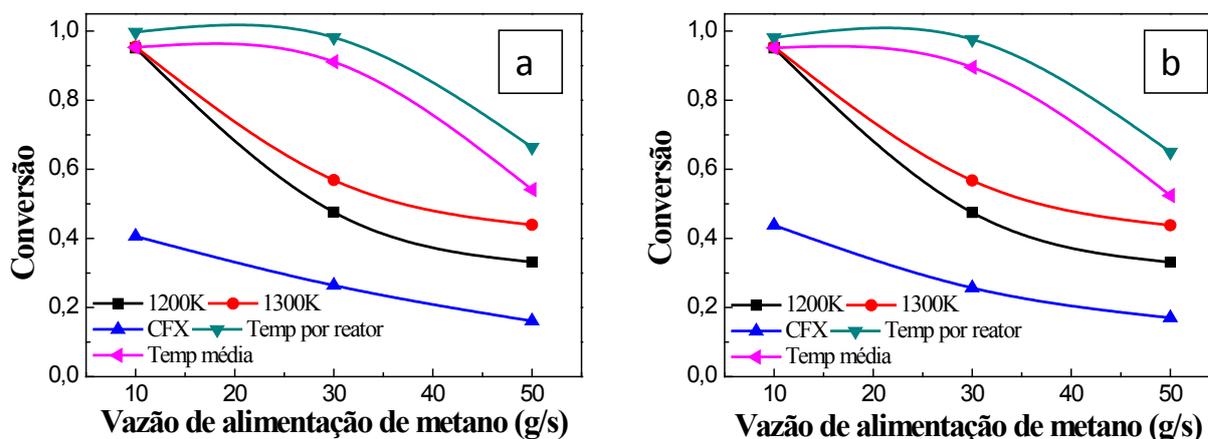


Figura 5.5. Teste de sensibilidade II utilizando reatores isotérmicos para as geometrias (a) A e (b) D, ilustrando a dependência da conversão de metano com a vazão de metano admitido, empregando diferentes temperaturas para os reatores da rede. Para as curvas “Temp por reator” e “Temp média” são usadas temperaturas obtidas pelos cálculos de CFD relativas a média por zona e para todo o reator respectivamente. (Linhas são usadas para facilitar a visualização).

5.2.2 Testes empregando reatores adiabáticos

Na seção anterior, verificou-se que a definição das temperaturas dos reatores na rede tem grande influência nas previsões do modelo. Para definição das temperaturas nos testes anteriores, utilizaram-se resultados de cálculos de CFD e, de maneira geral, essa informação pode ser conseguida através desses cálculos ou a partir de medições experimentais de operação do reator em questão. Na prática, nem sempre essas informações estarão disponíveis. Uma alternativa é usar o balanço de energia para prever as temperaturas nos reatores, tratando-os como reatores adiabáticos ou com troca térmica para o exterior.

Desta forma, simulações considerando o primeiro reator da rede de reatores equivalentes como isotérmico e os demais reatores como adiabáticos foram conduzidas, ou seja, o balanço de energia foi utilizado para prever as temperaturas dos demais reatores da sequência, desconsiderando quaisquer perdas para o exterior. Em uma simulação estacionária deste processo, se torna necessário induzir a ignição da mistura, visto que combustível e comburente entram no reator em baixas temperaturas, insuficientes para que as reações ocorram. Na prática, quando as correntes são alimentadas, o reator já está operando em uma temperatura adequada à ocorrência das reações de combustão. Sendo assim, uma forma de

conduzir estas simulações é definindo a temperatura de uma das zonas, tal que esta seja suficiente para induzir o processo de combustão. Outra forma seria introduzir no estado transiente (visto que as simulações apesar de buscarem o estacionário são transientes, conforme discutido na seção 3.4, Capítulo 3) uma corrente de radicais livres na forma de um pulso, que induzem reações e depois desaparecem do sistema, conforme sugerido no manual do pacote Cantera. Verificou-se que este segundo procedimento trouxe dificuldades do ponto de vista numérico e os resultados se equivalem a simplesmente introduzir uma temperatura elevada na primeira câmara do reator, sendo este o procedimento usado.

Foram então conduzidos os mesmos testes de sensibilidade da seção anterior utilizando reatores adiabáticos, visando também uma comparação com os resultados obtidos para os reatores isotérmicos. Sendo assim, as temperaturas atribuídas aos reatores isotérmicos (primeiros reatores das redes de reatores) foram as mesmas temperaturas hipotéticas de 1200 e 1300 K e as temperaturas médias para o sistema, obtidas a partir dos cálculos CFD e referentes aos testes anteriores para as geometrias A e D. As temperaturas obtidas para cada reator da rede são mostradas na Tabela 5.3 para as geometrias A e D.

Tabela 5.3. Temperaturas obtidas para cada reator nos testes de sensibilidade variando-se a vazão de ar admitida, utilizando redes de reatores adiabáticos.

| Vazão de ar (g/s) | Reator | 1° reator a 1200K | | 1° reator a 1300K | | 1° reator a Temp média | |
|-------------------|--------|-------------------|----------|-------------------|----------|------------------------|----------|
| | | Geom. A | Geom. D | Geom. A | Geom. D | Geom. A | Geom. D |
| 100 | CSTR 1 | 1200,0 K | 1200,0 K | 1300,0 K | 1300,0 K | 1417,0 K | 1414,6 K |
| | PFR | 1241,2 K | 1245,5 K | 1314,6 K | 1313,9 K | 1404,5 K | 1398,4 K |
| | CSTR 2 | 1247,5 K | 1246,9 K | 1292,4 K | 1291,6 K | 1358,5 K | 1355,5 K |
| 139,15 | CSTR 1 | 1200,0 K | 1200,0 K | 1300,0 K | 1300,0 K | 1524,1 K | 1514,0 K |
| | PFR | 1273,9 K | 1268,1 K | 1324,0 K | 1324,9 K | 1486,4 K | 1486,2 K |
| | CSTR 2 | 1274,1 K | 1274,9 K | 1311,3 K | 1312,1 K | 1444,9 K | 1440,1 K |
| 180 | CSTR 1 | 1200,0 K | 1200,0 K | 1300,0 K | 1300,0 K | 1504,2 K | 1516,4 K |
| | PFR | 1295,7 K | 1294,4 K | 1334,0 K | 1334,4 K | 1471,0 K | 1486,1 K |
| | CSTR 2 | 1298,5 K | 1299,2 K | 1329,0 K | 1329,2 K | 1440,2 K | 1440,1 K |
| 200 | CSTR 1 | 1200,0 K | 1200,0 K | 1300,0 K | 1300,0 K | 1472,7 K | 1491,7 K |
| | PFR | 1305,5 K | 1310,3 K | 1339,2 K | 1336,8 K | 1456,2 K | 1481,9 K |
| | CSTR 2 | 1311,2 K | 1293,0 K | 1336,8 K | 1336,5 K | 1428,2 K | 1445,1 K |

A Figura 5.6, apresenta as curvas de conversão versus vazão de ar alimentado para uma vazão fixa de metano, obtidas atribuindo valor de temperatura apenas ao primeiro reator da sequência de reatores enquanto os demais são considerados adiabáticos (curvas intituladas

“Adiabat. Primeiro reator a 1200 K”, “Adiabat. Primeiro reator a 1300 K” e “Adiabat. Primeiro reator a Temp média”). Para fins de comparação, é mostrada também a curva de resultados para a rede de reatores isotérmicos à temperatura média do sistema (“Temp média”, ver Tabelas 5.1 e 5.2) e nas temperaturas de 1200 e 1300 K. Apenas as curvas obtidas para a geometria A são mostradas na Figura 5.6, uma vez que para a geometria D as curvas se mostraram extremamente semelhantes.

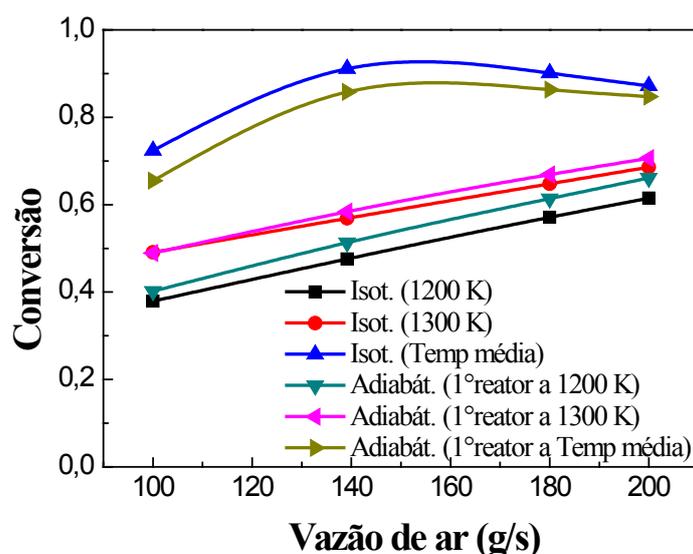


Figura 5.6. Teste de sensibilidade I para os reatores adiabáticos, relativo à dependência da conversão de metano com a vazão de ar admitido. Apenas os resultados obtidos para a geometria A são mostrados. (Linhas são usadas para facilitar a visualização).

As curvas da Figura 5.6 relativas às redes de reatores com o primeiro reator da série em condição isotérmica e os demais reatores adiabáticos seguem a mesma tendência que as curvas relativas aos reatores isotérmicos. Apesar das tendências serem as mesmas, houve desvios entre as predições. Os valores de conversão calculados para a rede que possui os reatores adiabáticos se mostram maiores, uma vez que as temperaturas obtidas para os reatores adiabáticos foram mais elevadas, por desconsiderar qualquer troca térmica com o meio. Entretanto, deve-se ressaltar que na rede de reatores adiabáticos apenas uma temperatura foi necessária para prever o desempenho do sistema como um todo, e os resultados foram satisfatórios.

As mesmas observações podem ser feitas para o segundo teste, que analisa a conversão obtida com a vazão de alimentação de metano para uma vazão de ar constante, cujas temperaturas obtidas, para as geometrias A e D são mostradas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Temperaturas obtidas para cada reator nos testes de sensibilidade variando-se a vazão de metano admitida, utilizando redes de reatores adiabáticos.

| Vazão de metano (g/s) | Reator | 1° reator a 1200K | | 1° reator a 1300K | | 1° reator a Temp média | |
|-----------------------|--------|-------------------|----------|-------------------|----------|------------------------|----------|
| | | Geom. A | Geom. D | Geom. A | Geom. D | Geom. A | Geom. D |
| 10 g/s | CSTR 1 | 1200,0 K | 1200,0 K | 1300,0 K | 1300,0 K | 1249,0 K | 1243,1 K |
| | PFR | 1270,4 K | 1279,7 K | 1330,5 K | 1330,8 K | 1292,6 K | 1289,4 K |
| | CSTR 2 | 1278,8 K | 1271,3 K | 1334,6 K | 1335,0 K | 1298,5 K | 1295,6 K |
| 30 g/s | CSTR 1 | 1200,0 K | 1200,0 K | 1300,0 K | 1300,0 K | 1524,1 K | 1514,0 K |
| | PFR | 1273,9 K | 1268,1 K | 1324,0 K | 1324,9 K | 1486,4 K | 1486,2 K |
| | CSTR 2 | 1274,1 K | 1274,9 K | 1311,3 K | 1312,1 K | 1444,9 K | 1440,1 K |
| 50 g/s | CSTR 1 | 1200,0 K | 1200,0 K | 1300,0 K | 1300,0 K | 1357,3 K | 1349,7 K |
| | PFR | 1243,6 K | 1241,3 K | 1315,8 K | 1315,6 K | 1361,5 K | 1356,0 K |
| | CSTR 2 | 1258,4 K | 1258,2 K | 1294,0 K | 1294,2 K | 1323,6 K | 1320,0 K |

Os resultados obtidos para o teste de sensibilidade analisando a dependência da conversão do metano com o aumento da vazão do mesmo composto admitido ao reator são mostrados na Figura 5.7. As curvas representantes da rede de reatores adiabáticos e as curvas representantes da rede de reatores isotérmicos novamente seguem a mesma tendência, diferenciando-se nos valores quantitativos para as conversões alcançadas.

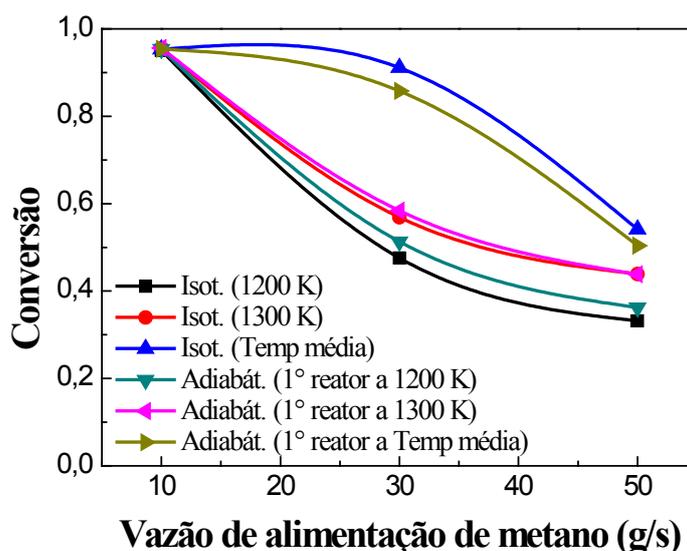


Figura 5.7. Teste de sensibilidade II para os reatores adiabáticos, relativo à dependência da conversão com a vazão de metano admitida. Apenas os resultados obtidos para a geometria A são mostrados (Linhas são usadas para facilitar a visualização).

5.3 APLICAÇÃO NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados referentes à aplicação da rede de reatores desenvolvida para o estudo do processo de gaseificação de carvão no reator. O carvão foi modelado através dos componentes e das proporções mostradas na Tabela 3.4, definidas de forma a representar o carvão de Candiota. Alimenta-se ao reator ar e vapor d'água em diferentes proporções de forma a avaliar a composição de gás de síntese produzido. Utiliza-se o mesmo modelo cinético apresentado na seção 3.4 para determinação das taxas de reação, assumindo apenas as reações na fase gasosa; como foi discutido, assume-se que o carvão admitido já passou pelo processo de secagem e devolatilização, desprezando-se também reações na interface gás-sólido.

Novamente, foram utilizadas as redes de reatores equivalentes considerando reatores isotérmicos e adiabáticos para representar o gaseificador, sendo que cada reator da rede apresenta uma determinada temperatura. Para definição das temperaturas das zonas (todas as zonas para os isotérmicos ou da primeira para o caso adiabático), utilizaram-se dados históricos cedidos pela CIENTEC, obtidos durante operação do reator de gaseificação real. Conforme discutido no Capítulo 3 (seção 3.2) o reator apresenta termopares em diferentes

alturas do leito, que permitem a medição em tempo real. A Figura 5.8 ilustra as alturas aproximadas de onde foram tomadas as temperaturas, assim como valores médios de temperaturas medidas em uma campanha, usadas na condução dos cálculos aqui apresentados.

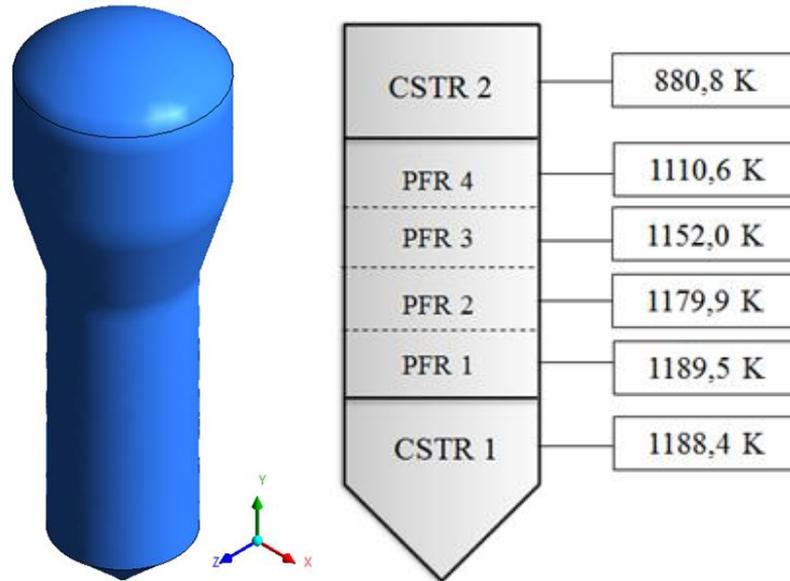


Figura 5.8. Representação das tomadas de temperatura no gaseificador, zonas criadas para a ERN e temperaturas típicas de operação.

Para a modelagem da rede contendo reatores apenas isotérmicos, devido ao fato de termos medições de temperaturas em mais de um ponto para cada zona definida no modelo ERN, decidiu-se dividir cada zona (CSTR1, PFR e CSTR2) em subzonas equivalentes cada qual com uma temperatura específica. Para o CSTR1, que no reator real se equivale ao leito fluidizado, utilizou-se uma temperatura de 1188,4 K, obtida a partir da média de três termopares em diferentes alturas. O PFR que representa a zona intermediária foi dividido entre 4 zonas, cada qual com sua temperatura conforme mostrado na Figura 5.8. O reator que representa o topo (CSTR2) apresenta uma única tomada de temperatura, usando este valor como médio.

Para fins de comparação, de forma análoga à análise da seção anterior, criou-se uma rede de reatores onde apenas a temperatura da 1ª zona é definida, sendo determinadas as demais assumindo que os reatores são adiabáticos. Um exemplo de temperaturas calculadas para cada zona é mostrado na Tabela 5.5, correspondente ao caso onde carvão é alimentado a 108 kg/h, ar a 500,94 kg/h e vapor a 100 kg/h. São mostradas também as temperaturas experimentais para fins de comparação.

Tabela 5.5. Perfil de temperatura experimental e calculado por rede de reatores adiabáticos ao longo do reator.

| Zona | Temperatura Experimental (K) | Temperatura adiabática (K) |
|--------|------------------------------|----------------------------|
| CSTR 1 | 1188,4 | 1188,4 |
| PFR 1 | 1189,5 | 1229,4 |
| PFR 2 | 1179,9 | 1259,2 |
| PFR 3 | 1152,0 | 1269,9 |
| PFR 4 | 1110,6 | 1276,3 |
| CSTR2 | 880,8 | 1290,7 |

Pelos resultados da tabela, verifica-se um desvio em relação aos valores na medida em que se aproxima do topo do reator. Tais desvios se devem, primeiramente, ao consumo de parte do calor gerado no processo para secagem e devolatilização do carvão, o que não é contemplado no modelo proposto. Além disso, em segundo lugar, são desprezadas as perdas de calor para o meio, sendo que no reator real existe uma perda significativa que se deve à presença da serpentina localizada no topo do reator, a qual serve de pré-aquecedor para a corrente de alimentação de vapor e ar para o reator (ver Capítulo 3, seção 3.2), sendo esse o motivo da discrepância mais significativa mostrada na zona intitulada CSTR2. Desta forma, serão conduzidas simulações com a rede de reatores adiabáticos somente para fins de comparação.

De posse do modelo apresentado, foram conduzidos diversos testes para avaliar a influência da razão de equivalência e da vazão de vapor admitidas ao reator na composição dos gases produzidos pelo processo, avalia-se também o efeito da temperatura nas mesmas variáveis. Por fim, foram ainda conduzidos testes variando a pressão empregada para a operação de gaseificação, valores entre 1 e 50 atm foram utilizados sem que fossem percebidas diferenças nas respostas obtidas para as variáveis de interesse. Portanto, nos resultados mostrados na sequência são empregadas apenas pressões de 1atm.

5.3.1 Testes de sensibilidade variando a razão de equivalência

A razão de equivalência, definida conforme a Equação 3.17, relaciona a quantidade de oxigênio admitida e a que seria requerida para completa oxidação da carga alimentada. Com a finalidade de analisar a variação na composição do gás obtido na corrente de saída do

gaseificador frente à variação da alimentação de oxigênio foram utilizados seis valores de razão de equivalência: 0,1, 0,25, 0,44 (caso base, onde a taxa de alimentação de carvão é de 108 kg/h e a vazão de vapor é mantida em 500,94 kg/h, valores típicos de processo do reator de gaseificação sob estudo), 0,65, 0,85 e 0,88. A Figura 5.9 mostra as composições dos gases da corrente de saída do gaseificador em base úmida obtidas para as diferentes razões de equivalência testadas, considerando a rede de reatores adiabática; os resultados análogos obtidos para a rede de reatores isotérmicos é mostrado na figura 5.10.

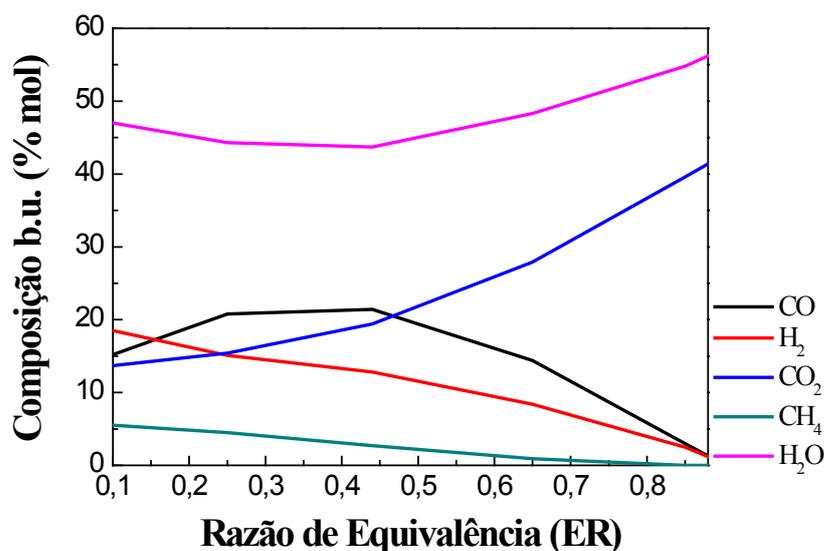


Figura 5.9. Composição dos gases obtidos na corrente de saída do gaseificador em função da razão de equivalência para a rede de reatores adiabáticos.

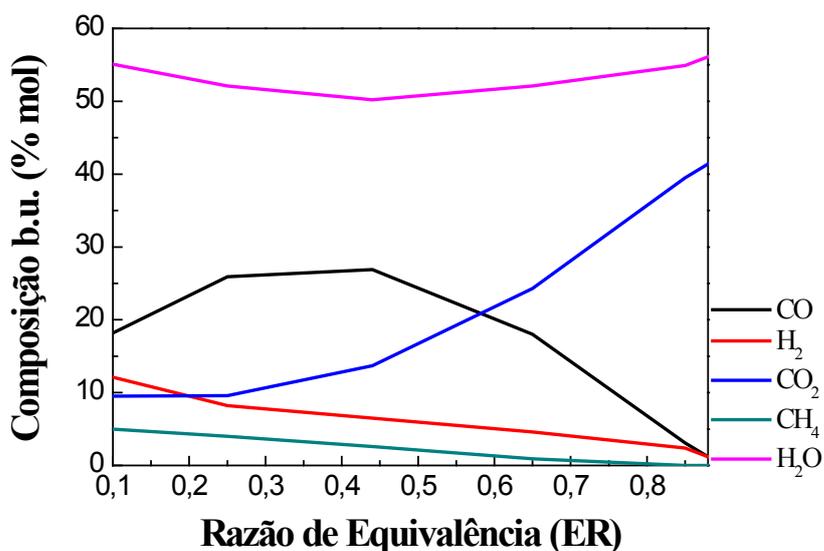


Figura 5.10. Composição dos gases obtidos na corrente de saída do gaseificador em função da razão de equivalência para a rede de reatores isotérmicos.

Os resultados obtidos para a composição frente à variação da razão de equivalência mostram que valores de $ER > 0,45$ levam a uma diminuição dos gases de interesse, CO e H_2 , e ao aumento na produção de gases como CO_2 e H_2O , o que não é vantajoso para o processo. Esse comportamento é causado pelo aumento de oxigênio disponível no meio que faz com que as reações de oxidação do monóxido de carbono sejam favorecidas, aumentando a formação de CO_2 e diminuindo a concentração de CO, importante componente do gás de síntese, na corrente de saída do gaseificador. A região onde a fração de CO atinge seu máximo está entre, aproximadamente, 0,25 e 0,45.

Para a rede de reatores isotérmicos, o gráfico de composição de gases na corrente de saída frente à variação da razão de equivalência (Figura 5.10) exhibe o mesmo comportamento mostrado para a rede de reatores adiabáticos (Figura 5.9), onde o aumento da concentração de oxigênio no meio leva ao consumo do mesmo e formação de CO, CO_2 e H_2O e posterior oxidação do CO a CO_2 , levando a grande produção desse componente a razões de equivalência maiores que 0,45. Na simulação empregando os reatores isotérmicos com temperaturas definidas pelos dados de planta observaram-se frações de H_2 levemente inferiores e CO levemente superiores, devido às diferenças nas temperaturas de cada zona.

O valor de ER usual para o gaseificador estudado é de 0,44 que, de acordo com os resultados obtidos, apresentaria elevado teor de CO e teor de H_2 satisfatório, além de baixa quantidade de CO_2 , componente indesejado para o processo. De acordo com Souza-Santos (2010), o valor de razão de equivalência para combustores deve ser igual ou maior que 1 e para o caso de gaseificadores o valor deve ficar abaixo de 1, enquanto valores usuais variam de 0,2 a 0,4.

5.3.2 Testes de sensibilidade variando a vazão de vapor

Nesse teste foram mantidas constantes a ER (0,44), a temperatura, a pressão e as vazões de combustível (108 kg/h) e de ar ao gaseificador (500,94 kg/h), enquanto a vazão de vapor de água variou entre 0 e 160 kg/h. Os resultados do teste, com as composições do gás obtido na corrente de saída apresentadas em base seca (b.s.), são mostrados na Figura 5.11.

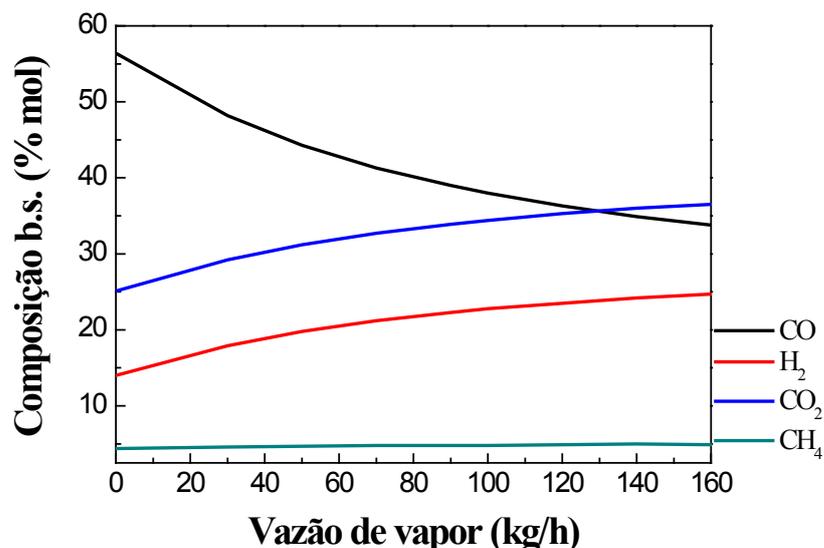


Figura 5.11. Composição dos gases na corrente de saída do gaseificador variando-se a vazão de vapor admitida para a rede de reatores adiabáticos.

Observa-se através na Figura 5.11 que o aumento da vazão de vapor de água alimentado ao gaseificador favorece a Reação de Deslocamento de Água (Reação 6, seção 2.1), Reação de Reforma a Vapor (Reação 7, seção 2.1) e a Reação de Vapor de Água (Reação 8, seção 2.1), nas quais formam-se CO, CO₂ e H₂. Com o contínuo aumento da vazão de vapor, mais CO é formado e, por sua vez, serve como reagente para a reação de combustão do monóxido de carbono e, simultaneamente, para a Reação de Deslocamento da Água (Reação 6), que forma CO₂ e H₂, aumentando os teores desses gases no meio. Para vazões de vapor acima de 120 kg/h, a quantidade de CO₂ ultrapassa os valores de CO e o processo se torna desvantajoso. Na prática, busca-se uma vazão de vapor tal que a razão entre a quantidade de H₂ e CO formado atinja um valor desejado.

A Figura 5.12 mostra as composições da corrente de saída para a rede de reatores isotérmicos nas mesmas condições de ER, pressão e vazões consideradas para o teste empregando a rede de reatores adiabáticos.

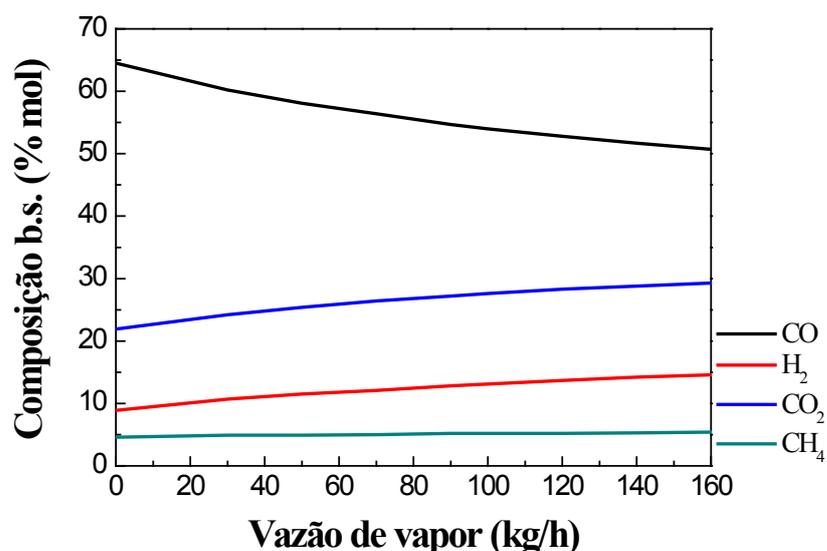


Figura 5.12. Composição dos gases na corrente de saída do gaseificador variando-se a vazão de vapor admitida para a rede de reatores isotérmicos.

Da mesma forma que ocorre com a rede de reatores adiabáticos, o aumento da vazão de vapor de água no meio aumenta a quantidade de CO₂ e H₂ disponíveis, uma vez que a água favorece a formação dos produtos das reações 6, 7 e 8: CO, CO₂ e H₂. Entretanto, a composição mostrada para cada componente do gás de síntese não varia de forma tão significativa ao longo do aumento da vazão de vapor quanto em relação ao caso anterior devido, provavelmente aos valores distintos de temperatura empregados.

5.3.3 Testes de sensibilidade variando a temperatura

A fim de obter resultados acerca da influência da temperatura na composição do gás de síntese foram conduzidos testes de sensibilidade variando-se a temperatura do sistema. Nesse teste, foi utilizada a razão de equivalência (0,44), pressão e vazões de combustível (108 kg/h), ar (500,94 kg/h) e água (100 kg/h) constantes. Somente a rede de reatores adiabáticos foi testada, uma vez que a rede de reatores isotérmicos dispõe somente de dados de temperaturas obtidas do reator real durante operação. As temperaturas empregadas para o primeiro reator foram 1000, 1188,4 (caso base), 1300, 1400, 1500, 1600 e 1700 K. As composições obtidas para os gases podem ser vistas na Figura 5.13.

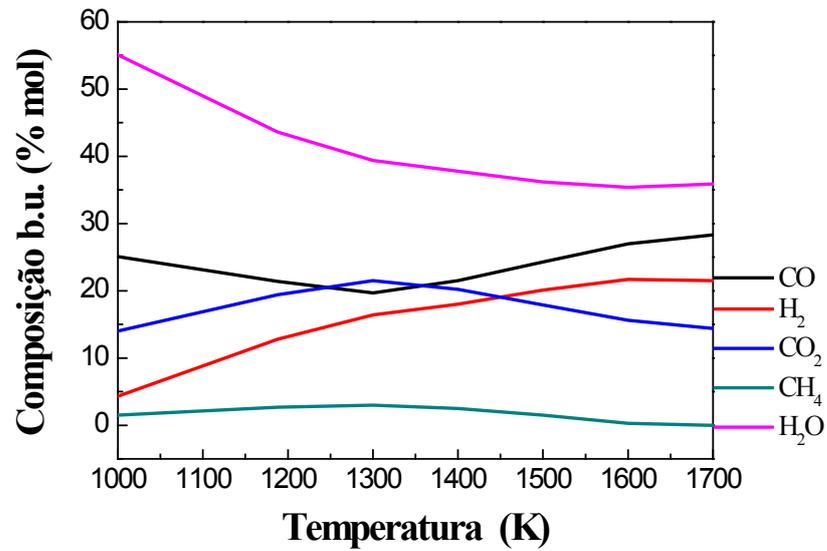


Figura 5.13. Composição dos gases na corrente de saída do gaseificador variando-se a temperatura do primeiro reator da rede de reatores adiabáticos.

É perceptível, através da Figura 5.13, que o aumento da temperatura promove o aumento na produção de CO e H₂ no meio, uma vez que favorece as reações do tipo endotérmicas, representadas pelas reações 7, 8 e 9. Verifica-se, dessa forma, que o processo de gaseificação é favorecido a temperaturas maiores que 1300 K.

6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram apresentados resultados referentes ao desenvolvimento de modelos matemáticos para um reator de gaseificação em escala piloto da CIENTEC-RS. Inicialmente, conduziram-se simulações de fluidodinâmica computacional de forma a avaliar o comportamento hidrodinâmico do reator sob diferentes condições. Foram propostas geometrias alternativas para descrever o prato de alimentação de ar/vapor do reator, de forma a reduzir o custo computacional das simulações. Verificou-se que é possível aproximar o prato perfurado por uma entrada uniforme dos gases, reduzindo significativamente o custo computacional, mas mantendo uma boa qualidade das predições obtidas. Estudos de convergência foram conduzidos de forma a encontrar malhas apropriadas para cálculos CFD. Estas geometrias e malhas geradas poderão ser usadas em diversos estudos futuros no qual se deseje buscar um maior entendimento do reator sob condições de processo distintas.

Os cálculos CFD forneceram um maior entendimento do comportamento fluidodinâmico do reator, operando em fase gasosa e na presença de um leito sólido. Verificou-se a existência de três zonas principais, uma de intensa mistura próxima ao prato distribuidor, uma intermediária caracterizada pela corrente ascendente de fluido, sem mistura apreciável, e uma zona de recirculação na parte superior próxima à saída do reator. Esta estrutura foi usada para o desenvolvimento de uma rede de reatores equivalentes para representar o reator. Esta rede consiste em uma sequência de reatores ideais (CSTR e PFR) que representem de forma adequada cada zona, empregando um modelo cinético detalhado para descrição das reações em fase gasosa. Foram propostas diversas estruturas e uma foi selecionada para prosseguimento do estudo.

Este modelo de redes equivalentes de reatores com cinética detalhada foi usado para estudar o desempenho do reator operando para combustão de metano, analogamente aos cálculos CFD, assim como para gaseificação de carvão, usando pseudocomponentes para representar o mesmo e assumindo somente reações em fase gasosa. Foram conduzidos estudos

de análise de sensibilidade, visando avaliar como variáveis de processo de interesse – conversão, composição dos produtos – dependem de condições de processo como vazões de ar e vapor, temperatura entre outros. Foi avaliada também a influência da definição das temperaturas das zonas da ERN, que pode ser feita de duas formas: especificando a temperatura de cada zona ou do reator como um todo, ou especificando a temperatura de uma delas e determinando a temperatura das demais considerando que os reatores operem de forma adiabática. Verificou-se que os procedimentos trazem resultados semelhantes caso a perda de energia para o meio não seja considerável. De maneira geral, o método se mostrou bastante eficiente no estudo dos processos em questão, apresentando um custo computacional muito inferior quando comparado aos cálculos de fluidodinâmica computacional.

Espera-se que este estudo seja um sólido ponto de partida para estudos mais aprofundados sobre o desempenho do reator de gaseificação da CIENTEC em diversas circunstâncias. Há uma série de estudos futuros que poderão ser conduzidos na continuidade deste trabalho:

- Validação dos resultados obtidos com dados de operação do reator em diferentes campanhas;
- Aprimoramento da descrição da cinética das reações responsáveis pela gaseificação, acrescentando ao modelo as cinéticas de secagem, devolatilização e reações na interface gás-sólido, responsáveis pela formação dos produtos de interesse (H_2 , CO);
- Estudo da influência da qualidade da matéria-prima e das condições de processo (temperatura, razão de equivalência, razão de vapor/oxigênio alimentado) nas propriedades do gás de síntese formado, buscando composições desta corrente gasosa que sejam apropriadas à processos posteriores, como por exemplo a síntese de Fischer-Tropsch, buscando obter produtos de maior valor agregado e auxiliando no desenvolvimento de um polo carboquímico no nosso estado;
- Uso das geometrias e malhas geradas na condução de simulações CFD que visem a otimização do processo e melhorias no equipamento;

- Obtenção de parâmetros detalhados via cálculos CFD – composição do meio, qualidade de mistura, taxas de reação locais, etc. – que possam ser utilizadas para estudos de aumento de escala do processo.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, R. V., Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental. 2007. 205 f. Tese de Doutorado - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2007.
- ANEEL; Agência Nacional de Energia Elétrica – disponível em www.aneel.gov.br
- ANSYS. ANSYS Fluent. Disponível em: <http://www.ansys.com/>. Acesso em: 20 fev. 2015
- ANSYS CFX. ANSYS CFX Tutorials 2010. Disponível em: <http://www.ansys.com/>. Acesso em: 26 nov. 2014
- BASU, P., Combustion and gasification in fluidized beds. Taylor & Francis, 2006.
- BASU, P.; KAUSHAL, P., Modeling of Pyrolysis and Gasification of Biomass in Fluidized Beds: A Review, **Chemical Product and Process Modeling: Vol. 4; Iss. 1, Article 21**, 2009.
- BELGIORNO, V. et al., Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, p. 1-15. 2003.
- BENZARTI S. et al. Simulation Of Gas-Solid Turbulent Fluidized Bed Hydrodynamic. The 14th International Conference on Fluidization – From Fundamentals to Products, Eds, ECI Symposium Series. 2013.
- BORBA, R. F., Carvão Mineral. Balanço Mineral Brasileiro 2001.
- BORTOLI, Á. L. de; Introdução à Dinâmica de Fluidos Computacional. 1ª ed. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS, 2000.
- BRAR, J. S. et al., Cogasification of Coal and Biomass: A Review. **International Journal Of Forestry Research**. 2012.
- CIENTEC, Carvões Minerais do Brasil: Características dos carvões brutos do RS. 1979.
- CHENG, Y. et al. Modeling the hydrodynamics of downer reactors based on kinetic theory. **Chemical Engineering Science (54)**. p. 2019-2027. 1999.
- COLLOT, A., Matching gasification technologies to coal properties. **International Journal Of Coal Geology (65)**. p. 191-212. 2006.
- DU, Y. et al. Equivalent Reactor Network Model for Simulating the Air Gasification of Polyethylene in a Conical Spouted Bed Gasifier. **Energy&fuels (28)**, p.6830-6840, 2014.
- EVANS, P.; PASKACH, T.; REARDON, J., Predict Syngas Composition from Biomass Gasification in a PFB Reactor. **Environmental Progress & Sustainable Energy (29)**. p. 184-192. 2010.

- FAN, L. Particle Dynamics in Fluidization and Fluid-Particle Systems: Part 2. Teaching Examples. Columbus: Chemical Engineering Division, ASEE, 1999.
- FOGLER, H. Scott. Elementos de engenharia das reações químicas, 3ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 892 p
- GODINHO, M., **Gaseificação e Combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 96 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais (PPGEM), UFRGS, 2006.
- GOODWIN, D. G.; MOFFAT, H. K.; SPETH, R. L. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Version 2.3.0a, 2015. Disponível em: <http://www.cantera.org>
- GOLDSCHMIDT, M. J. V.; KUIPERS, J. A. M.; VAN SWAAIJ, W. P. M., Hydrodynamic modelling of dense gas-fluidised beds using the kinetic theory of granular flow: effect of coefficient of restitution on bed dynamics. **Chemical Engineering Science (56)**. p.571-578, 2001.
- GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B., Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress In Energy And Combustion Science (36)**. p. 444-509. 2010.
- HAMZEHEI, M., Study of Hydrodynamics and Heat Transfer in the Fluidized Bed Reactors. Heat Transfer - Mathematical Modelling, Numerical Methods and Information Technology, InTech 2011. Disponível online em: <http://www.intechopen.com/books/heat-transfer-mathematical-modelling-numerical-methods-and-information-technology/study-of-heat-transfer-and-hydrodynamics-in-the-fluidized-bed-reactors>
- HIGMAN, C.; BURGT, M. D., Gasification. Burlington/MA; Elsevier, 2003.
- HIU, Liu et al., Effect of Char Combustion Product Distribution Coefficient on the CFD Modeling of Biomass Gasification in a Circulating Fluidized Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. p. 5554-5556. 2014.
- JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A., Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. **Energy Conversion And Management (49)**. p. 1345-1356. 2008.
- KALKREUTH, W. et al., Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. **Coal Geology (68)**. p. 79-116. 2006.
- KUMAR, U.; AGARWAL, V. K.. Simulation of 3D gas–solid fluidized bed reactor hydrodynamics. **Particulate Science And Technology, [s.l.]**, p.1-13. 2015.
- KUNII, D; LEVENSPIEL, O., Fluidization engineering. Stoneham: Butterworth-heinemann, 1991.
- KWIATKOWSKI K. et al., Biomass gasification solver based on OpenFOAM. 2013.

- LI, X. et al., Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. **Fuel (80)**. p. 195-207. 2001.
- LI, X.T. et al., Biomass gasification in a circulating fluidized bed. **Biomass And Bioenergy (26)**. p. 171-193. 2004.
- MAFFEI, Tiziano. Kinetic Model of Coal Combustion. 189 f. Tese de Doutorado - Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano. 2013.
- MALISKA, C. R. Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional: Fundamentos e Coordenadas Generalizadas. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- MARINI, F., Simulação de um leito fluidizado aplicando a técnica de CFD baseada na teoria cinética do escoamento granular. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. 2008.
- MEEKS, E.; CHOU, C.-p.; GARRATT, T. Package Equivalent Reactor Networks as Reduced Order Models for Use with CAPEOPEN Compliant Simulations. Reaction Design. 2013.
- MCKENDRY, P., Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**. p. 55-63. 2001.
- NG, R.T.L. et al., Modelling and optimization of biomass fluidised bed gasifier. **Applied Thermal Engineering**, p. 1-8. 2013.
- NIKOO, Mehrdokht B.; MAHINPEY, Nader. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass And Bioenergy, [s.l.]**, v. 32, n° 12, p.1245-1254. 2008.
- NOVOSSELOV, Igor V.; Chemical Reactor Networks for Combustion Systems Modeling.. 322 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, University of Washington. 2006.
- PIRES, M.; QUEROL, X.; TEIXEIRA, E. C., Caracterização do Carvão de Candiota e de suas Cinzas. **Geochimica Brasiliensis**. p. 113-130. 2001.
- PIRES, M; QUEROL, X., Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal Of Coal Geology (60)**. p. 57-72. 2004.
- PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A., Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable And Sustainable Energy Reviews (14)**. p. 2841-2851. 2010.
- RANADE, V. V., Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering. Chennai. Academic Press, 2002.

-
- RANZI, E, et al, Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels, **Progress in Energy and Combustion Science**, **38** (4), pp. 468-501. 2012.
- RODRIGUES R, et al., Análise da Eficiência Termodinâmica da Gaseificação de Diferentes Biomassas. Seminário do Programa De Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRGS. 2010.
- RODRIGUES, R. Modelagem Cinética e de Equilíbrio Combinadas para Simulação de Processos de Gaseificação. 108 f. Tese de Doutorado - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRGS. 2015.
- RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R.; MARCILIO, N. R.. Evaluation of Biomass and Coal Co-Gasification of Brazilian Feedstock using a Chemical Equilibrium Model. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. **33**, nº **2**, p.401-414. 2016.
- ROKKAM, R. G., Computational fluid dynamic modeling of fluidized bed polymerization reactors. 117 f. Tese de Doutorado, Chemical Engineering, Iowa State University. 2012.
- SÁNCHEZ, C. G., Tecnologia da Gaseificação. Material didático/Institucional, UNICAMP. 2003.
- SAYMA, A., Computational Fluid Dynamics. Ventus Publishing Aps, 2009.
- SHARMA, A. K., Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison. **Solar Energy** (82). p. 918-928. 2008.
- SHAW, C. T., Using Computational Fluid Dynamics. Department of Engineering. University of Warwick, Prentice Hall, 1992.
- SHIMP, N. F.; KUHN, J. K.; HELFINSTINE, R. J., Determination of Forms of Sulfur in Coal. **Energy Sources**. p. 93-109. 1977.
- SINGH, R. I.; BRINK, A.; HUPA, M., CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification. **Applied Thermal Energy** (52). p. 585-614. 2013.
- SME - SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Plano Energético do Rio Grande do Sul 2016-2025. 2016.
- SOUZA-SANTOS, M. L., Comprehensive modelling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers. **Fuel** (68). p. 1507-1521. 1989.
- SOUZA-SANTOS, M. L., Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation and Equipment Operations. 2nd ed. Taylor & Francis, 2010.
- SUN, J.; BATTAGLIA, F. Hydrodynamic modeling of particle rotation for segregation in bubbling gas-fluidized beds. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. **61**, nº **5**, p.1470-1479. 2006.

-
- STARK, Addison K. et al. Prediction and Validation of Major Gas and Tar Species from a Reactor Network Model of Air-Blown Fluidized Bed Biomass Gasification. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. **29**, n. **4**, p.2437-2452. 2015.
- VAN WACHEM, B. G. M.; SCHOUTEN, J. C.; BLEEK, C. M. D., Comparative Analysis of CFD Models of Dense Gas–Solid Systems. **Aiche Journal Vol. 47**; N° **5**. p. 1035-1051. 2001.
- WANG, Y.; KINOSHITA, C. M., Kinetic Model of Biomass Gasification. **Solar Energy Vol. 51**, n° **1**. p. 19-25. 1993.
- WANG, Y.; YAN, L., CFD modeling of a fluidized bed sewage sludge gasifier for syngas. Asia-pac. **J. Chem. Eng. (3)**. p. 161-170. 2008.
- WATANABE, H.; OTAKA, M., Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier. **Fuel (85)**. p. 1935-1946. 2006.
- XU, J; QUIAO, L. Mathematical Modeling of Coal Gasification Process in a Well-Stirred Reactor: Effects of Devolatilization and Moisture Content. **Energy Fuels n° 26**, p.5759-5768. 2012.
- ZHOU, L. et al. Two-phase turbulence models for simulating dense gas–particle flows. **Particuology v. 16**, p.100-107. 2014.

APÊNDICE

Apêndice: Parte do arquivo correspondente ao modelo cinético empregado nos cálculos – CRECK, v. TOT1412 (Ranzi et al., 2012).

Algumas das espécies consideradas na descrição do carvão (pseudocomponentes) são destacadas na lista. Parte da relação que mostra as reações utilizadas no modelo é mostrada, tendo indicadas as colunas onde constam os valores do fator pré-exponencial (k_0) e da energia de ativação (E_A) para os cálculos cinéticos.

O mecanismo completo e detalhado para pirólise, oxidação parcial e combustão de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados a altas e baixas temperaturas, versão 1412 (TOT1412) de dezembro de 2014, inclui 451 espécies e 17848 reações é apresentado no trabalho de Ranzi et al. (2012).

```

!
! CRECK Modeling Group (Politecnico di Milano)
! http://creckmodeling.chem.polimi.it/
!
! POLIMI_TOT_1412 kinetic mechanism
! Version 1412, December 2014
! Detailed and lumped mechanism of pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon and
oxygenated fuels.
! High and Low Temperature Kinetic scheme: 451 species 17848 reactions.
!
! References
!
!E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A.P. Kelley, C.K. Law,
!Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated
fuels,
!Progress in Energy and Combustion Science, 38 (4), pp. 468-501 (2012), DOI:
10.1016/j.pecs.2012.03.004
!
!
!
ELEMENTS
C
H
O
N
AR
HE
END
SPECIES
HE      AR      N2      O2      H2
H2O     H2O2    CO      CO2     CH2O
HC00H   HC03H   CH4     CH3OH   CH300H
C2H2    CH2CO   C2H2O2  C2H4    C2H4O
CH3CHO  CH3C00H C2H4O2  CH3OCHO CH3C03H
C2-0Q00H DME-0Q00H C2H6    C2H5OH  CH30CH3
C2H500H GLIET    C3H2    PC3H4   AC3H4
C2H3CHO C3H4O2  ETC3H4O2 C3H4O3  KEA3G2
KEA3B3  C3H6    C3H6O   CH3C0CH3 C2H5CHO
C3H5OH  C3H500H ACETOL  C3H6O2  C3-0Q00H
C3H8    IC3H7OH NC3H7OH C3H700H GLYCEROL
C4H2    C4H4    CH2CCHCHO C4H4O   C4H6
C3H5CHO IC3H5CHO C4H6O2  MACRIL  IC4H8
NC4H8   C4H7OH  IC3H7CHO C3H7CHO C4H8O
MEK     IC4-0Q00H NC4-0Q00H KEHYBU1 IC4H10
NC4H10  N1C4H9OH TC4H9OH  N2C4H9OH IC4H9OH
C4H900H CYC5H4O C5H4O2  CYC5H6  MEFU2
C5H8    CYC5H8  C5H8O   MCR0T   ETMB583
C5EN-0Q00H-35 C5H8O4  KEHYMB  IC5H10  NC5H10
C4H9CHO NEOC5H10-0 NC5H10-0 MTBE-0  MB
NEOC5-0Q00H NC5-0Q00H MTBE-0Q00H NEOC5H12 NC5H12
MTBE     NC5H1100H C6H2    C6H4    BENZYNE
C6H4O2  LC6H6   C6H6    C6H5OH  C6H6O3
CYC6H8  MCPTD   DMF     C6H8O4  CYC6H10
CYC6H10-0-14 CYC6H10-0-13 C5H9CHO CYC6H10-ONE CYC6H10-0-12
ALDEST  CYC6-0Q00H-4 CYC6-0Q00H-3 CYC6-0Q00H-2 C6H1005
CYC6H12 NC6H12  ETBE    TAME    DIPE
C6H5CHO C7H8    C6H5CH2OH CRESOL  C6H5OCH3
CH3CH3-C5H6 C7DIONE MCYC6-0Q00H MCYC6   NC7H14
NC7H14O C7KETONE NC7H1300H NC7-0Q00H NC7H16
NC7H1500H C8H2    C6H5C2H BZFUR   C6H5C2H3
XYLENE  C6H5C2H5 C8H1003 UME7    IC8H16
IC8H16O IC8-0Q00H IC8H18  INDENE  C9H1002
TMBENZ  NPBENZ  C7H15COCHO C10H8   C10H7OH
C10H10  TETRALIN DCYC5   KHDECA  DECALIN

```

| | | | | |
|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| ODECAL | NC10H20 | NC10M00H | NC10-0Q00H | NC10H22 |
| C10H7CHO | C10H7CH3 | CH3C10H60H | C11H12O4 | UME10 |
| ETEROMD | MDKETO | MD | C12H8 | DIBZFUL |
| BIPHENYL | DIFENET | C12H18 | C12H22 | NC12-0Q00H |
| NC12H26 | FLUORENE | C6H5CH2C6H5 | ALDINS | U2ME12 |
| C14H10 | C6H5C2H4C6H5 | C16H10 | IC16-0Q00H | NC16-0Q00H |
| NC16H34 | IC16H34 | UME16 | ETEROMPA | MPA |
| KHMLIN1 | MLIN1 | MLINO | MEOLE | MSTEAKETO |
| MSTEA | BIN1B | BIN1A | | |
| O | H | OH | H02 | C |
| CSOLID | CH | HC0 | HC03 | CH2S |
| CH2 | CH3 | CH2OH | CH30 | CH300 |
| C2H | HCC0 | C2H3 | CH3C0 | CH2CHO |
| CH30C0 | CH3C03 | C2H5 | C2H40H | CH3CHOH |
| CH30CH2 | C2H500 | C2-Q00H | DME-00 | DME-Q00H |
| C2-00Q00H | DME-00Q00H | C3H3 | CHCHCH3 | CH2CCH3 |
| CH2CHCH2 | RALD3B | CH3C0CH2 | RALD3G | C3H500 |
| CH2CH00HCHO | CH200HCHCHO | CH200CH2CHO | CH3CH00CHO | CH200HCH00CHO |
| CH200CH00HCHO | NC3H7 | IC3H7 | CH2CH2CH20H | CH3C0HCH3 |
| NC3H70 | CH2CH0HCH3 | CH3CH2CH0H | CH3CHCH20H | CH3CH2CH20 |
| NC3-Q00H | IC3-Q00H | IC3H700 | NC3H700 | NC3-00Q00H |
| IC3-00Q00H | C4H3 | C4H30 | C4H5 | CH2C3H5 |
| SC4H7 | IC4H7 | RMP3 | IC4H9P | IC4H9T |
| NC4H9S | NC4H9P | RTC4H90 | CH3CH2C0HCH3 | CH3CH2CH0CH3 |
| CH3CH2CHCH20H | CH3CHCH20CH3 | CH3CCH20HCH3 | CH3CHCH2CH20H | CH3CH2CH2CH0H |
| CH3CH2CH2CH20 | CH2CHCH20HCH3 | RTC4H80H | CH3CHCH3CH0H | CH3CH2CH0HCH2 |
| CH3CHCH0HCH3 | CH2CH2CH2CH20H | CH2CH2CH0HCH3 | IC4H9P-00 | IC4T-Q00H |
| NC4H9-00 | NC4-Q00H | IC4P-Q00H | IC4H9T-00 | RBU100X |
| QBU100X | NC4-00Q00H | IC4T-00Q00H | IC4P-00Q00H | ZBU100X |
| CYC5H5 | C5H50 | C5H7 | RMCR0TA | NC5H9-3 |
| ERC4H8CHO | C5EN-00 | C5EN-Q00H | RMBX | C5EN-00Q00H-35 |
| QMB00X | RMB00X | ZMB00X | NEOC5H11 | NC5H11 |
| RMTBE | NC5-Q00H | NC5H1200 | NEOC5-Q00H | NEOC5H11-00 |
| MTBE-Q00H | MTBE-00 | NEOC5-00Q00H | NC5-00Q00H | MTBE-00Q00H |
| C6H3 | C6H5 | LC6H5 | C6H50 | DMF-3YL |
| CYC6H9 | RALDEST | CYC6H11 | CYC6-Q00H-4 | CYC6-Q00H-2 |
| CYC6-Q00H-3 | CYC6-00 | CYC6-00Q00H-4 | CYC6-00Q00H-3 | CYC6-00Q00H-2 |
| RDIPE | C7H7 | C6H4CH3 | RCRES0L0 | RCRES0LC |
| RMCYC6 | NC7H13 | MCYC6T-Q00H | RMCYC6-00 | MCYC6-Q00H |
| MCYC6T-00Q00H | MCYC6-00Q00H | NC7H15 | NC7H15-00 | NC7-Q00H |
| NC7-00Q00H | C6H4C2H | C6H5C2H2 | C8H9 | RXYLENE |
| RUME7 | RME7 | IC8H17 | IC8T-Q00H | IC8-Q00H |
| IC8H17-00 | IC8-00Q00H | INDENYL | RC9H11 | C10H7 |
| C10H70 | RTETRALIN | RTETRA00 | RODECA | RDECALIN |
| QDEC00H | RDEC00 | ZDECA | NC10H19 | NC10H21 |
| NC10H21-00 | NC10-Q00H | NC10-00Q00H | C10H7CH2 | C10H6CH3 |
| CH3C10H60 | RUME10 | RMDX | QMD00H | RMD00X |
| ZMD00H | C12H7 | RBIPHENYL | NC12H25 | NC12H25-00 |
| NC12-Q00H | NC12-00Q00H | C14H9 | C16H9 | IC16H33 |
| NC16H33 | IC16H33-00 | NC16-Q00H | IC16-Q00H | NC16H33-00 |
| IC16T-Q00H | IC16T-00Q00H | NC16-00Q00H | IC16-00Q00H | RUME16 |
| RMPAX | RMPA00X | QMPA00H | ZMPA00H | RMLIN1A |
| RMLIN1X | QMLIN100X | RMLIN100X | ZMLIN100X | RMLINA |
| RMLINX | QMLIN00X | RMLIN00X | ZMLIN00X | RMEOLEA |
| RME0LES | QME0LE00H | RME0LE00X | ZME0LE00X | RSTEAX |
| QMSTEA00H | RMSTEA00X | ZMSTEA00H | | |
| END | | | | |

| Reações | | | k_o | | E_A |
|-----------------------------|--|------------|-----------|--------|----------|
| O2 | +BIPHENYL=>H02 | +RBIPHENYL | .3408E+08 | 2.0 | 51633.86 |
| H | +BIPHENYL=>H2 | +RBIPHENYL | .4813E+08 | 2.0 | 10480.03 |
| OH | +BIPHENYL=>H2O | +RBIPHENYL | .7988E+07 | 2.0 | 2267.44 |
| O | +BIPHENYL=>OH | +RBIPHENYL | .2707E+08 | 2.0 | 8781.96 |
| H02 | +BIPHENYL=>H2O2 | +RBIPHENYL | .1078E+07 | 2.0 | 19844.40 |
| HCO | +BIPHENYL=>CH2O | +RBIPHENYL | .2526E+07 | 2.0 | 20386.31 |
| CH3 | +BIPHENYL=>CH4 | +RBIPHENYL | .7806E+06 | 2.0 | 11601.78 |
| C2H5 | +BIPHENYL=>C2H6 | +RBIPHENYL | .4597E+06 | 2.0 | 14929.22 |
| CH2CHCH2 | +BIPHENYL=>C3H6 | +RBIPHENYL | .4813E+06 | 2.0 | 23677.56 |
| NC3H7 | +BIPHENYL=>C3H8 | +RBIPHENYL | .2707E+06 | 2.0 | 13714.93 |
| IC3H7 | +BIPHENYL=>C3H8 | +RBIPHENYL | .2707E+06 | 2.0 | 16028.21 |
| C2H3 | +BIPHENYL=>C2H4 | +RBIPHENYL | .1357E+07 | 2.0 | 11601.78 |
| $K = K_o \cdot e^{-E_A/RT}$ | | | | | |
| OH+AC3H4=> | .5C2H3+ .5CH2O+ .5CH3+ .5CH2CO | | .5000E+12 | .000 | 1000.0 |
| OH+NC4H8=> | .5CH3CHO+ .5C2H5+ .5CH2O+ .5NC3H7 | | .1500E+13 | .000 | .0 |
| OH+C4H2=C2H2+HCCO | | | .5000E+13 | .000 | .0 |
| OH+C4H4=> | C0+CH2CHCH2 | | .3000E+14 | .000 | .0 |
| H02+C2H2=> | CH2O+HCO | | .5000E+13 | .000 | 15000.0 |
| H02+PC3H4=> | O2+CHCHCH3 | | .5000E+13 | .000 | 15000.0 |
| HCO+C2H2=> | C0+C2H3 | | .5000E+12 | .000 | 6000.0 |
| HCO+C4H6=> | SC4H7+C0 | | .5000E+12 | .000 | 6000.0 |
| HCO+CH2O=C02+CH3 | | | .5000E+12 | .000 | 6000.0 |
| HCO+CH3CHO=> | C02+C2H5 | | .3000E+12 | .000 | 6000.0 |
| C2H3+CH2O=> | .5CH3O+ .5CH2OH+C2H2 | | .5000E+12 | .000 | 6000.0 |
| CH3O+C0=C02+CH3 | | | .5000E+12 | .000 | 6500.0 |
| O2+C2H2=> | C0+CH2O | | .3000E+12 | .000 | 26000.0 |
| O2+C2H4=> | CH2O+CH2O | | .1000E+15 | .000 | 48000.0 |
| O2+C3H6=> | CH2O+CH3CHO | | .1000E+15 | .000 | 39000.0 |
| O2+CH2CO=> | CH2O+C02 | | .1000E+15 | .000 | 37000.0 |
| O2+CH2CO=> | OH+HCO+C0 | | .3000E+15 | .000 | 40000.0 |
| O2+C2H2=> | 2HCO | | .3000E+12 | .000 | 27000.0 |
| O2+C2H4=> | CH3O+HCO | | .1000E+15 | .000 | 43000.0 |
| O2+C4H6=> | O2+C2H2+C2H4 | | .4000E+15 | .000 | 40000.0 |
| O2+CH3O=> | H02+CH2O | | .6000E+12 | .000 | 6500.0 |
| O2+CH2OH=> | H02+CH2O | | .6000E+13 | .000 | .0 |
| O2+C2H5=> | H02+C2H4 | | .1000E+13 | .000 | 3000.0 |
| O2+NC3H7=> | H02+C3H6 | | .4000E+12 | .000 | 3000.0 |
| O2+IC3H7=> | H02+C3H6 | | .1200E+13 | .000 | 3000.0 |
| O2+CHCHCH3=> | H02+PC3H4 | | .5000E+13 | .000 | 2000.0 |
| O2+SC4H7=> | H02+C4H6 | | .3000E+11 | .000 | 8000.0 |
| O2+CH2C3H5=> | H02+C4H6 | | .2000E+13 | .000 | 3500.0 |
| O2+CH3= | CH3O+O | | .4000E+13 | .000 | 27000.0 |
| O2+C2H=C0+HCO | | | .2000E+15 | .000 | 7000.0 |
| O2+C2H= | CH+C02 | | .4500E+16 | .000 | 25000.0 |
| O2+C2H3= | O+CH2CHO | | .7500E+15 | -.610 | 5260.0 |
| O2+C2H3=> | CH2O+HCO | | .1000E+13 | .000 | 4000.0 |
| O2+C2H3=> | CH2CO+OH | | .6000E+12 | .000 | 1000.0 |
| O2+C2H3= | C2H2+H02 | | .6000E+10 | .000 | .0 |
| O2+C2H5=> | CH3+CH2O+O | | .1000E+14 | .000 | 27000.0 |
| O2+C2H5=> | CH2O+CH3O | | .1000E+15 | .000 | 24000.0 |
| O2+CH2CHO=> | CH2O+OH+C0 | | .6000E+11 | .000 | .0 |
| O2+C4H3= | HCCO+CH2CO | | .8000E+17 | -1.800 | .0 |
| C4H3+O= | CH2CO+C2H | | .2000E+14 | .000 | .0 |
| C4H3+CH2= | PC3H4+C2H | | .2000E+14 | .000 | .0 |
| C3H3+CH= | C4H3+H | | .7000E+14 | .000 | .0 |
| O2+C4H5=> | C0+ .4CH2O+ .4C2H3+ .6OH+ .3AC3H4+ .3PC3H4 | | .6000E+14 | .000 | 15000.0 |

| | | | |
|---|-----------|-------|---------|
| OH+IC4H7=>C3H6+CH2O | .2000E+13 | .000 | .0 |
| OH+SC4H7=>C2H4+CH3CHO | .2000E+13 | .000 | .0 |
| OH+SC4H7=>.5C3H6+.5C2H4+CO+.75H2+.25C2H6 | .5000E+13 | .000 | .0 |
| OH+CH3CO=>H2O+CH2CO | .3000E+13 | .000 | .0 |
| OH+CH2CHO=>H2O+CH2CO | .5000E+13 | .000 | .0 |
| H02+CH3=CH3O+OH | .6000E+13 | .000 | .0 |
| H02+C2H3=>CH2CHO+OH | .3000E+13 | .000 | .0 |
| H02+C2H5=>CH3+CH2O+OH | .5000E+13 | .000 | .0 |
| H02+CH2CHCH2=>OH+CH2O+C2H3 | .3500E+12 | .000 | .0 |
| H02+CHCHCH3=>C3H6+O2 | .5000E+12 | .000 | .0 |
| H02+IC4H7=>OH+CH2O+CHCHCH3 | .3000E+12 | .000 | .0 |
| HCO+O=C02+H | .3000E+14 | .000 | .0 |
| HCO+H=H2+CO | .5000E+14 | .000 | .0 |
| HCO+OH=H2O+CO | .5000E+14 | .000 | .0 |
| HCO+H02=H2O2+CO | .4000E+12 | .000 | .0 |
| HCO+H02=>H+OH+CO2 | .3000E+14 | .000 | .0 |
| HCO+HCO=CH2O+CO | .6000E+12 | .000 | .0 |
| HCO+CH3=CO+CH4 | .1000E+14 | .000 | .0 |
| CH3O+H=>H2+CH2O | .2000E+14 | .000 | .0 |
| CH3O+OH=>H2O+CH2O | .1500E+14 | .000 | .0 |
| CH3O+H02=>H2O2+CH2O | .1500E+13 | .000 | .0 |
| CH3O+HCO=CH2O+CH2O | .1000E+14 | .000 | .0 |
| CH3O+HCO=>CH3OH+CO | .1000E+14 | .000 | .0 |
| CH3O+CH3=>CH2O+CH4 | .1000E+14 | .000 | .0 |
| CH3O+CH3O=>CH2O+CH3OH | .2000E+13 | .000 | .0 |
| CH2OH+H=>H2+CH2O | .2000E+14 | .000 | .0 |
| CH2OH+OH=>H2O+CH2O | .1500E+14 | .000 | .0 |
| CH2OH+H02=>H2O2+CH2O | .4000E+12 | .000 | .0 |
| CH2OH+HCO=>CH2O+CH2O | .1000E+14 | .000 | .0 |
| CH2OH+HCO=>CH3OH+CO | .1000E+14 | .000 | .0 |
| CH2OH+CH3=>CH2O+CH4 | .1500E+14 | .000 | .0 |
| CH2OH+CH3O=>CH3OH+CH2O | .4000E+13 | .000 | .0 |
| CH2OH+CH2OH=>CH2O+CH3OH | .4000E+13 | .000 | .0 |
| H02+CH2CO=>CH2O+CO+OH | .1000E+11 | .000 | 5000.0 |
| CH2CHO+H=>CH3CHO | .6000E+14 | .000 | .0 |
| CH2CHO+OH=>CH2OH+HCO | .1000E+14 | .000 | .0 |
| CH2CHO=CH3CO | .2000E+12 | .000 | 32000.0 |
| CH2CHO=H+CH2CO | .6000E+14 | .000 | 41000.0 |
| O+C2H4=>CH2CHO+H | .1000E+14 | .000 | 3000.0 |
| OH+C2H2=>CH2CHO | .5000E+12 | .000 | .0 |
| OH+C4H6=>.55CH2O+.55CHCHCH3+.2C2H3+.2CH3CHO+.25C2H4+.25CH2CHO | .5000E+13 | .000 | .0 |
| O2+CH2CHO=>H02+CH2CO | .5000E+12 | .000 | 3000.0 |
| CH4+CH2=CH3+CH3 | .4300E+13 | .000 | 10034.0 |
| CH4+CH2S=CH3+CH3 | .4300E+14 | .000 | .0 |
| CH4+CH=C2H4+H | .6000E+14 | .000 | .0 |
| CH3+M=CH2+H+M | .1000E+17 | .000 | 90600.0 |
| CH2S+H2=CH3+H | .7200E+14 | .000 | .0 |
| CH3+OH=CH2S+H2O | .2000E+14 | .000 | .0 |
| CH3+CH2=C2H4+H | .4200E+14 | .000 | .0 |
| CH3+CH2S=C2H4+H | .2000E+14 | .000 | .0 |
| CH3+CH=C2H3+H | .3000E+14 | .000 | .0 |
| CH3+C=C2H2+H | .5000E+14 | .000 | .0 |
| CH3+CH2O=CH3CHO+H | .2000E+12 | .000 | 7600.0 |
| CH2O+CH=CH2CO+H | .9500E+14 | .000 | -560.0 |
| HCO+CH2=CH3+CO | .2000E+14 | .000 | .0 |
| CH2+H=CH+H2 | .1750E+15 | .000 | -165.0 |
| CH2+O=CO+H+H | .7000E+14 | .000 | .0 |
| CH2+O=CO+H2 | .5000E+14 | .000 | .0 |
| CH2+OH=CH2O+H | .3000E+14 | .000 | .0 |
| CH2+OH=CH+H2O | .1100E+08 | 2.000 | 3000.0 |
| CH2+O2=CH2O+O | .5000E+14 | .000 | 9000.0 |
| CH2+O2=CO+H2O | .1600E+14 | .000 | 1500.0 |
| CH2+O2=CO+OH+H | .1700E+14 | .000 | 1500.0 |
| CH2+CO2=CO+CH2O | .1100E+12 | .000 | 1000.0 |
| CH2+O2=CO2+H+H | .1320E+14 | .000 | 1500.0 |