

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

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM GASEIFICADOR EM
LEITO FIXO PARA O TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RODOLFO RODRIGUES

**PORTO ALEGRE, RS
2008**

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

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM GASEIFICADOR EM
LEITO FIXO PARA O TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA**

RODOLFO RODRIGUES

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

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientadores:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Colaborador:

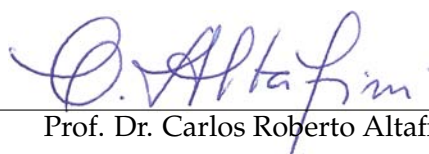
Prof. Dr. Marcelo Godinho

**PORTO ALEGRE, RS
2008**

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 *Modelagem e Simulação de um Gaseificador em Leito Fixo para o Tratamento Térmico de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista*, elaborada por Rodolfo Rodrigues como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

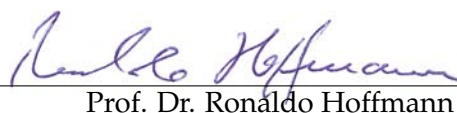
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini



Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares



Prof. Dr. Ronaldo Hoffmann

1. *Quando um cientista distinto e experiente diz que algo é possível, ele está quase certamente correto. Quando um mesmo diz que algo é impossível, este está muito provavelmente errado;*
2. *A única forma de se desvendar os limites do possível é se aventurando um pouco além deles, através do impossível;*
3. *Qualquer tecnologia suficientemente avançada é indistinguível da mágica.*

*(Três leis de Clarke)
Arthur C. Clarke (1917-2008)*

Agradecimentos

À minha família. Meus pais: Valdemair e Maria Neida Rodrigues, e meus irmãos: Ricardo e Roberto Rodrigues. Apesar da distância são pessoas que estão sempre comigo compartilhando todos os momentos.

Aos mestres em engenharia química Giovani Tonel e Sílvio R. Taffarel, colegas e companheiros desde os tempos da graduação na UFSM. Aos amigos e colegas do PP-GEQ, cito os nomes: Melissa M. Rodrigues, Cleiton B. Porciúncula, Larissa S. Severo, Fernanda Fiegenbaum e Sebastian J. Souza. Aos amigos e colegas do LASIM que, pelo calor humano, não permitem que este seja o ponto mais gelado do DEQUI. A toda a ajuda e atenção dada pelo Prof. Rafael P. Soares, Gerson B. Bicca e o grupo de modelagem do projeto ALSOC quanto ao EMSO.

Ao Prof. Argimiro R. Secchi por todo apoio incondicional dado e conhecimento transmitido durante todo o meu período no DEQUI, mesmo ele estando oficialmente fora se manteve sempre acessível e bem disposto. Ao Prof. Nilson R. Marcílio pela oportunidade de eu participar deste projeto e pela orientação nas tarefas desenvolvidas. Fico grato também pelas teorias e práticas compartilhadas pelo Prof. Marcelo Godinho relativo à planta piloto.

Aos órgãos de fomento a pesquisa FAPERGS, CNPq e FINEP e as empresas Luftech Soluções Ambientais e Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos.

Resumo

A indústria calçadista gera uma significativa quantidade de resíduos, sendo uma alternativa para destino destes o tratamento térmico, que reduz o volume e estabiliza componentes perigosos. Por conseguinte, isto vai ao encontro dos novos desafios na busca de fontes de energias alternativas pelo fato da combustão destes resíduos ser bastante convidativa em função do seu alto poder calorífico. Este estudo está focado na análise de uma planta piloto para o processamento de resíduos sólidos da indústria calçadista (biomassa) e posterior aproveitamento térmico na geração de energia elétrica. A planta é constituída basicamente de um sistema de gaseificação e combustão combinadas e um sistema de controle de poluição do ar. O detalhamento do comportamento do gaseificador é fundamental para a maximização da eficiência do processo, sendo assim, abordado neste estudo. Para análise do gaseificador, foi desenvolvida a sua modelagem matemática. Entretanto, sabe-se da indisponibilidade, muitas vezes, do maior ou menor detalhamento de dados experimentais (geometria do sistema, identificação de espécies intermediárias, etc.) para a simulação numérica satisfatória do processo. Neste sentido, são apresentados neste trabalho, dois modelos matemáticos: um modelo rigoroso e um modelo simplificado, com diferentes abordagens e detalhamento de dados a serem informados. O modelo rigoroso considera a cinética química e os fenômenos de transferência envolvidos; já o modelo simplificado, limita-se a um modelo de equilíbrio químico e termodinâmico do sistema. Os modelos foram implementados no simulador de processos genéricos baseado em equações, EMSO. Depois de validados com dados de literatura, os modelos foram aplicados para simulações de condições reais de operação da planta e análise de sensibilidade frente a parâmetros de operação. Ambos modelos conseguiram representar razoavelmente bem o sistema experimental, dentro das limitações de cada abordagem, o que foi possível identificar condições teóricas ideais para operação a fim de se conseguir a máxima eficiência da planta

Palavras-chave: gaseificação de biomassa, resíduos de couro, modelagem e simulação, EMSO

Abstract

The footwear industries generate an expressive amount of solid wastes. So that the thermal treatment technologies are an alternative destination to these wastes, once their filled volume are reduced and dangerous components are stabilized. Consequently, it can be related to new challenge on alternative energy resources due to combustion of these wastes is attractive in reason of their high calorific value. This study is focalized in the analysis of a pilot plant to process solid wastes (biomass) of footwear industries and using of its thermal capacity to generate electrical energy. The pilot unit is basically formed of one combined gasifier-combustor and one air pollution control system. The analysis of gasifier operation is fundamental to improve the process performance, so that evaluated here. To this task, the mathematical modeling of gasification system was developed. However it is well-known that practical data (geometric measures, identification of intermediary compounds, etc.) are oftentimes available on high or low detailed levels to satisfactory process simulation. In this sense, two mathematical models are presented: one rigorous model and one simplified model based on the level of details and input data. The rigorous model takes into account the chemical kinetics and the involved transfer phenomena; on the other hand the simplified model is limited to thermochemical equilibrium of the system. The models were implemented in an equation-based simulator of generic processes, EMSO. After validation with data from literature, the models were applied for simulation of actual operating conditions of pilot plant and sensitivity analyses regarding to operating parameters. Both models compare reasonably well with experimental system, inside of limitations of each approach. This makes possible to predict the ideal operating conditions in order to reach the maximum efficiency of the pilot plant.

Key-words: biomass gasification, tannery wastes, modeling and simulation, EMSO

Sumário

Lista de Figuras	xviii
Lista de Tabelas	xx
Lista de Símbolos	xxvi
Lista de Códigos	xxvii
1 Introdução	1
2 Teoria e Revisão Bibliográfica	5
2.1 Introdução	5
2.2 Tecnologia de Gaseificação e Combustão Combinadas	7
2.3 Sistemas de Gaseificação de Biomassa	9
2.3.1 Tecnologias Empregadas	10
2.4 Modelagem de Sistemas de Gaseificação de Biomassa	15
2.4.1 Modelagem de Equilíbrio	18
2.4.2 Modelagem Cinética	24
2.5 Simulação de Sistemas de Gaseificação de Biomassa	29
2.6 Conclusões	31
3 Descrição do Processo	33

3.1	Introdução	33
3.2	Reator de Gaseificação	34
3.2.1	Zona de Secagem	37
3.2.2	Zona de Pirólise	38
3.2.3	Zona de Oxidação	39
3.2.4	Zona de Redução	40
3.3	Reator de Combustão	40
3.4	Sistema de Controle de Emissões de Gases	41
3.5	Caracterização do Resíduo Sólido Processado	42
4	Modelagem do Processo	45
4.1	Introdução	45
4.2	Modelo Simplificado	46
4.2.1	Modelagem Matemática	47
4.3	Modelo Rigoroso	51
4.3.1	Modelagem Matemática	51
4.3.2	Condições Iniciais e de Contorno	55
4.3.3	Cinética Química	58
4.3.4	Transferência de Calor e Massa	64
4.4	Conclusões	67
5	Simulação do Processo	69
5.1	Introdução	69
5.1.1	Modelo Simplificado	70
5.1.2	Modelo Rigoroso	71
5.2	Validação dos Modelos	71

5.2.1	Modelo Simplificado	71
5.2.2	Modelo Rigoroso	73
5.3	Simulação do Processo	75
5.3.1	Modelo Simplificado	76
5.3.2	Modelo Rigoroso	79
5.4	Conclusões	84
6	Conclusões e Sugestões	85
6.1	Conclusões	85
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	86
A	Dados Experimentais	89
A.1	Medições de Temperaturas	89
B	Cálculos Adicionais	93
B.1	Calor Específico	93
B.2	Entalpia	93
B.3	Poder Calorífico da Biomassa	95
B.4	Viscosidade e Difusividade	96
B.5	Partícula de Biomassa	97
B.6	Temperatura Adiabática de Chama	98
B.7	Razão de Equivalência	98
B.8	Eficiência de Gás Frio	99
C	Códigos dos Modelos	101
C.1	Linguagem de Modelagem	101
C.2	Modelo Simplificado	103

C.2.1	Modelo Principal	104
C.2.2	Exemplo de Aplicação	112
C.3	Modelo Rigoroso	113
C.3.1	Modelo Principal	114
C.3.2	Exemplo de Aplicação	130

Referências Bibliográficas	141
-----------------------------------	------------

Lista de Figuras

2.1	Esquema simplificado de um sistema de IGCC.	8
2.2	Custos versus eficiência para a tecnologia de IGCC.	9
2.3	Gaseificadores de leito fixo.	12
2.4	Gaseificadores de leito fluidizado.	13
2.5	Escala de aplicação de tecnologias de gaseificação de biomassa.	16
3.1	Esquema da planta piloto.	35
3.2	Foto da planta piloto.	36
3.3	Esquema dos reatores de gaseificação e combustão combinados.	36
5.1	Constantes de equilíbrio para a reação de metanação (1) e a reação de deslocamento gás-água (2) dadas por dados experimentais e teóricos. . .	73
5.2	Perfis de temperatura da fase sólida e frações molares de O ₂ e CO ₂ , do topo a base para Di Blasi (2000) e os preditos pelo modelo proposto. . . .	75
5.3	Composições dos gases produzidos (b.u.) e a temperatura adiabática de equilíbrio para $0,175 < \phi < 1,0$ segundo o modelo simplificado.	77
5.4	Eficiência de gás frio do processo e poder calorífico inferior do produto gasoso útil para $0,175 < \phi < 1,0$ segundo o modelo simplificado.	78
5.5	Dinâmica das temperaturas medidas para a região de redução (T11) e final da câmara de combustão (T5).	79
5.6	Temperatura adiabática de chama predita de acordo com a fração de oxigênio em excesso na câmara de combustão.	80
5.7	Perfis das temperaturas das fases sólida e gasosa ao longo do reator de gaseificação antes da segunda injeção de ar.	81

5.8	Perfis das vazões mássicas dos componentes gasoso ao longo do reator de gaseificação antes da segunda injeção de ar: (a) H_2O , O_2 , CO e CO_2 e (b) T , CH_4 e H_2	82
5.9	Perfis da vazão mássica dos componentes sólidos ao longo do reator de gaseificação após a segunda injeção de ar.	83
A.1	Esquema da distribuição dos termopares ao longo do reator de gaseificação.	90
A.2	Medições de temperaturas para os termopares T1, T2, T11, T12, T13 e T5 ao longo de 1,5 h de operação (09/11/2007).	91
A.3	Medições de temperaturas para os termopares T1, T2, T11, T12, T13 e T5 ao longo de 3 h de operação (27/11/2007).	91
A.4	Perfis de temperaturas médias em relação a altura do gaseificador onde as linhas verticais pontilhadas indicam as entradas de ar.	92
C.1	Diagrama esquemático do modelo simplificado no EMSO.	103
C.2	Diagrama esquemático do modelo rigoroso no EMSO.	113

Lista de Tabelas

2.1	Comparativo entre gaseificação e combustão.	11
2.2	Comparativo entre as configurações de gaseificadores.	15
3.1	Caracterização do resíduo aparas de couro.	42
4.1	Condições iniciais para o reator de gaseificação para $z = 0$, $z = L_1^+$ e $z = L_2^+$	56
4.2	Condições de contorno para o reator de topo.	56
4.3	Condições de contorno para o reator de meio.	57
4.4	Condições de contorno para o reator de fundo.	57
4.5	Reações químicas envolvidas no processo.	59
4.6	Cinética da evaporação da umidade adaptada de Benkoussas et al. (2007).	60
4.7	Cinética das reações de pirólise.	61
4.8	Cinética das reações de combustão de voláteis.	62
4.9	Cinética da reação de deslocamento gás-água.	63
4.10	Cinética das reações de combustão e gaseificação do material carbonoso.	64
5.1	Resumo do equacionamento do modelo simplificado.	70
5.2	Equacionamento do modelo rigoroso na direção z	72
5.3	Caracterização da madeira do sistema experimental de Jayah et al. (2003).	74
5.4	Comparação entre dados experimentais e preditos para o sistema experimental de Jayah et al. (2003).	74

5.5	Comparação entre valores experimentais e preditos de acordo com Godinho (2006).	76
B.1	Capacidade calorífica dos componentes envolvidos no estado de gás ideal para a Equação B.1 com T dado em Kelvin, de $T_o = 298$ K à T_{max} . . .	94
B.2	Calores específicos médios avaliados a 1.000 K.	94
B.3	Poderes caloríficos superiores de biomassa baseados em expressões empíricas.	95

Lista de Símbolos

A_i	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	–
A_j	Fator pré-exponencial da reação j	–
A_p	Área superficial	m^2
B_i	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	K^{-1}
C_i	Concentração molar do componente i	kmol/m^3
C_i	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	K^{-2}
$c_{p,i}$	Calor específico da espécie i	$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$
$\bar{c}_{p,i}$	Calor específico médio da espécie i	$\text{kJ}/\text{kg}/\text{K}$
D	Difusividade	m^2/s
D_i	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	K^2
d_p	Diâmetro de partícula	m
d_r	Diâmetro do reator	m
E^{in}	Energia admitida no sistema	kJ
E^{out}	Energia que deixa o sistema	kJ
E_j	Energia de ativação da reação j	kJ/mol
F	Vazão molar	kmol/s
G_i^o	Energia livre de Gibbs padrão do componente i	$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$
H_i	Entalpia do componente i	kJ/mol
h_{gw}	Coefficiente de transferência de calor paredes-gás	$\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$
h_{rs}	Coefficiente de transferências por radiação para fase sólida	$\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$

h_{rv}	Coeficiente de transferências por radiação no vácuo	W/m ² /K
h_{sg}	Coeficiente de transferência de calor sólido-gás	W/m ² /K
h_{sw}	Coeficiente de transferência de calor paredes-sólido	W/m ² /K
K	Permeabilidade do fluxo de gás no leito	m ²
K_j	Constante de equilíbrio da reação j	–
k_j	Taxa específica da reação j	–
k_j^*	Taxa específica efetiva da reação j	–
k_m	Coeficiente de transferência de massa	m/s
L	Altura total	m
L_1^+	Ponto imediatamente posterior a 1ª injeção de ar	m
L_1^-	Ponto imediatamente anterior a 1ª injeção de ar	m
L_2^+	Ponto imediatamente posterior a 2ª injeção de ar	m
L_2^-	Ponto imediatamente anterior a 2ª injeção de ar	m
Mw_g	Massa molar total da fase gasosa	kg/kmol
Mw_i	Massa molar do componente i	kg/kmol
N_c	Número de componentes	–
N_{cg}	Número de componentes em fase gasosa	–
n_i	Quantidade molar de componente i por mol de biomassa seca alimentada	kmol/kmol
$n_{k,i}$	Matriz do número de elementos k do componente i	–
N_{rg}	Número de reações em fase gasosa	–
N_{rs}	Número de reações em fase sólida	–
P	Pressão total	atm
P_i	Pressão parcial do componente i	atm
P_o	Pressão de referência, 1 bar	bar
PCI	Poder calorífico inferior	kJ/kg
PCS	Poder calorífico superior	kJ/kg
Pr	Número de Prandtl	–

Q	Calor transferido	kW
Q_{gw}	Calor transferido entre as paredes e a fase gasosa	$\text{kJ/m}^3/\text{s}$
Q_{sg}	Calor transferido entre as fases	$\text{kJ/m}^3/\text{s}$
Q_{sw}	Calor transferido entre as paredes e a fase sólida	$\text{kJ/m}^3/\text{s}$
R	Constante universal dos gases, 8,314 J/mol/K	J/mol/K
R_j	Taxa da reação j	$\text{kmol/m}^3/\text{s}$ (g), $\text{kg/m}^3/\text{s}$ (s)
Re	Número de Reynolds	–
Sc	Número de Schmidt	–
T	Temperatura	K
t	Tempo	s
T_g	Temperatura da fase gasosa	K
T_o	Temperatura de referência, 298 K	K
T_s	Temperatura da fase sólida	K
T_w	Temperatura das paredes do reator	K
T_{ad}	Temperatura adiabática de chama	K
T_{max}	Temperatura máxima	K
U	Velocidade superficial	m/s
ua	Fração molar de umidade no ar	kmol/kmol
x_i	Fração molar do componente i por biomassa seca	kmol/kmol
z	Distância axial do reator	m

Letras Gregas

$\Delta H_{c,i}$	Entalpia de combustão de i	kJ/mol
$\Delta H_{f,i}^o$	Entalpia padrão de formação de i	kJ/kg
$\Delta H_{r,j}$	Calor de reação j	kJ/kg
ΔH_{vap}	Entalpia de vaporização da água	kJ/kg
ΔX_j	Propriedade X para reação j , $\Delta X_j = \sum_i \nu_{i,j} X_i$ onde X pode ser c_p , G^o , H^o , A , B , C , D	

ε	Fração de vazios do leito	m^3/m^3
ε'	Emissividade, $0 < \varepsilon' \leq 1$	–
ζ_w	Fator de ajuste para h_w	–
ζ_{sg}	Fator de ajuste para h_{sg}	–
η_{gf}	Eficiência de gás frio	kJ/kJ
κ	Razão λ_s/λ_g	–
λ_g	Condutividade térmica da fase gasosa	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
λ_g^*	Condutividade térmica efetiva da fase gasosa	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
λ_s	Condutividade térmica do leito	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
λ_s^*	Condutividade térmica efetiva do leito	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
$\lambda_{rad,g}$	Condutividade radial efetiva para fase gasosa	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
$\lambda_{rad,s}$	Condutividade radial efetiva para fase sólida	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
λ_{rad}^o	Condutividade estática radial efetiva	$\text{W}/\text{m}/\text{K}$
μ	Viscosidade	cP
$\nu_{i,j}$	Matriz estequiométrica	–
ρ_g	Concentração mássica da fase gasosa	kg/m^3
ρ_i	Concentração mássica do componente i	kg/m^3
ρ_s	Concentração mássica da fase sólida	kg/m^3
σ	Constante de Stephan-Boltzmann, $5,67051 \cdot 10^{-8}$	$\text{W}/\text{m}^2/\text{K}^4$
v_p	Densidade de partícula	m^{-1}
ϕ	Razão de equivalência	kmol/kmol
φ	Esfericidade	m^2/m^2
χ	Fração mássica de cinza inicial da biomassa seca	kg/kg
ω_i	Taxa de espécies i produzidas na fase sólida	$\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$

Sobrescritos

in Condição de entrada

out Condição de saída

Subscritos

<i>ar</i>	Ar atmosférico	
<i>c₁</i>	Combustão do alcatrão	
<i>c₂</i>	Combustão do metano	
<i>c₃</i>	Combustão do monóxido de carbono	
<i>c₄</i>	Combustão do hidrogênio	
<i>c₅</i>	Combustão do material carbonoso	
<i>g</i>	Fase gasosa	
<i>g₁</i>	Reação de Boudouard	
<i>g₂</i>	Reação de metanação	
<i>g₃</i>	Gaseificação do vapor de água	
<i>i</i>	Índice de componentes	
<i>j</i>	Índice de reações	
<i>k</i>	Índice de elementos (C, H, O, N, S)	
<i>k</i>	Índice de elementos discretos	
<i>k</i>	Índice de elementos-chave	
<i>m</i>	Evaporação da umidade	
<i>m</i>	Fração molar de H na biomassa seca	kmol/kmol
<i>n</i>	Fração molar de C na biomassa seca	kmol/kmol
<i>p</i>	Fração molar de O na biomassa seca	kmol/kmol
<i>p₁</i>	Pirólise primária	
<i>p₂</i>	Pirólise secundária	
<i>prod</i>	Produtos	
<i>q</i>	Fração molar de N na biomassa seca	kmol/kmol
<i>r</i>	Fração molar de S na biomassa seca	kmol/kmol
<i>s</i>	Fase sólida	

<i>stoic</i>	Condição estequiométrica
<i>wg</i>	Reação de deslocamento gás-água

Siglas

CAM	Computer-Aided Mathematics
CAPE	Computer-Aided Process Engineering
CFD	Computational Fluid Dynamics
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
EMSO	Environment for Modeling, Simulation, and Optimization
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
MOO	Modelagem Orientada a Objetos
OOP	Object-Oriented Programming
RC	Reator de Combustão
RG	Reator de Gaseificação
SCE	Sistema de Controle de Emissão de Gases

Lista de Códigos

C.1	Modelo principal para o modelo simplificado.	104
C.2	Exemplo de aplicação do modelo simplificado.	112
C.3	Modelo principal para o modelo rigoroso.	114
C.4	Exemplo de aplicação do modelo rigoroso.	130

Capítulo 1

Introdução

No Estado do Rio Grande do Sul tem-se um montante anual de cerca de 120 mil toneladas de resíduos sólidos gerados pelo setor coureiro-calçadista que tem uma participação bastante expressiva na economia do Estado. Isto faz com que este se constitua no setor industrial que mais gera resíduos sólidos perigosos no Estado (GODINHO, 2006). De acordo com a legislação brasileira estes resíduos sólidos gerados são classificados como perigosos (Classe I, NBR 10.004) devido a presença do cromo trivalente. Segundo a qual, a própria fonte geradora do resíduo é responsável pelo seu tratamento, transporte e disposição final. Como destino final para estes resíduos, em 85% dos casos, são utilizadas centrais de resíduos e aterros industriais (VIEIRA, 2004). Os passivos ambientais, juntamente com a necessidade cada vez maior de áreas para ocupação para estes aterros, tornam esta alternativa para destino final destes resíduos limitada. Para tanto, uma alternativa promissora é o tratamento térmico destes resíduos (biomassa) que ainda viabiliza o posterior aproveitamento energético dos gases gerados neste processo e da fração de cromo do resíduo final (cinzas) potencialmente ignorado ao se simplesmente depositar os resíduos em aterros.

Higman e van der Burgt (2003) definem biomassa como uma vasta extensão de materiais, derivados recentes de organismos vivos, que se apresentam como combustíveis ou matérias-primas. Esta definição exclui claramente os tradicionais combustíveis fósseis, visto que, embora estes sejam derivados de organismos vivos, são resultados de milhões de anos de atividade até a sua forma corrente. A biomassa é a fonte de energia mais antiga e seu uso foi quase totalmente dominante até meados

do século XIX. Desde então, a participação da biomassa tem diminuído no suprimento de energia no mundo todo, como decorrência do crescente aumento na demanda total de energia a partir de combustíveis fósseis e energia nuclear. De acordo com Gómez (1996), são quatro as razões fundamentais que tornam atrativa a utilização da biomassa para fins energéticos: (1) Constitui uma riqueza natural própria e renovável, com elevada disponibilidade e relativa facilidade de uso; (2) Representa uma fonte renovável e segura de energia não sujeita às variações de preços e suprimento do mercado externo; (3) O seu uso permite aos países em desenvolvimento diminuir sua dependência externa de petróleo; (4) Do ponto de vista energético, é um combustível substancialmente limpo quando comparado com os combustíveis fósseis. Segundo Quaak et al. (1999), neste sentido, a biomassa tem um potencial único por causar um impacto ambiental positivo. Isto é, em um projeto para produção e uso sustentável de biomassa, o dióxido de carbono emitido pode ser absorvido pela formação de biomassa nova.

Além disto, a utilização de resíduos de couro para a geração de energia é bastante atraente em decorrência do seu poder calorífico (cerca de 20 mil kJ/kg), sendo superior ao do próprio carvão gaúcho (cerca de 14 mil kJ/kg) (GODINHO, 2006). E como vantagens intrínsecas, cabem-se ressaltar a estabilização da fração de cromo nociva ao meio ambiente e a substancial redução do seu volume final. Na década de 1980, Muralidhara et al. (1982) já estimavam que as perdas com o não aproveitamento deste potencial energético em escala mundial naquele período ficava em torno de 633 mil GJ sem falar das 8,2 mil toneladas anuais de cromo não aproveitados.

Com esta finalidade, desde agosto de 2003 passou-se a operar uma planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro utilizando-se a tecnologia de gaseificação e combustão combinadas. O projeto e a construção foi uma parceria entre o Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR/UFRGS), órgãos de fomento (FAPERGS, CNPq) e empresas privadas (FUNDACOURO, PRESERVAR, LUFTECH). A etapa de gaseificação anterior à combustão contempla a transformação de resíduos sólidos pela oxidação parcial em compostos gasosos evitando a formação de compostos intermediários indesejáveis pela combustão direta. Além do que, uma etapa de gaseificação torna possível o emprego dos gases gerados em uma turbina a gás, mediante pré-tratamento para remoção de alguns compostos indesejáveis, para geração de energia mecânica/elétrica.

Todas as fontes de energia têm limitações. Riscos radioativos são associados com a geração de energia nuclear, energia baseada em combustíveis fósseis não é considerada sustentável e o uso da energia solar e da energia eólica pode ser limitado por problemas relacionados à localização, custos e tecnologia. O uso tradicional da terra para agricultura e pecuária, competindo com outras fontes de energia, políticas nacionais de energia e opiniões e políticas regionais constituem nas principais barreiras para o crescimento do uso da bioenergia. Biomassa, apesar disso, é uma fonte de energia de relativamente baixo custo e limpa, mas sua produção está atualmente limitada, sobretudo, por fatores econômicos (RICHARDSON et al., 2002). Uma faixa de fatores sociais, econômicos e políticos teriam que mudar para que as barreiras para sua utilização sejam superadas. Em uma sociedade com crescentes níveis de sofisticação tecnológica e consciência da importância das questões ambientais, essas barreiras assumem um novo sentido. Muitos dos paradigmas predominantes a uma geração atrás são de uma relevância cada vez menor.

A consolidação da idéia da planta piloto juntamente com o crescimento na busca por fontes de energias alternativas são os principais motivadores que levaram o desenvolvimento deste trabalho. Em visto do que foi exposto, este trabalho tem por objetivo a modelagem e simulação do reator de gaseificação da planta-piloto, por ser a etapa inicial e fundamental para todos os demais processos que se desenrolam e também por questões de limitação de estudo. Para tanto, foram propostos dois modelos com diferentes níveis de complexidade e abordagem para o mesmo sistema. Complementarmente, os modelos foram validados com dados de literatura e seguiu-se também a investigação dos efeitos da variação da quantidade de ar fornecida no desempenho do sistema.

Esta dissertação está dividida em 6 Capítulos e mais 3 Apêndices. Capítulo 1, presente capítulo, é o capítulo introdutório o qual lança os primeiros conceitos abordados além de delimitar os objetivos do trabalho. Capítulo 2, teoria e revisão bibliográfica, dá um panorama geral das tecnologias para o tratamento térmico de resíduos sólidos, desenvolve especificamente os conceitos da tecnologia de gaseificação, enfoque principal deste trabalho, e revisa as abordagens para a sua modelagem e simulação encontradas na literatura. Capítulo 3, descrição do processo, descreve a planta piloto em estudo. Capítulo 4, modelagem do processo, propõe 2 modelos para representar

o sistema em estudo: um modelo de equilíbrio e um modelo cinético. Capítulo 5, simulação do processo, apresenta a implementação dos modelos em um simulador de processos e inclui as etapas de validação, análise de sensibilidade e simulação dos modelos para as condições de operação da planta piloto. Capítulo 6, conclusões e sugestões de trabalhos futuros, faz as discussões e considerações finais do trabalho e propõe sugestões para trabalhos futuros. Apêndice A, dados experimentais, expõe os recursos da aquisição de dados experimentais da temperatura ao longo do gaseificador. Apêndice B, cálculos adicionais, refere-se aos cálculos de parâmetros e propriedades complementares não listadas no Capítulo 4. Apêndice C, códigos dos modelos, faz uma introdução geral à linguagem de modelagem do simulador utilizado e lista os códigos dos respectivos modelos nesta linguagem de modelagem.

Capítulo 2

Teoria e Revisão Bibliográfica

Neste presente capítulo aborda-se a teoria geral acerca do tratamento térmico de resíduos sólidos utilizando a tecnologia de gaseificação e combustão combinadas, empregada na planta piloto em estudo. Inicia-se com uma breve exposição da tecnologia, com suas vantagens, desvantagens e aplicações. Após, realiza-se um detalhamento dos sistemas de gaseificação de biomassa que é o foco principal deste trabalho. Por fim, expõem-se as abordagens utilizadas para a modelagem matemática de sistemas de gaseificação juntamente com uma revisão bibliográfica dos modelos disponíveis na literatura, além de um resumo dos principais esforços realizados com o uso de ferramentas computacionais para a simulação destes sistemas.

2.1 Introdução

Para Medcalf (1998), a disposição em aterros, a minimização e o tratamento, são as principais opções para gerenciamento de resíduos perigosos. De forma que, a disposição em aterros não é uma opção barata e ambientalmente saudável. A disponibilidade de locais para aterramento rapidamente alcançam suas capacidades totais e a autorização de novos locais torna-se difícil. A minimização é uma opção importante, mas não resolve totalmente o problema, tendo a necessidade de tecnologias de remediação. O tratamento elimina os constituintes perigosos e pode frequentemente gerar produtos reaproveitáveis, além da redução de volume.

São três as principais categorias que abrangem o tratamento de resíduos: físico,

químico e biológico. O tratamento físico inclui os métodos mais tradicionais de filtração, separação e extração. Tais métodos atuam somente na concentração dos resíduos e não eliminam os seus componentes perigosos. O tratamento químico implica no uso de neutralização, precipitação, oxidação/redução, troca iônica e estabilização.

Tais métodos realizam mudanças na forma química dos componentes perigosos para uma forma menos tóxica. Já, o tratamento biológico tem ganhado considerável atenção nos últimos anos. No tratamento biológico, processos por microorganismos são utilizados para converter os componentes perigosos dos resíduos em espécies inorgânicas inofensivas.

A tecnologia de tratamento térmico, como uma forma de tratamento químico, é uma das mais empregadas para processos de destruição de resíduos. Estes processos usam energia térmica para quebrar as ligações químicas dos componentes perigosos, convertendo-os em formas menos tóxicas. Dentre os processos empregados tem-se basicamente a pirólise, gaseificação e combustão.

Os processos de pirólise, gaseificação e combustão caracterizam-se pelo fornecimento de calor ao resíduo na presença, ou não, de algum agente oxidante. O que diferencia um processo do outro é a quantidade de agente oxidante fornecido ao sistema. No caso da pirólise, o aquecimento é realizado na ausência de agente oxidante. Para o caso da gaseificação, há a presença de agente oxidante em quantidade inferior a quantidade estequiométrica (necessária para oxidar todo o carbono do combustível). E, para o caso da combustão o processo se realiza em quantidades de agente oxidante maior ou igual a estequiométrica.

O tratamento térmico como alternativa para neutralização de resíduos perigosos torna-se bastante atrativa à medida que a procura por fontes de energias alternativas e renováveis torna-se crescente. Ao se aplicar processos de tratamento térmico em resíduos se está gerando também gases que podem ser utilizados como gás combustível (CH_4 , CO e H_2) ou gás de síntese (utilizado para síntese de outros componentes mais úteis), além da própria energia térmica resultante do processo. Pode-se assim por exemplo aproveitar diretamente essa energia térmica gerada ou destinar o gás combustível para acionar uma turbina à gás para geração de energia elétrica.

A planta piloto em estudo nesse trabalho utiliza a tecnologia de gaseificação e combustão combinadas para o tratamento térmico dos resíduos da indústria calçadista. Sendo assim, o que se segue nos próximos itens é a caracterização de um sistema de gaseificação e combustão combinados e, conseqüentemente, um enfoque na tecnologia de gaseificação, etapa inicial e fundamental para os estudos deste trabalho.

2.2 Tecnologia de Gaseificação e Combustão Combinadas

A gaseificação e combustão combinadas, conhecida pela sigla em inglês IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*), é basicamente um processo de ciclo Rankine usando, para tanto, um gaseificador para gerar o gás combustível que é então queimado numa turbina a gás. Um sistema de IGCC combina a gaseificação com a limpeza de gases, a conversão de gases de síntese e a tecnologia da turbina geradora para produzir energia limpa e acessível. Esta integração de processos de conversão de energia fornece a utilização mais completa de fontes de energia e oferece alta eficiência e baixíssimos níveis de poluição. Além do que, um sistema de IGCC pode converter virtualmente qualquer tipo de carga baseada em carbono em produtos químicos úteis e energia (COUNCIL DIRECTIVE 96/61/EC, 2006).

O primeiro estágio de um IGCC emprega um gaseificador, onde ocorre a oxidação parcial do combustível. A etapa de gaseificação torna possível a conversão de resíduos sólidos e líquidos em produtos gasosos que podem ser utilizados em turbinas a gás. O segundo estágio utiliza um combustor de uma turbina a gás para a oxidação completa dos gases produzidos na etapa anterior, após serem limpos para remoção de particulados, compostos sulfurados e NO_x . Um esquema simplificado de um sistema de IGCC pode ser visto na Figura 2.1.

O nível tecnológico para cada componente individual de sistemas de IGCC, isto é, o gaseificador, o sistema de limpeza de gases e o gerador de energia elétrica tem sido já estabelecido e evidenciado na prática ao nível comercial. A integração dessas tecnologias individuais para geração de energia elétrica é o conceito de IGCC.

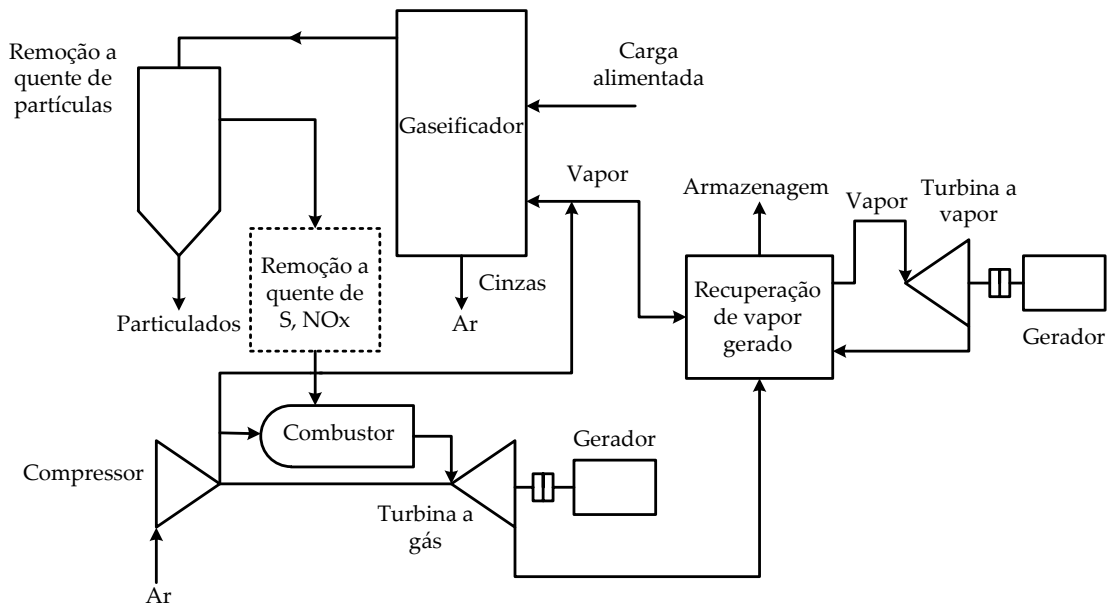


Figura 2.1: Esquema simplificado de um sistema de IGCC (KIRK; OTHMER, 1991).

Avanços recentes nas tecnologias de turbina a gás têm possibilitado o emprego de máquinas mais eficientes. Incrementando as temperaturas de queima e utilizando materiais resistentes a altas temperaturas pode-se aumentar a eficiência desta etapa. Desenvolvimentos contínuos têm tomado lugar com novos materiais de construção, desta forma tornando possíveis os mais altos desempenhos da turbina a gás com custos menores (Figura 2.2). Segundo Rezaiyan e Cheremisinoff (2005), a eficiência de plantas de IGCC situa-se em uma faixa de 45–53% atualmente. Para os autores os avanços em turbinas a gás poderiam melhorar a eficiência global de plantas de IGCC, sem contar melhorias no desempenho da própria etapa anterior de gaseificação.

Para Higman e van der Burgt (2003), há duas vantagens para o uso da gaseificação em etapas primárias em plantas geradoras de energia: eficiência e questões ambientais. A vantagem da eficiência é atribuída ao fato de que seu uso pode ser feito pelos mais avançados ciclos combinados onde os gases são queimados em uma turbina a gás e os gases quentes que deixam a turbina são usados para gerar e superaquecer vapor em um ciclo de Rankine convencional. As vantagens do ponto de vista ambiental são sempre usadas como um importante argumento, sobretudo, com a preocupação cada vez maior com o acúmulo e seqüestro de CO_2 , em uma tentativa de amenizar e reverter o efeito estufa.

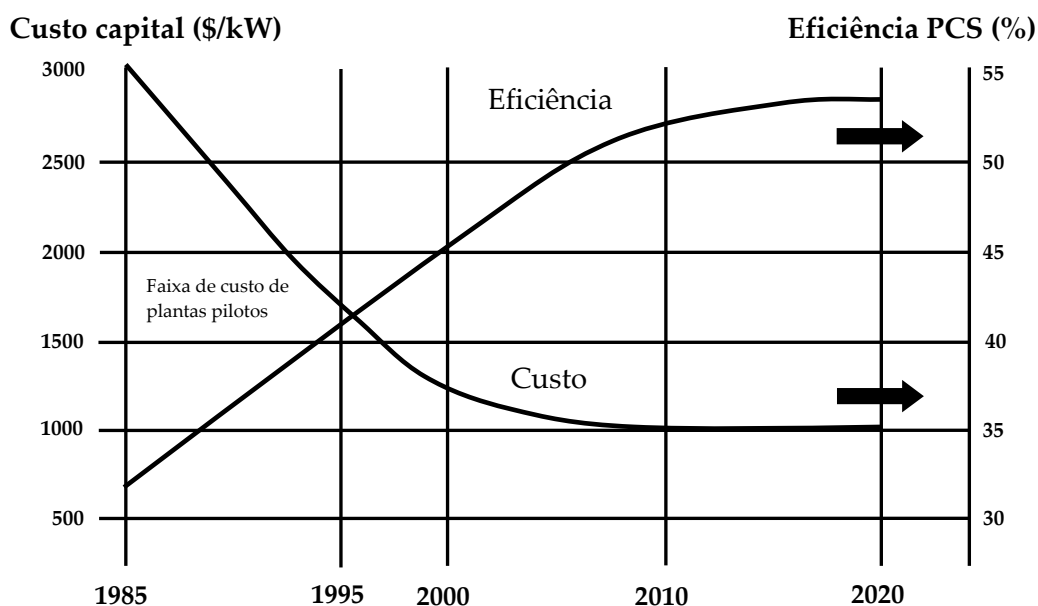


Figura 2.2: Custos versus eficiência para a tecnologia de IGCC (SCHMIDT, 1994).

Sendo assim, a etapa de gaseificação torna-se fundamental para caracterização de um sistema de IGCC. A gaseificação da biomassa é o foco principal deste trabalho e, portanto, será tratada com um maior detalhe a partir dos próximos itens.

2.3 Sistemas de Gaseificação de Biomassa

A gaseificação é um processo de conversão termoquímico para se produzir, a partir de combustíveis carbonosos, um produto gasoso com um valor calórico útil que pode ser empregado como gás combustível ou gás de síntese para posterior utilização. Esta definição exclui a combustão, já que nesta o produto gasoso final não tem valor químico algum. No processo podem ser usados diferentes tipos de agentes de gaseificação, entre eles ar, O_2 e vapor de água (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003).

Tanto os processos de gaseificação quanto os de combustão convertem material carbonoso em gases. Porém, enquanto os objetivos da combustão são a destruição térmica da corrente material alimentada e a geração de calor, o objetivo da gaseificação é a conversão da corrente material alimentada em produtos intermediários mais valiosos e menos poluentes que possam ser usados para uma variedade de propósitos. A gasei-

ficação opera na ausência ou com quantidade limitada de oxigênio, enquanto a combustão opera com excesso de oxigênio (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005). A Tabela 2.1 compara as características gerais dos processos de gaseificação e combustão.

A conversão termoquímica modifica a estrutura química da biomassa por meio da alta temperatura. O agente de gaseificação possibilita que a corrente de alimentação seja rapidamente convertida a gás por meio de diferentes reações heterogêneas. O gás assim produzido contém CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , H_2O , traços de hidrocarbonetos, gases inertes presentes no agente de gaseificação, vários contaminantes tais como pequenas partículas de material carbonoso, cinzas e alcatrões (BELGIORNO et al., 2003). O gás combustível produzido pode ser usado para a produção de energia em turbinas a gás, motores ou, ainda, em caldeiras, enquanto o gás de síntese pode ser utilizado para a produção de diversas substâncias, entre elas, amônia e metanol (GODINHO, 2006).

As razões práticas para se decidir pela gaseificação de biomassa são numerosas e dependentes das condições locais. Além da atratividade da biomassa como fonte de energia, sobressaem-se as vantagens que os combustíveis gasosos apresentam, em geral, sobre os sólidos: facilidade de distribuição, alta eficiência da combustão pelo fato de poder ser controlada, baixa emissão de poluentes e possibilidade da utilização em motores e turbinas para se produzir trabalho mecânico e energia elétrica (GÓMEZ, 1996).

2.3.1 Tecnologias Empregadas

O reator no qual se realiza o processo de gaseificação é chamado gaseificador. Gaseificadores com baixa e média capacidade têm sido construídos e operados utilizando uma variedade de configurações. Na literatura podem-se encontrar diferentes classificações para gaseificadores de acordo com as suas configurações e todas levam em conta a forma de contato entre a corrente de combustível e a corrente do agente gaseificante. De acordo com Belgiorno et al. (2003), há três tipos fundamentais de gaseificadores: (1) gaseificador de leito fixo, (2) gaseificador de leito fluidizado e (3) gaseificador indireto, além de misturas de configurações. Muitas destas configurações podem ser projetadas para operações a condições ambientes ou pressurizadas até cerca de 20 atm (REZAIYAN;

CHEREMISINOFF, 2005).

Tabela 2.1: Comparativo entre gaseificação e combustão (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005).

Características	Gaseificação	Combustão
Propósito	Geração de produtos de valor útil a partir de resíduos ou materiais de baixo valor.	Geração de calor ou destruição de resíduos.
Processo	Conversão termoquímica na presença de oxigênio em quantidade limitada ou na ausência deste (neste caso, chamado de pirólise).	Conversão termoquímica completa usando oxigênio (ar) em quantidade estequiométrica ou em excesso.
Gases produzidos (antes de ser limpo)	H ₂ , CO, H ₂ S, NH ₄ e particulados.	CO ₂ , H ₂ O, SO ₂ , NO _x e particulados.
Gás limpo	Gás de síntese a pressão atmosférica ou maior. Gás de síntese tratado usado para geração de produtos químicos, combustíveis ou energia. Recupera espécies sulfúricas no combustível como enxofre ou ácido sulfúrico. Gás de síntese limpo consiste primariamente de H ₂ e CO.	Gás residual a pressão atmosférica ou maior. Gás residual tratado é descartado para a atmosfera. Enxofre é convertido a SO ₂ que deve ser removido usando um sistema de controle de gases gerando um resíduo que deve ser tratado. Gás residual limpo consiste primariamente de CO ₂ e H ₂ O.
Produto sólido	Carbono residual ou escória.	Cinza de fundo.
Cinza/carbono residual ou escória	Baixas temperaturas produzem carbono residual que pode ser vendido como combustível. Altas temperaturas produzem escória e material não-lixiviável e não-perigoso que podem ser usados como materiais de construção. Particulados finos sofrem reciclo ao gaseificador. Em alguns casos estes podem ser processados para recuperação de metais de valor.	Cinzas de fundo e em suspensão são coletadas, tratadas e dispostas como resíduos perigosos em muitos casos.
Temperatura	950–1.800 K	1.100–1.250 K
Pressão	Atmosférica ou superior.	Atmosférica.

Gaseificador de Leito Fixo

Na literatura, o termo leito fixo é utilizado para descrever o leito móvel descendente dado que normalmente o topo do leito é mantido a um nível razoavelmente constante (REDDY et al., 1995). Os reatores verticais são os mais competitivos entre os reatores de leito fixo. Em gaseificadores de leito fixo o combustível é gaseificado em camadas de leito, de modo que diferentes zonas de reação estão presentes: secagem, pirólise, redução e oxidação.

Gaseificadores de leito fixo são subdivididos em gaseificadores contracorrente e co-corrente (Figura 2.3). Gaseificadores contracorrentes, como o próprio nome diz, são gaseificadores onde a carga alimentada e o fluxo de ar estão em sentidos contrários. O combustível é alimentado no topo enquanto o ar é introduzido pelo fundo do reator.

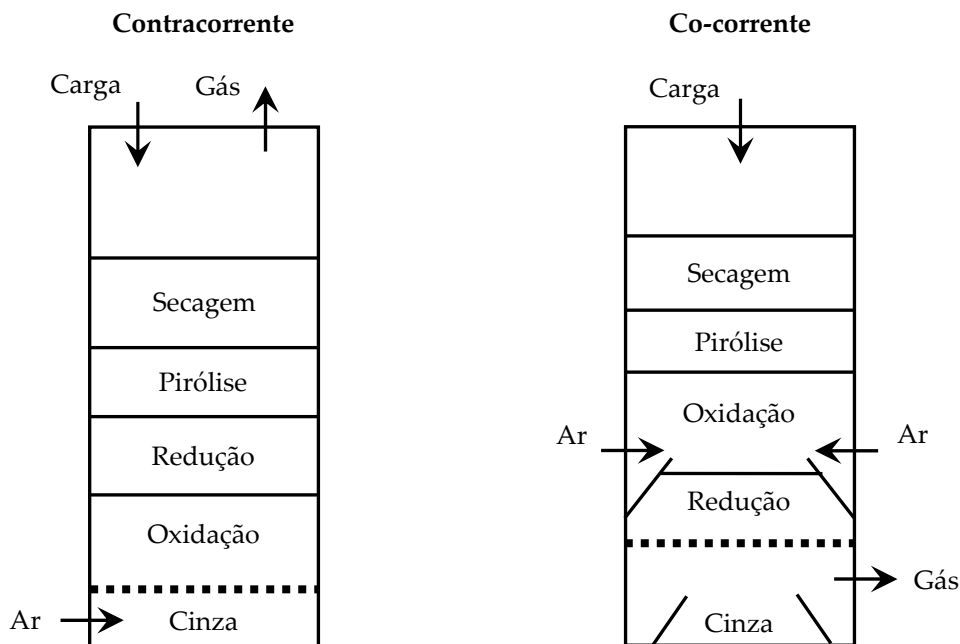


Figura 2.3: Gaseificadores de leito fixo (BELGIORNO et al., 2003).

Na zona de oxidação de gaseificadores contracorrentes, temperaturas maiores que 1.200 °C podem ser alcançadas. Como uma consequência desta configuração, o alcatrão formado na zona de pirólise é carregado para cima pelos gases quentes resultando em um produto gasoso com alto teor de alcatrão. Tipicamente, o calor sensível

dos gases é recuperado através de troca de calor direta com a carga alimentada.

De maneira contrária, gaseificadores co-correntes são aqueles onde os fluxos de combustível e de ar estão em mesmo sentido. O combustível é alimentado no topo e o ar é introduzido nas laterais acima da grelha enquanto o gás combustível gerado é retirado sob a grelha. Sua configuração permite que os gases produzidos na zona de pirólise sofram um craqueamento térmico adequado do alcatrão.

Gaseificador de Leito Fluidizado

Reatores de leito fluidizado são tipos de gaseificadores sem zonas distintas de reação. Eles têm um leito isotérmico operado geralmente a 700–900 °C, abaixo das máximas temperaturas de gaseificadores de leito fixo. Gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e de leito fluidizado circulante são as duas configurações básicas (Figura 2.4).

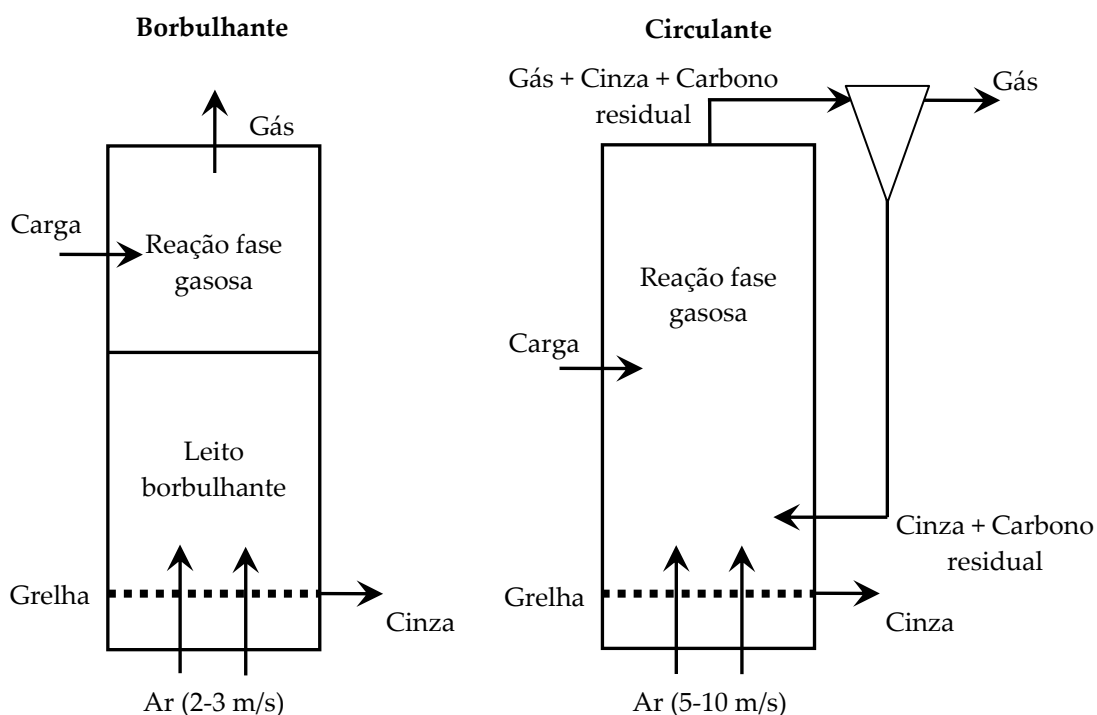


Figura 2.4: Gaseificadores de leito fluidizado (BELGIORNO et al., 2003).

Em um reator de leito borbulhante, a velocidade de ascensão do fluxo de ar é cerca de 2–3 m/s e a expansão do leito de partículas chega apenas a parte inferior do

gaseificador. Sólidos particulados não são impulsionados fora do reator por causa da baixa velocidade.

A velocidade de ascensão do fluxo de ar em um reator de leito circulante é cerca de 5–10 m/s. Conseqüentemente, a expansão do leito ocupa inteiramente o reator e uma fração dos sólidos particulados é carregada junto com a corrente de gases que deixam o reator. Esta fração é então capturada e sofre reciclo retornando ao reator. Para tanto se utiliza de um ciclone que intercepta a corrente gasosa separando os sólidos por gravidade.

Gaseificador Indireto

Gaseificadores indiretos são os reatores usados para gaseificação indireta por vapor de água. Diferente dos gaseificadores de leito fixo e fluidizado, que são de gaseificação direta, a gaseificação indireta não ocorre na presença de um agente oxidante. Vapor de água é o agente gaseificante indireto de uso mais comum, devido a sua facilidade de produção e por aumentar o teor de hidrogênio no gás combustível gerado.

Tanto em gaseificadores com baixa ou alta capacidade, a seleção da configuração em particular do reator influencia diretamente nas características do produto gasoso cru, incluindo sua temperatura e quantidade de alcatrão e particulados presentes. Isto é importante para a seleção cuidadosa do gaseificador que seja compatível com as características do produto para uso final. A Tabela 2.2 compara as configurações de gaseificadores apresentadas aqui, com suas vantagens e desvantagens. Atualmente muitos gaseificadores têm sido projetados com as tecnologias de leito fixo ou de leito fluidizado (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005).

Tabela 2.2: Comparativo entre as configurações de gaseificadores (RAJVANSHI, 1986).

Configuração	Vantagens	Desvantagens
Contracorrente	Tolera partículas de tamanhos variados; pequena queda de pressão; boa eficiência térmica; baixo conteúdo de particulados; gases gerados deixam o reator a baixas temperaturas.	Alta quantidade de alcatrão gerado (5-20%) requerendo sistema de limpeza eficiente; tempo relativamente longo para partida do motor de combustão interna; menores condições para reatividade de matéria volátil.
Co-corrente	Baixos níveis de alcatrão devido aos produtos da pirólise passarem pela zona de combustão (menos de 1% de alcatrão condensável); flexibilidade de adaptação de produção de gases para carga.	Tamanho crítico de partícula; umidade crítica do combustível; alto conteúdo de particulados; gases gerados deixam o reator a altas temperaturas; inviável para tamanhos de partículas muito reduzidos.
Leito fluidizado circulante	Apto a processar combustíveis com características diversas.	Muito caro para pequenas escalas; produção de alcatrão intermediário.
Indireto	Gás produzido de poder calorífico médio sem uso de oxigênio.	Produção significativa de alcatrão; dependente de transferência de calor e massa.

A Figura 2.5 ilustra a faixa de aplicabilidade geral para cada tipo de configuração de gaseificador. Podem-se notar as altas capacidades de geração para gaseificadores de leito fluidizado. O alto tempo de residência dos sólidos e a mistura intensa são as razões pelas quais altas taxas de gaseificação são alcançadas nestas configurações de reatores.

2.4 Modelagem de Sistemas de Gaseificação de Biomassa

De maneira geral, sob o ponto de vista de simulação computacional, equipamentos industriais e processos operam recebendo dados físicos de entrada, os processam e os devolvem como dados físicos de saída. Entre os dados físicos de entrada e saída

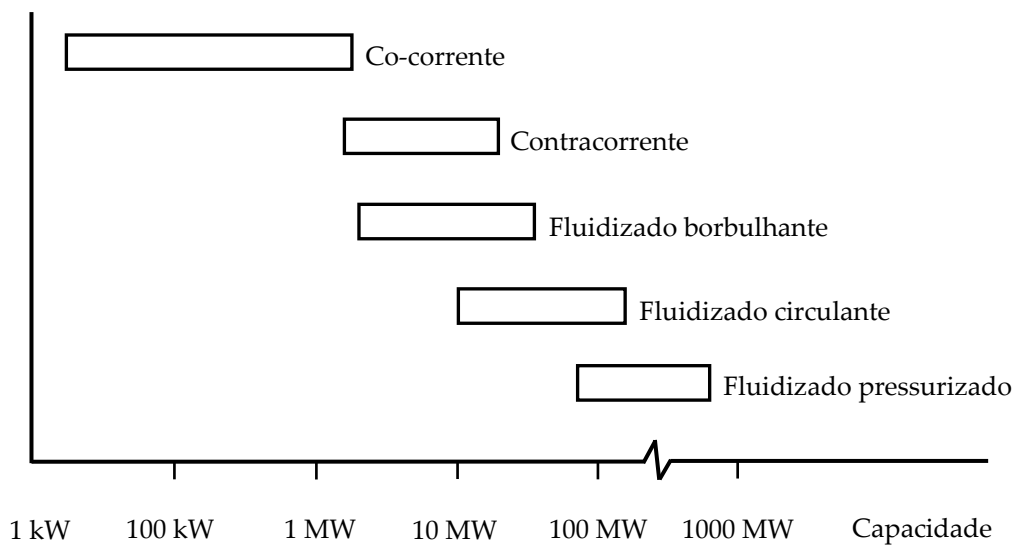


Figura 2.5: Escala de aplicação de tecnologias de gaseificação de biomassa (LARSON, 1998).

usuais, estão: vazões mássicas, composições, temperaturas e pressões. Adicionalmente a estas variáveis tem-se o calor e o trabalho trocados através da superfície de controle do sistema.

Os fenômenos físicos internos são os processos que transformam dados de entrada em dados de saída. Para tanto, um modelo fenomenológico tem por objetivo reproduzir estes processos tão fielmente quanto possível. Os modelos fenomenológicos são baseados em: equações fundamentais (leis termodinâmicas e de conservação de massa, energia e momento) e equações constitutivas (correlações empíricas e semi-empíricas). A combinação de leis ou equações fundamentais e correlações constitutivas podem conduzir a modelos válidos. Estes modelos são válidos dentro do mesmo intervalo de faixa de aplicação das correlações. Estes trazem algumas garantias que modelos fenomenológicos reflitam a realidade nestes intervalos (SOUZA-SANTOS, 2004).

Para sistemas de gaseificação, a modelagem matemática é um importante meio para se projetar tais sistemas sendo a partir de uma escala de laboratório à escala industrial como também a partir de um sistema já existente extrapolando-se para condições que se queira. Um bom modelo ajudará a identificar a sensibilidade do desempenho de um gaseificador frente à variação de diferentes condições de operação e parâmetros de projeto. O projetista pode especular os efeitos de muitos parâmetros com pouco ou nenhum dado experimental (BASU, 2006).

Li (2002) considera os modelos de gaseificação de biomassa predominantemente divididos em dois grupos: cinético e de equilíbrio. Modelos cinéticos tratam dos mecanismos, taxas de reações e a concentração das espécies resultantes em qualquer ponto do tempo e espaço de um sistema. Estes modelos são em geral relativos a processos específicos, provendo importantes considerações relativas aos mecanismos das reações e maneiras de incrementar a taxa de uma dada reação ou processo. Já modelos de equilíbrio predizem a conversão máxima atingível e a distribuição de cada espécie nas correntes de produto sujeitas às restrições termodinâmicas e de transferência de massa. Estes modelos não exigem detalhes da geometria do sistema e tão pouco predizem o tempo necessário para se alcançar tal equilíbrio.

Dentre os modelos de equilíbrio há duas abordagens: estequiométrica e não-estequiométrica (LI, 2002). A abordagem estequiométrica é baseada em um mecanismo bem definido e composições químicas iniciais enquanto que a abordagem não-estequiométrica, apesar da equivalência em essência, não diferencia entre as composições químicas das correntes de alimentação desde que a análise elementar de entrada seja a mesma. De maneira geral, modelos de equilíbrios desenvolvidos para carvão podem ser bem empregados para biomassa com pequenas modificações.

Embora sejam essencialmente equivalentes, a abordagem estequiométrica emprega constantes de equilíbrio para as reações constituintes enquanto a não-estequiométrica minimiza a energia livre de Gibbs sujeito ao balanço de massa e restrições não-negativas das composições. Um modelo estequiométrico pode também usar dados de energia livre para determinar as constantes de equilíbrio de um conjunto de reações proposto. Entretanto, métodos estequiométricos têm tido o seu uso difundido para a modelagem de equilíbrio da gaseificação e outros processos.

Os métodos apresentados até aqui são limitados a um número reduzido de reações e componentes com mecanismos bem definidos. Para sistemas mais complexos, os mecanismos das reações exigem um extensivo estudo. Uma abordagem de modelagem não-mecanística de não-equilíbrio, usando uma rede neuronal híbrida foi relatada por Guo et al. (1997) e estendido por Guo et al. (2001). Já Brown et al. (2007) combinaram um modelo de equilíbrio e regressões por redes neuronais para investigar a modelagem da gaseificação de biomassa.

Como relatou Chern (1989), apesar do uso de gaseificadores co-correntes para gaseificação de biomassa desde o século XIX, tentativas de se descrever este processo através de modelos apenas começaram a partir da década de 1980. Em vias dos complicados processos químicos e físicos a se desenrolar em um gaseificador co-corrente, não é surpresa que poucas tentativas foram feitas para se modelar inteiramente estes gaseificadores até então.

A tarefa de desenvolvimento de um modelo detalhado incorporando todas as zonas de um gaseificador co-corrente para descrição do processo completo é, inevitavelmente, complexa e envolvente. Em adição, a dependência das propriedades físicas e químicas dos sólidos com a posição axial torna complicada a modelagem do processo. Dados experimentais insuficientes têm feito modelos cinéticos do gaseificador co-corrente pouco praticável comparado a modelos de equilíbrio.

2.4.1 Modelagem de Equilíbrio

Modelagem semelhante já era datada da década de 1950 quando Gumz (1950) implementou um modelo de equilíbrio para a produção de um gás. A partir da década de 1960–70, vários trabalhos foram desenvolvidos por centros de pesquisa da agência norte-americana NASA (National Aeronautics and Space Administration). Tais trabalhos desenvolveram modelos para cálculos de equilíbrio de combustíveis de foguetes que apresentaram novas metodologias de cálculo (ZELEZNIK; GORDON, 1960) e complexas relações de equilíbrio (ZELEZNIK; GORDON, 1968; GORDON; MCBRIDE, 1971). Juntamente com os trabalhos já bem estabelecidos de Cairns e Tevebaugh (1964) e Baron et al. (1976) para o equilíbrio químico de sistemas CHO, esses trabalhos desenvolveram as fundamentações para a modelagem de sistemas de gaseificação baseada na abordagem de equilíbrio.

Por ser uma modelagem que não considera o detalhamento da geometria do sistema e tão pouco de passos intermediários, conforme visto anteriormente, estes modelos de equilíbrio são utilizados tanto para representar gaseificadores em leito fixo quanto em leito fluidizado. Portanto, o que se segue neste item são as principais realizações na literatura para modelagem de sistemas de gaseificação, tanto em leito fixo

quanto em leito fluidizado, pela abordagem de equilíbrio.

Chern (1989) utilizou a abordagem estequiométrica para modelar um gaseificador co-corrente considerando um sistema CHON. Considerou como dados de entrada a biomassa alimentada (no caso, madeira) e ar seco, como dados de saída: a fração de carbono residual e a composição dos gases produzidos. Foi ainda considerado que houvesse perdas de calor para o meio e que o sistema fosse operado em estado estacionário e condições isobáricas. O modelo foi comparado com dados experimentais de Chee (1987) e Walawender et al. (1988).

Pouco tempo depois, os mesmos autores desenvolveram modelos para a gaseificação co-corrente de madeira (CHERN et al., 1991a) e especificamente para a zona de pirólise rápida (CHERN et al., 1991b). Um estudo paramétrico foi conduzido para simular as influências da razão ar/corrente mássica e umidade/corrente mássica no desempenho do gaseificador. As predições do modelo foram comparadas com um amplo conjunto de dados experimentais em escala comercial. Os resultados de comparações indicaram que o desempenho do sistema pode ser aproximado razoavelmente bem por um modelo de equilíbrio.

Ruggiero e Manfrida (1999) desenvolveram um modelo considerando um sistema CHONS a partir do trabalho de Manfrida et al. (1990). Os autores consideraram um total de 19 produtos gasosos e carbono residual. O modelo é bastante flexível, considerando variações na alimentação de biomassa, agente gaseificante, pressão, temperatura e calor transferido. Predições foram feitas a partir de dados experimentais de literatura.

Schuster et al. (2001) propuseram a modelagem de uma central de força e calor combinados descentralizada baseada em um gaseificador de leito fluidizado a vapor de água. Neste trabalho, os autores avaliaram a influência da composição do combustível (análise final e teor de umidade) e dos parâmetros de operação (temperatura e quantidade do agente gaseificante) na quantidade, composição e poder calorífico do gás produzido, e a eficiência do processo. Isto mostrou que a precisão de um modelo de equilíbrio para composição gasosa é suficiente pelas considerações termodinâmicas. Análises de sensibilidade mostraram que a temperatura de gaseificação e o teor de oxigênio no combustível foram os parâmetros mais significantes para determinar a

eficiência do processo.

Zainal et al. (2001) propuseram uma modelagem para a predição do comportamento de um gaseificador do tipo co-corrente utilizando um modelo estequiométrico. Os efeitos da quantidade inicial de umidade na madeira e a temperatura da zona de gaseificação foram investigados. Os valores preditos foram razoavelmente comparáveis com dados experimentais.

Li et al. (2001) desenvolveram um modelo de equilíbrio não-estequiométrico. O modelo considerava um sistema CHONS e 44 espécies, entre as fases gasosa e sólida. A composição gasosa e os valores calóricos variaram primariamente com a temperatura e a abundância relativa de elementos chaves, especialmente carbono, hidrogênio e oxigênio. A pressão somente influenciou o resultado significativamente acima de uma faixa de temperatura limite. Sendo que o modelo predisse o princípio de formação do carbono sólido onde a composição gasosa tornou-se insensível ao carbono adicional. Por outro lado, quando a conversão experimental de carbono é introduzida, o modelo de equilíbrio cineticamente modificado fornece boas predições baseados em dados experimentais. A função da água, incluindo a umidade do combustível e o vapor injetado, também foi verificada baseada no balanço da água nos gases alimentados e produzidos para avaliar a demanda de vapor.

Da mesma forma, Li et al. (2004) a partir de seu trabalho anterior apresentaram os resultados de testes da gaseificação de biomassa em um gaseificador de leito fluidizado circulante em escala piloto, e os comparam com predições de modelo. Evidências experimentais indicaram que o gaseificador piloto desviou do equilíbrio químico devido a limitações cinéticas. Um modelo fenomenologicamente adaptado do modelo de equilíbrio puro, incorporando resultados experimentais considerando carbono não-reagido e metano responsáveis por fatores de não-equilíbrio, predisse a composição dos produtos gasosos, valores calóricos e eficiência de gás frio de acordo com os dados experimentais.

Wilaipon e Fung (2002) desenvolveram um modelo de equilíbrio, a partir do proposto por Zainal et al. (2001), para estudo da utilização de sabugo de milho como fonte de energia primária para geração de energia elétrica no norte da Tailândia. Em seu estudo os autores avaliaram o efeito do teor de umidade da biomassa e a potência

gerada pelos gases produzidos na gaseificação destes resíduos em um motor a diesel.

Altafini et al. (2003) a partir da modelagem não-estequiométrica de Altafini e Mirandola (1997) analisaram a gaseificação de serragem de madeira. Estudos de sensibilidade foram feitos avaliando a umidade inicial da serragem alimentada sob a composição dos gases produzidos. Os dados experimentais foram obtidos a partir de um gaseificador construído e testado pelos autores.

Babu e Chaurasia (2004) utilizaram a abordagem de Zainal et al. (2001) para simular o desempenho de um gaseificador co-corrente. Em adição ao estudo original foi feito um estudo dos efeitos da fração do agente gaseificante injetado no sistema e do teor de umidade da biomassa sobre as variáveis de saída observadas: composição do gás, temperatura da reação e valores caloríficos. Já em Babu e Sheth (2005) a mesma metodologia foi utilizada para estudar os efeitos do enriquecimento do ar com oxigênio, o aquecimento da corrente de ar e a fração de vapor de água no ar sobre as variáveis de saída.

Gómez-Barea et al. (2005) analisaram um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em escala piloto para processamento de polpa e caroço de azeitonas. Para tanto, uma análise da razão de ar e biomassa alimentada foi estudada sob variáveis do processo através de um modelo de equilíbrio estequiométrico. Os resultados revelaram que o processo de gaseificação a altas temperaturas é melhor à medida que a conversão do carbono e rendimento do gás são visados.

Godinho (2006) analisou uma planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couros composta por um sistema de gaseificação e combustão combinado. Para tanto, uma modelagem de equilíbrio estequiométrica (ZAINAL et al., 2001) foi proposta para o reator de gaseificação e validado com dados experimentais. O modelo do autor considerou um sistema CHON e 8 moléculas, onde foi realizado um estudo da influência de parâmetros de operação (razão combustível/ar e temperatura adiabática de gaseificação) sob a composição dos gases gerados.

Jand et al. (2006) descreveram um método de aperfeiçoamento da capacidade preditiva de modelos de equilíbrio para altas temperaturas de processos de gaseificação de biomassa. Os autores basearam-se na hipótese de que a conversão termo-

química global ocorre em dois estágios: desvolatização rápida de partículas de biomassa, seguido por reações mais lentas, em muitos casos sob condições de não-equilíbrio, de conversão de metano e carbono residual. Os dados de entrada da rotina de cálculo de equilíbrio, modificado em relação a este último fenômeno, são propostos de modo que possam ser prontamente implementados em ferramentais comerciais de cálculo de reatores químicos. O método oferece estimativas para o rendimento de compostos específicos, como H_2 e CO , e é apresentado para predizer de maneira satisfatória as tendências de desempenho relativo a mudanças nas condições de operação.

Khadse et al. (2006) propuseram um modelo estequiométrico considerando um sistema $CHON$ e 6 componentes, além de carbono residual. Os autores realizaram uma análise de sensibilidade para avaliar o calor bruto produzido por quatro tipos de biomassas típicas da Índia a partir da temperatura adiabática, do ar injetado e da razão vapor de água/ ar.

Jarunghammachote e Dutta (2007) desenvolveram um modelo estequiométrico para predição da composição dos gases produzidos em um gaseificador co-corrente a lixo doméstico na Tailândia. O modelo foi validado e ajustado por meio de diversos dados experimentais de literatura. Neste estudo foram observados os efeitos do teor de umidade do resíduo no desempenho do gaseificador. Os resultados mostraram que com o aumento da umidade a quantidade molar de H_2 gradualmente aumenta; CO diminui; CH_4 , presente em pequena quantidade nos gases produzidos aumenta; N_2 ligeiramente diminui; e CO_2 aumenta. A temperatura reacional, o valor calorífico e a eficiência, diminuem com o aumento da umidade.

Melgar et al. (2007) desenvolveram um modelo global de equilíbrio estequiométrico de um gaseificador co-corrente. Uma variedade de parâmetros foram analisados pelos autores: a eficiência de gás frio, a quantia de água dissociada no processo e o poder calorífico e qualidade dos gases como combustível para acionar motor. O trabalho incluiu um estudo paramétrico da influência da razão combustível/ar e o teor de umidade da biomassa nas características do processo e na composição dos gases produzidos. O modelo foi validado experimentalmente.

Pellegrini e Oliveira Jr. (2007) apresentaram um modelo não-estequiométrico para avaliação do comportamento energético e exergético de um sistema de gaseifi-

cação. Um estudo paramétrico foi conduzido para verificação da influência de muitas variáveis inerentes ao modelo. Seguindo este estudo paramétrico, uma análise da exergia foi realizada para avaliação das irreversibilidades associadas ao processo, e a influência da temperatura, umidade, produção de carbono residual e perdas térmicas sob elas. Os resultados foram comparados com dados de sistemas reais e de literatura.

Prins et al. (2007) compararam a eficiência termodinâmica de sistemas de gaseificação de biomassa e carvão através de um modelo de equilíbrio. Neste trabalho foi comparada a gaseificação de combustíveis com a variação da composição da matéria orgânica, em termos da razão atômica O/C e H/C. Disto, os autores mostraram que temperaturas maiores são exigidas para combustíveis com baixa razão O/C (carvão) em relação a altas razões (madeira). Eles consideram ainda ser atrativo modificar as propriedades de combustíveis altamente oxigenados, por exemplo, separação da madeira em seus componentes e gaseificação dos componentes lignosos, pré-tratamento térmico, e/ou mistura com carvão para melhorar os valores dos calores dos gases produzidos.

Baratieri et al. (2008) utilizaram um modelo não-estequiométrico para estimar o rendimento teórico e a composição de equilíbrio para os produtos de processos de pirólise e gaseificação de biomassa. O modelo considera um sistema CHONS e 60 espécies químicas (gasosas), além de carbono residual (sólido). O modelo proposto foi aplicado para processos de oxidação parcial e gaseificação a vapor com variação das razões ar/biomassa e vapor/carbono e usando diferentes alimentações. Os resultados obtidos foram assim comparados com dados experimentais e com de outras predições de modelos obtendo resultados satisfatórios.

Hau et al. (2008) apresentaram um modelo de equilíbrio estequiométrico para estimar as impurezas no gás de síntese cru e a escória resultante da gaseificação de resíduos sólidos. O modelo considerou 89 espécies químicas e 59 equações de reações de equilíbrio considerando a possibilidade de cada impureza torna-se um óxido, cloreto ou remanescentes em suas formas elementares. A predição da distribuição e destruição destes poluentes é particularmente importante para o projeto de um sistema de limpeza de gases para o gás de síntese cru e por viabilizar opções de disposição da escória. O modelo pôde ser aplicado para diferentes resíduos, incluindo desde resíduos

sólidos urbanos a biomassa. A comparação entre as predições dos modelos com dados de um processo comercial real mostrou concordância entre dados estimados e reais.

Ramanan et al. (2008) aplicaram ambas as abordagens de equilíbrio (estequiométrico e não-estequiométrico) para prever o comportamento de um sistema de gaseificação de cascas de castanha de caju. Foi avaliado o desempenho do sistema frente aos parâmetros razão combustível/ar e umidade da biomassa. A comparação com resultados experimentais mostrou que o desvio entre modelos estequiométrico e não-estequiométrico foi mínimo para predição da fração molar de H_2 , e máximo para CO_2 . Para o estudo em questão, o modelo não-estequiométrico mostrou-se comparativamente melhor.

Sharma (2008) propôs um modelo de equilíbrio global para as reações de redução em gaseificadores co-correntes. Foi utilizada a abordagem de equilíbrio estequiométrica para analisar as influências do teor de umidade da corrente alimentada, pressão, razão combustível/ar e temperatura inicial de entrada sob o leito. O modelo foi validado com dados experimentais de literatura.

2.4.2 Modelagem Cinética

O comportamento de um gaseificador co-corrente é bastante diferente de um contracorrente. A principal reação para biomassa é a pirólise, enquanto que para carvão e outros materiais de baixo teor de voláteis é a gaseificação. Esta diferença fundamental faz com que os modelos de gaseificadores contracorrentes não sejam aplicados prontamente para o tipo co-corrente. Neste item é feita uma revisão geral de modelos cinéticos propostos para sistemas de gaseificação em leito fixo co-corrente e contracorrente.

Um pequeno número de modelos cinéticos tem sido proposto para gaseificação de biomassa. Cinéticas heterogêneas e fenômenos de transportes para um sistema co-corrente de gaseificação têm sido considerados por um número reduzido de trabalhos. Todas estas análises são para gaseificadores co-correntes e os modelos refletem o estado-da-arte alcançado na gaseificação de carvão. Do contrário, somente uma descrição bastante simplificada foi proposta para configurações contracorrente, especialmente aplicadas para gaseificação de biomassa.

Segundo Hobbs et al. (1992), para sistemas de gaseificação de carvão em leito fixo todos os modelos disponíveis em literatura aberta até a década de 1970 eram modelos qualitativos. A partir da década de 1970 modelos quantitativos foram sendo desenvolvidos abrangendo modelos unidimensionais e estacionários, mas variáveis em complexidade. O trabalho de Reed e Markson (1983) parece ter sido o primeiro a tentar modelar um gaseificador co-corrente completamente.

Reed e Markson (1983) dividiram a porção de atividade da gaseificação em duas principais seções: zona de pirólise flamejante e zona de gaseificação do carbono residual. A composição e temperatura dos gases ao final da zona de pirólise flamejante foram preditos baseada em uma suposição de equilíbrio termodinâmico desta zona. Para a zona de redução do carbono residual, o tempo, altura do leito, composição e temperatura dos gases foram calculadas baseadas em uma relação cinética empírica simples de primeira ordem para a gaseificação do carbono residual juntamente com um balanço de energia.

Ganguly (1983) utilizou um método de discretização para aproximar o comportamento dinâmico de um reator de gaseificação por reatores CSTR, desconsiderando-se a difusão axial de massa e calor entre os estágios. O modelo do sistema de gaseificação contracorrente foi esquematizado por duas correntes: central e da parede. Uma reação homogênea exotérmica foi considerada na corrente central e uma contracorrente não-reativa refrigerante na corrente da parede.

Kim e Joseph (1983) desenvolveram um modelo para prever o comportamento dinâmico de gaseificadores a carvão. O modelo foi limitado a reatores de gaseificação de produtos de cinza seca e incorporou os longos efeitos transientes associados ao leito de carvão. Efeitos transientes simplificados foram aproximados utilizando a versão estacionária das equações. O modelo foi usado para estudo da resposta dinâmica do gaseificador frente a mudanças na taxa de alimentação de carvão, oxigênio e vapor de água. Foram analisados os efeitos de degraus de variações nessas variáveis na composição gasosa dos produtos e perfis de temperatura ao longo do reator, sendo também analisada a controlabilidade do gaseificador quando sujeito a distúrbios típicos.

Chen (1986) propôs um modelo matemático o qual tratava da zona de pirólise flamejante de maneira similar a Reed e Markson (1983), exceto pelo tempo requerido

para pirólise completa que não era previsto. A zona de redução do carbono residual (ou gaseificação do carbono residual) foi modelada pela formulação de um modelo elaborado de uma partícula isolada, baseado nos princípios de termo e hidrodinâmicos das correntes sólida e gasosa e balanço de massa e energia.

O'Hara (1987) desenvolveu um modelo estacionário para gaseificador contracorrente a biomassa e confrontou com dados experimentais de planta piloto. O gaseificador foi modelado em duas partes: um modelo de combustão-gaseificação (CG) e um modelo de pirólise (*Pyr*). O modelo CG considerou que a reação de combustão é controlada pela transferência de massa e a reação de deslocamento gás-água está aproximadamente em equilíbrio. Para este modelo foi estudada a sensibilidade ao diâmetro de partícula, razão ar/vapor, coeficiente de transferência de massa do oxigênio e energias de ativação das reações químicas. O modelo *Pyr* considerou que o processo de pirólise é limitado pela transferência de calor.

Kayal et al. (1994) propuseram um modelo cinético para um sistema experimental de gaseificação contracorrente de madeira. Os autores consideraram as reações nas zonas de oxidação e redução controladas pela difusão e um modelo aproximado de redução de núcleo não-reagido. Os resultados experimentais estavam de acordo com as previsões do modelo dentro da faixa de operação. Após, Kayal et al. (1997) avaliaram o mesmo modelo para diferentes condições experimentais de operação com a mesma precisão.

Ushima (1996) incluiu a modelagem e simulação bidimensional das etapas de aquecimento, secagem e pirólise de uma partícula de biomassa, aplicado a um modelo de simulação unidimensional de um gaseificador de contracorrente, operando em regime permanente, baseado em modelos existentes na literatura. A partir dos perfis de temperatura e concentração simulados ao longo da altura do leito e da espessura da partícula de biomassa, foi identificado e determinado as extensões das zonas existentes no interior do reator. As alturas das regiões de pirólise, secagem e aquecimento, normalmente desprezadas ou ocupando uma extensão reduzida nos modelos unidimensionais, apresentam uma extensão expressiva no modelo bidimensional, correspondente a cerca de 3/4 da altura do leito. A influência de alguns parâmetros operacionais característicos, como a umidade e o diâmetro das partículas, e de propriedades,

como a condutividade térmica do carbono residual e a entalpia de reação da pirólise, no desempenho do gaseificador, também foi avaliada. Os resultados simulados foram comparados com dados experimentais.

Di Blasi (2000) propôs um modelo dinâmico avançado, o qual inclui taxas finitas para pirólise de biomassa e combustão de carbono residual, espécies gasosas e alcatrão. O modelo foi usado para simular os efeitos de mudanças nos coeficientes de transporte, cinética química e condições de operação no desempenho do processo de gaseificação. O modelo foi validado com dados experimentais de Manurung e Beenackers (1994). Por sua vez, Di Blasi (2004) adaptou o modelo anterior para um sistema de gaseificação contracorrente. O autor seguiu com uma comparação com dados experimentais obtidos por Di Blasi et al. (1999) e os valores preditos pelo modelo obtiveram uma boa precisão. Uma análise paramétrica verificou que a eficiência da gaseificação era favorável para altas temperaturas causadas por um aumento do rendimento no reator. O modelo também permitiu prever o fenômeno oscilatório da estreita zona de combustão/gaseificação, além de identificar vários processos modelados e sem importância que podem ser excluídos do modelo matemático.

Wurzenberger et al. (2002) apresentaram a gaseificação/combustão de biomassa de corrente transversal abrangendo mecanismos de secagem, pirólise primária e secundária, gaseificação e combustão por um modelo cinético transiente. O modelo proposto combinou partícula isolada e leito fixo, o qual comparado com resultados experimentais alcançou boa precisão. Um importante resultado foi a estimativa do tempo necessário para a combustão completa do leito, que é um dado fundamental para estimativa da posição da grelha e dimensões do reator.

Giltrap et al. (2003) desenvolveram um modelo fenomenológico para gaseificação co-corrente sob regime estacionário para zona de redução. Foi utilizada a cinética levantada por Wang e Kinoshita (1993). O modelo foi comparado com dados experimentais de Chee (1987) e Senelwa (1997) de maneira satisfatória, porém sobreestimando as concentrações de metano. Babu e Pratik (2006) estenderam o modelo proposto por Giltrap et al. (2003) incorporando a variação do fator de reatividade do carbono residual ao longo do comprimento da zona de redução. Os autores concluíram que o aumento exponencial do fator de reatividade do carbono residual ao longo do

leito pelo modelo teve uma melhor predição dos perfis de temperatura e composição quando comparado com dados experimentais e demais modelos propostos na literatura. Mais recentemente Kumar et al. (2008) propuseram um modelo estacionário para zona de redução. O modelo incorporava os fenômenos de transferência de calor e massa e foi validado com dados experimentais de Jayah et al. (2003). Os autores estudaram os efeitos de parâmetros de operação e geométricos do processo. A partir dos parâmetros estudados chegaram a um comprimento ótimo para a zona de redução.

Jayah et al. (2003) utilizaram o modelo proposto por Chen (1986), complementado com Milligan (1994), para estudo do desempenho de um gaseificador co-corrente do *Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento em Engenharia* (NERD) no Sri Lanka. O modelo foi calibrado com valores experimentais e após seguiu-se com simulações para a análise de parâmetros de operação no desempenho do processo. Concluíram que o teor de umidade do combustível e o calor perdido para o meio externo afetavam mais significativamente o desempenho do processo.

Yang et al. (2006) formularam um modelo matemático para estudar a gaseificação usando ar a altas temperaturas. O modelo matemático considerou os principais processos químicos e físicos e a influência da temperatura, concentração de oxigênio e vazão do ar alimentado. Validado com resultados experimentais, os autores concluíram que: (a) temperaturas mais elevadas do ar produzem gases com maior poder calorífico; (b) altas concentrações de oxigênio produzem picos de valores da concentração de gases produzidos; (c) baseado na temperatura do ar, dois modos distintos de ignição são identificados: de controle reacional e de controle convectivo; e (d) há um valor crítico para a temperatura do ar, acima do qual um pré-aquecimento adicional não haverá um aumento de eficiência do processo.

Gøbel et al. (2007) analisaram o desempenho em estado estacionário de um gaseificador através de um modelo matemático e compararam com resultados experimentais. O modelo era baseado em equações de conservação de massa e energia simples em um fluxo unidimensional, equilíbrio químico na fase gasosa e uma correlação de Langmuir-Hinshelwood para descrever as reações do carbono residual. O modelo também foi usado para identificar uma estratégia de controle eficiente para operação durante as alimentações.

Tinaut et al. (2008) desenvolveram um modelo unidimensional e estacionário baseado no proposto por Di Blasi (2000) para análise de um sistema experimental de gaseificação co-corrente de biomassa. Foi estudada a influência do tamanho de partícula e velocidade superficial do ar insuflado frente ao desempenho do sistema experimental. A máxima eficiência foi alcançada com o menor diâmetro de partícula e velocidade do ar, consequência da maior razão combustível/ar no gaseificador que produz um gás com maior poder calorífico. Os autores também identificaram as respectivas zonas teóricas no processo real além dos mecanismos de troca térmica.

2.5 Simulação de Sistemas de Gaseificação de Biomassa

A disponibilidade no mercado de ferramentas computacionais específicas tem tornado cada vez mais prática a modelagem e simulação de sistemas, sem a necessidade de se criar um software próprio para a resolução de um problema em particular. No entanto, tais ferramentas podem perder um pouco em praticidade ao limitar a flexibilidade, sobretudo os simuladores de processos. A flexibilidade está diretamente ligada à facilidade de se modelar problemas diversos e a possibilidade de adaptá-los para os demais casos. Por muitas vezes, simuladores de processos tornam a modelagem de um problema bastante limitada por causa de restrições da própria forma como a ferramenta foi concebida.

Entre as ferramentas computacionais específicas pode-se apontar dois tipos básicos: *softwares* de CAM (*Computer-Aided Mathematics*) e *softwares* de CAPE (*Computer-Aided Process Engineering*). Os *softwares* de CAM, ou assim chamados ferramentas matemáticas computacionais, são os mais próximos dos recursos computacionais de aplicações diretas em linguagem C e FORTRAN. Como ferramentas matemáticas computacionais pode-se citar Matlab (*Mathworks, Inc.*) e Mathcad (*Mathsoft, Inc.*). Os *softwares* de CAPE, ou assim chamados simuladores de processos, são ferramentas de engenharia sendo, muitas vezes, bastante específicas para casos particulares. Como simuladores de processos pode-se citar Aspen Plus (*Aspen Technology, Inc.*) e HYSYS.Process (*Aspen Technology, Inc.*). Neste contexto, são tratados a seguir os esforços recentes na simulação de sistemas de gaseificação de biomassa através de ferramentas computa-

cionais específicas.

Mansaray (1998), Mathieu e Dubuisson (2002), Prins (2005), Rao (2005), Xiang-Fu (2006) e Nikoo e Mahinpey (2008) utilizaram, em geral, um conjunto de reatores ideais conectados e blocos de processos genéricos de forma a aproximar os respectivos sistemas estudados aplicando o simulador de processos Aspen Plus (*Aspen Technology, Inc.*). Especificamente sobre modelos de equilíbrio para gaseificação de biomassa, Bharadwaj (2002) e Mahishi e Goswami (2007) empregaram o *software* STANJAN (REYNOLDS, 1986). Da mesma forma, Turn (2007) investigou o uso de modelos de equilíbrio, porém utilizando o *software* comercial FACT (BALE et al., 1999). Pröll e Hofbauer (2008) utilizaram o simulador de processos IPSEpro (*SimTech Simulation Technology*) para simular um sistema combinado de gaseificação e turbina geradora através da abordagem de equilíbrio.

Esforços recentes no uso de ferramentas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) foram relatados por Wang e Yan (2008). CFD é uma aplicação mais recente aplicada, sobretudo ao escoamento de fluidos, mas que vem encontrando aplicações nas mais diversas áreas. Abordagens específicas para sistemas de gaseificação de leito fixo co-corrente destacam-se os trabalhos de Bakar (2003), Rogel e Aguillón (2006) e Sivakumar et al. (2006) utilizando respectivamente os *softwares* comerciais Fluent (*ANSYS, Inc.*), CFX (*ANSYS, Inc.*) e Phoenics (*CHAM, Ltd.*).

De uma maneira geral, os simuladores de processos podem ser agrupados em dois tipos: simuladores seqüenciais modulares, tais como o Aspen Plus (*Aspen Technology, Inc.*) e o HYSYS.Process (*Aspen Technology, Inc.*), e simuladores baseados em equações, tais como o gPROMS (*Process Systems Enterprise, Ltd.*) e o Aspen Dynamics (*Aspen Technology, Inc.*). Simuladores modulares seqüenciais contemplam uma interface que dispensa ao usuário o conhecimento da modelagem do processo, o que torna o seu uso seriamente restrito às condições impostas pelo modelo implementado. Nos simuladores baseados em equações, o usuário trabalha diretamente com o modelo matemático, sendo assim são simuladores extremamente flexíveis de forma a poder se adaptar a situações diversas.

Outro exemplo de simulador baseado em equações é o EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*; Soares e Secchi, 2003), com desenvolvimento

continuado pelo projeto ALSOC (<http://www.enq.ufrgs.br/alsoc>), em um consórcio que reúne universidades e empresas petroquímicas nacionais. O simulador foi desenvolvido a partir do trabalho de Soares (2003) com o objetivo de apresentar um novo simulador genérico para processos dinâmicos que satisfaça os usuários, tanto da academia quanto da indústria, de forma mais completa do que os disponíveis no mercado. Este simulador faz uso de uma linguagem de modelagem própria orientada a objetos (MOO) que permite a elaboração de modelos mais estruturados e flexíveis.

2.6 Conclusões

A modelagem matemática de sistemas de gaseificação está fundamentada em duas abordagens. Sendo que o grau de detalhamento e disponibilidade de dados são os limitantes para se adotar uma ou outra abordagem. Modelos de equilíbrio prevêm as relações de equilíbrio químico e físico do sistema para a predição da composição do produto final. Estes são modelos mais simples e de fácil extensão para casos diversos, o que é comprovado com a ampla aplicação em casos na literatura. Modelos cinéticos são modelos fenomenológicos mais rigoroso que permitem se estender ao tempo e espaço do sistema modelado. A abordagem cinética não é encontrada com tanta frequência na literatura, mas tem-se desenvolvido bastante nas últimas décadas culminando em aplicações com ferramentas de fluido-dinâmica computacional (CFD).

Capítulo 3

Descrição do Processo

Uma descrição sucinta do processo em estudo é feito neste Capítulo. A intenção é apresentar de maneira resumida as características fundamentais da planta piloto de forma que o leitor tenha um rápido entendimento do seu funcionamento. Para tanto, convencionou-se em dividir a planta piloto em três partes fundamentais: reator de gaseificação, reator de combustão e sistema de limpeza dos gases gerados no processo. Os subprocessos relacionados em cada parte são especificados e comentados isoladamente. Como este estudo está fundamentado na análise da etapa de gaseificação, uma ênfase maior ao reator de gaseificação será dada neste Capítulo.

3.1 Introdução

Por meio de um projeto iniciado em 1997, entre órgãos de fomento a pesquisa (FAP-ERGS, CNPq e FINEP) e as empresas Luftech Soluções Ambientais Ltda. e Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda., o Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da UFRGS iniciou um estudo para apontar alternativas para o destino dos resíduos sólidos gerados pela indústria coureiro-calçadista. Sendo assim, em agosto de 2003 foi posta em operação uma planta piloto para tratamento térmico de resíduos sólidos. Esta se encontra instalada junto à central de resíduos da empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda., no município de Dois Irmãos (RS) a cerca de 60 km ao norte de Porto Alegre.

A planta piloto é constituída por um sistema de gaseificação e combustão combi-

nados seguido por um sistema de controle de emissões, sem o aproveitamento energético dos gases de combustão. Sistema este que não corresponde a um sistema de IGCC completo, conforme visto no Capítulo 2, que combina gaseificador e a combustão dos gases gerados em uma turbina a gás para geração de energia.

A planta piloto, em seu estado atual, possui uma capacidade térmica de 350 kW gerada a partir de uma alimentação nominal de 100 kg/h de resíduos, sem o aproveitamento energético dos gases da combustão. A Figura 3.1 apresenta um esquema da planta mostrando cada etapa envolvida, além dos pontos de amostragem de temperatura, pressão e composição de gases. A Figura 3.2 ilustra o processo com uma fotografia do sistema real. Já a Figura 3.3 ilustra um esquema detalhado dos reatores de gaseificação e combustão combinados.

A separação física entre os reatores de gaseificação e combustão se dá pela grelha basculante, sendo que após a câmara de combustão tem-se um aparato para o controle de emissões gasosas e de particulados. Maiores detalhes do processo global, bem como detalhes construtivos do mesmo, podem ser encontrados no trabalho de Godinho (2006).

3.2 Reator de Gaseificação

No sistema estudado, o reator de gaseificação (RG), ou simplesmente gaseificador, é um reator de leito fixo co-corrente, ou seja, as correntes de entrada e saída têm sentidos iguais (Figura 2.3, Seção 2.3.1). O RG é limitado superiormente pela câmara de alimentação e inferiormente pela grelha.

A carga alimentada em semibatelada é recebida na câmara de alimentação com volume de 0,25 m³, sendo hermeticamente fechada através de uma tampa externa e uma interna. A exaustão dos gases presentes na câmara de alimentação é feita por sucção pelo ventilador que os remete para a zona de combustão terciária (ver Seção 3.3). Sendo assim, com este sistema de sucção, a câmara de alimentação opera com pressão interna negativa (vácuo).

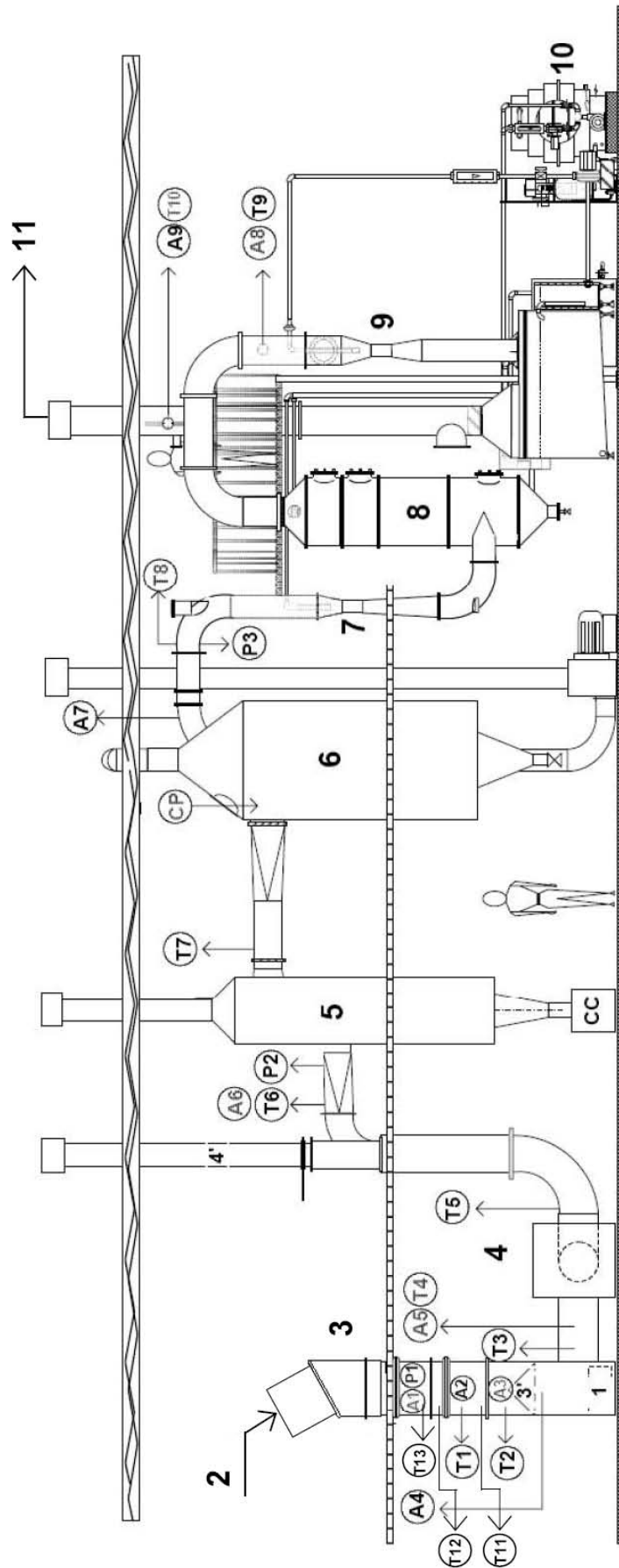


Figura 3.1: Esquema da planta piloto (GODINHO, 2006): 1. cinzeiro; 2. sistema de alimentação; 3. reator de gaseificação; 3'. grelha; 4. reator de emergência; 4'. chaminé de emergência; 5. ciclone; 6. resfriador gás-ar; 7. lavador Venturi; 8. eliminador de névoa; 9. lavador Venturi; 10. torre de resfriamento; 11. gás exausto do processo; A. análise de gás; T. termopares; P. pressão; CC. cinza do ciclone; CP. corpos de prova.



Figura 3.2: Foto da planta piloto (GODINHO, 2006).

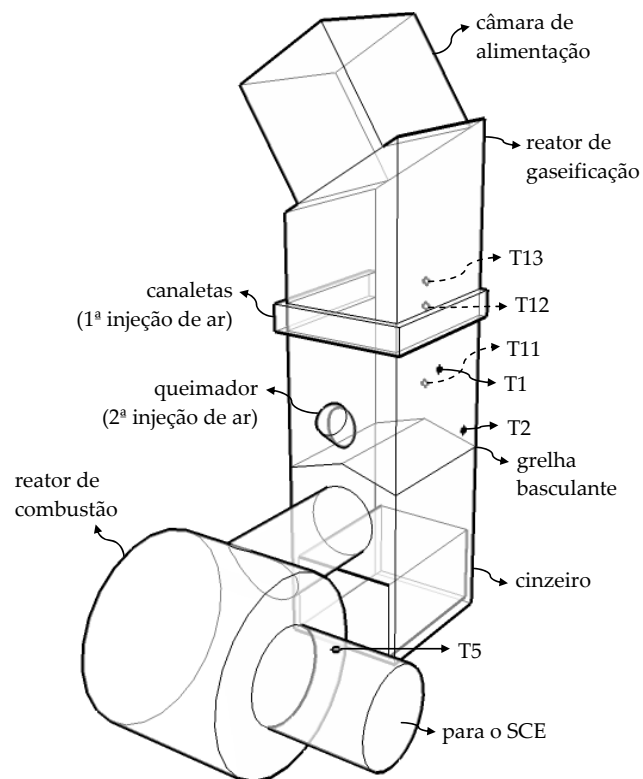


Figura 3.3: Esquema dos reatores de gaseificação e combustão combinados.

O leito acomoda-se acima de uma grelha basculante e logo abaixo se tem o cinzeiro. A grelha é a separação física entre os reatores de gaseificação e combustão, sendo a passagem dos gases produzidos na gaseificação para a câmara de combustão da etapa seguinte. A capacidade do cinzeiro é fixa, o que limita o tempo de operação da planta pela capacidade máxima de armazenamento deste.

Ao longo dos 1,95 m de altura e 0,63 m² de área transversal do RG identifica-se a secagem do resíduo, a perda de material volátil, a injeção do agente gaseificante em 2 pontos e a produção do gás combustível. Estes processos caracterizam, de cima para baixo, quatro zonas teóricas dentro do reator: (1) zona de secagem (> 150 °C), (2) zona de pirólise (150-700 °C), (3) zona de oxidação (700-1.500 °C) e (4) zona de redução (800-1.100 °C). Estas 4 zonas são as etapas clássicas e idealizadas reportadas pela literatura (QUAAK et al., 1999; BELGIORNO et al., 2003) para um reator de gaseificação co-corrente no estado estacionário.

Os processos (1), (2) e (4) absorvem calor provenientes do processo exotérmico de oxidação (3). No processo de secagem, a umidade do combustível é evaporada. O processo de pirólise separa o vapor de água, produtos orgânicos e gases não-condensáveis do carbono residual e cinzas do combustível. Na zona 3 ocorre a oxidação parcial dos constituintes produzidos em uma reação exotérmica, enquanto o processo de gaseificação reduz estes produtos a gases combustíveis em uma reação endotérmica (BASU, 2006). Os minerais na corrente (cinza) se separam e deixam o fundo do gaseificador como uma escória inerte rica em cromo. Somente uma pequena fração desta cinza é arrastada, requerendo a remoção nas etapas posteriores.

3.2.1 Zona de Secagem

Essa zona situa-se no topo do gaseificador, onde é alimentado o resíduo a ser processado, sofrendo secagem e pré-aquecimento pelos gases quentes que fluem ascendentemente. A secagem ocorre à pressão atmosférica desde a temperatura ambiente até a temperatura em torno de 380 K (SOUZA-SANTOS, 2004).

A remoção da umidade absorve calor, de modo que um resíduo, com alto teor de umidade, deve ter um tempo de residência elevado na zona de secagem, para que

ocorram as transferências térmicas exigidas. A quantidade de umidade do resíduo processado, que se transfere para os gases, tem influência no poder calorífico e na eficiência térmica global do gaseificador (PONTE FILHO, 1988). Conforme observaram Ghosh et al. (2004), independente do projeto do gaseificador, normalmente não é possível secar a biomassa até o patamar requerido. Colocando de outra forma, a gaseificação de uma biomassa muito úmida é um tanto complicada. Tentativas de fazê-la podem geralmente resultar na produção de muita fumaça, um gás de baixa qualidade e uma operação instável. Isto também significa que poderia ser melhor se ter um sistema externo de secagem ou se operar com uma quantidade suficiente de biomassa seca para vários dias de operação. Porém, conforme observado por Higman e van der Burgt (2003), deve-se ter cuidado para que no caso do sistema externo de secagem não se utilize um produto primário como combustível para gerar o calor necessário ao processo. Exergeticamente isto não é atrativo, uma vez que reduz a eficiência energética total. Neste sentido, uma melhor alternativa seria o uso de fontes de calor residuais de um nível de temperatura apropriado.

Apesar da sua aparente simplicidade, a secagem de uma partícula sólida é uma combinação complexa de eventos envolvendo três fases: água líquida, vapor e poros da fase sólida por onde o líquido e o vapor migram.

3.2.2 Zona de Pirólise

Desvolatilização ou pirólise é um processo bastante complexo o qual envolve reações, incluindo transferências de calor e massa resultando na liberação de misturas de gases orgânicos e inorgânicos da partícula para a atmosfera circundante. Usualmente, o termo pirólise é reservado ao processo de desvolatilização quando uma atmosfera inerte circunda a partícula (SOUZA-SANTOS, 2004). Já a pirólise flamejante, outro termo bastante usado, é definida como a pirólise seguida da queima dos seus gases produzidos.

Costuma-se agrupar os produtos da pirólise em três grupos:

1. Gases permanentes, também chamados de gases leves, compreendendo CO_2 , CO , CH_4 e quantidades menores de H_2 e hidrocarbonetos C_2 ;
2. Líquido pirolítico (alcatrão), de composição altamente dependente da seve-

ridade do tratamento térmico, isto é, temperatura e tempo de residência dos vapores de alcatrão na região de oxidação e a presença de carbono residual;

3. Carbono residual, isto é, o restante do resíduo sólido.

O processo global de pirólise pode ser dividido em um estágio primário e outro secundário (BABU; CHAURASIA, 2004). Sendo assim, os fenômenos que se desencadeiam na pirólise quando uma partícula sólida é aquecida em uma atmosfera inerte é destacada pelo seguinte mecanismo:

1. O calor é primeiramente transferido à partícula por (a) condução no interior da partícula sólida, (b) convecção no interior dos poros das partículas e (c) convecção e irradiação da superfície da partícula;
2. A temperatura interna da partícula aumenta, causando (a) remoção da umidade presente na partícula de biomassa e (b) ocorrência de pré-pirólise e reações principais;
3. O calor trocado devido às reações químicas e mudanças de fases contribuem para um gradiente de temperatura como função do tempo, o qual é não-linear;
4. Produtos voláteis e gasosos fluem através dos poros da partícula e participam no processo de transferência de calor;
5. As reações de pirólise prosseguem com uma taxa dependente da temperatura local.

Devido a esta complexidade, a desvolatilização é um assunto bastante estudado. Recentemente Di Blasi (2008) realizou uma extensa revisão bibliográfica sobre o assunto.

3.2.3 Zona de Oxidação

Esta zona é caracterizada pela injeção do agente gaseificante. É difícil se dizer o que exatamente é queimado na zona de oxidação de um gaseificador. Quando a biomassa

original alcança esta zona, muito desta pode ter se tornado carbono residual, portanto é correto se assumir que grande parte dos gases da pirólise e uma pequena parte do carbono residual queimam na presença do oxigênio desta zona (GHOSH et al., 2004). Geralmente, os processos que se desenrolam nesta zona são simplificados considerando-se uma única reação de oxidação do carbono residual.

3.2.4 Zona de Redução

Esta é a zona, logo acima da grelha, onde ocorre a maioria das reações que conduzem a formação dos gases produzidos no gaseificador. Estes gases juntamente com os gases de pirólise atuam como gás combustível que é queimado na etapa seguinte de combustão.

Cabe notar que todo o oxigênio é consumido na zona de oxidação anterior. As reações envolvidas são um tanto complexas, mas podem ser simplificadas como: reação de Boudouard, reação de gás-água, reação de deslocamento gás-água e reação de metanação (GHOSH et al., 2004).

3.3 Reator de Combustão

O reator de combustão (RC) possui um volume total de $0,730 \text{ m}^3$ e recebe quatro injeções de ar para oxidação do gás combustível gerado no RG. Conforme as injeções de agente comburente, convencionou-se dividir o RC em 4 zonas: zona de combustão primária, zona de combustão secundária, zona de combustão terciária e zona de combustão quaternária (GODINHO, 2006).

A zona de combustão primária, com volume total de $0,160 \text{ m}^3$, está localizada abaixo da grelha, logo ao final do RG. Nesta câmara há uma expansão e o início da combustão do gás combustível proveniente da zona de redução da etapa de gaseificação. Abaixo desta zona está localizado o cinzeiro, com volume total de $0,110 \text{ m}^3$, onde são recolhidas as cinzas com uma granulometria maior.

O ar secundário, pré-aquecido pela passagem através da grelha, é injetado atra-

vés de dutos distribuídos na seção inicial da zona de combustão secundária, com volume total de $0,042 \text{ m}^3$. Nesta zona ocorre um aumento da turbulência dos gases provenientes do reator de gaseificação tendo em vista o aumento da eficiência da combustão.

A zona de combustão terciária possui formato cilíndrico com volume total de $0,458 \text{ m}^3$, sendo revestida com material refratário e concebida para garantir a combustão completa dos gases combustíveis formados no RG. Possui um queimador de pós-combustão que é utilizado na partida do equipamento. A saída dos gases de combustão ocorre horizontalmente no centro desta zona. Por fim, tem-se a etapa final de combustão ocorrendo na zona de combustão quaternária. Esta zona possui formato cilíndrico com volume total de $0,075 \text{ m}^3$ e está localizada a jusante da zona de combustão terciária anterior.

3.4 Sistema de Controle de Emissões de Gases

O sistema de controle de emissão de gases (SCE) é formado basicamente por um ciclone, um resfriador gás-ar, um lavador Venturi, uma torre recheada e um segundo lavador Venturi ligados em série. Esta etapa tem a função de remover material particulado e neutralizar gases ácidos além de resfriar as correntes vindas da etapa de combustão.

Logo após a zona de combustão, um ciclone recebe os gases exaustos. O ciclone é revestido externamente e tem a função de remover o material particulado presente nos gases. O resfriador gás-ar tem a função de diminuir a temperatura dos gases provenientes do ciclone. O resfriador é constituído de dois cilindros verticais concêntricos. Entre os cilindros estão dispostas aletas longitudinais, favorecendo a transferência de calor entre os gases e o ar escoante no espaço anular. O fluxo gasoso que deixa o resfriador gás-ar escoar para um lavador tipo Venturi, seguido por uma torre recheada, e finalmente passa por um segundo lavador Venturi. Os lavadores Venturi têm como função principal abater as partículas não retidas pelo ciclone. Na água, usada como líquido de lavagem, ocorre a adição de uma base (NaOH) para a neutralização dos gases ácidos (SO_2 e HCl) formados no processo. Já a torre recheada atua como um eliminador de névoa.

3.5 Caracterização do Resíduo Sólido Processado

O resíduo sólido recebido pela central de resíduos é constituído predominantemente de aparas de couros (50,54% em massa), além de papel (7,54%), tecido (9,95%), borracha (5,55%) e lixo em geral (GODINHO, 2006). Para a operação da planta piloto, consideraram-se apenas as aparas de couro como resíduo processado. Este resíduo é caracterizado conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Caracterização do resíduo aparas de couro (GODINHO, 2006; GODINHO et al., 2007).

	Valor médio	Desvio padrão
Umidade (%p/p)	14,1	1,4
Análise imediata (%p/p, base seca)		
Matéria volátil	77,3	2,2
Cinza	5,8	0,5
Carbono fixo ¹	16,9	1,2
Densidade	400 kg/m ³	–
Diâmetro de partícula ²	0,5 cm	–
Análise elementar (%p/p, base seca)		
C	49,31	0,80
H	8,52	0,08
O ¹	24,70	0,88
N	12,42	0,49
S	1,83	0,25
Cl	0,45	0,14
Cr	2,77	0,32
Poder calorífico (kJ/kg, base seca)		
<i>PCS</i>	18.448,3	898,5
<i>PCI</i> ²	16.575,5	–
Poder calorífico (kJ/kg, base úmida)		
<i>PCI</i> ²	13.894,3	–

¹Estimado por diferença ²Calculado

As aparas de couro apresentam alta quantidade de matéria volátil e baixa presença de material inorgânico (cinza). Para Godinho (2006), estes resíduos podem ser

usados em processos de combustão sem a necessidade de combustível auxiliar. A partir dos resultados da análise elementar (Tabela 3.1) também é possível observar que o resíduo possui alta concentração de nitrogênio, já que, a pele animal é formada basicamente de proteínas e água. Para operação da planta piloto são consideradas aparas de couro de espessura média de 0,8 mm e comprimento aproximado de 10 mm (GODINHO et al., 2007).

Capítulo 4

Modelagem do Processo

Neste quarto capítulo se entrará em detalhes da modelagem matemática adotada para o processo de gaseificação de biomassa em estudo. A modelagem do processo está fundamentada em dois modelos distintos: um modelo de equilíbrio e um modelo cinético, constituindo-se em duas abordagens distintas. A fundamentação teórica e a revisão bibliográfica de ambas as abordagens encontram-se no Capítulo 2. A descrição pormenorizada de ambos os modelos propostos, incluindo equacionamento matemático e todas as hipóteses consideradas, é feita neste capítulo.

4.1 Introdução

A tarefa de desenvolvimento de um modelo matemático detalhado incorporando todas as zonas de um gaseificador co-corrente para descrição completa do processo é, inevitavelmente, complexa e envolvente. Adicionalmente, a dependência das propriedades físicas e químicas dos sólidos na posição axial torna a modelagem do processo complicada pela dependência de parâmetros experimentais de interação entre as fases. Ainda mais, aliados a isto, dados experimentais insuficientes têm feito modelos cinéticos de gaseificadores co-correntes pouco praticáveis quando comparados a modelos de equilíbrio.

Modelos cinéticos exigem o conhecimento de parâmetros cinéticos os quais prevêm a formação de compostos intermediários. Por outro lado, modelos de equilíbrio só exigem o conhecimento de propriedades termodinâmicas dos compostos conside-

rados prevendo as condições finais do sistema. Sendo assim, a disponibilidade de uma maior ou menor quantidade de dados experimentais ditará as regras para escolha do modelo matemático mais adequado (cinético ou de equilíbrio).

De acordo com as necessidades práticas impostas, Higman e van der Burgt (2003) identificam dois tipos de modelos de gaseificação de biomassa: o do **projetista** e do **operador** do gaseificador. Os autores enfatizam a importância de um bom modelo ser constituído por ambas as abordagens de modo que estas características possam ser prontamente encontradas sem que o usuário tenha que fazer cálculos adicionais.

O **projetista** tem a função de realizar os cálculos para um número limitado de casos e, a partir destes, dimensionar a planta. Ele estará interessado nos resultados para diferentes alimentações, composições de gases, efeitos térmicos, condições de arrefecimento, condições de partida e parada, condições ótimas para alimentação e condições de controle de processo. Já o **operador** tem o seu equipamento assim como o é, mas necessita otimizar operações para condições as quais são raramente iguais as inicialmente projetadas. Portanto, o operador estará mais interessado em o que se pode esperar da composição dos gases quando é alimentada uma carga específica de biomassa e agente de gaseificação.

Por analogia entre os conceitos apresentados por Li (2002) (Capítulo 2) e Higman e van der Burgt (2003), pode-se definir o modelo cinético como o modelo do projetista e, o modelo de equilíbrio como o modelo do operador. Neste trabalho desenvolveu-se um modelo de equilíbrio e um modelo cinético que a partir daqui serão tratados como **modelo simplificado** e **modelo rigoroso**, respectivamente. Na seqüência segue-se o detalhamento dos modelos simplificado e rigoroso, desenvolvidos nesta dissertação.

4.2 Modelo Simplificado

Em uma situação de operação ideal, pode-se considerar que os produtos que deixam o gaseificador são todos gasosos, predominantemente espécies químicas de menor peso molecular, principalmente CO, CO₂, H₂O, H₂, N₂ e CH₄ e traços de outras substâncias químicas (MELGAR et al., 2007).

Devido ao trabalho produzido no processo de gaseificação ser nulo e o calor perdido ser pequeno e poder então ser negligenciado, a entalpia dos reagentes que chegam e dos produtos que deixam o processo são consideradas iguais neste modelo. A combinação das leis de conservação de energia em sistemas abertos, a lei química da conservação de espécies atômicas e as leis de equilíbrio químico fornecem um ferramental para predição da composição dos gases de saída produzidos.

4.2.1 Modelagem Matemática

O modelo simplificado aqui proposto é um modelo de equilíbrio estequiométrico tal como os apresentados por Melgar et al. (2007), Hau et al. (2008) e Sharma (2008). A abordagem estequiométrica começa selecionando entre todas as possíveis espécies contendo os elementos considerados (C, H e O, etc.), somente aquelas espécies que estão presentes em maior quantidade, isto é, aquelas espécies com o menor valor de energia livre de formação. Resolvendo as reações de equilíbrio relacionadas juntamente com o balanço de massa e energia das espécies envolvidas obtém-se a composição em equilíbrio desejada.

Para formular o modelo simplificado adotam-se as seguintes considerações:

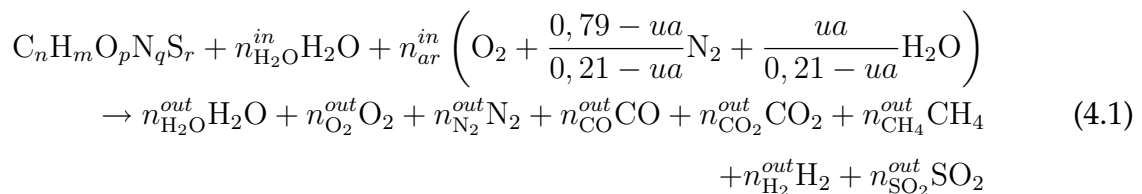
1. Biomassa seca composta por somente 5 elementos: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (sistema CHONS);
2. Sistema adimensional e estacionário, o que é conhecido na literatura como modelo 0-D;
3. Sistema formado por um único volume de controle de forma que as variações de propriedades físicas internas (temperatura, pressão e concentração) e a presença de reações químicas intermediárias são negligenciadas;
4. Tempo de residência dos reagentes é suposto ser alto o suficiente para que o equilíbrio químico seja alcançado;
5. Todas as reações estão em equilíbrio químico, portanto, é considerado que os produtos da pirólise sejam consumidos e atinjam o equilíbrio na zona de redução antes que deixe o gaseificador.

6. Produto gasoso final da gaseificação constitui-se de somente 8 compostos químicos: H_2O , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e SO_2 ;
7. Todo o oxigênio é consumido e todo o carbono da biomassa é gaseificado no processo, e assim a formação de carbono residual pode ser negligenciada;
8. Cinza não está envolvida em nenhuma reação química ou como catalisador, portanto, é considerada um material inerte, da mesma forma o nitrogênio presente na biomassa e no ar;
9. Todo o enxofre (S) da biomassa é convertido diretamente em dióxido de enxofre (SO_2);
10. Sistema comporta-se como gás ideal.

Utilizando um programa geral de cálculo de equilíbrio desenvolvido pela NASA, Desrosiers (apud PRINS, 2005) mostrou que sob condições de gaseificação (com temperaturas entre 600 e 1.500 K), as únicas espécies presentes a concentrações maiores que $10^{-4}\%$ em base molar são H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e carbono sólido (carbono residual).

O modelo aqui apresentado considera um sistema do tipo CHONS, isto é, considera que todos os componentes envolvidos são formados por átomos de C, H, O, N e S. São nove os componentes envolvidos: biomassa seca ($C_nH_mO_pN_qS_r$), água (H_2O), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2 , respectivamente), metano (CH_4) e dióxido de enxofre (SO_2).

Para o processo de gaseificação de biomassa, considera-se um sistema em que biomassa úmida e ar reagem instantaneamente formando componentes gasosos segundo uma reação global do tipo:



onde n , m , p , q e r são as frações molares respectivamente de C, H, O, N e S na composição equivalente de uma molécula de biomassa seca; n_i^{in} e n_i^{out} respectivamente as quantidades molares de reagentes e de produtos i por mol de biomassa seca alimentada; ua

fração molar de umidade no ar. Sendo que, a partir da análise elementar da Tabela 3.1, Seção 3.5, a biomassa seca tem a seguinte composição: $\text{CH}_{2,058}\text{O}_{0,376}\text{N}_{0,216}\text{S}_{0,014}$, normalizada em C.

Através do balanço de energia do processo, é possível se estimar a temperatura reacional final e se calcular a composição do gás produzido em equilíbrio como uma função da temperatura. Em razão das constantes de equilíbrio químico e das características termodinâmicas dos gases, tais como os calores específicos, serem funções da temperatura, este parâmetro é adotado em cada iteração do processo de cálculo, alcançando, ao final, um equilíbrio termodinâmico e também químico. Para este sistema, assume-se o seguinte equacionamento:

Balanço de massa elementar

$$F^{in} \sum_{i=1}^{N_c} n_{k,i} x_i^{in} = F^{out} \sum_{i=1}^{N_c} n_{k,i} x_i^{out} \quad (4.2)$$

onde $n_{k,i}$ é a matriz do número de elementos (átomos) k de um componente (molécula) i .

E a normalização da fração de componentes:

$$\sum_{i=1}^{N_c} x_i^{out} = 1 \quad (4.3)$$

que complementa o balanço material elementar.

Balanço de energia

$$F^{in} \sum_{i=1}^{N_c} x_i^{in} H_i^{in} + Q^{in} = F^{out} \sum_{i=1}^{N_c} x_i^{out} H_i^{out} + Q^{out} \quad (4.4)$$

Relações de equilíbrio

A constante de equilíbrio para as reações envolvidas é definida como a razão entre as pressões parciais dos componentes envolvidos dada pela equação abaixo:

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_c} \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^{\nu_{i,j}} \quad (4.5)$$

onde P_o é a pressão de referência igual a 1 bar e a pressão parcial P_i é dada pela lei de Dalton:

$$P_i = x_i P \quad (4.6)$$

Pode-se ainda relacionar K_j com a temperatura através da equação:

$$-RT \ln K_j = \Delta G_j^o \quad (4.7)$$

A energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG_j^o) pode se relacionar com a temperatura com a equação abaixo:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_j^o}{RT} \right) = -\frac{\Delta H_j^o}{RT^2} \quad (4.8)$$

Substituindo na Equação 4.7 a Equação 4.8 integrada, tem-se a Equação de van't Hoff:

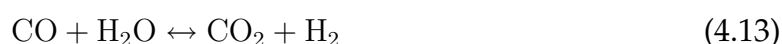
$$-\ln K_j = \frac{\Delta G_j^o - \Delta H_j^o}{RT_o} + \frac{\Delta H_j^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_{p,j}^o}{R} dT - \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_{p,j}^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (4.9)$$

de forma que as expressões das primeira e segunda integrais são dadas pelas Equações 4.10 e 4.11 respectivamente:

$$\int_{T_o}^T \frac{\Delta C_{p,j}^o}{R} dT = \Delta A_j (T - T_o) + \frac{\Delta B_j}{2} (T^2 - T_o^2) + \frac{\Delta C_j}{3} (T^3 - T_o^3) + \Delta D_j \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.10)$$

$$\int_{T_o}^T \frac{\Delta C_{p,j}^o}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A_j \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + \left[\Delta B_j + \left(\Delta C_j T_o^2 + \frac{\Delta D_j}{T^2} \right) \left(\frac{T + T_o}{2T_o^2} \right) \right] (T - T_o) \quad (4.11)$$

Considera-se duas reações reversíveis: reação de metanação 4.12 e reação de deslocamento gás-água 4.13 (ZAINAL et al., 2001).



4.3 Modelo Rigoroso

Nesta abordagem propõem-se um modelo em que se considera a cinética das principais reações envolvidas, além dos fenômenos de transferência de calor e massa entre as fases envolvidas. O modelo rigoroso desenvolvido é baseado nas modelagens propostas por Di Blasi (2000), para um caso transiente, e Tinaut et al. (2008), para um caso estacionário, de uma gaseificador co-corrente.

O modelo originalmente proposto por Di Blasi (2000) é aplicado para a gaseificação co-corrente com a alimentação da biomassa e a injeção da corrente de ar dada pelo topo do reator. De forma análoga, Tinaut et al. (2008) tem uma configuração similar, exceto por ser invertido. Como o sistema em estudo neste trabalho admite a corrente de ar em duas alturas intermediárias entre o topo e a grelha convencionou-se de dividir o reator de gaseificação, para fins de modelagem, em 3 reatores independentes: reator de topo, reator de meio e reator de fundo. A modelagem é a mesma para todos os reatores diferenciando-se apenas as condições iniciais e de contorno de forma que as condições de entrada do reator de meio são as condições de saída do reator de topo acrescido de uma corrente de ar externa. De igual modo, as condições de entrada do reator de fundo são as condições de saída do reator de meio acrescido de uma corrente de ar externa.

4.3.1 Modelagem Matemática

O modelo está fundamentado nas equações de conservação da massa e energia, de forma que os termos geradores são descritos por submodelos físicos (transferência de

calor e massa) e químicos (cinética química).

São parâmetros de entrada do modelo: dimensões do reator, condições de operação, temperaturas de entrada do sólido e do gás, pressão, concentrações, fluxos e temperatura da parede. Variáveis calculadas incluem: perfis axiais das temperaturas do sólido e do gás, pressão, concentração de espécies e fluxos do sólido e do gás.

As seguintes considerações são adotadas no modelo:

1. Sistema dinâmico e unidimensional (modelo 1-D);
2. Fases sólida e gasosa envolvidas com fluxos co-correntes;
3. Parede do reator como única fonte/sumidouro de calor;
4. Comportamento da fase gasosa como de gás ideal.

Do fluxo co-corrente das fases sólida e gasosa ao longo do leito do reator, os seguintes processos são considerados:

1. Secagem da biomassa;
2. Desvolatilização da biomassa e degradação térmica do alcatrão;
3. Combustão e gaseificação do material carbonoso;
4. Combustão de espécies volatilizadas;
5. Resistência a transferência de massa extra-partícula;
6. Transferência de massa através do leito entre as fases sólida e gasosa (umidade);
7. Transferência de calor entre as fases e a parede do reator;
8. Transferência de calor por radiação;
9. Ausência de equilíbrio térmico entre as fases sólida e gasosa;
10. Fluxos variáveis das fases sólida e gasosa.

Balanço de massa

O balanço de massa para o sistema pode ser representado por expressões de balanços globais e por componentes com termos de acúmulo, advectivo, difusivo e de geração. São considerados 11 componentes, 3 sólidos e 8 gasosos. Os componentes sólidos são: biomassa (B), umidade (M) e carbono residual (C). Os componentes gasosos são: alcatrão (T), vapor de água (H_2O), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), dióxido e monóxido de carbono (CO_2 e CO , respectivamente), hidrogênio (H_2) e metano (CH_4).

Balanço para a fase sólida:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i U_s)}{\partial z} = \sum_{j=1}^{N_{rs}} \nu_{i,j} R_j \quad (4.14)$$

onde $i = B, M, C$ e $j = m, p_1$.

Balanço para a fase gasosa, exceto N_2 :

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i U_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \rho_g \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) + M w_i \sum_{j=1}^{N_{rg}} \nu_{i,j} R_j + \omega_i \quad (4.15)$$

onde $i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO$ e $j = m, c_1-c_5, g_1-g_3, wg$. O termo ω_i representa a quantidade de espécie gasosa i produzida por reação química na fase sólida, apresentadas na Tabela 4.5, Subsecção 4.3.3:

$$\omega_i = \sum_{j=1}^{N_{rs}} \nu_{i,j} R_j \quad (4.16)$$

onde $i = B, M, C$ e $j = p_1, p_2$.

A concentração mássica de nitrogênio (N_2) é calculada por diferença da quantidade total ρ_g , concentração mássica da fase gasosa:

$$\rho_{N_2} = \rho_g - \sum_{i \neq N_2} \rho_i \quad (4.17)$$

onde ρ_g é dado pela lei dos gases ideais:

$$P M w_g = \rho_g R T_g \quad (4.18)$$

Balço global para a fase s3lida:

$$\rho_s \frac{\partial U_s}{\partial z} = \sum_{i=1}^{N_{cg}} \sum_{j=1}^{N_{rg}} \nu_{i,j} R_j \quad (4.19)$$

Equaço da continuidade:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g U_g)}{\partial z} = \sum_{i=1}^{N_{cg}} \sum_{j=1}^{N_{rg}} \nu_{i,j} M w_i R_j + (1 - \nu_{C,p_1}) R_{p_1} + \sum_{i=1}^{N_{cg}} \nu_{i,p_2} R_{p_2} \quad (4.20)$$

onde $i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO, N_2$ e $j = m, c_5, g_1-g_3, wg$. Os termos do lado direito da igualdade representam as taxas de produo de todas as esp3cies gasosas (Tabela 4.5, Subseo3o 4.3.3).

Balço de energia

Os balanços de energia s3o constitu3dos pelos termos de ac3mulo, calor por conduo3o e por advec3o3o, calor das reaço3es qu3micas, e calores trocados entre as fases e a parede, conforme abaixo:

Balço de energia para a fase s3lida:

$$\frac{\partial(\rho_s H_s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s^* \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \frac{\partial(U_s \rho_s H_s)}{\partial z} - \sum_{j=1}^{N_{rs}} R_j \Delta H_j - Q_{sg} - Q_{sw} \quad (4.21)$$

onde $i = B, C, M$ e $j = c_5, g_1-g_3, p_1, m$.

Balço de energia para a fase gasosa:

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g H_g)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g^* \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{\partial(U_g \rho_g H_g)}{\partial z} - \sum_{j=1}^{N_{rg}} R_j \Delta H_j + Q_{sg} - Q_{gw} \quad (4.22)$$

onde $i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO, N_2$ e $j = c_1-c_4, wg, p_2$. O calor trocado entre as fases s3lida e gasosa (Q_{sg}) e os calores trocados da parede para as fases s3lida (Q_{sw}) e gasosa (Q_{gw}) s3o dados por:

$$Q_{sg} = h_{sg} \nu_p (T_s - T_g) \quad (4.23)$$

$$Q_{sw} = \frac{4h_{sw}}{d_r} (T_s - T_w) \quad (4.24)$$

$$Q_{gw} = \frac{4h_{gw}}{d_r} (T_g - T_w) \quad (4.25)$$

Queda de pressão

A queda de pressão no gaseificador é modelada usando a lei de Darcy generalizada (DI BLASI, 2000):

$$\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} = U_s - U_g \quad (4.26)$$

onde K é a permeabilidade do fluxo de gás no leito como função da conversão da biomassa (DI BLASI, 2004):

$$K = \left(\frac{\rho_B}{\rho_{B_0}} \right) K_B + \left(\frac{1 - \rho_B}{\rho_{B_0}} \right) K_C \quad (4.27)$$

com $K_B = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ e $K_C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, escolhidos de forma a manter a pressão do gás no reator próxima de valores da pressão atmosférica.

4.3.2 Condições Iniciais e de Contorno

O modelo proposto é formado por um sistema de equações diferenciais parciais no tempo (t) e no espaço (z), o qual necessita de condições de contorno e condições iniciais adequadas. Devido à especificação de operação do reator em co-corrente com injeções de ar a 81 cm e 15 cm acima da grelha (fundo do reator), convencionou-se em dividir o reator de gaseificação em três reatores independentes: reator de topo, reator de meio e reator de fundo.

A modelagem matemática aqui proposta necessita de 13 condições iniciais e 24 condições de contorno, conforme as Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. São 13 condições iniciais, uma para cada equação diferencial parcial temporal e 24 condições de contorno, uma para cada equação diferencial parcial espacial sem termo difusivo e duas para cada equação com termo difusivo.

Tabela 4.1: Condições iniciais para o reator de gaseificação para $z = 0$, $z = L_1^+$ e $z = L_2^+$.

Condições iniciais	
Fase gasosa	
$\rho_i = 0, \quad i = T, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}$	(4.28)
$\rho_i = \rho_{g,o} x_{i,o}, \quad i = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	(4.29)
$T_g = T_{g,o}$	(4.30)
$U_g = U_{g,o}$	(4.31)
Fase sólida	
$\rho_B = \rho_{s,o}(1 - x_{M,o})$	(4.32)
$\rho_M = \rho_{s,o} x_{M,o}$	(4.33)
$\rho_C = 0$	(4.34)
$T_s = T_{s,o}$	(4.35)

Tabela 4.2: Condições de contorno para o reator de topo.

Posição	Condições de contorno	
$z = 0$	Fase gasosa	
	$\rho_i = 0, \quad i = T, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}$	(4.36)
	$\rho_i = \rho_{g,o} x_{i,o}, \quad i = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	(4.37)
	$F_g = F_{g,o}$	(4.38)
	$T_g = T_{g,o}$	(4.39)
	$P = P_o$	(4.40)
	Fase sólida	
	$\rho_B = \rho_{s,o}(1 - x_{M,o})$	(4.41)
	$\rho_M = \rho_{s,o} x_{M,o}$	(4.42)
	$\rho_C = 0$	(4.43)
	$F_s = F_{s,o}$	(4.44)
	$T_s = T_{s,o}$	(4.45)
$z = L_1^-$	$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = 0, \quad i = T, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{CO}$ (4.46)	
	$\frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0$ (4.47)	

Tabela 4.3: Condições de contorno para o reator de meio.

Posição	Condições de contorno
$z = L_1^+$	Fase gasosa
	$\rho_i = \rho_{i,L_1^+}, \quad i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO$ (4.48)
	$F_g = F_{g,L_1^+}$ (4.49)
	$T_g = T_{g,L_1^+}$ (4.50)
	$P = P_{L_1^+}$ (4.51)
	Fase sólida
	$\rho_i = \rho_{i,L_1^+} \quad i = B, M, C$ (4.52)
	$F_s = F_{s,L_1^+}$ (4.53)
	$T_s = T_{s,L_1^+}$ (4.54)
	$z = L_2^-$
$\frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0$ (4.56)	

Tabela 4.4: Condições de contorno para o reator de fundo.

Posição	Condições de contorno
$z = L_2^+$	Fase gasosa
	$\rho_i = \rho_{i,L_2^+}, \quad i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO$ (4.57)
	$F_g = F_{g,L_2^+}$ (4.58)
	$T_g = T_{g,L_2^+}$ (4.59)
	$P = P_{L_2^+}$ (4.60)
	Fase sólida
	$\rho_i = \rho_{i,L_2^+} \quad i = B, M, C$ (4.61)
	$F_s = F_{s,L_2^+}$ (4.62)
	$T_s = T_{s,L_2^+}$ (4.63)
	$z = L$
$\frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0$ (4.65)	

4.3.3 Cinética Química

Este modelo considera reações em fase sólida, fase gasosa e reações heterogêneas prescrevendo 12 reações independentes envolvendo 11 componentes. A Tabela 4.5 lista as reações consideradas.

Evaporação

Segundo Di Blasi (2008), em modelos simplificados de evaporação da umidade, o fenômeno de difusão da água em fase líquida e vapor são assumidos ser negligenciáveis (BRYDEN et al., 2002) ou mesmo se assume que ocorra instantaneamente (YOON et al., 1978). Assim como em outros estudos, a taxa de evaporação é considerada derivada da pressão de vapor saturada (DI BLASI, 2000). A taxa de secagem é controlada pelo calor fornecido e ocorre no ponto normal de bolha da água ou, para baixos teores de umidade, a uma temperatura empiricamente determinada. Nesta forma, o decréscimo da pressão de vapor é tratado como um acréscimo no ponto de bolha da umidade, definido como a temperatura na qual a umidade está em equilíbrio com vapor de água a pressão atmosférica.

Em alguns casos (BRYDEN et al., 2002; DI BLASI et al., 2003), uma lei de Arrhenius dependente da temperatura da taxa de evaporação é proposta. Bryden et al. (2002) consideram o processo de evaporação somente iniciado a partir de uma temperatura de 368 K e então a taxa correspondente é aproximada por uma lei de Arrhenius de 1ª ordem. Esta abordagem considera uma espessura finita da região de evaporação e também facilita a solução numérica, uma vez que a presença de uma expressão empírica para a pressão de vapor dificulta a resolução, diferente de uma equação desenvolvida ou um termo simples de geração.

Cada uma destas abordagens tem suas vantagens e desvantagens, e nenhuma tem uma clara vantagem sobre as demais. A abordagem adotada neste estudo é a proposta por Benkoussas et al. (2007), pela simplicidade de implementação e solução, sendo que as principais características qualitativas do processo são preservadas, isto é, a temperatura aproxima-se ou distancia-se continuamente de um limite do processo

Tabela 4.5: Reações químicas envolvidas no processo.

Reação química	
Fase sólida	
Evaporação (m)	
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \xrightarrow{k_m} \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	(4.66)
Pirólise primária (p_1) ¹	
$B \xrightarrow{k_{p1}} 0,7389\text{C} + 0,1182\text{CO} + 0,2266\text{CO}_2 + 0,0345\text{H}_2 + 0,0788\text{CH}_4$ $+ 0,4581\text{H}_2\text{O} + 0,3941\text{T}$	(4.67)
Pirólise secundária (p_2) ¹	
$T \xrightarrow{k_{p2}} 0,3663\text{CO} + 0,4488\text{CO}_2 + 0,1848\text{CH}_4$	(4.68)
Fase gasosa	
Combustão do alcatrão (c_1) ¹	
$\text{CH}_{0,7393}\text{O}_{1,264} + 0,0528\text{O}_2 \xrightarrow{k_{c1}} \text{CO} + 0,3696\text{H}_2\text{O}$	(4.69)
Combustão do metano (c_2)	
$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \xrightarrow{k_{c2}} \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	(4.70)
Combustão do monóxido de carbono (c_3)	
$2\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_{c3}} 2\text{CO}_2$	(4.71)
Combustão do hidrogênio (c_4)	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_{c4}} 2\text{H}_2\text{O}$	(4.72)
Reação de deslocamento gás-água (wg)	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{k_{wg}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(4.73)
Reações heterogêneas	
Reação de Boudouard (g_1)	
$\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{k_{g1}} 2\text{CO}$	(4.74)
Reação de metanação (g_2)	
$\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{k_{g2}} \text{CH}_4$	(4.75)
Gaseificação do vapor de água (g_3)	
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{g3}} \text{CO} + \text{H}_2$	(4.76)
Combustão do material carbonoso (c_5)	
$\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_{c5}} \text{CO}_2$	(4.77)

¹Estimado a partir de Font et al. (1999) e Di Blasi (2000)

de secagem. Contudo, os parâmetros cinéticos foram adaptados para o caso do couro de forma que a umidade deste seja completamente liberada já nas primeiras etapas do processo. A recondensação da água não é considerada aqui. A Tabela 4.6 apresenta as

expressões e valores considerados.

Tabela 4.6: Cinética da evaporação da umidade adaptada de Benkoussas et al. (2007).

Taxa da reação (R_j)	Taxa específica da reação (k_j)	Fator pré-exponencial (A_j) ¹	Energia de ativação (E_j) ¹ (kJ/mol)	Calor de reação ($\Delta H_{r,j}$) (kJ/kg)
$R_m = k_m T^{-1/2} \rho_m$	$k_m = A_m \exp\left(-\frac{E_m}{RT_s}\right)$	$1,0 \cdot 10^6 \text{ K}^{0,5} / \text{s}$	50	2.269,7

¹Estimado

Pirólise

O mecanismo real da reação de pirólise de biomassa é extremamente complexo devido à formação de milhares de compostos intermediários. Não obstante, pirólise não é somente um processo químico, ele envolve mudanças de fase e transferências de massa e calor. Assim, rigorosamente falando, o uso do termo cinético para descrever a pirólise não é apropriado. Contudo, a pirólise de biomassa é geralmente modelada com base na cinética aparente. Diferentes mecanismos químicos são usados por vários autores sendo que Babu e Chaurasia (2004) identificou 3 mecanismos básicos para pirólise de madeira. O mecanismo mais simples considera um estágio primário e secundário. Neste caso, a biomassa é termicamente degradada de acordo com reações primárias resultando em gás, alcatrão e carbono residual. Já o alcatrão sofre reações secundárias de craqueamento.

A abordagem de um estágio primário e outro secundário é aplicada por Di Blasi (2000), e é também considerado neste estudo. Consideram-se os estágios primário e secundário aglutinados em duas únicas reações p_1 e p_2 envolvendo estequiometrias ($\nu_{i,j}$) e parâmetros cinéticos específicos (k_{p_1} , k_{p_2}) (Tabela 4.5). No entanto, fez-se necessário o ajuste dos parâmetros para o caso da pirólise de couro a qual, na literatura, é limitada aos trabalhos de Caballero et al. (1998) e Font et al. (1999).

Caballero et al. (1998) identificaram dois processos globais de degradação de resíduos de couro: um a 823 K e outro a 913 K, na presença de uma atmosfera inerte através de estudos gravimétricos. Uma modelagem matemática foi proposta considerando-se os processos como sendo independentes. Assim, foram estimados os parâme-

tros cinéticos para as duas reações independentes a partir de dados experimentais. Ao passo que Font et al. (1999) identificaram os principais produtos da pirólise primária e secundária de resíduos de couro. Os processos de degradação primária e secundária foram reproduzidos em fornos sob atmosfera inerte e a composição dos principais produtos foi levantada para uma faixa de 773–1.073 K. O resíduo de couro processado em ambos os casos tem composição mássica em base seca de 45,9% de material volátil, 37,8% de carbono fixo e 16,3% de cinza, já a umidade fica em torno de 12% em massa.

Para a pirólise primária, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial foram estimados de maneira que a formação de voláteis seja total nas primeiras etapas do processo e que seja alcançada as faixas experimentais de temperaturas desta etapa. Para a pirólise secundária, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial foram mantidos conforme Di Blasi (2000) devido ao processo de pirólise secundária descrito por Caballero et al. (1998) não corresponder exatamente ao mesmo fenômeno de craqueamento térmica do alcatrão. Os calores de reação são escolhidos como os da pirólise primária e secundária da madeira de Di Blasi (2000) pela indisponibilidade de tais valores específicos para resíduos de couro (Tabela 4.7).

Tabela 4.7: Cinética das reações de pirólise (DI BLASI, 2000).

Taxa da reação (R_j)	Taxa específica da reação (k_j)	Fator pré-exponencial (A_j)	Energia de ativação (kJ/mol)	de (E_j)	Calor de reação ($\Delta H_{r,j}$) (kJ/kg)	
$R_{p1} = k_{p1} \rho_B^2$	$k_{p1} = A_{p1} \exp\left(-\frac{E_{p1}}{RT_g}\right)$	$1,0 \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{kg s}^{-1}$	80	¹	-420	(4.79)
$R_{p2} = \varepsilon k_{p2} \rho_T$	$k_{p2} = A_{p2} \exp\left(-\frac{E_{p2}}{RT_g}\right)$	$4,28 \cdot 10^6 / \text{s}$	107		42	(4.80)

¹Estimado

Segundo Bryden (1998), experimentalmente o peso molecular do alcatrão situa-se entre 100 e 150 kg/kmol. Di Blasi (2000) considera o alcatrão, de acordo com Bryden e Ragland (1996), como um hidrocarboneto $\text{CH}_{1,522}\text{O}_{0,027}$ de peso molecular de 95 kg/kmol. Para o presente modelo, a composição do alcatrão foi estimada a partir dos produtos gasosos da sua decomposição como $\text{CH}_{0,7393}\text{O}_{1,264}$ de peso molecular de 33 kg/kmol. Da mesma forma que para o alcatrão, a biomassa foi estimada como um hidrocarboneto de composição $\text{CH}_{1,9606}\text{O}_{1,867}$ e 49,26 kg/kmol.

Como esperado, características da desvolatilização, as quais são representativas de reações primária e secundária, tem sido esperadas como dependentes das condições de aquecimento e do tipo de biomassa. Assim sendo, a qualidade dos parâmetros cinéticos destas reações são fundamentais para uma boa predição de todos os demais produtos das reações subseqüentes. Estes parâmetros cinéticos são diretamente relacionados a composição da biomassa (teor de matéria volátil e carbono fixo) e por si só são únicos para cada biomassa.

Combustão dos produtos voláteis

Segundo Di Blasi (2000), a combustão dos produtos voláteis é um importante processo na gaseificação em co-corrente. Em seu trabalho, o tratamento proposto por Bryden e Ragland (1996) para combustão de biomassa em leito fixo é adotado. Hidrocarbonetos, aos quais incluem alcatrões e metano, reagem com o oxigênio para formar vapor de água e monóxido de carbono, de acordo com uma reação global de taxa finita. A formação da reação intermediária, monóxido de carbono, é importante para a correta predição do tempo de atraso da ignição. Também são consideradas as taxas de reações globais para a combustão do monóxido de carbono e hidrogênio. Porém, para simplificação de cálculo, ao invés de uma taxa infinitamente rápida de consumo de hidrogênio, um alto fator pré-exponencial e uma baixa energia de ativação são introduzidos para uma taxa de reação de segunda ordem, Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Cinética das reações de combustão de voláteis (DI BLASI, 2000).

Taxa da reação (R_j)	Taxa específica da reação (k_j)	Fator pré-exponencial (A_j)	Energia de ativação (E_j) (kJ/mol)	Calor de reação ($\Delta H_{r,j}$) (kJ/kg)	
$R_{c1} = \varepsilon k_{c1} T_g C_T C_{O_2}$	$k_{c1} = A_{c1} \exp\left(-\frac{E_{c1}}{RT_g}\right)$	$9,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol K s}$	80	-244	(4.81)
$R_{c2} = \varepsilon k_{c2} T_g C_{CH_4} C_{O_2}$	$k_{c2} = A_{c2} \exp\left(-\frac{E_{c2}}{RT_g}\right)$	$9,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol K s}$	80	-805	(4.82)
$R_{c3} = \varepsilon k_{c3} C_{CO} C_{O_2} C_{H_2O}^{0,5}$	$k_{c3} = A_{c3} \exp\left(-\frac{E_{c3}}{RT_g}\right)$	$1,3 \cdot 10^{17} (\text{m}^3/\text{kmol})^{1,5} \text{ s}^{-1}$	167	-283,03 ³	(4.83)
$R_{c4} = \varepsilon k_{c4} C_{H_2} C_{O_2}$	$k_{c4} = A_{c4} \exp\left(-\frac{E_{c4}}{RT_g}\right)$	$5,16 \cdot 10^{13} \text{ m}^3/\text{kmol s}^{-1}$	171,55 ²	-241,8 ²	(4.84)

¹Souza-Santos (2004) ²Higman e van der Burgt (2003) ³Srinivasan et al. (1998)

Deslocamento gás-água

Igualmente para reações homogêneas, a reação de deslocamento gás-água é também considerada, Tabela 4.9. A reação é descrita por uma taxa de reação finita, com a cinética descrita por Souza-Santos (2004) e ao calor de reação por Higman e van der Burgt (2003).

Tabela 4.9: Cinética da reação de deslocamento gás-água (SOUZA-SANTOS, 2004).

	Fator exponencial (A_j)	pré- Energia de ativação (E_j) (kJ/mol)	Calor de reação ($\Delta H_{r,j}$) ² (kJ/kg)	
Taxa da reação (R_j) $R_{wg} = \varepsilon k_{wg} \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{K_E} \right)$	2,78	12,6	-41,98	(4.85)
Taxa específica da reação (k_j) $K_E = A_E \exp\left(-\frac{E_E}{RT_g}\right)$	0,0265	65,8 ¹		(4.86)

¹Higman e van der Burgt (2003) ²Basu (2006)

Combustão e gaseificação do material carbonoso

As reações de combustão e gaseificação do material carbonoso são reações heterogêneas e descritas pelo modelo de núcleo não-reagido (encolhimento de partícula) conforme Di Blasi (2000), onde uma longa zona de reação propaga-se através do material carbonoso isotérmico (Tabela 4.10).

São considerados dois mecanismos responsáveis pela taxa da reação global: difusão através do filme gasoso, circundando a partícula, e cinética química intrínseca. Para esclarecer os efeitos simultâneos das duas resistências, uma taxa de reação volumétrica efetiva é introduzida, baseada na suposição da dependência linear da taxa de reação na concentração de espécies oxidadas/gaseificadas.

A taxa específica para estas reações são definidas como uma taxa específica efetiva, k_j^* , pela adição do efeito difusivo. A taxa específica efetiva de reação engloba os termos da expressão de Arrhenius, k_j , com uma parcela difusiva dada pelo coeficiente

Tabela 4.10: Cinética das reações de combustão e gaseificação do material carbonoso (DI BLASI, 2000).

Taxa da reação (R_j)	Fator pré-exponencial (A_j)	Energia de ativação (E_j) (kJ/mol)	Calor de reação ($\Delta H_{r,j}$) ³ (kJ/kg)	
$R_{g_1} = v_p k_{g_1}^* C_{CO_2}$	$1,0 \cdot 10^7 \text{ m s}^{-1} \text{ }^2$	218	172,58	(4.87)
$R_{g_2} = v_p k_{g_2}^* C_{H_2}$	$1,0 \cdot 10^{-3} A_{g_1} \text{ }^1$	218	-74,93	(4.88)
$R_{g_3} = v_p k_{g_3}^* C_{H_2O}$	$1,67 \cdot A_{g_1} \text{ }^1$	218	131,4	(4.89)
$R_{c_5} = v_p k_{c_5}^* C_{O_2}$	$5,67 \cdot 10^9 \text{ m s}^{-1}$	160	-393,77	(4.90)

¹Tinaut et al. (2008) ²Di Blasi (2004) ³Higman e van der Burgt (2003)

de transferência de massa, k_m :

$$k_j^* = \frac{1}{k_j} + \frac{1}{k_m} \quad (4.91)$$

onde $j = g_1-g_3, c_5$ e as taxas específicas de reação para a fase gasosa dadas por (Tabela 4.10):

$$k_j = A_j T_g \exp\left(-\frac{E_j}{RT_g}\right) \quad (4.92)$$

onde $j = g_1-g_3, c_5$.

Como conseqüência das reações heterogêneas, o diâmetro da partícula diminui e a densidade do leito (e porosidade) permanece constante, causando uma gradual redução na velocidade da fase sólida. O tamanho mínimo da partícula e, conseqüentemente, o máximo número de densidade da partícula (v_p) dependem da quantidade de cinzas do sólido. Por simplicidade, o material carbonoso é assumido como constituído de carbono puro e os produtos da combustão como sendo somente CO_2 .

4.3.4 Transferência de Calor e Massa

Para o caso de leitos-fixos não-adiabáticos, o principal calor de condução é na direção radial, e deste modo, a condutividade radial é mais importante que a condutividade axial (LEE, 1985). A transferência de calor na direção radial é complexa, envolvendo condução, convecção e radiação entre vazios e sólidos e entre partículas sólidas. Para este trabalho considera-se que a condutividade térmica radial consiste de contribuição estática (condução e radiação) e dinâmica, esta última causada pelo movimento do fluido.

Correlações da literatura são utilizadas para a condutividade térmica efetiva do leito (PURNOMO et al., 1990) e da fase gasosa (DI BLASI, 2000), para os coeficientes de transferência de calor efetivo leito-parede (HOBBS et al., 1992), para os coeficientes de transferência de calor sólido-gás e de massa (HOBBS et al., 1992). A condutividade radial efetiva das fases sólida e gasosa, que responde pela radiação, são também correlações dadas por Hobbs et al. (1992).

Contudo, o coeficiente de transferência de calor sólido-gás estimado a partir de um sistema de dados não-reativos pode exceder os valores experimentais nos sistemas reativos dos gaseificadores (DI BLASI, 2000), como uma consequência da transferência de calor estacionária. Portanto, a correlação experimental é multiplicada por um fator de ajuste (ζ_{sg}) com valores entre 0,02–1 (RADULOVIC et al., 1995).

O coeficiente de transferência de massa (HOBBS et al., 1992) é usado para cálculo da resistência de película e a resistência efetiva da partícula ao transporte de massa.

Coeficiente de transferência de calor sólido-gás (HOBBS et al., 1992):

$$h_{sg} = \zeta_{sg} \left(\frac{2,06c_{pg}\rho_g U_g}{\varepsilon} Re^{-0,575} Pr^{-2/3} \right) \quad (4.93)$$

Coeficiente de transferência de calor sólido-parede e gás-parede respectivamente:

$$h_{sw} = \frac{h_w \lambda_{rad,s}}{\lambda_{rad,g} + \lambda_{rad,s}} \quad (4.94)$$

$$h_{gw} = \frac{h_w \lambda_{rad,g}}{\lambda_{rad,g} + \lambda_{rad,s}} \quad (4.95)$$

onde a condutividade radial efetiva para a fase sólida ($\lambda_{rad,s}$) e para a fase gasosa ($\lambda_{rad,g}$) são dadas por:

$$\lambda_{rad,s} = \lambda_g (1 - \varepsilon) \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{d_p h_{rs}}{\lambda_s} \right)^{-1} + \frac{2}{3} \kappa \right]^{-1} \quad (4.96)$$

$$\lambda_{rad,g} = \lambda_g \left[\varepsilon \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{0,14 Re Pr}{1 + 46 \left(\frac{d_p}{d_r} \right)^2} \right] \quad (4.97)$$

Coefficiente de transferência de calor leito-parede:

$$h_w = \zeta_w \left(\frac{2,44\lambda_{rad}^o}{d_r^{4/3}} + \frac{0,033\lambda_g}{d_p} Re Pr \right) \quad (4.98)$$

com a condutividade estática radial efetiva (λ_{rad}^o) dada por uma correlação de Froment e Bischoff (1979):

$$\lambda_{rad}^o = \varepsilon\lambda_g \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{\lambda_g} \right) + \lambda_{rad,s} \quad (4.99)$$

Coefficiente de transferência de massa:

$$k_m = \frac{2,06U_g}{\varepsilon} Re^{-0,575} Sc^{-2/3} \quad (4.100)$$

Condutividade térmica efetiva do leito:

$$\lambda_s^* = \lambda_s \left(\frac{2}{3} - \frac{1 - \varepsilon}{1 + \frac{\lambda_s}{d_p h_{rs}}} + \frac{d_p h_{rs}}{\lambda_s} \right) \quad (4.101)$$

sendo o coeficiente de transferência por radiação para a fase sólida (h_{rs}) dado por Hobbs et al. (1992) e a condutividade térmica da fase sólida (λ_s) dada por Tinaut et al. (2008):

$$h_{rs} = 4\sigma T_s^3 \left(\frac{\varepsilon'}{2 - \varepsilon'} \right) \quad (4.102)$$

$$\lambda_s = [0,13 + 3 \cdot 10^{-4}(T_s - 273)] \text{ W/m/K} \quad (4.103)$$

Condutividade térmica efetiva da fase gasosa:

$$\lambda_g^* = \varepsilon\lambda_g \quad (4.104)$$

sendo o coeficiente de transferência por radiação no vácuo (h_{rv}) dado por Hobbs et al. (1992) e a condutividade térmica da fase gasosa (λ_g) dada por Purnomo et al. (1990):

$$h_{rv} = 4\sigma T_g^3 \left[1 + \frac{\varepsilon'(1 - \varepsilon)}{2\varepsilon'(1 - \varepsilon)} \right]^{-1} \quad (4.105)$$

$$\lambda_g = 4,8 \cdot 10^{-4} T_g^{0,717} \text{ W/m/K} \quad (4.106)$$

4.4 Conclusões

O desenvolvimento de modelos que representem o sistema de gaseificação de biomassa é importante para a predição do desempenho do sistema a partir de diferentes condições de operação. A escolha do melhor modelo para representar tal sistema dependerá do ponto de vista assumido: do projetista ou do operador do processo, que refletirá a abordagem a ser utilizada. Neste capítulo propôs-se dois modelos distintos (modelo simplificado e modelo rigoroso) de modo a abranger as duas abordagens possíveis.

Um modelo de equilíbrio estequiométrico foi proposto para constituir o modelo simplificado. Numa abordagem de equilíbrio limita-se o sistema estudado a somente um pequeno número de componentes envolvidos e a abordagem estequiométrica restringe os fenômenos considerados a apenas duas reações de equilíbrio. Este tipo de modelo representa bem o sistema sob condições de equilíbrio: altas temperaturas e estado estacionário, com um mínimo de informações do sistema.

Para o modelo rigoroso, um modelo cinético unidimensional foi proposto. Neste caso, o sistema estudado é aproximado por um maior número de componentes, com a predição da formação de compostos intermediários além de se considerar fenômenos de troca de calor e de massa. Embora um modelo unidimensional não seja o mais adequado para representar um sistema com fluxo de calor e de massa em múltiplas direções (a admissão de correntes de ar a alturas intermediárias promove uma interação das fases envolvidas em todas as direções), esta abordagem permite se representar, de maneira simplificada, todos os principais fenômenos.

Capítulo 5

Simulação do Processo

Neste capítulo são abordadas as estratégias de implementação dos modelos propostos para o processo em estudo em um simulador de processos genéricos baseado em equações. A simulação dos modelos propostos incluiu uma etapa de validação dos mesmos com dados experimentais e dados preditos na literatura, além de dados do próprio processo em estudo. Após, seguiu-se com uma análise de sensibilidade do modelo simplificado onde se avaliou o comportamento da eficiência térmica do sistema frente à variação da quantidade de ar admitida. O modelo rigoroso foi simulado para as condições reais de operação da planta e é comentada sobre a influência de parâmetros cinéticos e parâmetros de troca térmica do modelo frente à as respostas encontradas.

5.1 Introdução

Os modelos propostos neste trabalho foram implementados diretamente no simulador EMSO. Por este ser um simulador dinâmico baseado em equações, torna os modelos mais facilmente implementados e organizados em decorrências dos recursos de uma linguagem de modelagem orientada a objetos (MOO). Desta forma, se ganha em flexibilidade nas implementações. Maiores detalhes da linguagem de MOO são dados na Seção C.1, Apêndice C.

O simulador EMSO permite ainda a comunicação com um pacote externo de propriedades termodinâmicas VRTherm (VRTech Tecnologias Industriais Ltda.). Isto permite o cálculo de propriedades como entalpia, massa molar e volume molar de com-

ponentes puros e misturas a partir de um banco de dados com cerca de 2.000 componentes. Este recurso é utilizado no modelo simplificado sendo desconsiderado para o modelo rigoroso por se assumir propriedades médias para todos os componentes.

5.1.1 Modelo Simplificado

O equacionamento do modelo simplificado apresentado na Seção 4.2 é constituído por um sistema de equações não-lineares. Para uma maior facilidade de leitura, as equações que descrevem o modelo são listadas na Tabela 5.1 abaixo:

Tabela 5.1: Resumo do equacionamento do modelo simplificado.

– Balanço de massa elementar:	
	$F^{in} \sum_i n_{k,i} x_i^{in} = F^{out} \sum_i n_{k,i} x_i^{out} \quad (4.2)$
– Normalização da fração de componentes:	
	$\sum_i x_i^{out} = 1 \quad (4.3)$
– Balanço de energia:	
	$F^{in} \sum_i x_i^{in} H_i^{in} + Q^{in} = F^{out} \sum_i x_i^{out} H_i^{out} + Q^{out} \quad (4.4)$
– Constante de equilíbrio:	
	$K_j = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^{\nu_{i,j}} \quad (4.5)$
– Lei de Dalton:	
	$P_i = x_i P \quad (4.6)$
– Energia livre de Gibbs da reação:	
	$-RT \ln K_j = \Delta G_j^o \quad (4.7)$
onde $i = \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{SO}_2$	
$j = \text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4; \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ e	
$k = \text{C}, \text{H}, \text{O}, \text{N}, \text{S}$	

As propriedades termodinâmicas $H_i(T^{in}, P)$, $H_i(T^{out}, P)$ e ΔG_j^o são calculadas externamente por rotinas do EMSO. Para tanto, são necessárias unicamente a especificação da relação de componentes envolvidos e as condições de temperatura e pressão. Por simplificação, as simulações aqui apresentadas consideram um sistema adiabática, isto é, $Q^{in} = Q^{out} = 0$. O modelo simplificado implementado no EMSO é apresentado no Código C.1 e um exemplo de sua aplicação é dado no Código C.2.

5.1.2 Modelo Rigoroso

O equacionamento do modelo rigoroso apresentado na Seção 4.3 é constituído por um sistema de equações diferenciais parciais em relação ao tempo, t , e a altura do gaseificador, z .

Porém, de maneira a adaptar o modelo para implementação no simulador EMSO, este foi discretizado na direção z por diferenças finitas à esquerda resultando em um sistema de equações algébrico-diferenciais. Desta forma o sistema é suportado pelo simulador. O conjunto de equações discretizadas é apresentado na Tabela 5.2.

5.2 Validação dos Modelos

Os modelos propostos foram validados com dados experimentais e preditos de literatura para sistemas estudados por Sharma (2008) e Melgar et al. (2007) para o caso do modelo simplificado e Di Blasi (2000) para o caso do modelo rigoroso. Nesta etapa os sistemas experimentais descritos na literatura são simulados utilizando-se os modelos propostos aqui e assim os resultados são comparados.

5.2.1 Modelo Simplificado

A validação do modelo simplificado foi feita de duas formas: comparando as constantes de equilíbrio das reações e a composição do produto gasoso com dados experimentais e preditos de literatura. No primeiro caso compararam-se as constantes de equilíbrio das reações envolvidas com dados preditos de literatura (SHARMA, 2008) e dados experimentais de literatura Reed e Markson (apud SHARMA, 2008). Já no segundo caso compararam-se a composição do produto gasoso final com dados preditos de literatura (MELGAR et al., 2007) e dados experimentais de literatura (JAYAH et al., 2003 apud MELGAR et al., 2007).

Conforme pode ser visto na Figura 5.1, as constantes de equilíbrio da reação de metanação (1) e reação de deslocamento gás-água (2) fornecidas pelo modelo proposto

Tabela 5.2: Equacionamento do modelo rigoroso na direção z .

– Balanço material para a fase sólida:

$$\frac{d\rho_{i,k}}{dt} + \frac{\rho_{i,k}U_{s,k} - \rho_{i,k-1}U_{s,k-1}}{z_k - z_{k-1}} = \sum_j \nu_{i,j} R_{j,k} \quad (5.1)$$

onde $i = B, M, C; j = m, p_1$.

– Balanço material global para a fase sólida:

$$\rho_{s,k} \left(\frac{U_{s,k} - U_{s,k-1}}{z_k - z_{k-1}} \right) = \sum_i \sum_j \nu_{i,j} R_{j,k} \quad (5.2)$$

onde $i = B, M, C; j = m, p_1, c_5, g_1-g_3$.

– Balanço material para a fase gasosa:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{d\rho_{i,k}}{dt} + \frac{\rho_{i,k}U_{g,k} - \rho_{i,k-1}U_{g,k-1}}{z_k - z_{k-1}} &= D \frac{(\rho_{g,k} - \rho_{g,k-1})(Y_{i,k} - Y_{i,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} \\ &+ \rho_{g,k} D \frac{(Y_{i,k+1} - 2Y_{i,k} + Y_{i,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} + Mw_i \sum_j \nu_{i,j} R_{j,k} + \omega_{i,k} \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde $i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO; j = c_1-c_5, g_1-g_3, wg$.

– Balanço material global para a fase gasosa:

$$\varepsilon \frac{d\rho_{g,k}}{dt} + \frac{\rho_{g,k}U_{g,k} - \rho_{g,k-1}U_{g,k-1}}{z_k - z_{k-1}} = \sum_i \sum_j \nu_{i,j} Mw_i R_{j,k} + (1 - \nu_{C,p_1}) R_{p_1,k} + \sum_i \nu_{i,p_2} R_{p_2,k} \quad (5.4)$$

onde $i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO; j = m, c_1-c_5, g_1-g_3, wg$.

– Balanço de energia para a fase sólida:

$$\begin{aligned} \frac{d(\rho_{s,k}H_{s,k})}{dt} &= \frac{(\lambda_{s,k}^* - \lambda_{s,k-1}^*)(T_{s,k} - T_{s,k-1}) + \lambda_{s,k}^*(T_{s,k+1} - 2T_{s,k} + T_{s,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} \\ &+ \frac{U_{s,k}\rho_{s,k}H_{s,k} - U_{s,k-1}\rho_{s,k-1}H_{s,k-1}}{z_k - z_{k-1}} - \sum_j R_{j,k} \Delta H_{j,k} - Q_{sg,k} - Q_{sw,k} \end{aligned} \quad (5.5)$$

onde $j = c_5, g_1-g_3, p_1$.

– Balanço de energia para a fase gasosa:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{d(\rho_{g,k}H_{g,k})}{dt} &= \frac{(\lambda_{g,k}^* - \lambda_{g,k-1}^*)(T_{g,k} - T_{g,k-1}) + \lambda_{g,k}^*(T_{g,k+1} - 2T_{g,k} + T_{g,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} \\ &+ \frac{U_{g,k}\rho_{g,k}H_{g,k} - U_{g,k-1}\rho_{g,k-1}H_{g,k-1}}{z_k - z_{k-1}} - \sum_j R_{j,k} \Delta H_{j,k} - Q_{sg,k} - Q_{gw,k} \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde $j = c_1-c_4, wg, p_2$.

– Queda de pressão:

$$\frac{K_k}{\mu_k} \left(\frac{P_k - P_{k-1}}{z_k - z_{k-1}} \right) = U_{s,k} - U_{g,k} \quad (5.7)$$

são comparadas com dados tabulados de Reed e Markson (1983) e Lowry (apud GODINHO, 2006), e dados preditos por Sharma (2008). Os dados obtidos neste trabalho para a reação de deslocamento gás-água tiveram boa concordância com os dados experimentais de Reed e Markson (1983), sobretudo a temperaturas elevadas (superiores a 1.000 K). Já os dados obtidos neste trabalho para a reação de metanação tiveram uma melhor concordância a temperaturas elevadas (superiores a 1.000 K) comparados ao predito por Sharma (2008) e dados experimentais de Lowry (1963).

A Tabela 5.4 mostra a predição pelo modelo proposto da composição final dos gases gerados a partir do sistema experimental apresentado por Jayah et al. (2003) para

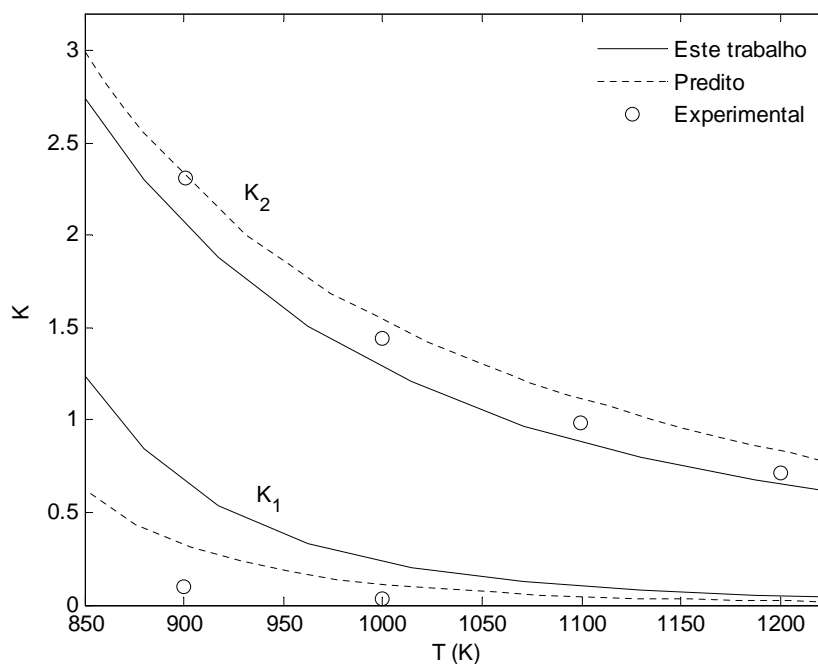


Figura 5.1: Constantes de equilíbrio para a reação de metanação (1) e a reação de deslocamento gás-água (2) dadas por dados experimentais e teóricos.

gaseificação de madeira. A madeira processada é caracterizada na Tabela 5.3, sendo considerada uma operação com razão de ar-combustível de 1,86 para a simulação.

Os resultados preditos pelo modelo simplificado para o sistema experimental de Jayah et al. (2003) também foram comparados com os resultados preditos por Melgar et al. (2007) para as mesmas condições do sistema (Tabela 5.4). Os dados preditos pelo modelo simplificado apresentam boa concordância com os dados experimentais sobretudo com as composições de CO, CO₂ e CH₄. Divergências em ambas as previsões são justificadas pelo fato dos modelos tratados não levarem em conta a perda de calor para o meio.

5.2.2 Modelo Rigoroso

Para este modelo a validação foi feita a partir da predição do modelo desenvolvido por Di Blasi (2000) a partir de dados experimentais de Manurung e Beenackers (1994). O sistema experimental era constituído de uma unidade piloto de 0,45 m de diâmetro e 0,50 m de altura processando casca de arroz com 10% de umidade e operada a uma razão ar-combustível de 1,3. Desta forma, a Figura 5.2 compara três variáveis do pro-

Tabela 5.3: Caracterização da madeira do sistema experimental de Jayah et al. (2003).

Umidade (%p/p)	15,0
Análise imediata (%p/p, base seca)	
Matéria volátil	80,1
Cinza	0,7
Carbono fixo	19,2
Análise elementar (%p/p, base seca)	
C	50,6
H	6,5
O ¹	42,0
N	0,2
Cinza	0,7
Poder calorífico (MJ/kg, base seca)	
<i>PCS</i>	19,6

¹Estimado por diferença**Tabela 5.4:** Comparação entre dados experimentais e preditos para o sistema experimental de Jayah et al. (2003).

Composto	Fração volumétrica (b.s.)		
	Jayah et al. (2003) ¹	Melgar et al. (2007) ²	Este trabalho ²
CO	0,191	0,193	0,193
H ₂	0,155	0,176	0,207
CO ₂	0,114	0,111	0,116
CH ₄	0,011	0,004	0,009
N ₂	0,529	0,516	0,475

¹Dados experimentais ²Predições de modelos de literatura

cesso abordado por Di Blasi (2000) com o obtido para as mesmas condições pelo modelo desenvolvido neste trabalho: temperatura da fase sólida, fração molar do CO₂ produzido e fração mássica do O₂ consumido. As discrepâncias observadas entre os valores preditos por Di Blasi (2000) e os valores preditos pelo modelo proposto podem ser explicadas pela dificuldade de ajuste de parâmetros cinéticos e coeficientes de transferência de calor e massa. Tais parâmetros não estavam diretamente disponíveis e evidenciados pelo autor sendo assim obtidos de outras referências.

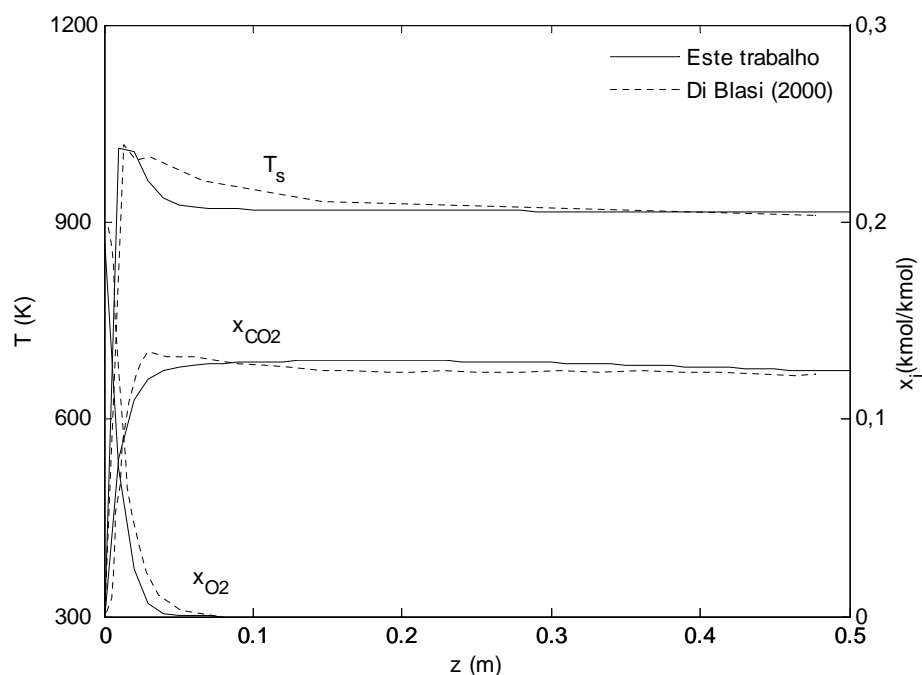


Figura 5.2: Perfis de temperatura da fase sólida e frações molares de O_2 e CO_2 , do topo a base para Di Blasi (2000) e os preditos pelo modelo proposto.

5.3 Simulação do Processo

A simulação da operação real do reator de gaseificação da planta piloto foi realizada através dos dois modelos apresentados aqui. Para o sistema físico considera-se um reator de 1,465 m de altura e 0,611 m de diâmetro com leito de 400 kg/m^3 e fração de vazio igual a 0,5. A composição do resíduo alimentado é dada na Tabela 3.1, Seção 3.5. O perfil típico de temperaturas ao longo da extensão do reator de gaseificação pode ser visualizado na Figura A.4. A operação simulada considera uma alimentação de 60 kg/h de resíduo alimentado a 300 K e sendo admitida duas injeções de ar a 300 K em alturas distintas: $102,4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ e $55,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$, respectivamente a 0,81 m e 0,15 m da grelha. A primeira injeção de ar é a admissão principal de agente gaseificante e a segunda injeção de ar é devida unicamente a presença de um queimador com a função de iniciar a operação da planta.

Na literatura, a corrente de ar admitida é muitas vezes representada pela variável razão de equivalência, ϕ . A razão de equivalência indica a razão molar entre o oxigênio fornecido ao processo e o requerido para a combustão completa do com-

bustível alimentado. Assim, um valor muito baixo ou igual a zero de ϕ é indicativo de pirólise. Para $\phi \geq 1$, tem-se a combustão da biomassa. Já, o processo de gaseificação se desenrola em faixas intermediárias de razões de equivalência: $0 < \phi < 1$. Para as vazões de ar admitidas na operação real, a razão de equivalência global do sistema é estimada como sendo igual a 0,4 (GODINHO, 2006).

5.3.1 Modelo Simplificado

Na Tabela 5.5 tem-se uma predição do modelo simplificado para uma condição típica de operação do reator de gaseificação ($T = 780$ K e $\phi = 0,4$) e a comparação com dados preditos pelo modelo de equilíbrio de Godinho (2006) para as mesmas condições. As divergências observadas em relação aos dados experimentais podem ser justificadas por se assumir um sistema adiabático pelos modelos propostos por Godinho (2006) e neste trabalho.

Tabela 5.5: Comparação entre valores experimentais e preditos de acordo com Godinho (2006).

Composto	Fração molar (b.s.)		
	Godinho (2006) ¹	Godinho (2006) ²	Este trabalho ²
CO	0,061	0,049	0,066
CO ₂	0,132	0,157	0,151
CH ₄	0,118	0,095	0,070

¹Dados experimentais ²Predições de modelo

Para fins de análise de sensibilidade do processo em estudo, dois parâmetros são avaliados: o poder calorífico do produto gasoso útil (constituído por CO, CH₄ e H₂) e a eficiência de gás frio. Sendo considerada a razão de equivalência como o parâmetro de operação.

A Figura 5.3 mostra a variação das frações molares dos principais gases produzidos, além da temperatura adiabática de gaseificação, com a quantidade de ar alimentado (razão de equivalência, ϕ). Levando em conta somente os componentes do produto gasoso útil (CO, CH₄ e H₂), pode-se notar que a formação de CH₄ é favorecida

a baixas razões de equivalência ($\phi < 0,5$) e a formação de CO e H₂ é máxima dentro de uma faixa específica de $0,3 < \phi < 0,7$. A temperatura de equilíbrio é mínima ($T = 300$ K, temperatura ambiente) para $\phi = 0,175$ e máxima ($T = 1.680$ K) para $\phi = 1$, neste ponto a formação de CO₂ e H₂O (inconvenientes para o processo) é máxima enquanto para CO, CH₄ e H₂ é nula.

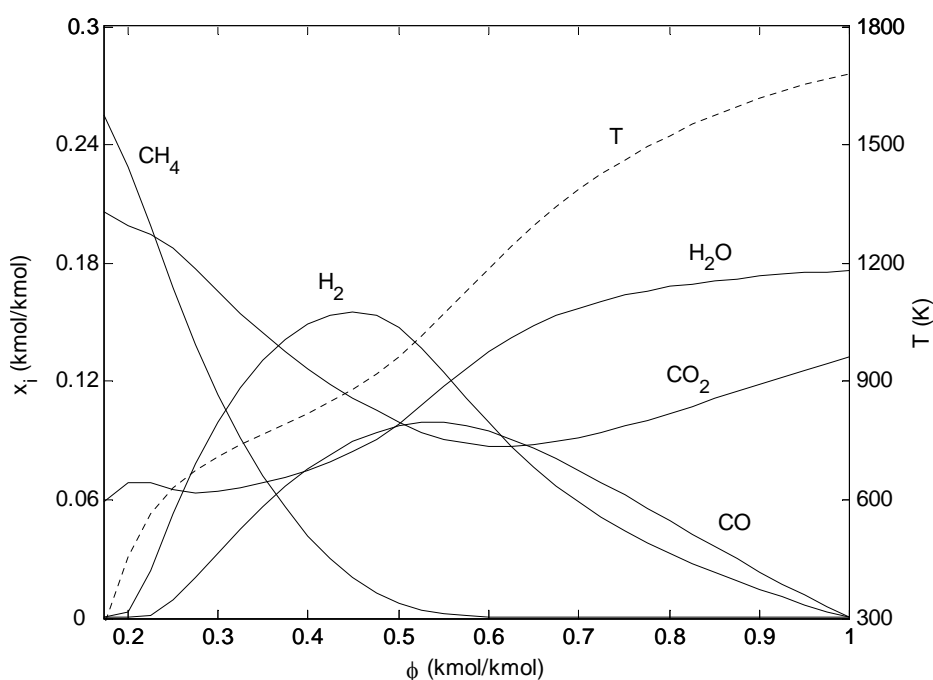


Figura 5.3: Composições dos gases produzidos (b.u.) e a temperatura adiabática de equilíbrio para $0,175 < \phi < 1,0$ segundo o modelo simplificado.

A eficiência de gás frio (η_{gf}) e o poder calorífico inferior (*PCI*) do gás gerado, para as condições da Figura 5.3, são mostradas na Figura 5.4. A eficiência de gás frio é definida como a razão entre a energia que deixa (produto gasoso útil a temperatura de referência, 298 K) e a energia admitida no processo. Pode-se observar que a eficiência máxima (85,5%) se dá para $\phi = 0,45$. A partir da Figura 5.4, pode-se observar que a faixa típica e ótima para a gaseificação de aparas de couro é de $0,34 < \phi < 0,53$ ($\pm 5\%$ da faixa de eficiência máxima). De acordo com o apresentado por Godinho (2006), chega-se com boa precisão ao valor da eficiência calculado pelo autor (82–84%).

A composição gasosa predita pelo modelo simplificado para as condições médias de operação da planta também foi confrontada indiretamente com valores experimentais. Para tanto, sabe-se que os gases gerados na etapa de gaseificação são oxi-

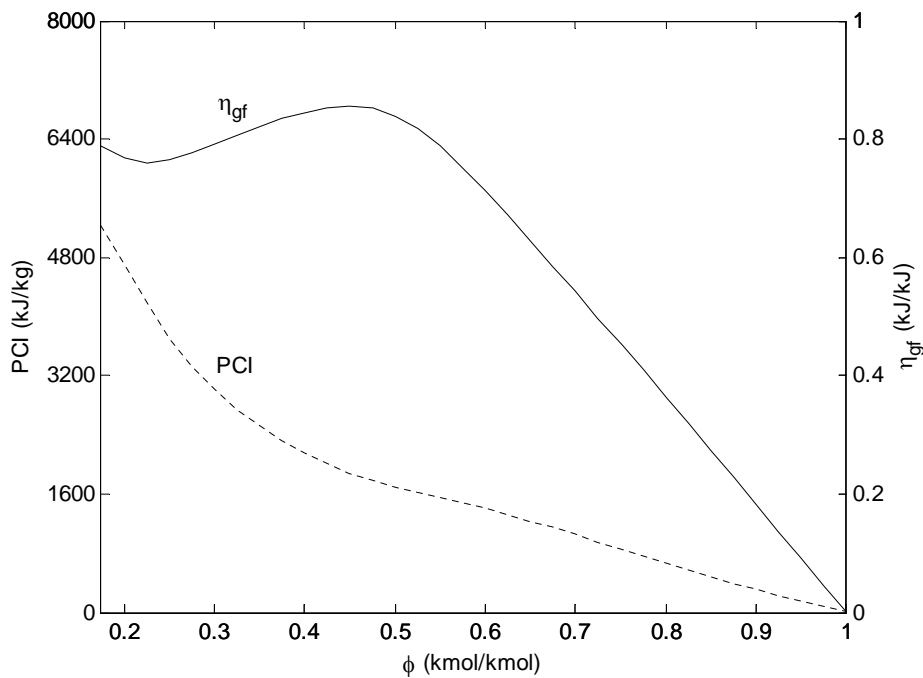


Figura 5.4: Eficiência de gás frio do processo e poder calorífico inferior do produto gasoso útil para $0,175 < \phi < 1,0$ segundo o modelo simplificado.

dados na câmara de combustão gerando calor e uma fração de oxigênio em excesso ($\phi \geq 1$). Assim, podem-se relacionar as temperaturas medidas experimentalmente da zona de redução do gaseificador (T_{11}) e da câmara de combustão (T_5), para um determinado intervalo de operação (Figura 3.3, Seção 3.1), estimando a composição dos gases gerados para uma temperatura média do reator de gaseificação (906 K) e, a partir desta composição, a temperatura adiabática de chama destes gases sob uma faixa de O_2 admitido.

Define-se como temperatura adiabática de chama (T_{ad}) a temperatura final atingida por um sistema formado por uma mistura combustível, a uma temperatura T^{in} e pressão P^{in} iniciais, aproximado ao equilíbrio químico por um processo isobárico e adiabático (WILLIAMS, 1985). A temperatura adiabática de chama é calculada por um balanço de energia simples dado pela Equação B.16, Apêndice B.

Sendo assim, a relação predita entre a temperatura adiabática de chama e a quantidade de O_2 não consumido no processo de combustão pode ser vista na Figura 5.6. A temperatura adiabática de chama é calculada para uma mistura combustível formada por um gás combustível constituído pelos gases gerados na etapa

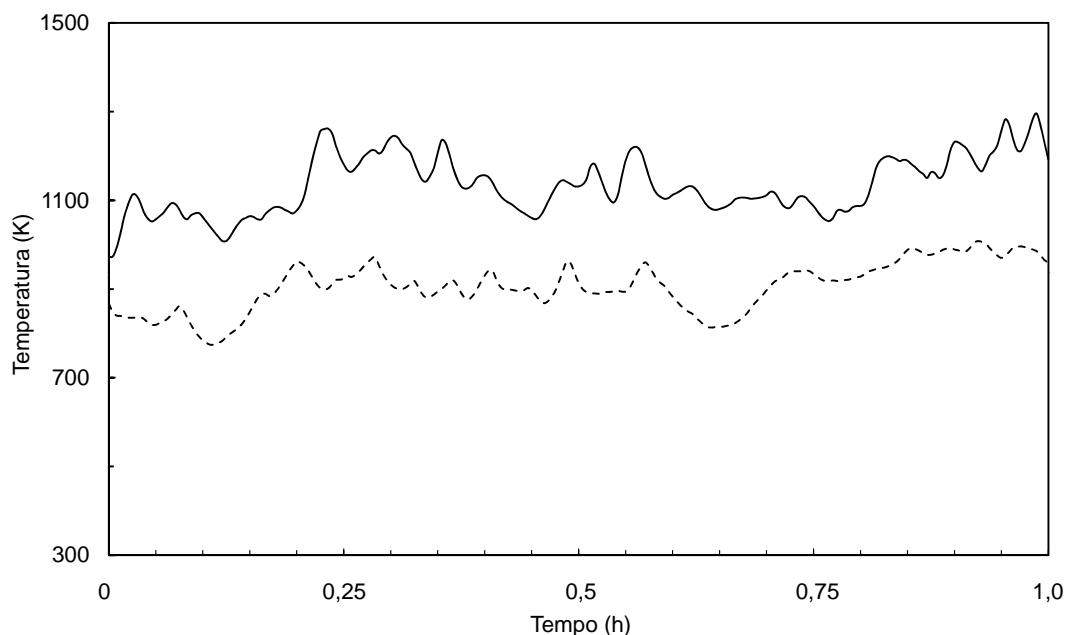


Figura 5.5: Dinâmica das temperaturas medidas para a região de redução (T11) e final da câmara de combustão (T5).

de gaseificação ($T = 906$ K e $\phi = 0,467$) e mais uma fração variável de ar admitido, representada pela fração de O_2 em excesso.

Ao final da etapa de combustão sabe-se que há uma quantidade média medida de 11% (v/v, b.s.) de O_2 em excesso (GODINHO, 2006). Levando este valor ao gráfico da Figura 5.6 obtém-se uma temperatura adiabática de chama de 1.174 K. Este valor está bem próximo do valor médio medido em T5: 1.133 K (Figura 5.5).

5.3.2 Modelo Rigoroso

A operação simulada pelo modelo rigoroso considerou unicamente a operação em estado estacionário e somente a corrente de ar primária ($102,4$ Nm^3/h). Esta vazão corresponde a $\phi = 0,33$ considerando o consumo de oxigênio para a combustão completa da biomassa igual a $1,57$ kg_{O_2}/kg_B (GODINHO, 2006). Como não há a simulação da inicialização do processo, assume-se que a parede interna do reator aquecida a 1.050 K sustenta o processo, ou seja, a parede fornece todo o calor necessário para que as reações de decomposição, gaseificação e oxidação se desenvolvam.

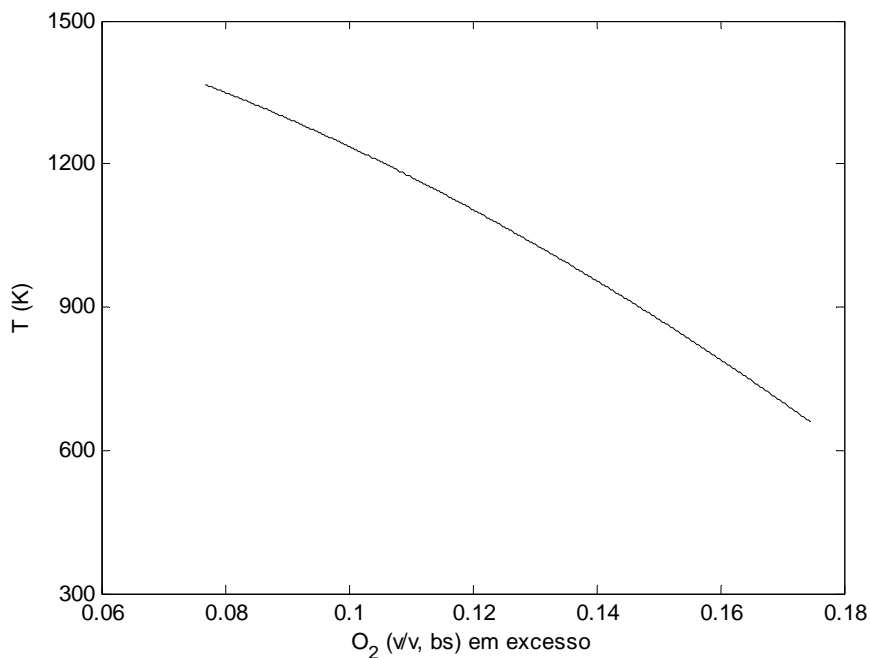


Figura 5.6: Temperatura adiabática de chama predita de acordo com a fração de oxigênio em excesso na câmara de combustão.

A inicialização da simulação em estado estacionário é feita atribuindo-se estimativas iniciais fixas para as temperaturas das fases sólida e gasosa e após todas as demais variáveis são calculadas a partir desta situação. Assim, é gerado um conjunto de soluções válidas como estimativa inicial para os demais cálculos considerando as equações do balanço de energia das fases. Este processo é feito manualmente até se chegar a convergência do modelo completo. O ajuste qualitativo das soluções é feito variando-se os coeficientes de transferência de calor entre as fases e entre as fases e a parede do reator (coeficientes ζ_{sg} e ζ_w). Estes parâmetros são determinados por correlações empíricas e por isso mesmo afetam significativamente a resposta do problema (DI BLASI, 2000).

A Figura 5.7 ilustra os perfis de temperaturas encontrados ao longo da altura do reator de gaseificação. O ponto de inflexão em $z = 0,655$ m representa a entrada de 75% dos $102,4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de ar a 300 K (os outros 25% é admitido em $z = 0$, topo do reator, representando uma fração da corrente de ar primária sofrendo refluxo em sentido contrário). Considera-se neste ponto que a fase gasosa imediatamente anterior a este ponto ($T_g = 1.166 \text{ K}$) é misturada a esta corrente de ar resultando numa nova corrente gasosa de composição diluída (Figura 5.8) e a 699 K. A fase sólida não é ime-

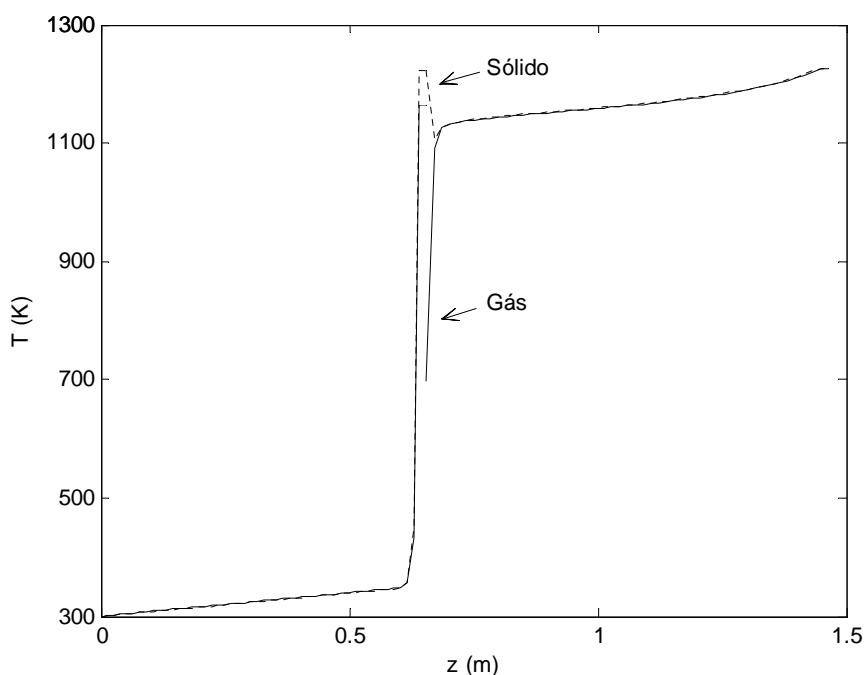


Figura 5.7: Perfis das temperaturas das fases sólida e gasosa ao longo do reator de gaseificação antes da segunda injeção de ar.

diatamente sensível ao montante de ar injetado conservando-se assim a temperatura de 1.223 K como de entrada na próxima seção.

A composição mássica das vazões dos componentes gasosos ao longo do gaseificador é mostrada na Figura 5.8. Pode-se observar o rápido consumo de O_2 e formação de H_2O (resultado da evaporação da umidade da fase sólida, Figura 5.9) nos 3 cm anteriores a admissão da corrente de ar (Figura 5.8(a)). O desprendimento dos gases do material volátil durante a pirólise se dá nessa mesma estreita faixa e de modo que já é consumido (oxidado) nos primeiros 10 cm após a injeção de ar (Figura 5.8(b)). Como conseqüência, não há a disposição ou formação de gases combustíveis (CO , CH_4 e H_2) após a injeção de ar o que resulta num excedente de O_2 não consumido.

Pode-se comprovar na Figura 5.9 o que se observa na Figura 5.8 nos últimos centímetros anteriores a injeção de ar, isto é, há uma drástica perda de massa da biomassa que é convertida a componentes gasosos. Outro fator relevante é que somente 2,5% da massa total alimentada é convertida a carbono residual, contrastando com os 16,9% em massa de carbono fixo da composição imediata da biomassa (Tabela 3.1, Seção 3.5).

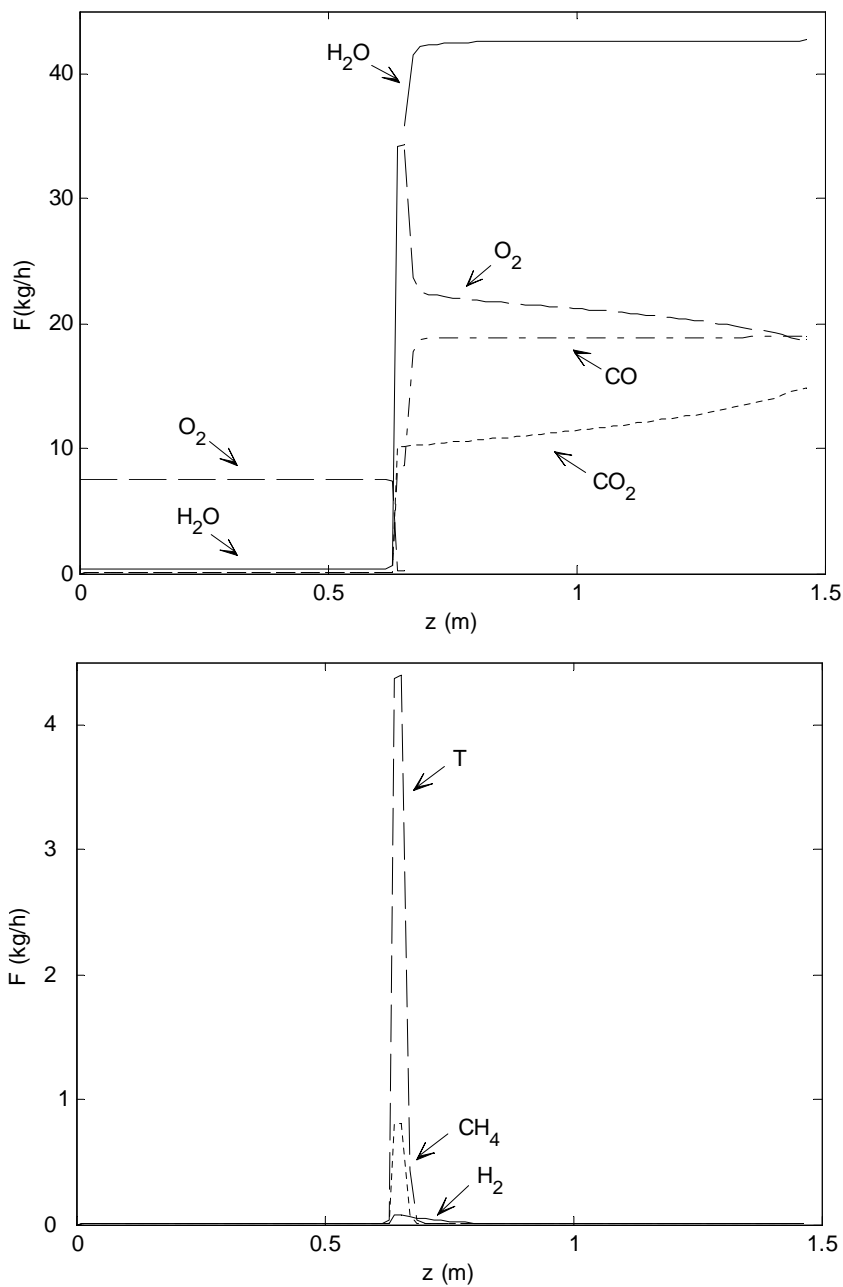


Figura 5.8: Perfis das vazões mássicas dos componentes gasoso ao longo do reator de gaseificação antes da segunda injeção de ar: (a) H_2O , O_2 , CO e CO_2 (acima) e (b) T , CH_4 e H_2 (abaixo).

Ao se comparar o perfil de temperatura predito, Figura 5.7, com o perfil de temperatura medido, Figura A.4, para a mesma altura tem-se uma boa concordância qualitativa, mediante ajuste dos coeficientes de transferência de calor entre as fases e as paredes (ζ_{sg} e ζ_w). Quantitativamente, porém, pode-se chegar a uma diferença de 500 K maior nos resultados preditos.

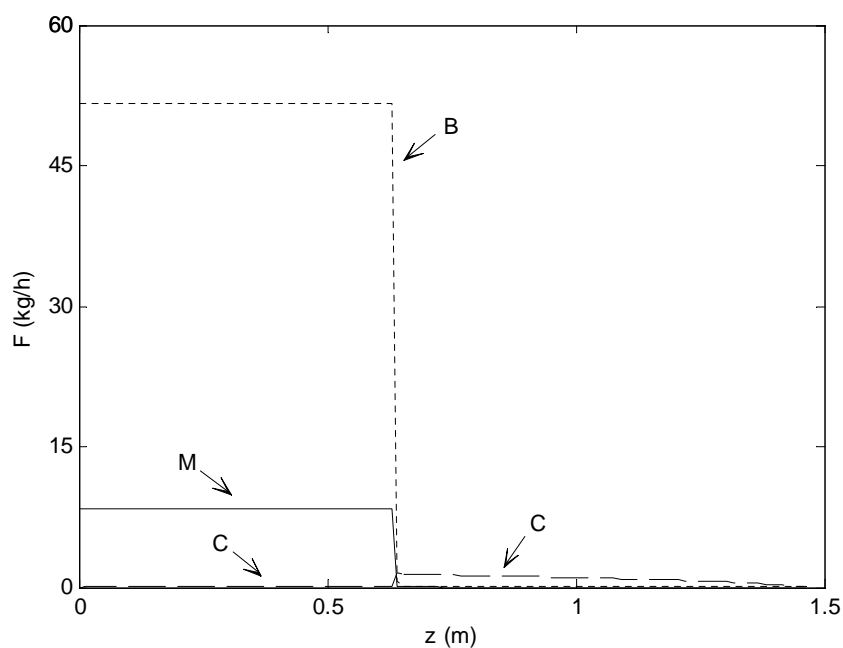


Figura 5.9: Perfis da vazão mássica dos componentes sólidos ao longo do reator de gaseificação após a segunda injeção de ar.

As inconsistências entre predito e medido podem ser justificadas pela qualidade das estequiometrias das reações de pirólise primária e secundária para o caso específico do couro. Estas informações são fundamentais, pois relaciona a fração gasosa produzida a partir da fração sólida. Não se dispõem de dados cinéticos mais adequados na literatura para as reações de pirólise, assim, o que foi empregado aqui são formas adaptadas a partir de condições equivalentes de Font et al. (1999). Neste sentido, menos componentes gasosos úteis são avaliados para as etapas posteriores estagnando o processo antes que se chegue ao final do reator.

Outra dificuldade está relacionada na tentativa de se representar um processo com fluxo de gases em múltiplas direções por um modelo unidimensional. Na prática, ao se adicionar uma corrente de ar a uma altura intermediária promoverá a mistura com a fase gasosa vinda da seção anterior fazendo com que parte siga o sentido da corrente principal e outra parte siga o sentido inverso. Ao se conceber o sistema com 3 reatores distintos, conectados a saída de um com a entrada do reator imediatamente posterior, está se considerando que uma corrente alimentada em um ponto posterior não interfira de nenhuma forma com a seção anterior. Para o caso do reator de topo, assumiu-se arbitrariamente que 25% do ar primário admitido no segundo reator está

sendo alimentado junto a corrente de entrada desta primeira seção de forma a se aproximar o caso de uma mistura na direção inversa do fluxo principal.

5.4 Conclusões

Ambos os modelos, simplificado e rigoroso, apresentaram resultados razoavelmente compatíveis com dados experimentais de literatura. O modelo simplificado alcançou resultados satisfatórios quando comparado com dados da planta piloto e para os parâmetros analisados (composição dos gases e temperatura adiabática de equilíbrio). Identificou-se $0,34 < \phi < 0,53$ como a faixa ótima para operação ($\pm 5\%$ da faixa de eficiência máxima). Com o conhecimento da medida da quantidade de O_2 em excesso ao final da câmara de combustão foi possível confrontar a composição dos gases preditos através da predição da temperatura adiabática de chama.

Qualitativamente, o modelo rigoroso conseguiu prever o comportamento do processo, porém quantitativamente a solução encontrada excede as condições reais. O modelo rigoroso mostrou-se bastante sensível e sujeito a um ajuste correto de parâmetros cinéticos e de troca térmica. As reações de pirólise são fundamentais para uma boa predição dos perfis de composição dos gases gerados, pois são elas que caracterizam a fração de componentes em que a biomassa é termicamente decomposta. Portanto, um bom conjunto de parâmetros cinéticos para as reações de pirólise é necessário para uma boa predição. A aproximação do processo por um modelo unidimensional limitou bastante a representação de múltiplas injeções de corrente de ar laterais ao longo do gaseificador.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

6.1 Conclusões

O desenvolvimento de modelos matemáticos que representem o sistema de gaseificação é fundamental para a predição do desempenho do sistema a partir de diferentes condições de operação. A escolha do melhor modelo para representar tal sistema depende essencialmente do ponto de vista assumido: do projetista ou do operador do processo, que refletirá a abordagem a ser utilizada. Neste trabalho se propôs dois modelos distintos de modo a abranger as duas abordagens: modelo de equilíbrio e modelo cinético. O modelo de equilíbrio, aqui chamado de modelo simplificado, limita o sistema estudado a somente um pequeno número de componentes envolvidos e a abordagem estequiométrica restringe os fenômenos considerados a duas reações de equilíbrio. O modelo cinético, aqui chamado de modelo rigoroso, aproxima o sistema por um problema unidimensional com um maior número de componentes e a predição da formação de compostos intermediários além de se considerar fenômenos de troca de calor e de massa.

Ambos os modelos, simplificado e rigoroso, apresentaram resultados razoavelmente compatíveis com dados experimentais de literatura. O modelo simplificado alcançou resultados satisfatórios quando comparados com dados da planta piloto e para os parâmetros analisados (composição dos gases e temperatura adiabática de equilíbrio). Identificou-se $0,34 < \phi < 0,53$ como a faixa ótima para gaseificação de aparas de couro na planta piloto, faixa esta que corresponde a $\pm 5\%$ da eficiência máxima. Com o

conhecimento da medida da quantidade de O_2 em excesso ao final da câmara de combustão foi possível confrontar a composição dos gases preditos através da predição da temperatura adiabática de chama. Qualitativamente, o modelo rigoroso conseguiu prever o comportamento do processo, porém quantitativamente a solução encontrada extrapola as condições experimentais. O modelo rigoroso mostrou-se bastante sensível e sujeito a um ajuste correto de parâmetros cinéticos e de troca térmica. As reações de pirólise mostraram-se fundamentais para uma boa predição dos perfis de composição dos gases gerados, pois são estas que definem os componentes em que a biomassa é decomposta. A aproximação do processo por um modelo unidimensional limitou bastante a representação de múltiplas injeções de corrente de ar laterais ao longo do gaseificador, visto que na literatura não foi encontrado nenhuma menção a este tipo de condição. Para contornar este problema, propôs-se arbitrariamente a divisão da corrente de ar primária considerando que $1/4$ desta é alimentada ao topo do reator e o restante admitido na seção seguinte.

Em termos de dimensões do problema, um único reator de uma das seções do modelo rigoroso possui 16.399 equações enquanto o modelo simplificado, 194 equações. Isto demonstra o grau de complexidade de uma abordagem de modelagem para outra. O modelo rigoroso mostrou-se bastante sensível a uma correta inicialização do problema através de um conjunto de soluções utilizadas como estimativa inicial para as simulações. Isto pode ser justificado por dificuldades numéricas na resolução do problema pelo simulador decorridas da própria forma como o equacionamento dos modelos foi implementado.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Algumas sugestões de melhorias e de novas atividades relacionadas a este trabalho são apresentadas a seguir.

Para o modelo simplificado:

1. Predição de um número maior de componentes aumentando o número de reações de equilíbrio envolvidas, sobretudo em relação a componentes ambientalmente importantes como compostos nitrados e sulfurados;

2. Comparação qualitativa das abordagens de equilíbrio estequiométrica e não-estequiométrica;

Para o modelo rigoroso:

1. Ajuste de parâmetros cinéticos para as reações de evaporação, pirólise primária e secundária, e combustão do alcatrão, com dados experimentais específicos para o resíduo estudado;
2. Verificar qual seria a divisão das correntes de ar entre as seções anterior e posterior que melhor represente o sistema experimental;
3. Avaliação de um maior número de reações e componentes envolvidos, sobretudo de componentes ambientalmente importantes como compostos nitrados e sulfurados;
4. Predição e análise da inicialização e parada da operação (simulação dinâmica);

A partir dos modelos propostos:

1. Avaliar o desempenho do sistema frente a variações de condições de operação em relação à:
 - corrente de ar admitida quanto à sua vazão e temperatura inicial;
 - carga alimentada quanto à vazão, temperatura inicial, densidade, diâmetro inicial da partícula e teor de umidade;
3. Análise de um paralelo entre as abordagens cinética e de equilíbrio a fim de identificar as condições de aplicabilidade de cada uma delas;
4. Aperfeiçoamento de uma interface de diagrama de blocos utilizando o EMSO GUI de modo a facilitar a manipulação dos modelos;
5. Descrição de uma rotina para inicialização das simulações, facilitando a utilização dos modelos.

Apêndice A

Dados Experimentais

Neste capítulo será tratado do sistema para aquisição de dados experimentais de operação da planta-piloto utilizados para a validação dos modelos propostos. O sistema de aquisição de dados é constituído de um conjunto de cinco termopares no reator de gaseificação e um termopar ao final do reator de combustão. Os dados aqui apresentados representam o registro de operação em estado estacionário ao longo de dois dias distintos de medições.

A.1 Medições de Temperaturas

O registro das temperaturas internas do reator de gaseificação foram feitas por um conjunto de cinco termopares: 3 termopares removíveis e 2 termopares fixos no reator de gaseificação e 1 termopar fixo ao final do reator de combustão. A disposição dos termopares ao longo do reator de gaseificação pode ser visualizada na Figura A.1.

Os termopares T1 e T2 são fixos e estão dispostos a 5 cm da parede interna do refratário, da mesma forma o termopar T5. Já os termopares T11, T12 e T13 são removíveis e dispostos a ângulos de 0°, 80° e 60° respectivamente com a horizontal. Isto permite avançá-los e recuá-los a cerca de 30 cm em relação a parede interna do refratário. Entretanto, os registros foram feitos a uma distância de 10 cm da parede interna.

As canaletas de distribuição principal do ar admitido no sistema está localizada

na altura do termopar T12. A corrente de ar adicional, decorrente do queimador, está localizada na altura do termopar T2.

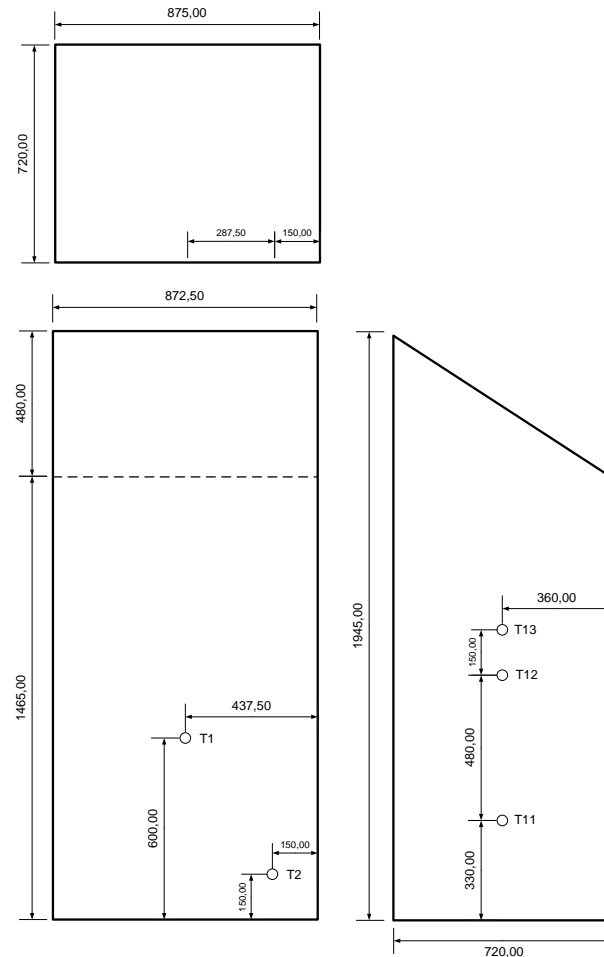


Figura A.1: Esquema da distribuição dos termopares ao longo do reator de gaseificação (medidas em cm).

As Figuras A.2 e A.3 registram as medições de temperaturas dos termopares T1, T2, T11, T12, T13 e T5 de operação em estado estacionário ao longo de 4,5 h durante dois dias distintos de operação. A Figura A.4 condensa as Figuras A.2 e A.3 mostrando a distribuição média com desvios padrões dos registros de temperaturas ao longo da altura do gaseificador. As linhas verticais pontilhadas localizam as alturas das duas correntes de ar admitidas a 0,655 m e 1,315 m em relação ao topo do reator.

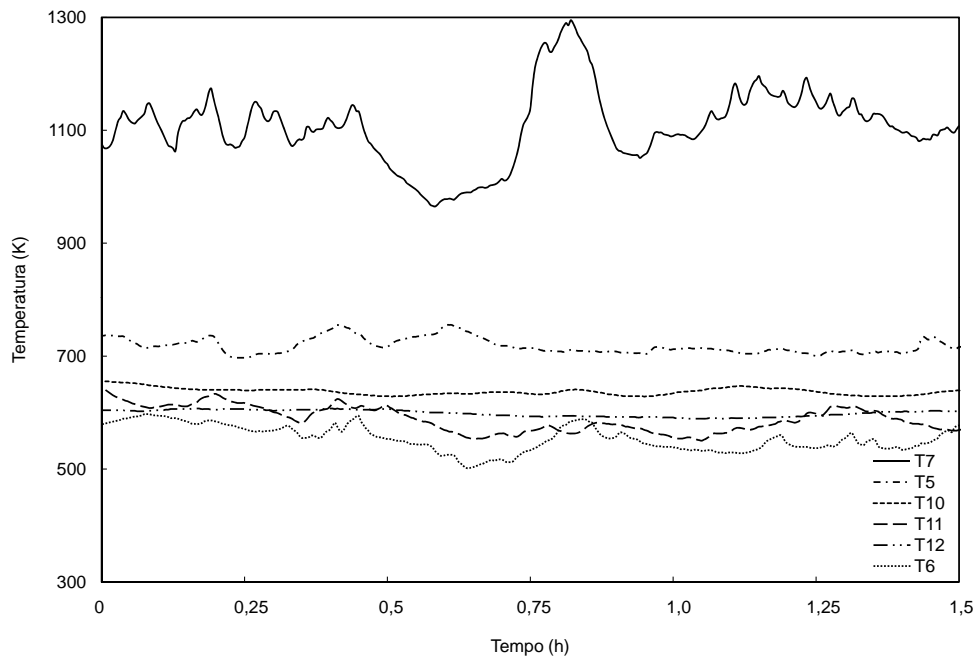


Figura A.2: Medições de temperaturas para os termopares T1, T2, T11, T12, T13 e T5 ao longo de 1,5 h de operação (09/11/2007).

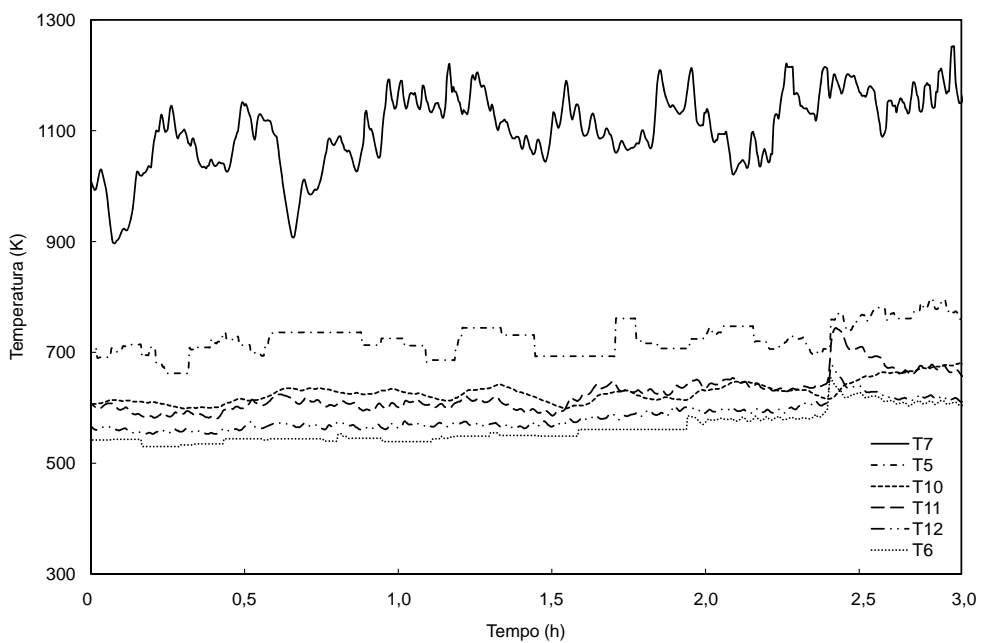


Figura A.3: Medições de temperaturas para os termopares T1, T2, T11, T12, T13 e T5 ao longo de 3 h de operação (27/11/2007).

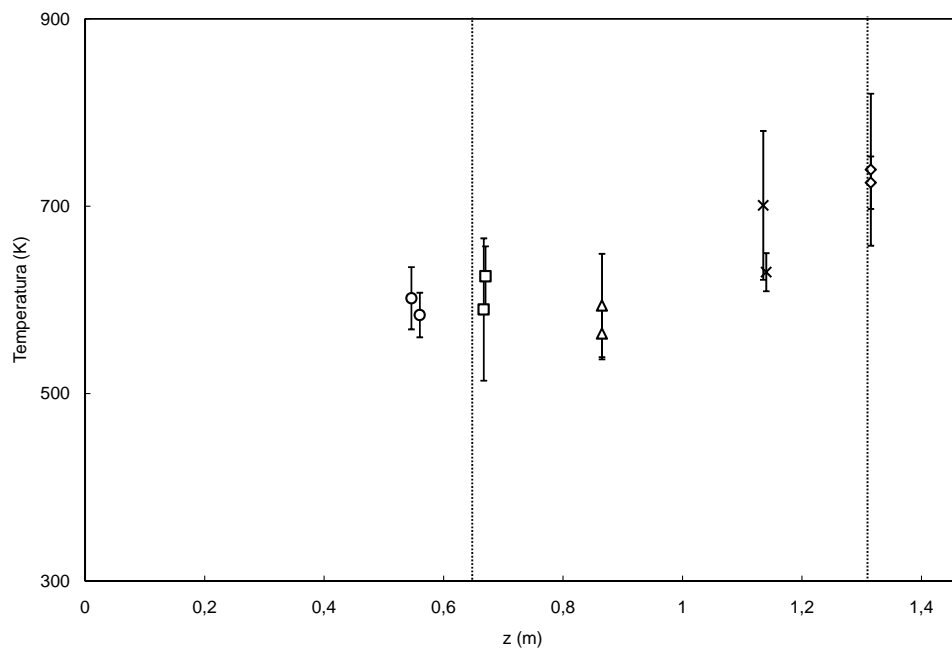


Figura A.4: Perfis de temperaturas médias em relação a altura do gaseificador onde as linhas verticais pontilhadas indicam as entradas de ar.

Apêndice B

Cálculos Adicionais

Cálculos de variáveis e parâmetros não apresentados no decorrer deste trabalho, que não prejudicam o entendimento do mesmo, são demonstrados nesta seção.

B.1 Calor Específico

A capacidade calorífica ($c_{p,i}$) para um componente i , como função da temperatura, é dada por uma equação empírica do tipo:

$$\frac{c_{p,i}}{R} = A_i + B_i T + C_i T^2 + \frac{D_i}{T^2} \quad (\text{B.1})$$

onde $i = \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{SO}_2$. Os parâmetros A_i, B_i, C_i e D_i são constantes características de um componente particular (Tabela B.1).

B.2 Entalpia

A entalpia é definida pela expressão:

$$H_i = \Delta H_{f,i}^\circ + \int_{T_o}^T c_{p,i} dT \quad (\text{B.2})$$

Tabela B.1: Capacidade calorífica dos componentes envolvidos no estado de gás ideal para a Equação B.1 com T dado em Kelvin, de $T_o = 298$ K à T_{max} (SMITH et al., 2000).

Componente	T_{max} (K)	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$	ΔH_f^o (J/mol)	ΔG_f^o (J/mol)
CH ₄	1.500	1,702	9,081	-2,164	–	-74.520	-50.460
H ₂ O	2.000	3,470	1,450	–	0,121	-241.818	-228.572
CO ₂	2.000	5,457	1,045	–	-1,157	-393.509	-394.359
CO	2.500	3,376	0,557	–	-0,031	-110.525	-137.169
H ₂	3.000	3,249	0,422	–	0,083	0	0
O ₂	2.000	3,639	0,506	–	-0,227	0	0
N ₂	2.000	3,280	0,593	–	0,040	0	0

Outra definição de entalpia utilizada neste trabalho é a de entalpia média, utilizada para o modelo rigoroso:

$$H_i = \Delta H_{f,i}^o + \bar{c}_{p,i}(T - T_o) \quad (\text{B.3})$$

onde $\bar{c}_{p,i}$ é o calor específico médio da espécie i resultante da integração de $c_{p,i}(T)$ a uma temperatura média de 650 K (média entre 300 K e 1.000 K) (Tabela B.2).

Tabela B.2: Calores específicos médios avaliados a 1.000 K (ZAINAL et al., 2001; PURNOMO et al., 1990)

Calor específico médio (kJ/kg/K)	Referência
Fase gasosa	
$\bar{c}_{p,T} = 2,50$	Zainal et al. (2001)
$\bar{c}_{p,O_2} = 0,95$	Zainal et al. (2001)
$\bar{c}_{p,CO_2} = 1,09$	Zainal et al. (2001)
$\bar{c}_{p,H_2} = 14,66$	Zainal et al. (2001)
$\bar{c}_{p,H_2O} = 2,06$	Zainal et al. (2001)
$\bar{c}_{p,CH_4} = 3,45$	Zainal et al. (2001)
$\bar{c}_{p,CO} = 1,11$	Zainal et al. (2001)
$\bar{c}_{p,N_2} = 1,09$	Zainal et al. (2001)
Fase sólida	
$\bar{c}_{p,B} = 1,38$	Purnomo et al. (1990)
$\bar{c}_{p,M} = 4,20$	Purnomo et al. (1990)
$\bar{c}_{p,C} = 0,65$	Purnomo et al. (1990)

Entalpia das reações, para o modelo rigoroso, é definida a partir da entalpia média relacionada a estequiometria da reação j em relação a um componente-chave k :

$$\Delta H_{r,j} = \Delta H_{f,i}^o + \sum_{i=1}^n \frac{\nu_{i,j}}{|\nu_{k,j}|} \bar{c}_{p,i}(T - T_o) \quad (\text{B.4})$$

onde $j = m, p_1-p_2, c_1-c_4, wg, g_1-g_3, c_5$; $i = B, M, C, T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO, N_2$ e os componentes-chave $k = M, B, T, T, CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2, H_2, H_2O, O_2$, para as respectivas reações j .

B.3 Poder Calorífico da Biomassa

O poder calorífico para a biomassa tem duas definições diferentes: poder calorífico inferior (*PCI*) e poder calorífico superior (*PCS*). O *PCI* é medido pela energia liberada na forma de calor quando uma unidade de massa de combustível é queimada com uma quantidade estequiométrica de oxigênio — estando combustível e oxigênio inicialmente a 298 K e 1 bar. Já o *PCS* relaciona o *PCI* com um acréscimo de energia dado pela condensação do vapor de água formado pelo hidrogênio contido no combustível. *PCI* e *PCS* podem ser relacionados entre si pela expressão (SOUZA-SANTOS, 2004):

$$PCI = PCS - \frac{Mw_{H_2O}}{2Mw_H} \Delta H_{vap} \cdot z_H \quad (\text{B.5})$$

onde z_H é a fração mássica de hidrogênio (base seca) na biomassa (análise elementar) e ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização da água a 101,325 kPa, ou seja, 2.258 kJ/kg.

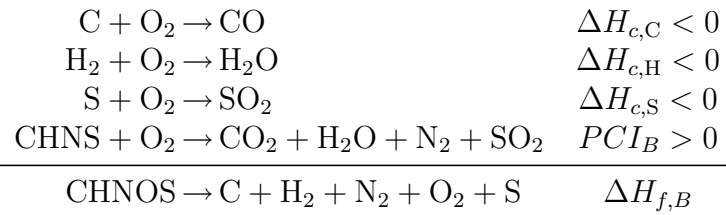
Na ausência de informações experimentais específicas para *PCI* ou *PCS*, *PCS* pode ser estimado a partir de expressões empíricas funções da composição elementar da biomassa. As expressões são listadas na Tabela B.3.

Tabela B.3: Poderes caloríficos superiores de biomassa baseados em expressões empíricas.

Expressão ¹	Referência	
$PCS(\text{kJ/mol}) = 0,2326(146,58C + 56,878H - 51,53O - 6,58A + 29,45)$	Reed (apud ZAINAL et al., 2001)	(B.6)
$PCS(\text{MJ/kg}) = 34,91C + 117,83H - 10,34O - 1,51N + 10,05S - 2,11A$	Higman e van der Burgt (2003)	(B.7)
$PCS(\text{MJ/kg}) = 34,245C + 110,198H - 11,985(O + N) - 1,53A + 0,0685$	Souza-Santos (2004)	(B.8)
$PCS(\text{MJ/kg}) = 33,823C + 144,25(H - O/8) + 9,418S$	Basu (2006)	(B.9)

¹onde *C, H, O, N, S* e *A* são respectivamente as frações mássicas de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinzas da biomassa seca.

No entanto, para relacionar a biomassa com os outros componentes envolvidos no balanço de energia deve-se utilizar a entalpia de formação da mesma. Para tanto, é utilizado o método de Souza-Santos (2004) para cálculo de uma entalpia de formação representativa para um combustível sólido. Neste método considera-se que a biomassa (CHNOS) queima na presença de O_2 produzindo unicamente CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2 a qual pode ser aproximada pelas equações abaixo:



É mais conveniente se trabalhar com PCI quando se trata de processos de gaseificação e combustão, pois a água é normalmente mantida como vapor. Assim, pode-se resumir o cálculo na única equação:

$$\Delta H_{f,B} = PCI + \frac{1}{Mw_B} \sum_{i=prod} \nu_i \Delta H_{f,i}^o \quad (B.10)$$

onde Mw_B é o peso molecular da biomassa seca.

B.4 Viscosidade e Difusividade

A viscosidade da mistura gasosa é considerada como função unicamente da temperatura e dada como em Purnomo et al. (1990):

$$\mu = 1,98 \cdot 10^{-5} (T_g/300)^{2/3} \text{ kg/m/s} \quad (B.11)$$

A difusividade é assumida constante e igual a $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (DI BLASI, 2000).

B.5 Partícula de Biomassa

O resíduo de couro considerado neste estudo, conforme visto no Capítulo 2, pode ser aproximado como constituído unicamente de aparas de couro. Conforme Godinho et al. (2007), assume-se que as aparas de couro possuem uma dimensão média de 10 mm de comprimento e 0,8 mm de espessura.

Especificações de dimensões da partícula de biomassa são utilizadas pelo modelo rigoroso. Dois parâmetros são usados normalmente para caracterizar uma partícula: diâmetro equivalente (d_p) e esfericidade (φ), também conhecido como fator de forma. A esfericidade da partícula afeta a transferência de calor entre as fases sólida e gasosa. De modo que, é uma hipótese grosseira considerar as partículas como esferas, porém, esta é uma hipótese largamente considerada devido à complexidade da sua forma real.

O diâmetro equivalente inicial da partícula é dado como função da sua área superficial:

$$d_{p_o} = \left(\frac{A_{p_o}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{B.12})$$

sendo a esfericidade dada pela relação entre as áreas superficiais de uma esfera de diâmetro equivalente e a partícula real:

$$\varphi = \frac{\pi \left(\frac{d_{p_o}}{2} \right)^2}{A_{p_o}} \quad (\text{B.13})$$

O diâmetro corrente da partícula é dado na forma da teoria de núcleo não-reativo expresso conforme Di Blasi (2000):

$$\left(\frac{d_p}{d_{p_o}} \right)^3 = (1 - \chi) \frac{U_s}{U_{s_o}} + \chi \quad (\text{B.14})$$

onde χ é a fração mássica de cinza inicial da biomassa seca.

Outro parâmetro empregado neste estudo e relacionado a partícula de biomassa é o chamado número de densidade de partícula (v_p). O número de densidade de partícula é utilizado para relacionar o modelo de partícula isoladas com o modelo de leito:

$$v_p = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (\text{B.15})$$

onde ε é a porosidade do leito.

B.6 Temperatura Adiabática de Chama

Uma definição termodinâmica de considerável importância na análise de sistemas de gaseificação e de combustão é a temperatura adiabática de chama.

Dada uma mistura combustível (sistema fechado) a uma temperatura T e pressão P iniciais específicas pode-se aproximar ao equilíbrio químico através de um processo isobárico e adiabático a uma temperatura final atingida pelo sistema definida como temperatura adiabática de chama T_{ad} (WILLIAMS, 1985). Ou seja, se uma mistura ar-combustível interage adiabaticamente a pressão constante, a entalpia absoluta dos reagentes no estado inicial ($T = 298 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$) iguala-se a entalpia absoluta dos produtos no estado final ($T = T_{ad}$; $P = 1 \text{ atm}$) (TURNS, 2000):

$$F^{in} \sum_{i=1}^{N_c} x_i^{in} H_i^{in}(T_o^{in}, P_o) = F^{out} \sum_{i=1}^{N_c} x_i^{out} H_i^{out}(T_{ad}, P_o) \quad (\text{B.16})$$

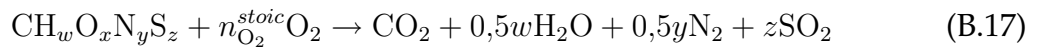
Conceitualmente, a temperatura adiabática de chama é simples, contudo, a avaliação desta quantidade requer o conhecimento da composição dos produtos da combustão.

B.7 Razão de Equivalência

Define-se como razão de equivalência (ϕ) como a razão molar da quantidade de oxigênio fornecida e a quantidade de oxigênio estequiométrico. A quantidade de oxigênio estequiométrica é a quantidade de oxigênio em mol necessária para a combustão completa de 1 mol de combustível.

A razão de equivalência é um parâmetro largamente utilizado na avaliação de sistemas de gaseificação e combustão visto que consegue relacionar indiretamente a quantidade de oxigênio fornecido ao sistema com a quantidade de combustível alimentado. Através deste parâmetro pode-se também delimitar os processos correlacionados de pirólise, gaseificação e combustão. Assim, valores muito baixos ou iguais a zero de razão de equivalência é indicativo de pirólise e para $\phi \geq 1$ tem-se a combustão completa. O processo de gaseificação se desenrola em faixas intermediárias de razões de equivalência.

Considerando a equação de combustão total da biomassa normalizada em C, a seguir:



Do balanço material para o elemento oxigênio, temos:

$$x + 2n_{\text{O}_2}^{\text{stoic}} = 2 + 0,5w + 2z \quad (\text{B.18})$$

Isolando $n_{\text{O}_2}^{\text{stoic}}$ do lado esquerdo, chegamos por fim a expressão para quantidade molar estequiométrica de oxigênio $n_{\text{O}_2}^{\text{stoic}}$:

$$n_{\text{O}_2}^{\text{stoic}} = 1 + 0,25w + 0,5x + z \quad (\text{B.19})$$

Desta forma, a razão de equivalência é definida pelo quociente:

$$\phi = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2}^{\text{stoic}}} \quad (\text{B.20})$$

B.8 Eficiência de Gás Frio

A eficiência do processo é mensurada pela razão entre a energia que deixa o sistema e a energia que é admitida no sistema. A eficiência de gás frio (η_{gf}), de uma maneira mais

específica, relaciona as energias do produto gasoso útil (CO, CH₄ e H₂) a temperatura de referência (298 K) e da biomassa úmida:

$$\eta_{gf} = \frac{E^{out}}{E^{in}} \quad (\text{B.21})$$

de forma que:

$$E^{in} = PCI_B \quad (\text{B.22})$$

$$\begin{aligned} E^{out} = & n_{\text{CO}}^{out}(\Delta H_{f,\text{CO}}^o - \Delta H_{f,\text{CO}_2}^o) - n_{\text{H}_2}^{out}(\Delta H_{f,\text{H}_2}^o - \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^o) \\ & + n_{\text{CH}_4}^{out}(\Delta H_{f,\text{CH}_4}^o - \Delta H_{f,\text{CO}_2}^o - \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^o) \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

onde n_i^{out} é a fração molar dos produtos i por mol de biomassa seca alimentada (MELGAR et al., 2007).

Este parâmetro permite avaliar a eficiência do sistema na produção de um produto gasoso de poder calorífico útil para a etapa posterior de combustão a partir de um determinado combustível.

Apêndice C

Códigos dos Modelos

Para consulta e acompanhamento dos modelos matemáticos propostos neste trabalho, os respectivos códigos na linguagem de modelagem do EMSO são apresentados nesta seção juntamente com uma breve introdução a linguagem de modelagem. Os códigos contêm além dos modelos principais, necessários para a simulação do processo, exemplos da construção de aplicações com os respectivos dados de entrada. A diferenciação por cores da sintaxe da linguagem foi preservada para maior entendimento da estrutura da linguagem.

C.1 Linguagem de Modelagem

Como visto no início do Capítulo 5, o simulador EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*; Soares e Secchi, 2003) utiliza uma linguagem de modelagem própria, com conceitos de programação orientada a objetos (*object-oriented programming*, OOP). A programação orientada a objetos é parte do movimento em direção da utilização do computador como um meio de expressão ao invés de apenas máquinas de processamento de dados (ECKEL, 2000 apud SOARES, 2003). Todos os tipos de linguagens de programação fornecem algum nível de abstração o qual está relacionado com a estrutura do computador e não com a estrutura do problema que se quer resolver. A OOP está um passo a diante, fornecendo ferramentas ao utilizador que o tornam capaz de representar diretamente o problema em questão. Em outras palavras, quando se lê o código em OOP descrevendo a solução de um problema, está se lendo também a descrição do próprio problema (SOARES, 2003).

Dois conceitos são fundamentais em OOP: herança e composição. O conceito de herança permite construir modelos complexos a partir de um ou mais modelos/objetos base. A utilização da herança permite a extensão de modelos já existentes (STAUDT, 2007). Com o conceito de composição podem-se criar modelos a partir de vários outros modelos independentes. Além disso, permite a descrição de uma estrutura de modelos maiores de uma maneira que reflete perfeitamente a estrutura real do sistema (TUMMESCHEIT et al., 1997 apud STAUDT, 2007).

A linguagem de modelagem é estruturada e de fácil utilização e aprendizagem, apresentando três entidades primordiais: `Model`, `DEVICES` e `FlowSheet` (SOARES, 2003). O que possibilita a aplicação na modelagem tanto de sistemas reais (BICCA, 2006; STAUDT, 2007) quanto em aplicações didáticas (RODRIGUES et al., 2008; RODRIGUES et al., 2009).

Um fluxograma de processo é representado pela entidade `FlowSheet`, constituído por um conjunto de componentes, chamados `DEVICES`. Os `DEVICES` são equivalentes aos dispositivos reais de um processo. A descrição matemática de cada `DEVICES`, por sua vez, é representada pela entidade `Model`. A entidade `Model` abrange as seguintes seções: `PARAMETERS`, `VARIABLES` e `EQUATIONS`. Nas seções `PARAMETERS` e `VARIABLES`, há a declaração respectivamente das constantes e variáveis do sistema a ser modelado. Em `EQUATIONS`, têm-se as expressões das equações que descrevem este sistema.

A entidade `FlowSheet` contém todas as especificações de um processo através de um conjunto de equipamentos e seus respectivos modelos definidos na seção `DEVICES` e ligados entre si na seção `CONNECTIONS`. Em sistemas dinâmicos, as condições iniciais são definidas na seção `INITIAL`. Valores são atribuídos às constantes na seção `SET`. A seção `SPECIFY` é usada para remover os graus de liberdade do sistema especificando valores para as variáveis. A estruturação de um `FlowSheet` também está baseada nos conceitos de composição e herança de `Models` internos, dentro do mesmo arquivo, ou referenciando-se a `Models` em arquivos externos utilizando o comando `using`.

A linguagem de modelagem permite ainda a representação dos problemas na estrutura de diagramas de blocos, onde cada entidade `Model` pode ser representada

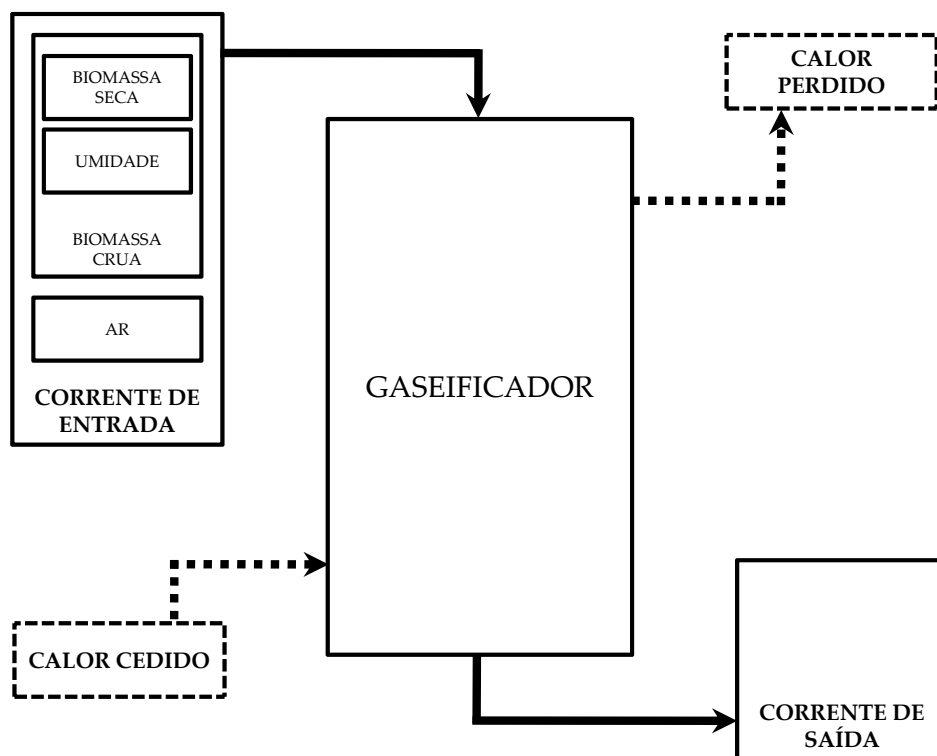


Figura C.1: Diagrama esquemático do modelo simplificado no EMSO.

por um bloco gráfico e de forma que uma entidade [FlowSheet](#) pode ser constituída pela conexão gráfica entre os blocos gráficos independentes. Igualmente, os resultados de simulações podem ser visualizados na mesma interface ou em gráficos gerados pelo próprio simulador.

C.2 Modelo Simplificado

O modelo simplificado é implementado diretamente no simulador EMSO explorando-se todas as características da sua linguagem de MOO. Isto é, tomou-se o cuidado de estruturar o modelo de uma forma hierárquica. Corrente de biomassa, corrente de ar, corrente de produtos gasosos e modelo de equilíbrio foram descritos em entidades e subentidades diferentes, utilizando-se os conceitos de composição e herança (Figura C.1).

A entidade “corrente de entrada” é constituída pela subentidades biomassa ú-

mida e ar que são os dados iniciais fornecidos para a simulação. A entidade “gaseificador” contém as rotinas de cálculo de equilíbrio e tem como dados de entrada os dados de saída fornecidos pela entidade “corrente de entrada”. As rotinas de cálculo do “gaseificador” retornam dados de saídas que são repassados a entidade “corrente de saída”. Já “calor cedido” e “calor perdido” são opcionais para um sistema não-adiabático.

Na Subseção C.2.1, o Código C.1 ilustra o sistema representado na Figura C.1. Um exemplo de aplicação do Código C.1 é dado pelo Código C.2 que ilustra a gaseificação de 60 kg/h de aparas de couro (caracterizadas pela Tabela 3.1, Seção 3.5) por 158,1 Nm³/h de ar a 298 K através do modelo simplificado. Este exemplo de aplicação resulta em um problema de 204 variáveis, 194 equações e 10 especificações.

C.2.1 Modelo Principal

Código C.1: Modelo principal para o modelo simplificado.

```
using "streams";

#*-----
* Model of dry biomass
*-----*#
Model dry_biomass
PARAMETERS
outer NElem as Integer (Brief="Number of elements", Default=5); # CHONS...
outer Mw_(NElem) as molweight (Brief="Molecular weight of elements");

HHVcalc as Switcher (Brief="High heat value calculation",
Valid=["(Boie,1952)", "(Zainal,2001)", "(Higman,2003)", "(Souza-Santos,2004)",
"(Basu,2006)", "Known data"], Default="(Souza-Santos,2004)");

VARIABLES
massfrac(NElem) as fraction (Brief="Mass fraction (Ultimate analysis)", Unit='kg/kg');
molfrac(NElem) as fraction (Brief="Molar fraction", Unit='kmol/kmol');
ash as fraction (Brief="Mass ash fraction", Unit='kg/kg'); # only used to HHV
calculation
Mw as molweight (Brief="Molecular weight");

F as flow_mol (Brief="Molar flow rate");
Fmass as flow_mass (Brief="Mass flow rate");
na(NElem) as positive (Brief="Matrix of elements");
H as enth_mol (Brief="Molar enthalpy");
Hmass as enth_mass (Brief="Mass enthalpy");
HHV as enth_mass (Brief="Mass high heat value"0);
HHV_ as enth_mass (Brief="Known data for high heat value");
HHVmol as enth_mol (Brief="Molar high heat value");
LHV as enth_mass (Brief="Mass low heat value");
LHVmol as enth_mol (Brief="Molar low heat value");

EQUATIONS
"Molar fraction of fuel formula"
na = massfrac*Mw_(1)/massfrac(1)/Mw_;
```

```

"Mass fraction normalisation"
sum(massfrac) = 1;

"Molecular weight of fuel formula"
Mw = sum(Mw_*na);

"Molar fraction of biomass"
molfrac = na/sum(na);

"Mass flow rate"
Fmass = F*Mw;

"Molar enthalpy"
Hmass*Mw = H;

switch HHVcalc # CHONSA
case "(Boie,1952)":
  "Equation of Boie"
  HHV = sum([35.16,116.225,11.09,6.28,10.465]*massfrac) *'kJ/kg';

case "(Zainal,2001)":
  "Reed and Levie (1985)"
  HHVmol = (sum([34.0945,13.23,-11.986,0,0]*massfrac/(1+ash))-1.53*ash+6.85) *'kJ/kmol';

case "(Higman,2003)":
  "Dulong formula"
  HHV = (sum([34.91,117.83,-10.34,-1.51,10.05]*massfrac/(1+ash))-2.11*ash) *'MJ/kg';

case "(Souza-Santos,2004)":
  "Souza-Santos (2004)"
  HHV=(sum([34.245,110.198,-11.985,-11.985,0]*massfrac/(1+ash))-1.53*ash+0.0685) *'MJ/kg';

case "(Basu,2006)":
  "Dulong and Petit formula"
  HHV = sum([33.823,144.25,-14.28,0,9.418]*massfrac) *'MJ/kg';

case "Known data":
  "Known data"
  HHV = HHV_;
end

"Molar high heat value"
HHVmol = HHV*Mw;

"Molar low heat value"
LHVmol = LHV*Mw;
end

#*-----
* Model of moisture biomass
*-----*#
Model moisture_biomass
PARAMETERS
outer PP as Plugin (Brief="External physical properties", Type="PP");
outer NComp as Integer (Brief="Number of components", Default=8);
outer NElem as Integer (Brief="Number of elements", Default=5); # CHONS...
outer na (NElem,NComp) as positive(Brief="Number of elements per component");
outer Mw_(NElem) as molweight(Brief="Molecular weight of elements");

Ho as enth_mol (Brief="Molar standard enthalpy of formation");
Hv as enth_mol (Brief="Molar enthalpy of vaporization");

SET
Ho = -2.42e5*'kJ/kmol'; #PP.IdealGasEnthalpyOfFormationAt25C();
Hv = 4.065e4*'kJ/kmol'; #PP.IdealGasEnthalpyOfFormation(Tb);

VARIABLES
F as flow_mol(Brief="Molar flow rate");
Fmass as flow_mass(Brief="Mass flow rate");

```

```

molfrac      as positive(Brief="Molar relative moisture", Unit='kmol/kmol');
massfrac     as positive(Brief="Mass relative moisture", Unit='kg/kg');
Mw           as molweight(Brief="Molecular weight");
H            as enth_mol(Brief="Molar enthalpy");
Hmass       as enth_mass(Brief="Mass enthalpy");

EQUATIONS
"Molecular weight"
Mw = sum(Mw_*na(:,1));

"Mass flow rate"
Fmass = F*Mw;

"Mole enthalpy"
H = Ho + Hv;

"Mass enthalpy"
Hmass*Mw = H;
end

#*-----
* Model of a biomass feed
*-----*#
Model raw_biomass
PARAMETERS
To  as temperature   (Brief="Ambient temperature", Default=298);
Po  as pressure      (Brief="Atmospheric pressure", Default=1);

VARIABLES
dry      as dry_biomass      (Brief="Dry biomass");
moisture as moisture_biomass (Brief="Moisture biomass");

F      as flow_mol      (Brief="Molar flow rate");
Fmass as flow_mass     (Brief="Mass flow rate");
Mw     as molweight     (Brief="Molecular weight");

h      as enth_mol      (Brief="Molar enthalpy");
hmass as enth_mass     (Brief="Mass enthalpy");
T      as temperature   (Brief="Temperature");

EQUATIONS
"Molecular weight"
Mw = (1 - moisture.molfrac)*dry.Mw + moisture.molfrac*moisture.Mw;

"Molar fraction of moisture" # kmol of M by kmol of B
moisture.molfrac*(moisture.massfrac+(1 - moisture.massfrac)*moisture.Mw/dry.Mw) =
    moisture.massfrac;

"Dry biomass flow rate"
dry.Fmass = (1 - moisture.massfrac)*Fmass;

"Moisture biomass flow rate"
moisture.Fmass = moisture.massfrac*Fmass;

"Raw biomass flow rate"
Fmass = F*Mw;

"Mass enthalpy"
hmass = (1 - moisture.massfrac)*dry.Hmass + moisture.massfrac*moisture.Hmass;

"Mole enthalpy"
h = hmass*Mw;

"Temperature"
T = To;
end

#*-----

```



```

* Model of an air stream
*-----*#
Model air_stream
PARAMETERS
outer PP as Plugin (Brief="External physical properties", Type="PP");
outer NComp as Integer (Brief="Number of components", Default=8);
outer NElem as Integer (Brief="Number of elements", Default=5);
outer na (NElem,NComp) as Real (Brief="Number of elements per component");
outer Mw_(NElem) as molweight (Brief="Molecular weight of elements");
Po as pressure (Brief="Atmospheric pressure", Default=1);

VARIABLES
F as flow_mol (Brief="Molar flow rate");
Fmass as flow_mass (Brief="Mass flow rate");
Fvol as flow_vol (Brief="Volumetric flow rate");
F_Nm3h as flow_vol (Brief="Normal flow rate");

z(NComp) as fraction (Brief="Molar fraction", Unit='kmol/kmol');
zmass(NComp) as fraction (Brief="Mass fraction", Unit='kg/kg');

sh as positive (Brief="Specific humidity", Unit='g/kg');
rh as percent (Brief="Relative humidity");

Mw(NComp) as molweight;
Mws as molweight;
vm as volume_mol;
T as temperature;
P as pressure;
Pv(NComp) as pressure;
h as enth_mol;

EQUATIONS
"Component Molecular weight"
Mw = sumt (Mw_*transp (na));

"Mixture Molecular weight"
Mws = sum(z*Mw);

"Mass flow rate"
Fmass = F*Mws;

"Volumetric flow rate"
Fvol = F*vm;

"Normal flow rate"
F_Nm3h*(1*'atm'/273.15/'K') = Fvol*(P/T);# volume at 0°C and 1atm [PV/T=nR]

"Pressure"
P = Po;

"Molar Volume"
vm = PP.VapourVolume(T,P,z);

"Mass water fraction"
zmass(1) = sh;

"Mass oxygen fraction"
zmass(2) = 0.2316*(1-zmass(1));

"Mass nitrogen fraction"
sum(zmass) = 1;

"Air composition"
z(4:NComp) = 0;

"Molar fraction"
z*sum(zmass/Mw) = zmass/Mw;

"Relative humidity"
rh = z(1)*P/Pv(1)*100;

```

```

    "Vapour pressure"
    Pv = PP.VapourPressure(T);

    "Enthalpy"
    h = sum(PP.IdealGasEnthalpyOfFormationAt25C()*z) + PP.VapourEnthalpy(T,P,z);
end

Model stream_gasifier as stream
  PARAMETERS
  outer PP as Plugin (Brief="External physical properties", Type="PP");
  outer NComp as Integer (Brief="Number of components", Default=8);
  outer NElem as Integer (Brief="Number of elements", Default=5);
  outer na(NElem,NComp) as positive (Brief="Matrix of elements per component");
  outer Mw_(NElem) as molweight (Brief="Molecular weight of elements");
  Ho(NComp) as enth_mol (Brief="Enthalpy of formation");

  SET
  Ho = PP.IdealGasEnthalpyOfFormationAt25C();

  VARIABLES
  Fmass as flow_mass (Brief="Mass flow rate");
  zmass(NComp) as fraction (Brief="Mass fraction", Unit='kg/kg');

  N(NComp) as positive (Brief="Mole fraction by initial biomass", Unit='kmol/kmol');
  Nmass(NComp) as positive (Brief="Mass fraction by initial biomass", Unit='kmol/kmol');

  Mw(NComp) as molweight (Brief="Molecular weight of components");
  Mws as molweight (Brief="Molecular weight of stream");

  hmass as enth_mass (Brief="Mass stream enthalpy", Lower=-1e10, Upper=1e10);
  E as enth_mol (Brief="Specific energy");

  EQUATIONS
  "Molecular weight of components"
  Mw = sumt(Mw_*transp(na));

  "Mass stream enthalpy"
  hmass*Mws = h;

  "Mole fraction normalisation"
  sum(z) = 1;

  "Vapour stream"
  v = 1;
end

#*-----
* Model of a specific stream
*-----*#
Model stream_feed as stream_gasifier
  PARAMETERS
  To as temperature (Brief="Ambient temperature", Default=298);
  Po as pressure (Brief="Atmospheric pressure", Default=1);

  VARIABLES
  Fuel as raw_biomass (Brief="Raw biomass");
  Air as air_stream (Brief="Air stream");

  phi as Real (Brief="Equivalence ratio", Lower=0);
  Fw as Real (Brief="Mass air-fuel ratio", Lower=0);
  Fm as Real (Brief="Molar air-fuel ratio", Lower=0);

  EQUATIONS
  "Molar flow rate"
  F = Fuel.moisture.F + Air.F;

  "Mass stream feed flow rate"

```

```

Fmass = Fuel.moisture.Fmass + Air.Fmass;

"Molecular weight of stream"
Mws*F = Fuel.moisture.F*Fuel.moisture.Mw + Air.F*Air.Mws;

"Mass fraction"
zmass*Mws = z*Mw;

"Molar fraction by biomass"
N*Fuel.dry.F = z*F;

"Mass fraction by biomass"
Nmass*Fuel.dry.Mw = N*Mw;

"Molar stream enthalpy"
h*F = Fuel.moisture.F*Fuel.moisture.H + Air.F*Air.h;

#*-----
* C + O2 -> CO2           Hc(C) < 0
* H2 + O2 -> H2O          Hc(H) < 0
* S + O2 -> SO2           Hc(S) < 0
* CO2 + H2O + N2 + SO2 -> CHNOS + O2   LHV > 0
* C + H2 + N2 + O2 + S -> CHNOS       Hf = LHV + Hc(C+H+S)
*-----*#

"Biomass enthalpy"
Fuel.dry.H = Fuel.dry.LHVmol
            + (Fuel.dry.na(1)*Ho(5) + 0.5*Fuel.dry.na(2)*Ho(1)
            + Fuel.dry.na(5)*Ho(8)); # CHONS CO2,H2O,SO2

"Input energy"
E = Fuel.dry.LHVmol;

"Temperature"
T = To;
"Pressure"
P = Po;

"Mass low heat value"
Fuel.dry.LHV = Fuel.dry.HHV - 9*(Fuel.moisture.Hv
    /Fuel.moisture.Mw)*Fuel.dry.massfrac(2); # (Souza-Santos,2004)

# [H2O, O2, N2]/[Initial dry biomass]

"Mass water fraction"
Nmass(1) = Air.sh*Air.Fmass/Fuel.dry.Fmass + Fuel.moisture.massfrac;

"Mass oxygen fraction"
Nmass(2) = Air.zmass(2)*Air.Fmass/Fuel.dry.Fmass;

"Molar fraction normalisation" # only O2,N2,H2O in the air
Nmass(4:NComp) = 0;

"Equivalence ratio"
phi = N(2)/(1 + 0.25*Fuel.dry.na(2) - 0.5*Fuel.dry.na(3) + Fuel.dry.na(5));

"Equivalence rate of gasifying" # (Melgar,2007)
Fm = Air.F/Fuel.dry.F; # molar base
Fw = Air.Fmass/Fuel.dry.Fmass; # mass base
end

#*-----
* Model of a product stream
*-----*#
Model stream_products as stream_gasifier
PARAMETERS
LHV_syngas(3) as enth_mass;

VARIABLES
Fvol as flow_vol (Brief="Volumetric flow rate (no solid)");

```

```

vm          as volume_mol      (Brief="Molar Volume");
z_db(NComp-1)as fraction(Brief="Molar fraction in dry base");

LHV         as enth_mass       (Brief="Mass low heat value");

SET
LHV_syngas = [12.622,35.814,10.788]*'MJ/kg'; # CO,CH4,H2

EQUATIONS
"Volumetric flow rate (no solid)"
Fvol = F*vm;

"Mass flow rate"
Fmass = F*Mws;

"Molar Volume"
vm = PP.VapourVolume(T,P,z);

"Molecular weight of stream"
Mws = sum(z*Mw);

"Mass fraction"
zmass*Mws = z*Mw;

"Molar fraction in dry base"
z_db = [0,z(3),z(4),z(5),z(6),z(7),z(8)]/(1 - z(1));

"Low heat value of biomass syn-gas"
LHV = (zmass(4)*LHV_syngas(1) + zmass(6)*LHV_syngas(2)
      + zmass(7)*LHV_syngas(3)); # /(zmass(4) + zmass(6) + zmass(7));

end

#####
# MAIN MODEL
#####

#*-----*
* Equilibrium model of a biomass gasifier
*-----*#
Model equil_gasifier
  ATTRIBUTES
  Pallete = true;
  Icon = "icon/gasifier";
  Brief = "Simplified gasifier";
  Info = "
  == Description ==
      Thermodynamic equilibrium modeling of a biomass gasifier.

  == Assumptions ==
  * thermodynamic equilibrium;
  * steady-state;
  * ideal gas relations;
  * ambient and atmospheric input conditions (To,Po);
  * global gasification reaction:
      CHONS + H2O + air -> CO + CO2 + CH4 + H2 + H2O + N2 + SO2
  * no oxygen in the products.

  == Specify ==
  * ultimate biomass analysis (dry.massfrac);
  * moisture biomass ratio (moisture.massfrac);
  * equivalence ratio (phi);
  * relative air humidity (air.rh);
  * equilibrium temperature (Teq).
  ";

PARAMETERS
outer PP          as Plugin      (Brief="External physical properties", Type="PP");
outer NComp       as Integer     (Brief="Number of components", Default=8);
outer NElem       as Integer     (Brief="Number of elements", Default=5);

```

```

outer Mw_(NElem) as molweight (Brief="Molecular weight of elements");
outer na (NElem,NComp) as positive (Brief="Matrix of elements per component");

NReac as Integer (Brief="Number of reactions", Default=2);
stoic(NComp,NReac) as Real (Brief="Stoichiometric matrix of considered reaction");
Rg as Real (Brief="Universal gas constant", Unit='J/mol/K', Default=8.314);
Po as Integer (Brief="Atmospheric pressure", Default=1);

VARIABLES
Inlet as stream_feed (Brief="Inlet stream", PosX=0.7165, PosY=0);
Outlet as stream_products (Brief="Outlet stream", PosX=0.7165, PosY=1);

K(NReac) as positive (Brief="Equilibrium constant", Lower=0);
G(NComp) as enth_mol (Brief="Component Gibbs free energy");
Teg as temperature (Brief="Equilibrium temperature");

eff_cg as Real (Brief="Cold gas efficiency");

EQUATIONS
for k in [1:NElem]
  "Material balance"
  Inlet.F*sum(Inlet.z*Inlet.na(k,:))
    + Inlet.Fuel.dry.Fmass*Inlet.Fuel.dry.massfrac(k)/Inlet.Fuel.dry.Mw_(k)
    = Outlet.F*sum(Outlet.z*Outlet.na(k,:));
end

"Fraction normalisation"
sum(Outlet.z) = 1;

"Heat balance"
Inlet.Fuel.dry.F*Inlet.Fuel.dry.H + Inlet.F*Inlet.h = Outlet.F*Outlet.h;

for j in [1:NReac]
  "Equilibrium constant"
  K(j) = prod(Outlet.z^stoic(:,j));

  "Gibbs energy of reaction"
  sum(stoic(:,j)*G) = -Rg*Outlet.T*ln(K(j));
end

"Gibbs energy of component"
G = PP.IdealGasGibbsOfFormation(Outlet.T);

"Molar stream enthalpy"
Outlet.h = sum(PP.IdealGasEnthalpyOfFormationAt25C()*Outlet.z)
  + PP.VapourEnthalpy(Outlet.T,Outlet.P,Outlet.z);

"Output energy"
Outlet.E = Outlet.N(4)*(Inlet.Ho(4)-Inlet.Ho(5)) + Outlet.N(7)*(Inlet.Ho(7)
  -Inlet.Ho(1)) + Outlet.N(6)*(Inlet.Ho(6)-Inlet.Ho(5)-Inlet.Ho(1));

"Cold gas efficiency"
eff_cg = Outlet.E/Inlet.E;

# Outlet stream

"Equilibrium temperature"
Outlet.T = Teg;

"Mechanical equilibrium"
Outlet.P = Inlet.P;

"Molar fraction by initial biomass"
Outlet.N*Inlet.Fuel.dry.F = Outlet.z*Outlet.F;

"Mass fraction by initial biomass"
Outlet.Nmass*Inlet.Fuel.dry.Mw = Outlet.N*Outlet.Mw;
end

```

C.2.2 Exemplo de Aplicação

Código C.2: Exemplo de aplicação do modelo simplificado.

```

FlowSheet gasification as equil_gasifier
PARAMETERS
PP as Plugin(Brief="External physical properties",
  Type="PP",
  Components = ["water","oxygen","nitrogen","carbon monoxide",
  "carbon dioxide","methane","hydrogen","sulfur dioxide"],
  LiquidModel = "IdealLiquid",
  VapourModel = "Ideal"
);

NComp as Integer (Brief="Number of components", Default=8);
NElem as Integer (Brief="Number of elements", Default=5);
Mw_(NElem) as molweight(Brief="Molecular weight of elements");
na(NElem,NComp) as positive (Brief="Matrix of elements per component");

SET
NComp = PP.NumberOfComponents;
NElem = 5; # C,H,O,N,S

Mw_ = [12.011,1.0079,15.99994,14.0067,32.06]*'kg/kmol'; # C,H,O,N,S

na(:,1) = [0,2,1,0,0]; # H2O
na(:,2) = [0,0,2,0,0]; # O2
na(:,3) = [0,0,0,2,0]; # N2
na(:,4) = [1,0,1,0,0]; # CO
na(:,5) = [1,0,2,0,0]; # CO2
na(:,6) = [1,4,0,0,0]; # CH4
na(:,7) = [0,2,0,0,0]; # H2
na(:,8) = [0,0,2,0,1]; # SO2

#*-----
* Considered equilibrium reaction:
* C + 2H2 <-> CH4
* CO + H2O <-> CO2 + H2
*-----*#

NReac = 2;
stoic(:,1) = [ 0, 0, 0, 0, 0, 1,-2, 0]; # C + 2H2 <-> CH4
stoic(:,2) = [-1, 0, 0,-1, 1, 0, 1, 0]; # CO + H2O <-> CO2 + H2

Inlet.Fuel.dry.HHVcalc = "Known data";

SPECIFY
#*-----
* Biomass feed
*-----*#

Inlet.Fuel.Fmass = 60*'kg/h'; # raw biomass (dry base + moisture)
Inlet.Fuel.dry.massfrac(1:NElem-1) = [0.5095,0.088,0.2552,0.1283]; # C,H,O,N (d.b.)
Inlet.Fuel.dry.ash = 0.058; # ash (d.b.)
Inlet.Fuel.moisture.massfrac = 0.141; # kg H2O/ kg raw biomass
Inlet.Fuel.dry.HHV_ = 4406.3*'kcal/kg';

#*-----
* Air feed
*-----*#

Inlet.Air.T = 298*'K';
Inlet.Air.rh = 60; # % (relative humidity)

Inlet.Air.F_Nm3h = (102.4+55.7)*'m^3/h';

OPTIONS
Dynamic = false;
GuessFile = "guessfile.rlt";

end

```

C.3 Modelo Rigoroso

Da mesma forma que para o modelo simplificado, o modelo rigoroso foi implementado no simulador EMSO de uma forma estruturada, fazendo-se uso da linguagem de MOO. Corrente gasosa, corrente sólida, corrente de ar e modelo cinético foram descritos em entidades e subentidades diferentes, utilizando-se os conceitos de composição e herança (Figura C.2).

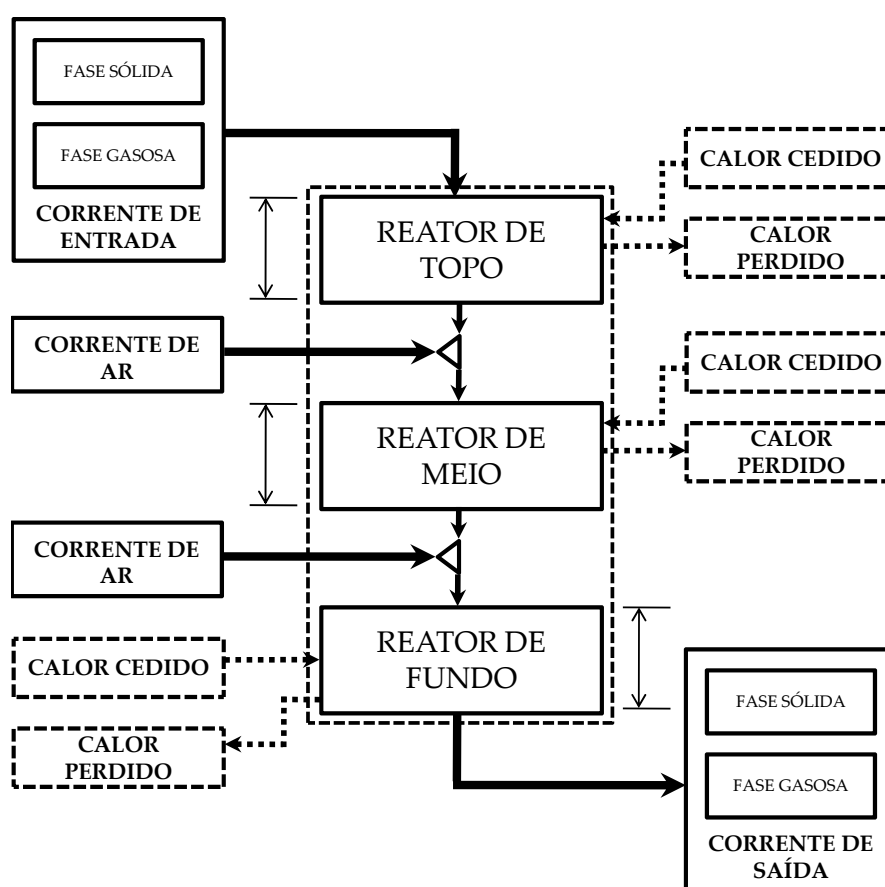


Figura C.2: Diagrama esquemático do modelo rigoroso no EMSO.

A entidade “corrente de entrada” é constituída internamente pelas correntes de fase sólida e corrente de fase gasosa. O modelo cinético principal é uma única entidade, no entanto, este é repetido por 3 vezes e dispostos conforme a altura de admissão das correntes de ar em: “reator de topo”, “reator de meio” e “reator de fundo”. As rotinas de cálculo do modelo cinético retornam dados de saídas que assim são repassados a

etapa seguinte acrescido de uma corrente de ar. Já “calor perdido” representa o calor perdido pelas paredes para o meio externo.

Na Subsecção C.3.1, uma única seção do sistema representado na Figura C.2 é ilustrada pelo Código C.3. Um exemplo de aplicação do Código C.3 para o “reator de topo” é dado pelo Código C.4 nas condições descritas na Subsecção 5.3.2. Este exemplo de aplicação, com 50 pontos de discretização, resulta em um problema de 16.426 variáveis, 16.399 equações e 27 especificações.

C.3.1 Modelo Principal

Código C.3: Modelo principal para o modelo rigoroso.

```
using "types";

#*-----
* Gas-phase components (NCG)
*   1: Tar                5: Steam
*   2: Oxygen            6: Methane
*   3: Carbon dioxide    7: Carbon monoxide
*   4: Hydrogen          8: Nitrogen
*
* Solid-phase components (NCS)
*   1: Biomass
*   2: Moisture
*   3: Char
*
* Solid-phase reactions
*   1: Moisture evaporation (m)
*   1: Primary pyrolysis (p1)
*   2: Secondary pyrolysis (p2)
*
* Gas-phase reactions
*   1: Tar combustion (c1)    6: CO2 gasification (g1)
*   2: CH4 combustion (c2)   7: H2 gasification (g2)
*   3: CO combustion (c3)    8: Steam gasification (g3)
*   4: H2 combustion (c4)    9: Char combustion (c5)
*   5: Water gas shift (wg)
*-----*#

Model streamBasic
PARAMETERS
  To          as temperature    (Brief="Reference temperature", Default=300);

VARIABLES
  F           as flow_mass      (Brief="Mass flow rate");
  F_mol       as flow_mol       (Brief="Molar flow rate");
  F_vol       as flow_vol       (Brief="Volumetric flow rate");

  U           as velocity       (Brief="Velocity", Default=0.05);
  T           as temperature    (Brief="Temperature", Lower=250, Default=298, Upper=2000);
  rhom        as dens_mass      (Brief="Total concentration");
  cpm         as cp_mass        (Brief="Average specific heat", Lower=0);
  Hm          as enth_mass      (Brief="Specific enthalpy", Default=0);
  Hm_mol      as enth_mol       (Brief="Molar stream enthalpy", Default=0);
  Mwm         as molweight      (Brief="Stream molecular weight");

EQUATIONS
```



```

"Mass flow rate"
F = rhom*F_vol;

"Molar flow rate"
Mwm*F_mol = F;

"Molar stream enthalpy"
Hm_mol = Hm*Mwm;
end

#-----
*   Model of stream gas-phase
#-----*#
Model streamGas as streamBasic
PARAMETERS
  NCG      as Integer      (Brief="Number of gas-phase components", Default=8);
  Mw(NCG)  as molweight    (Brief="Molecular weight");
  cp(NCG)  as cp_mass      (Brief="Average specific heat");

  Rg      as Real          (Brief="Universal gas constant", Default=8.314, Unit='kJ/kmol/K');

VARIABLES
  F_Nm3h   as flow_vol     (Brief="Normal flow rate");
  rho(NCG) as conc_mass    (Brief="Mass concentration (mass/gas volume)");
  P        as pressure     (Brief="Pressure", DisplayUnit='kPa');

  C(NCG)   as conc_mol     (Brief="Molar concentration");
  Y(NCG)   as fraction     (Brief="Product yield", Unit='kg/kg');
  Y_mol(NCG) as fraction   (Brief="Molar fraction", Unit='kmol/kmol');
  H(NCG)   as enth_mass    (Brief="Specific species enthalpy", Default=0);

SET
  NCG = 8;
  Mw = [33.0033, 31.999, 44.0095, 2.016, 18.0155, 16.0425, 28.010, 28.013]*'kg/kmol';
  cp = [2.50, 0.95, 1.09, 14.66, 2.06, 3.45, 1.11, 1.09]*'kJ/kg/K'; # (DiBlasi,2000b); (
    Zainal,2001)

EQUATIONS
"Normal flow rate"
F_Nm3h*(1*'atm'/273.15/'K') = F_vol*(P/T);# volume at 0°C and 1atm [PV/T=nR]

"Mass concentration"
C*Mw = rho;

"Product yield"
Y*rhom = rho;

"Molar fraction"
Y_mol*sum(C) = C;

"Ideal gas law"
P*Mwm = rhom*Rg*T;

"Specific species enthalpy"
H = cp*(T - To); # (DiBlasi,2000)

"Total gas concentration"
rhom = sum(rho);

"Stream specific heat"
cpm = sum(Y*cp);

"Stream enthalpy"
Hm = sum(Y*H);

"Stream molecular weight"
Mwm = sum(Y*Mw);
end

```

```

#*-----
*   Model of stream solid-phase
*-----*#
Model streamSolid as streamBasic
PARAMETERS
NCS      as Integer      (Brief="Number of solid-phase components", Default=3);
Mw(NCS)  as molweight    (Brief="Molecular weight");
cp(NCS)  as cp_mass      (Brief="Average specific heat");

VARIABLES
rho(NCS)  as dens_mass    (Brief="Apparent density (mass/total mass)");
C(NCS)    as conc_mol     (Brief="Molar concentration");
Y(NCS)    as fraction     (Brief="Product yield", Unit='kg/kg');
Y_mol(NCS) as fraction    (Brief="Molar fraction", Unit='kmol/kmol');
H(NCS)    as enth_mass    (Brief="Specific species enthalpy", Default=0);

SET
NCS = 3;
Mw = [49.2611, 18.0155, 12.0105]*'kg/kmol';
cp = [1.34, 2.06, 1.34]*'kJ/kg/K'; # (DiBlasi, 2000), (Zainal, 2001)

EQUATIONS
"Mass concentration"
C*Mw = rho;

"Product yield"
Y*rhom = rho;

"Molar fraction"
Y_mol*sum(C) = C;

"Specific species enthalpy"
H = cp*(T - To); # (DiBlasi,2000)

"Total gas concentration"
rhom = sum(rho);

"Stream specific heat"
cpm = sum(Y*cp);

"Stream enthalpy"
Hm = sum(Y*H);

"Stream molecular weight"
Mwm = sum(Y*Mw);
end

```

```

#*-----
*   Model of stratified downdraft gasifier
*-----*#

Model gasifier
PARAMETERS
NCG      as Integer (Brief="Number of gas-phase components");
NCS      as Integer (Brief="Number of solid-phase components");
NRG      as Integer (Brief="Number of gas-phase reactions");
NRS      as Integer (Brief="Number of solid-phase reactions");

NComp    as Integer (Brief="Total number of components");
NReac    as Integer (Brief="Total number of reactions");

NPhas    as Integer (Brief="Number of phases: gas (1) or solid (2)", Default=2);
N        as Integer (Brief="Number of discrete points", Default=499, Lower=2);
stoic(NComp,NReac) as Real (Brief="Stoichiometric coefficients");
kstoic(NReac) as Real (Brief="Key stoichiometric coefficients");

Uc      as fraction (Brief="Total moisture content, d.b.", Unit='kg/kg');
Kb      as Real     (Brief="Permeability of biomass to gas flow", Unit='m^2');

```

```

Kc    as Real      (Brief="Permeability of char to gas flow", Unit='m^2');

sigma as Real(Brief="Stephan-Boltzmann constant", Default=5.67051e-8, Unit='W/m^2/K^4');
zetaw  as Real(Brief="Correction factor for hsg", Default=1);
zetaw  as Real(Brief="Correction factor for hw", Default=1);
Rg     as Real      (Brief="Universal gas constant", Default=8.314, Unit='kJ/kmol/K');
pi     as Real      (Brief="Number pi", Default=3.14159);

Tw     as temperature(Brief="Wall temperature", Default=298.15);

eps    as fraction (Brief="Bed void fraction");
em     as Real      (Brief="Biomass emissivity");
phi    as Real      (Brief="Porosity, vol/vol");
chi    as fraction (Brief="Ash content of the biomass, % of initial dry mass");
shape  as fraction (Brief="Shape factor");
Rp     as length    (Brief="Initial particle radius");
Dia    as length    (Brief="Reactor diameter");
L      as length    (Brief="Reactor height");

dH_g_ref(NRG) as enth_mol (Brief="Reference gas-phase reaction enthalpy", DisplayUnit='
kJ/mol', Default=0);
dH_s_ref(NRS) as enth_mass(Brief="Reference solid-phase reaction enthalpy");
Lambda_ref  as enth_mass(Brief="Reference moisture (evaporation) enthalpy");

D      as diffusivity (Brief="Diffusion coefficient", DisplayUnit='m^2/s', Default=0.2);
# [1e-5 to 3e-4]

A_g(NRG)  as Real      (Brief="Gas-phase pre-exponential factor");
A_s(NRS)  as Real      (Brief="Solid-phase pre-exponential factor");
Ae        as Real      (Brief="Pre-exponential factor of equilibrium");

E_g(NRG)  as energy_mol(Brief="Gas-phase activation energy", DisplayUnit='kJ/mol');
E_s(NRS)  as energy_mol(Brief="Solid-phase activation energy", DisplayUnit='kJ/mol');
Ee        as energy_mol(Brief="Activation energy of equilibrium", DisplayUnit='kJ/mol');

pref     as pressure (Brief="Reference pressure", Default=1);
Tref     as temperature (Brief="Reference temperature", Default=373.15);
To       as temperature(Brief="Ambient temperature", Default=298.15);

VARIABLES
InletG   as streamGas; # Gas-phase inlet      # Bottom
InletS   as streamSolid; # Solid-phase inlet  # Bottom

OutletG  as streamGas; # Gas-phase outlet     # Top
OutletS  as streamSolid; # Solid-phase outlet # Top

streamG(N+2) as streamGas; # Discreted gas-phase stream
streamS(N+2) as streamSolid; # Discreted solid-phase stream

lambda(N+2,NPhas) as conductivity (Brief="Thermal conductivity");

lambda_eff(N+2,NPhas) as conductivity (Brief="Effective thermal conductivity");
lambda_rad(N+2,NPhas) as conductivity (Brief="Effective radiative thermal conductivity");

mu(N+2)    as viscosity (Brief="Viscosity", Lower=1e-5, Default=0.01, Upper=1);

hsg(N+2)   as heat_trans_coeff (Brief="Solid/gas heat transfer coefficient",
DisplayUnit='W/m^2/K', Upper=1e20);
hsw(N+2)   as heat_trans_coeff (Brief="Solid/wall heat transfer coefficient",
DisplayUnit='W/m^2/K', Upper=1e15);
hgw(N+2)   as heat_trans_coeff (Brief="Gas/wall heat transfer coefficient", DisplayUnit
='W/m^2/K', Upper=1e15);
hw(N+2)    as heat_trans_coeff (Brief="Bed-to-wall heat transfer coefficient",
DisplayUnit='W/m^2/K'); # 15-35W/m2K (Hobbs,1992)

km(N+2)    as Real (Brief="Mass transfer coefficient", Unit='m/s', Lower=1e-6, Default
=0.01, Upper=0.5);

Qsg(N+2)   as Real (Brief="Heat transfer for solid/gas", Unit='kJ/m^3/s'); # heat_rate

```

```

Qsw(N+2)    as Real (Brief="Heat transfer for solid/wall", Unit='kJ/m^3/s'); # heat_rate
Qgw(N+2)    as Real (Brief="Heat transfer for gas/wall", Unit='kJ/m^3/s'); # heat_rate

Re(N+2)     as Real(Brief="Particle Reynolds number", Lower=1e-6, Default=48, Upper=1e3)
;
Pr(N+2)     as Real(Brief="Particle Prandtl number", Lower=1e-6, Default=0.65, Upper=1e2
);
Sc(N+2)     as Real(Brief="Particle Schmidt number", Lower=1e-6, Default=0.85, Upper=1e2
);

dp(N+2)     as length (Brief="Current particle diameter", Default=0.05, Upper=0.5);

R_g(N+2,NRG)as reaction_mol (Brief="Gas-phase reaction rate", DisplayUnit='kmol/m^3/s');
R_s(N+2,NRS)as reaction_mass (Brief="Solid-phase reaction rate", DisplayUnit='kg/m^3/s')
;
m(N+2)      as reaction_mass (Brief="Moisture evaporation rate", DisplayUnit='kg/m^3/s')
;
omega(N+2, NCG)as reaction_mass (Brief="Rate of species production (devolatilization
)", DisplayUnit='kg/m^3/s');

k_g(N+2,NRG)as Real (Brief="Gas-phase specific rate of reaction");
k_s(N+2,NRS)as Real (Brief="Solid-phase specific rate of reaction");

Ke(N+2)     as Real (Brief="Equilibrium constant", Lower=1e-8);

dH_g(N+2,NRG)as enth_mol (Brief="Gas-phase reaction enthalpy", DisplayUnit='kJ/mol',
Default=0);
dH_s(N+2,NRS)as enth_mass(Brief="Solid-phase reaction enthalpy");
Lambda(N+2) as enth_mass(Brief="Moisture (evaporation) enthalpy");

ups_p(N+2)  as Real (Brief="Particle density number", Unit='1/m', Lower=0, Upper=1e10);
K(N+2)      as Real (Brief="Permeability to gas flow", Unit='m^2');

z(N+2)     as length (Brief="Length gasifier");
dz         as length_delta(Brief="Length increment");

# Routine to calculation of heat transfer coefficients
lambda_rad0(N+2)as conductivity (Brief="Static effective radial conductivity");
hrad(N+2,NPhas) as heat_trans_coeff (Brief="Radiation heat transfer coefficient");
kappa(N+2)   as Real (Brief="Conduction ratio");

SET
#*-----*#
* Gas-phase components (NCG)
* 1: Tar          5: Steam
* 2: Oxygen       6: Methane
* 3: Carbon dioxide 7: Carbon monoxide
* 4: Hydrogen     8: Nitrogen
*
* Solid-phase components (NCS)
* 1: Biomass
* 2: Moisture
* 3: Char
*
* Solid-phase reactions
* 1: Primary pyrolysis (p1)
* 2: Secondary pyrolysis (p2)
*
* Gas-phase reactions
* 1: Tar combustion (c1)      6: CO2 gasification (g1)
* 2: CH4 combustion (c2)     7: H2 gasification (g2)
* 3: CO combustion (c3)      8: Steam gasification (g3)
* 4: H2 combustion (c4)      9: Char combustion (c5)
* 5: Water gas shift (wg)
#*-----*#

NComp = 11; # Total number of components (NCG + NCS)
NReac = 11; # Total number of reactions (NRG + NRS)

NCG = 8; # Number of gas-phase components

```

```

NCS = 3;      # Number of solid-phase components
NRG = 9;      # Number of gas-phase reactions
NRS = 2;      # Number of solid-phase reactions

#*-----
* Moisture evaporation
* (m) M -> H2O
*
* Pyrolysis
* (p1) B -> Char + T + G1 (G1=CO,CO2,H2,CH4,H2O)
* (p2) T -> G2 (G2=CO,CO2,CH4)
*
* Gas-phase combustion
* (c1) T + O2 -> CO + H2O
* (c2) CH4 + O2 -> CO + H2O
* (c3) CO + O2 -> CO2
* (c4) H2 + O2 -> H2O
*
* Gas-phase water gas shift
* (wg) CO2 + H2O <-> CO2 + H2
*
* Heterogeneous reactions of char
* (c5) Char + O2 -> CO + CO2 + H2O
* (g1) Char + CO2 -> CO + H2O + H2
* (g2) Char + H2 -> CH4 + H2O
* (g3) Char + H2O -> CO + H2
#*-----*#

#
          T      O2     CO2     H2     H2O     CH4     CO N2  B  M  C
stoic(:,1) = [0.3941,0,0.2266,0.0345,0.4581,0.0788,0.1182,0,-1,0,0.7389]; # p1
          Estimated (Font,1999)
stoic(:,2) = [ -1,0,0.4488, 0, 0,0.1848,0.3663,0,0, 0, 0]; # p2 Estimated (
          Font,1999)

stoic(:,3) = [ -1,-0.0528, 0, 0,0.3696, 0, 1, 0, 0, 0, 0]; # c1 Estimated
stoic(:,4) = [ 0, -1.5, 0, 0, 2, -1, 1, 0, 0, 0, 0]; # c2
stoic(:,5) = [ 0, -1, 2, 0, 0, 0, -2, 0, 0, 0, 0]; # c3
stoic(:,6) = [ 0, -1, 0, -2, 2, 0, 0, 0, 0, 0, 0]; # c4

stoic(:,7) = [ 0, 0, 1, 1, -1, 0, -1, 0, 0, 0, 0]; # wg

stoic(:,8) = [ 0, 0, -1, 0, 0, 0, 2, 0, 0, 0, -1]; # g1
stoic(:,9) = [ 0, 0, 0, -2, 0, 1, 0, 0, 0, 0, -1]; # g2
stoic(:,10) = [ 0, 0, 0, 1, -1, 0, 1, 0, 0, 0, -1]; # g3
stoic(:,11) = [ 0, -1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1]; # c5

#
          p1  p2  c1  c2  c3  c4  wg  g1  g2  g3  c5
kstoic = [-1, -0.14, -1, -1, -2, -2, -1, -1, -2, -1, -1];
#
          B  T  T  CH4  CO  H2  H2O  CO2  H2  H2O  O2

#*-----
* Kinetic data
#*-----*#

A_g(1) = 9.2e6; # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Bryden,1996)
## A_g(1) = 59.8; # (Tinaut,2008)

A_g(2) = A_g(1); # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Bryden,1996) (Tinaut,2008)
## A_g(2) = 7e11; # Srinivasan (1998); Corella (2005)

# A_g(3) = 3.98e17; # [10^17.6] (DiBlasi,2000) (Bryden,1996) (Tinaut,2008)
# A_g(3) = 10^12.35; # Bryden (1998)
## A_g(3) = 1.3e11; # (DiBlasi,2004) (Srinivasan,1998)
# A_g(3) = 6.4e7; # Purnomo (1990)
# A_g(3) = 4e5; # Ragland (1991)
# A_g(3) = 3.09e8; # Rodrigues (2004)
# A_g(3) = 8.83e11; # Corella (2005)
A_g(3) = 1.3e17; # Souza-Santos (2004)

## A_g(4) = 1e11; # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Tinaut,2008)

```

```

# A_g(4) = 10^12.71; # Bryden (1998)
# A_g(4) = 2.45e11; # Srinivasan (1998)
# A_g(4) = 8.83e8; # Rodrigues (2004)
# A_g(4) = 3.09e11; # Corella (2005)
A_g(4) = 5.16e13; # Souza-Santos (2004)

A_g(5) = 2.78; # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Tinaut,2008) (Souza-Santos,2004)
# A_g(5) = 1e6; # Corella (2005)

Ae = 0.0265; # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Souza-Santos,2004) (Tinaut,2008)
# Ae_ = 0.027; # Corella (2005) [T > Teq]
# Ae = 520; # Corella (2005) [T < Teq]

## A_g(6) = 7.92e4; # Di Blasi (2000)
A_g(6) = 1e7; # Di Blasi (2004)
# A_g(6) = 3.42; # (Bryden,1996) (Tinaut,2008)
# A_g(6) = 589; # Hobbs (1992) [m/s/K]
# A_g(6) = 1e3; # Assumed

A_g(7) = 1e-3*A_g(6); # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Hobbs,1992) (Tinaut,2008) [m/s/K]

## A_g(8) = A_g(6); # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Hobbs,1992) [m/s/K]
# A_g(8) = 5.71; # Bryden (1996)
A_g(8) = 1.67*A_g(6); # (Tinaut,2008)

A_g(9) = 5.67e9; # Di Blasi (2000)
# A_g(9) = 5.67e7; # Di Blasi (2004)
# A_g(9) = 1.74; # (Bryden,1996), (Tinaut,2008)
# A_g(9) = 2.3; # Hobbs (1992) [m/s/K]
# A_g(9) = 1e5; # Assumed

# A_s(1) = 1.35e6; # (Caballero,1998) ???
# A_s(1) = 1.516e3; # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004)
# A_s(1) = 7e7; # (Ragland,1991)
## A_s(1) = 1.2e3; # Assumed 1
A_s(1) = 1e4; # Assumed

# A_s(1) = 6.52e10; # (Caballero,1998) ???
A_s(2) = 4.28e6; # (DiBlasi,2000)
# A_s(2) = 4.26e6; # (DiBlasi,2004)
## A_s(2) = 5e8; # Assumed

E_g(1) = 80*'kJ/mol'; # (Bryden,1996) (DiBlasi,2000,2004)
# E_g(1) = 101.43*'kJ/mol'; # (Tinaut,2008)

E_g(2) = E_g(1); # (DiBlasi,2000,2004) (Tinaut,2008)
# E_g(2) = 251.05*'kJ/mol'; # Srinivasan (1998); Corella (2005)

E_g(3) = 167*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000) (Bryden,1996) (Tinaut,2008)
# E_g(3) = 166.28*'kJ/mol'; # (Tinaut,2008)
## E_g(3) = 125.6*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
# E_g(3) = 167.5*'kJ/mol'; # Purnomo (1990)
# E_g(3) = 171.66*'kJ/mol'; # Ragland (1991)
# E_g(3) = 125.5*'kJ/mol'; # Srinivasan (1998)
# E_g(3) = 99.76*'kJ/mol'; # Rodrigues (2004); Corella (2005)
# E_g(3) = 288.83*'kJ/mol'; # Souza-Santos (2004)

# E_g(4) = 42*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000) (Tinaut,2008)
# E_g(4) = 83*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
E_g(4) = 171.55*'kJ/mol'; # (Srinivasan,1998) (Bryden,1996)
# E_g(4) = 99.76*'kJ/mol'; # Rodrigues (2004); Corella (2005)
# E_g(4) = 28.5*'kJ/mol'; # Souza-Santos (2004)
## E_g(4) = 93.5*'kJ/mol'; # Adjusting

E_g(5) = 12.6*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000,2004) (Souza-Santos,2004) (Tinaut,2008) (OK!)
## E_g(5) = 52.96*'kJ/mol'; # Corella (2005)

Ee = 65.8*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000)

```

```

# Ee = 32.9*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004) (Souza-Santos,2004) (Tinaut,2008) (Corella,2005) [T
> Teq]
# Ee = 60.1*'kJ/mol'; # (Corella,2005) [T < Teq]

E_g(6) = 218*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000)
# E_g(6) = 217*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
# E_g(6) = 129.7*'kJ/mol'; # (Bryden,1996) (Tinaut,2008)
# E_g(6) = 222.8*'kJ/mol'; # (Hobbs,1992) [m/s/K]
# E_g(6) = 150*'kJ/mol'; # Assumed

E_g(7) = E_g(6); # (Hobbs,1992) (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Tinaut,2008)

E_g(8) = E_g(6); # (Hobbs,1992) (Bryden,1996) (DiBlasi,2000) (DiBlasi,2004) (Tinaut,2008)

E_g(9) = 160*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000)
# E_g(9) = 160.4*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
# E_g(9) = 74.8*'kJ/mol'; # (Bryden,1996) (Tinaut,2008)
# E_g(9) = 92.3*'kJ/mol'; # (Hobbs,1992) [m/s/K]
# E_g(9) = 120*'kJ/mol'; # Assumed

# E_s(1) = 81.5*'kJ/mol'; # (Caballero,1998) ???
# E_s(1) = 105*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000)
# E_s(1) = 628.1*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
# E_s(1) = 129.8*'kJ/mol'; # (Ragland,1991)
## E_s(1) = 130*'kJ/mol'; # Assumed 1
E_s(1) = 80*'kJ/mol'; # Assumed

# E_s(1) = 148.4*'kJ/mol'; # (Caballero,1998) ???
E_s(2) = 107*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000)
## E_s(2) = 107.4*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
# E_s(2) = 85*'kJ/mol'; # Assumed

# dH_g_ref(1) = -InletG.Mw(1)*17473*'kJ/kg'; # Di Blasi (2000,2004)
dH_g_ref(1) = -244*'kJ/mol'; # Di Blasi (2000,2004)
# dH_g_ref(1) = -519*'kJ/mol'; # Srinivasan (1998)
# dH_g_ref(1) = -803*'kJ/mol';

# dH_g_ref(2) = -InletG.Mw(6)*50190*'kJ/kg'; # Di Blasi (2000)
dH_g_ref(2) = -805*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000)
# dH_g_ref(2) = -InletG.Mw(6)*17473*'kJ/kg'; # Di Blasi (2004);Bryden (1996)
# dH_g_ref(2) = -519*'kJ/mol'; # (Srinivasan,1998)
# dH_g_ref(2) = -803*'kJ/mol';

# dH_g_ref(3) = -InletG.Mw(7)*10107*'kJ/kg'; # Di Blasi (2000,2004)
# dH_g_ref(3) = -InletG.Mw(7)*9.975*'kJ/kg'; # (Purnomo,1990)
# dH_g_ref(3) = -282*'kJ/mol'; # (Srinivasan,1998)
dH_g_ref(3) = -283.03*'kJ/mol'; # (Rodrigues,2004) (Higman,2003)

# dH_g_ref(4) = -InletG.Mw(4)*142919*'kJ/kg'; # Di Blasi (2000,2004)
dH_g_ref(4) = -241.8*'kJ/mol'; # (Srinivasan,1998) (Higman,2003)
# dH_g_ref(4) = -286*'kJ/mol'; # (Rodrigues,2004)
# dH_g_ref(4) = -742*'kJ/mol'; # (H2) (Basu,2006)

# dH_g_ref(5) = -41*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2000) (Higman,2003)
# dH_g_ref(5) = -41.2*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
dH_g_ref(5) = -41.98*'kJ/mol'; # (Basu,2006)

# dH_g_ref(6) = InletG.Mw(3)*9.3e6*'kJ/kg'; # (DiBlasi,2000)
dH_g_ref(6) = 172.58*'kJ/mol'; # (C) (DiBlasi,2004) (Basu,2006) (Higman,2003)

# dH_g_ref(7) = -InletG.Mw(4)*7.2e6*'kJ/kg'; # (DiBlasi,2000)
dH_g_ref(7) = -74.93*'kJ/mol'; # (C) (DiBlasi,2004) (Basu,2006) (Higman,2003)

# dH_g_ref(8) = InletG.Mw(5)*6.4e6*'kJ/kg'; # (DiBlasi,2000)
dH_g_ref(8) = 131.4*'kJ/mol'; # (C) (Basu,2006) (DiBlasi,2004) (Higman,2003)

# dH_g_ref(9) = -InletG.Mw(2)*2.5e7*'kJ/kg'; # (DiBlasi,2000)
# dH_g_ref(9) = -252.2*'kJ/mol'; # (DiBlasi,2004)
dH_g_ref(9) = -393.77*'kJ/mol'; # (C) (Basu,2006) (Higman,2003)

```

```

# dH_g_ref(9) = -401.9*'kJ/mol'; # (Quaak,1999)

## dH_s_ref(1) = -420*'kJ/kg'; # (DiBlasi,2000)
# dH_s_ref(1) = -418*'kJ/kg'; # (DiBlasi,1996)
dH_s_ref(1) = -420*'kJ/kg'; # Assumed

## dH_s_ref(2) = 42*'kJ/kg'; # (DiBlasi,2000) (DiBlasi,1996)
dH_s_ref(2) = 42*'kJ/kg'; # Assumed

Lambda_ref = 2269.7*'kJ/kg'; # (Perry,1999)

#*-----
* Biomass characterization (Godinho,2007b)
*
* Immediate analysis (d.b.)
* moisture      14.1%
*
* volatiles 77.3%
* ash          5.8%
* fix carbon   16.9%
*
* Elemental analysis (d.b.)
* S  1.83%      Cl  0.45%
* C  49.31%     Cr  2.77%
* H  8.52%      O   24.70%
* N  12.42%
*-----*#
# Rp = 0.5*'cm'; # Initial particle radius # 2*Rp = sqrt(As/pi), As = 2*(1*1) +
# 4*(1*0.08)
Uc = 0.141; # Initial total moisture content, d.b.
chi = 0.058; # Ash content of the biomass, % of initial dry mass
# shape = 0.86; # Shape factor (Purnomo,1990)
shape = 0.34; # Estimated (psi=4*pi*0.25^2/(2*1*1+4*1*0.08)) (Froment,1979,p.477)

#*-----
* Reactor characterization
*-----*#
Dia = 0.45*'m'; # Reactor diameter
# L = 0.655*'m'; # Reactor height
# Tw = 1050*'K'; # Wall temperature

#*-----
* Bed characterization
*-----*#
# Bed void fraction, void vol./bed vol.
eps = 0.5; # (DiBlasi,2000)
# eps = 0.5;

# Biomass emissivity
# em = 0.85; # (Hobbs,1992)
# em = 0.4; # (DiBlasi,2002)
em = 0.9; # (Zhou,2005) (DiBlasi,2000)

# Porosity, vol./vol.
## phi = 2/3; # (Froment,1979)
# phi = 0.5; # (Hobbs,1992) p.694
phi = 0.75;

# Permeability to gas flow
# K = 1e-5*'m^2'; # (Di Blasi,1997b)
# K = 1e-10*'m^2'; #

# Kb = 5e-16*'m^2'; # (DiBlasi,2002)
Kb = 1e-6*'m^2'; # (DiBlasi,2004)
# Kb = 1e-14*'m^2'; # (Babu,2004b)

# Kc = 1e-13*'m^2'; # (DiBlasi,2002)

```



```

Kc = 5e-6*'m^2'; # (DiBlasi,2004)
# Kc = 5e-11*'m^2'; # (Babu,2004b)

# Gas diffusivity
D = 2e-5*'m^2/s'; # (DiBlasi,2000)
# D = 3e-5*'m^2/s'; # (Lu,2006)

```

EQUATIONS

```

#*-----*
* Inlet discreted variables (TOP)
*-----*#

# Gas phase
"Inlet gas flow rate"
InletG.F = streamG(1).F;

"Inlet gas mass concentration"
InletG.rho = streamG(1).rho;

"Inlet gas velocity"
InletG.U = streamG(1).U;

"Inlet gas temperature"
InletG.T = streamG(1).T;

"Inlet gas pressure"
InletG.P = streamG(1).P;

# Solid phase
"Inlet solid flow rate"
InletS.F = streamS(1).F;

"Inlet solid mass concentration"
InletS.rho = streamS(1).rho;

"Inlet solid velocity"
InletS.U = streamS(1).U;

"Inlet solid temperature"
InletS.T = streamS(1).T;

#*-----*
* Outlet discreted variables (BOTTOM)
*-----*#

# Gas phase
"Outlet gas flow rate"
OutletG.F = streamG(N+2).F;

"Outlet gas mass concentration"
OutletG.rho = streamG(N+2).rho;

"Outlet gas velocity"
OutletG.U = streamG(N+2).U;

"Outlet gas temperature"
OutletG.T = streamG(N+2).T;

"Outlet gas pressure"
OutletG.P = streamG(N+2).P;

# Solid phase
"Outlet solid flow rate"
OutletS.F = streamS(N+2).F;

"Outlet solid mass concentration"
OutletS.rho = streamS(N+2).rho;

```

```

"Outlet solid velocity"
OutletS.U = streamS(N+2).U;

"Outlet solid temperature"
OutletS.T = streamS(N+2).T;

#####

"Discrete interval"
dz = (z(N+2) - z(1))/(N+1);

#*-----*#
* Mass balance
*-----*#

for k in [2:(N+1)]

"Tar gas-phase NCG#1"
eps*diff(streamG(k).rho(1))
+ (streamG(k).rho(1)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(1)*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*(streamG(k).Y(1) - streamG(k-1).Y(1))
+ streamG(k).rhom*(streamG(k+1).Y(1) - 2*streamG(k).Y(1) + streamG(k-1).Y(1)))
/(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(1)*sumt(stoic(1,3:11)*R_g(k,1:9)) + omega(k,1);

"Oxygen gas-phase NCG#2"
eps*diff(streamG(k).rho(2))
+ (streamG(k).rho(2)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(2)*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*(streamG(k).Y(2) - streamG(k-1).Y(2))
+ streamG(k).rhom*(streamG(k+1).Y(2) - 2*streamG(k).Y(2) + streamG(k-1).Y(2)))
/(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(2)*sumt(stoic(2,3:11)*R_g(k,1:9)) + omega(k,2);

"Carbon dioxide gas-phase NCG#3"
eps*diff(streamG(k).rho(3))
+ (streamG(k).rho(3)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(3)*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*(streamG(k).Y(3) - streamG(k-1).Y(3))
+ streamG(k).rhom*(streamG(k+1).Y(3) - 2*streamG(k).Y(3) + streamG(k-1).Y(3)))
/(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(3)*sumt(stoic(3,3:11)*R_g(k,1:9)) + omega(k,3);

"Hydrogen gas-phase NCG#4"
eps*diff(streamG(k).rho(4))
+ (streamG(k).rho(4)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(4)*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*(streamG(k).Y(4) - streamG(k-1).Y(4))
+ streamG(k).rhom*(streamG(k+1).Y(4) - 2*streamG(k).Y(4) + streamG(k-1).Y(4)))
/(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(4)*sumt(stoic(4,3:11)*R_g(k,1:9)) + omega(k,4);

"Steam NCG#5"
eps*diff(streamG(k).rho(5))
+ (streamG(k).rho(5)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(5)*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*(streamG(k).Y(5) - streamG(k-1).Y(5))
+ streamG(k).rhom*(streamG(k+1).Y(5) - 2*streamG(k).Y(5) + streamG(k-1).Y(5)))
/(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(5)*sumt(stoic(5,3:11)*R_g(k,1:9)) + omega(k,5) + m(k)
;

"Methane gas-phase NCG#6"
eps*diff(streamG(k).rho(6))
+ (streamG(k).rho(6)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(6)*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*(streamG(k).Y(6) - streamG(k-1).Y(6))
+ streamG(k).rhom*(streamG(k+1).Y(6) - 2*streamG(k).Y(6) + streamG(k-1).Y(6)))
/(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(6)*sumt(stoic(6,3:11)*R_g(k,1:9)) + omega(k,6);

"Carbon monoxide gas-phase NCG#7"
eps*diff(streamG(k).rho(7))
+ (streamG(k).rho(7)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(7)*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*(streamG(k).Y(7) - streamG(k-1).Y(7))
+ streamG(k).rhom*(streamG(k+1).Y(7) - 2*streamG(k).Y(7) + streamG(k-1).Y(7)))
/(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(7)*sumt(stoic(7,3:11)*R_g(k,1:9)) + omega(k,7);

```

```

#*-----
* Energy balance
*-----*#

"Gas-phase energy" # T,N2,O2,H2,CO,CO2,CH4,H2O
eps*diff(streamG(k).rho*streamG(k).Hm
= ((lambda_eff(k,1) - lambda_eff(k-1,1))*(streamG(k).T - streamG(k-1).T)
+ lambda_eff(k,1)*(streamG(k+1).T -2*streamG(k).T + streamG(k-1).T))/(z(k) - z(k-1))^2
- (streamG(k).U*streamG(k).rho*streamG(k).Hm - streamG(k-1).U*streamG(k-1).rho
*streamG(k-1).Hm)/(z(k) - z(k-1)) - (sumt(R_g(k,1:5)*dH_g(k,1:5)) + R_s(k,2)*dH_s(k,2))
+ Qsg(k) - Qgw(k);

"Solid-phase energy" # B,C,M
diff(streamS(k).rho*streamS(k).Hm)
= ((lambda_eff(k,2) - lambda_eff(k-1,2))*(streamS(k).T - streamS(k-1).T)
+ lambda_eff(k,2)*(streamS(k+1).T -2*streamS(k).T + streamS(k-1).T))/(z(k) - z(k-1))^2
- (streamS(k).U*streamS(k).rho*streamS(k).Hm - streamS(k-1).U*streamS(k-1).rho
*streamS(k-1).Hm)/(z(k) - z(k-1)) - (sumt(R_g(k,6:9)*dH_g(k,6:9)) + R_s(k,1)*dH_s(k,1))
- Qsg(k) - m(k)*Lambda(k) - Qsw(k);

"Discrete length"
z(k) = z(k-1) + dz;

end

#####

for k in [2:(N+2)]

"Biomass NCS#1"
diff(streamS(k).rho(1))
+ (streamS(k).rho(1)*streamS(k).U - streamS(k-1).rho(1)*streamS(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= stoic(9,1)*R_s(k,1);

"Moisture NCS#2"
diff(streamS(k).rho(2))
+ (streamS(k).rho(2)*streamS(k).U - streamS(k-1).rho(2)*streamS(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= -m(k);

"Char NCS#3"
diff(streamS(k).rho(3))
+ InletS.U*(streamS(k).rho(3) - streamS(k-1).rho(3))/(z(k) - z(k-1))
= stoic(11,1)*R_s(k,1);

"Total solid continuity" # equation attributed to Us
InletS.rho*(streamS(k).U - streamS(k-1).U)/(z(k) - z(k-1)) # rhos0(3)
= sumt(streamS(k).Mw*sumt(stoic(9:11,8:11)*R_g(k,6:9)))
+ sumt(stoic(9:11,1)*R_s(k,1)) - m(k);

"Total gas continuity" # equation attributed to Ug
eps*diff(streamG(k).rho)
+ (streamG(k).rho*streamG(k).U - streamG(k-1).rho*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= sumt(streamG(k).Mw*sumt(stoic(1:8,3:11)*R_g(k,:)))
+ (1 - stoic(11,1))*R_s(k,1) + sumt(stoic(1:8,2)*R_s(k,2)) + m(k);

#*-----
* Pressure drop
*-----*#

"Modified Darcy law" # equation attributed to P
(K(k)/mu(k))*(streamG(k).P-streamG(k-1).P)/(z(k)-z(k-1)) = (streamS(k).U-streamG(k).U);

end

#####

"Ideal gas law" # equation attributed to rhog(8)
streamG.P*streamG.Mwm = streamG.rho*Rg*streamG.T;

"Solid flow rate"
streamS.F = streamS.rho*streamS.U*pi*(Dia/2)^2;

```

```

"Gas flow rate"
streamG.F = streamG.rhom*streamG.U*pi*(Dia/2)^2;

#*-----
* Heat transfer
*-----*#

"Heat transfer for solid/gas"
Qsg = hsg*ups_p*(streamS.T - streamG.T); # (DiBlasi,2000)

"Heat transfer for solid/wall"
# Qsw = 4*hs_w*(Tw - streamG.T)/Dia; # (DiBlasi,2000)
Qsw = 4*hs_w*(streamS.T - Tw)/Dia; # (Hobbs,1992)

"Heat transfer for gas/wall"
# Qgw = 4*hg_w*(Tw - streamG.T)/Dia; # (DiBlasi,2000)
Qgw = 4*hg_w*(streamG.T - Tw)/Dia; # (Hobbs,1992)

#*-----
* Heat of reaction
*-----*#

for j in [1:NRS]
"Solid-phase reaction enthalpy"
dH_s(:,j) = dH_s_ref(j) + sumt(stoic(9:11,j)*streamS.cp)/abs(kstoic(j))*(streamS.T-To);
end

for j in [1:NRG]
"Gas-phase reaction enthalpy"
dH_g(:,j) = dH_g_ref(j) + sumt(stoic(1:8,j+2)*streamG.cp*streamG.Mw)
/abs(kstoic(j+2))*(streamG.T - To);
end

"Moisture (evaporation) enthalpy"
Lambda = Lambda_ref + streamG.cp(5)*(streamS.T - To);

#####
# PROPERTIES
#####

#*-----
* Dimensionless numbers
*-----*#

"Reynolds number"
Re = dp*streamG.U*streamG.rhom/mu;

"Prandtl number"
Pr = streamG.cpm*mu/lambda(:,1);

"Schmidt number"
Sc*(streamG.rhom) = mu/D;

#*-----
* Heat and mass transfer coefficient (Hobbs,1992)
*-----*#

"Solid-to-gas heat transfer coefficient" # (Gupta,1963)
hsg = zetasg*2.06*streamG.cpm*streamG.rhom*streamG.U/(eps*Re^0.575*Pr^(2/3));

"Gas-to-wall heat transfer coefficient"
hgw = hw*lambda_rad(:,1)/(lambda_rad(:,1) + lambda_rad(:,2)); # (DeWasch,1971)

"Solid-to-wall heat transfer coefficient"
hsw = hw*lambda_rad(:,2)/(lambda_rad(:,1) + lambda_rad(:,2)); # (DeWasch,1971)

"Bed-to-wall heat transfer coefficient" # (Froment,1979) eq.(11.5.a-8), p.476
hw = zetaw*(2.44*lambda_rad0/Dia^(4/3)*m^(1/3)' + 0.033*lambda(:,1)*Pr*Re/dp);

```

```

"Void-to-void radiation heat transfer coefficient"
## hrad(:,1) = 4*sigma*0.05*streamG.T^3; # (DiBlasi,2000)
hrad(:,1) = 4*sigma/(1 + 0.5*eps/(1-eps))*(1/em-1)*streamG.T^3; # (Froment,1979) (Purnomo
,1990)
# hrad(:,1) = 0.1952/(1 + eps*(1-em)/(2*em*(1-eps)))*(streamS.T/100/'K')^3*'W/m^2/K'; #
(Zhou,2005)

"Surface-to-surface radiation heat transfer coefficient"
# hrad(:,2) = 4*sigma*0.85*streamS.T^3; # (DiBlasi,2000)
# hrad(:,2) = 4*sigma*(2-em)/em*streamS.T^3; # (Purnomo,1990)
hrad(:,2) = 4*sigma*em/(2-eps)*streamS.T^3; # (Yang,2006)
## hrad(:,2) = 4*sigma*em/(2-em)*streamS.T^3; # (Froment,1979)
# hrad(:,2) = 0.1952*em/(2-em)*(streamS.T/100/'K')^3*'W/m^2/K'; # (Zhou,2005)

"Static effective radial conductivity"
lambda_rad0/lambda(:,1) = eps*(1 + dp*hrad(:,1)/lambda(:,1)) + (1-eps)/(1/(1/phi + dp*
hrad(:,2)/lambda(:,1)) + 2/3/kappa); # (Froment,1979)

"Thermal conductivity ratio"
kappa = lambda(:,2)/lambda(:,1);

"Mass heat coefficient"
km = 2.06*streamG.U/(eps*Re^0.575*Sc^(2/3)); # (Hobbs,1992) (Gupta,1963)

#*-----
* Gas-phase properties
*-----*#
"Effective thermal conductivity"
lambda_eff(:,1) = eps*lambda(:,1); # (DiBlasi,2000)

"Effective radial conductivity"
lambda_rad(:,1) = lambda(:,1)*(eps*(1 + dp*hrad(:,1)/lambda(:,1))
+ 0.14*Pr*Re/(1 + 46*(dp/Dia)^2)); # (Froment,1979)

"Thermal conductivity"
lambda(:,1) = 4.8e-4*(streamG.T/'K')^0.717*'W/m/K'; # (Purnomo,1990)

"Viscosity of gas-phase"
mu = 1.98e-5*(streamG.T/300/'K')^(2/3)*'kg/m/s'; # (Purnomo,1990)

#*-----
* Solid-phase properties
*-----*#
"Effective thermal conductivity" # see (Bryden,1998) p.49
lambda_eff(:,2) = lambda(:,2)*(2/3 + (1-eps)/(1 + lambda(:,2)/dp/hrad(:,2))
+ dp*hrad(:,1)/lambda(:,2)); # (Purnomo,1990)

"Effective radial conductivity" # (Froment,1979)
lambda_rad(:,2) = lambda(:,1)*(1-eps)/(1/(1/phi + dp*hrad(:,1)/lambda(:,1))+2/3/kappa);

"Thermal conductivity"
lambda(:,2) = (0.13 + 3e-4*(streamS.T - 273*'K')/'K')*'W/m/K'; # (Tinaut,2008)

"Permeability to gas flow" # (DiBlasi,2004b)
K = streamS.rho(1)/InletS.rho(1)*Kb + (1-streamS.rho(1)/InletS.rho(1))*Kc;

#*-----
* Particle properties
*-----*#
"Current particle diameter"
(dp/2/Rp)^3 = (1 - chi)*streamS.U/InletS.U + chi;

"Particle density number"
ups_p*dp = 6*(1 - eps);

#####

```

```

# KINETICS
#####

#*-----
* Evaporation/condensation
* (me) M -> H2O
*-----*#
    "Moisture evaporation rate"
    ## m = streamS.rho(2)*6e5/'s'/sqrt(streamS.T/'K')*exp(-48.22*'kJ/mol'/Rg/streamS.T); # (
        Benkoussas,2007)
    # m = streamS.rho(2)*1e4/'s'/sqrt(streamS.T/'K')*exp(-57*'kJ/mol'/Rg/streamS.T); #
        Assumed 1
    m = streamS.rho(2)*1e6/'s'/sqrt(streamS.T/'K')*exp(-50*'kJ/mol'/Rg/streamS.T);

#*-----
* Pyrolysis
* (p1) B -> Char + G1 + T (G1=CO,CO2,H2,CH4,H2O)
* (p2) T -> G2 (G2=CO,CO2,CH4)
*-----*#
    "Reaction rate of primary pyrolysis #p1"
    # R_s(:,1) = k_s(:,1)*streamS.rho(1)/'s'; # (DiBlasi,2000)
    # R_s(:,1) = k_s(:,1)*(streamS.rho(1)-streamS.rho(3))/'s'; # (Ragland,1991)
    R_s(:,1) = k_s(:,1)*abs(streamS.rho(1))^2.0/'s'; # Assumed

    "Reaction rate of secondary pyrolysis #p2"
    # R_s(:,2) = eps*k_s(:,2)*abs(streamG.rho(1))^3.79*'m^8.37/kg^2.79/s'; # (Caballero
        ,1998) ?????
    # R_s(:,2) = eps*k_s(:,2)*streamG.rho(1)/'s'; # (DiBlasi,2000)
    R_s(:,2) = eps*k_s(:,2)*abs(streamG.rho(1))^1.0/'s'; # Assumed

#*-----
* Gas-phase combustion
* (c1) T + O2 -> CO + H2O (-)
* (c2) CH4 + O2 -> CO + H2O (-)
* (c3) CO + O2 -> CO2 (-)
* (c4) H2 + O2 -> H2O (-)
*-----*#
    "Reaction rate of tar combustion #c1"
    # R_g(:,1) = eps*k_g(:,1)*streamG.T*sqrt(streamG.C(1))*streamG.C(2)*'(m^3/kmol)^0.5/K/s
        ' ; # (Bryden,1996) (DiBlasi,2000)
    ## R_g(:,1) = eps*k_g(:,1)*streamG.T*streamG.P^0.3*sqrt(streamG.C(1))*streamG.C(2)*'(m
        ^3/kmol)^0.5/Pa^(0.3)/K/s'; # (Tinaut,2008)
    R_g(:,1) = eps*k_g(:,1)*streamG.T*streamG.C(1)*streamG.C(2)*'m^3/kmol/K/s'; # (DiBlasi
        ,2000) by (DiBlasi,2004)

    "Reaction rate of methane combustion #c2"
    ## R_g(:,2) = eps*k_g(:,2)*streamG.T*sqrt(streamG.C(6))*streamG.C(2)*'(m^3/kmol)^0.5/K/s
        ' ; # (Bryden,1996) (DiBlasi,2000) (Tinaut,2008)
    R_g(:,2) = eps*k_g(:,2)*streamG.T*streamG.C(6)*streamG.C(2)*'m^3/kmol/K/s'; # (DiBlasi
        ,2000) by (DiBlasi,2004)
    # R_g(:,2) = eps*k_g(:,2)*streamG.T/sqrt(streamG.M(6)/Vair)*(streamG.M(2)/Vair)^1.5/'K*s
        ' ; # (Srinivasan,1998) (Corella,2000)

    "Reaction rate of carbon monoxide combustion #c3"
    # R_g(:,3) = eps*k_g(:,3)*streamG.C(7)*abs(streamG.C(2))^0.25*sqrt(streamG.C(5))*'(m^3/
        mol)^0.75/s'; # (DiBlasi,2000) (Purnomo,1990) (Tinaut,2008) (Bryden,1998)
    R_g(:,3) = eps*k_g(:,3)*streamG.C(7)*streamG.C(2)*sqrt(streamG.C(5))*'(m^3/kmol)^1.5/s';
        # (DiBlasi,2000) by (DiBlasi,2004)
    # R_g(:,3) = eps*k_g(:,3)*streamG.C(7)*streamG.C(2)*'m^3/kmol/s'; # (Rodrigues,2004) (
        Corella,2005)
    # R_g(:,3) = eps*k_g(:,3)*streamG.C(7)*streamG.C(2)^0.25*sqrt(streamG.C(5))*'(m^3/kmol)
        ^0.75/s'; # (Ragland,1991) [Smoot,1985] (Souza-Santos,2004)

    "Reaction rate of hydrogen combustion #c4"
    R_g(:,4) = eps*k_g(:,4)*streamG.C(4)*streamG.C(2)*'m^3/kmol/s'; # (DiBlasi,2000) (DiBlasi
        ,2004) (Tinaut,2008)
    # R_g(:,4) = eps*k_g(:,4)*streamG.C(4)^0.85*streamG.C(2)^1.42*'m^3/kmol)^1.27/s'; # (
        Srinivasan,1998)

```

```

## R_g(:,4) = eps*k_g(:,4)*streamG.C(4)*abs(streamG.C(2))^1.42*(m^3/kmol)^1.42/s'; # (
  Bryden,1998)
# R_g(:,4) = eps*k_g(:,4)*streamG.C(4)^2*streamG.C(2)/streamG.C(7)*'m^3/kmol/s'; # (
  Rodrigues,2004) (Corella,2005)
# R_g(:,4) = eps*k_g(:,4)/streamG.T^1.5*abs(streamG.C(4))^1.5*streamG.C(2)*' (m^3/kmol*K)
  ^1.5/s'; # (Souza-Santos,2004)

#*-----*#
* Gas-phase water gas shift
* (wg) CO2 + H2O <-> CO2 + H2          (-)
*-----*#
"Reaction rate of water gas shift #wg" # (DiBlasi,2000) (Corella,2005) (Tinaut,2008) (Souza
  -Santos,2004)
R_g(:,5) = eps*k_g(:,5)*(streamG.C(7)*streamG.C(5)
  - streamG.C(3)*streamG.C(4)/Ke)*'m^3/kmol/s';

"Equilibrium constant of water gas shift"
Ke = Ae*exp(Ee/Rg/streamG.T); # (DiBlasi,2000) (Souza-Santos,2004)

#*-----*#
* Heterogeneous reactions of char
* (g1) C + CO2 -> CO + H2O + H2      (+)
* (g2) C + H2 -> CH4 + H2O          (-)
* (g3) C + H2O -> CO + H2           (+)
* (c5) C + O2 -> CO + CO2 + H2O     (-)
*-----*#
"Reaction rate of carbon dioxide gasification #g1" # Boudouard reaction
R_g(:,6) = ups_p*streamG.C(3)/(km + k_g(:,6)*'m/s')*km*k_g(:,6)*'m/s'; # k_g: m^3/mol/K
  (Tinaut,2008)
# R_g(:,6) = ups_p*(kd*k_g(:,6)/(kd + k_g(:,6)))*streamG.Pi; # (Rogel,2005)
# R_g(:,6) = ups_p*streamG.C(3)*(kd*k_g(:,6)/(kd + k_g(:,6)*'m/s')*'m/s'); # (Bryden
  ,1996)

"Reaction rate of hydrogen gasification #g2" # Methanation reaction
R_g(:,7) = ups_p*streamG.C(4)/(km + k_g(:,7)*'m/s')*km*k_g(:,7)*'m/s'; # k_g: m^3/mol/K
  (Tinaut,2008)

"Reaction rate of steam gasification #g3" # Water gas reaction
R_g(:,8) = ups_p*streamG.C(5)/(km + k_g(:,8)*'m/s')*km*k_g(:,8)*'m/s'; # k_g: m^3/mol/K
  (Tinaut,2008)
# R_g(:,8) = ups_p*streamG.C(5)*(kd*k_g(:,8)/(kd + k_g(:,8)*'m/s')*'m/s'); # (Bryden
  ,1996)

"Reaction rate of char combustion #c5" # Combustion of char
R_g(:,9) = ups_p*streamG.C(2)/(km + k_g(:,9)*'m/s')*km*k_g(:,9)*'m/s'; # k_g: 1/s (
  Tinaut,2008)
# R_g(:,9) = ups_p*streamG.C(2)*(kd*k_g(:,9)/(kd + k_g(:,9)*'m/s')*'m/s'); # (Bryden
  ,1996)

#*-----*#
* Specific rate of reaction
*-----*#
"Solid-phase specific rate of reaction #1"
k_s(:,1) = A_s(1)*exp(-E_s(1)/Rg/streamS.T);

"Solid-phase specific rate of reaction #2"
k_s(:,2) = A_s(2)*exp(-E_s(2)/Rg/streamG.T);

for j in [1:(NRG-4)]
  "Gas-phase specific rate of reaction #1-5"
  k_g(:,j) = A_g(j)*exp(-E_g(j)/Rg/streamG.T);
end

for j in [6:NRG]
  "Gas-phase specific rate of reaction #6-9"
  k_g(:,j) = A_g(j)*exp(-E_g(j)/Rg/streamS.T); # (DiBlasi,2000)

```

```

# k_g(:,j) = A_g(j)*streamS.T*exp(-E_g(j)/Rg/streamS.T)/'K'; # (Hobbs,1992) (Bryden
,1996) (Tinaut,2008)
end

#*-----
* Rate of species production in devolatilization (DiBlasi,1996b)
*-----*#
for i in [1:NCG]
  "Rate of species production (devolatilization)"
  omega(:,i) = sumt(stoic(i,1:2)*R_s);
end

end

```

C.3.2 Exemplo de Aplicação

Código C.4: Exemplo de aplicação do modelo rigoroso.

```

FlowSheet top_reactor as gasifier
  VARIABLES
    airfrac as Real (Brief="Air-to-fuel ratio", Lower=0);
    ratio as Real (Brief="Equivalence ratio", Lower=0);

  EQUATIONS
    "Equivalence ratio"
    ratio = InletG.F_mol*InletG.Y_mol(2)/InletS.F_mol/1.3404;

    "Air-to-fuel ratio" # OutletG.F
    airfrac = InletG.F/InletS.F;

  SET
  #*-----
  * Model adjust
  *-----*#
    # zetasg = 0.2; # (DiBlasi,2004)
    # zetasg = 1; # (DiBlasi,2000)
    # zetasg = 0.1; # (Hobbs,1992)
    zetasg = 1.0; # hsg <<----

    # zetaw = 1.7; # hw (Froment,1979) <<----
    # zetaw = 1.0; # hw (Chen,1986) <<----
    # zetaw = 0.08; # hw (Chen,1986)
    zetaw = 1.0; # hw (Froment,1979)

    N = 49; # discrete points <<--
  #*-----
  * Reactor parameter
  *-----*#
    Rp = 0.5*'cm'; # Initial particle radius # 2*Rp = sqrt(As/pi), As = 2*(1*1) + 4*(1*0.08)
    Tw = 1050*'K'; # Wall temperature <<-- (800-875°C, Meister,2002)
    L = 0.655*'m'; # Reactor height

  SPECIFY
  #*-----
  * Boundary conditions
  *-----*#
    # Top (z=0)
    "Lower boundary limit"
    z(1) = 0*'m';

```



```
"Inlet gas flow"
InletG.F_Nm3h = 0.2*(102.4*'m^3/h');

"Inlet gas density" # T,O2,CO2,H2,H2O,CH4,CO,N2
InletG.Y(1:7) = [0,0.229383,0,0.00990255,0,0];

"Inlet gas temperature"
InletG.T = 300*'K';

"Inlet gas pressure"
InletG.P = 101.325*'kPa';

"Inlet solid flow rate"
InletS.F = 60*'kg/h';

"Inlet solid density" # B,M,C
InletS.Y(1) = 1-Uc;
InletS.Y(2) = Uc;

"Inlet solid density"
InletS.rhom = 400*'kg/m^3'; # (Godinho,2007a)

"Inlet solid temperature"
InletS.T = 300*'K';

# Bottom (z=L)
"Upper boundary limit"
z(N+2) = L; # Reactor length

"Outlet solid temperature"
streamS(N+2).T = streamS(N+1).T; # d(stremS.T)/d(z=L) = 0

"Outlet gas temperature"
streamG(N+2).T = streamG(N+1).T; # d(stremG.T)/d(z=L) = 0

"Outlet gas density"
streamG(N+2).rho(1:7) = streamG(N+1).rho(1:7); # d(stremG.rho)/d(z=L) = 0

OPTIONS
Dynamic = false;
GuessFile = "guessfile.rlt";

end
```

Referências Bibliográficas

- ALTAFINI, C. R.; MIRANDOLA, A. A chemical equilibrium model of the coal gasification process based on the minimisation of the Gibbs free energy. In: *Florence World Energy Research Symposium*. Florence, Italy: SGE Editoriali, 1997. v. 1, p. 419–427.
- ALTAFINI, C. R.; WANDER, P. R.; BARRETO, R. M. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. *Energy Conversion and Management*, v. 44, n. 17, p. 2763–2777, 2003.
- BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Pyrolysis of biomass: Improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. *Energy Conversion and Management*, v. 45, p. 1297–1327, 2004.
- BABU, B. V.; PRATIK, N. S. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor. *Energy Conversion and Management*, v. 47, n. 15-16, p. 2602–2611, 2006.
- BABU, B. V.; SHETH, P. N. Modeling and simulation of biomass gasifier: Effect of oxygen enrichment and steam-to-air ratio. In: *International Congress on Renewable Energy*. Pune, India: [s.n.], 2005. p. 194–204.
- BAKAR, N. A. *Modelling of downdraft gasifier using computational fluid dynamics software—Fluent*. Dissertação (Mestrado) — Department of Mechanical Engineering. University of Strathclyde, Glasgow, 2003.
- BALE, C. W.; PELTON, A. D.; THOMPSON, W. T. *Facility for the analysis of chemical thermodynamics software*. Montreal, Canada, 1999.
- BARATIERI, M.; BAGGIO, P.; FIORI, L.; GRIGIANTE, M. Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process. *Biore-source Technology*, v. 99, n. 15, p. 7063–7073, 2008.
- BARON, R. E.; PORTER, J. H.; HAMMOND, O. H. *Chemical equilibria in carbon-hydrogen-oxygen systems*. Cambridge: MIT Press, 1976. 122 p. ISBN 0-262-02121-8.
- BASU, P. *Combustion and gasification in fluidized beds*. Boca Raton: CRC Press, 2006. ISBN 0-849-33396-2.
- BELGIORNO, V.; DE FEO, G.; DELLA ROCCA, C.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, v. 23, n. 1, p. 1–15, 2003.
- BENKOUSSAS, B.; CONSALVI, J. L.; PORTERIE, B.; SARDOY, N.; LORAUD, J. C. Modelling thermal degradation of woody fuel particles. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 46, n. 4, p. 319–327, 2007.

- BHARADWAJ, A. *Gasification and combustion technologies of agro-residues and their application to rural electric power systems in India*. 154 p. Tese (Doutorado) — Department of Engineering and Public Policy. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 2002.
- BICCA, G. B. *Modelagem hierárquica de trocadores de calor casco e tubos*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- BROWN, D. W. M.; FUCHINO, T.; MARÉCHAL, F. M. A. Stoichiometric equilibrium modelling of biomass gasification: Validation of artificial neural network temperature difference parameter regressions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 40, n. 3, p. 244–254, 2007.
- BRYDEN, K. M. *Computational modeling of wood combustion*. 229 p. Tese (Doutorado) — Department of Mechanical Engineering. University of Wisconsin, Madison, 1998.
- BRYDEN, K. M.; RAGLAND, K. W. Numerical modeling of a deep, fixed bed combustor. *Energy & Fuels*, v. 10, n. 2, p. 269–275, 1996.
- BRYDEN, K. M.; RAGLAND, K. W.; RUTLAND, C. J. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. *Biomass and Bioenergy*, v. 22, n. 1, p. 41–53, 2002.
- CABALLERO, J. A.; FONT, R.; ESPERANZA, M. M. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 47, n. 2, p. 165–181, 1998.
- CAIRNS, E. J.; TEVEBAUGH, A. D. CHO gas phase compositions in equilibrium with carbon, and carbon deposition boundaries at one atmosphere. *Journal of Chemistry and Engineering Data*, v. 9, n. 3, p. 453–462, 1964.
- CHEE, C. S. *The air gasification of wood chips in a commercial downdraft gasifier*. Dissertação (Mestrado) — Department of Chemical Engineering. Kansas State University, Manhattan, 1987.
- CHEN, J. S. *Kinetic engineering modeling of co-current moving bed gasification reactors for carbonaceous materials*. Tese (Doutorado) — Department of Agricultural Engineering. Cornell University, Ithaca, 1986.
- CHERN, S. M. *Equilibrium and kinetic modeling of co-current (downdraft) moving-bed biomass gasifiers*. 220 p. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering. Kansas State University, Manhattan, 1989.
- CHERN, S. M.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T. Equilibrium modeling of a downdraft gasifier 1—Overall gasifier. *Chemical Engineering Communications*, v. 108, n. 1, p. 243–265, 1991.
- CHERN, S. M.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T. Equilibrium modeling of a downdraft gasifier 2—Flaming-pyrolysis zones. *Chemical Engineering Communications*, v. 108, n. 1, p. 267–287, 1991.
- COUNCIL DIRECTIVE 96/61/EC. *Large combustion plants*. Seville, Spain, July 2006.
- DESROSIERS, R. A survey of biomass gasification, vol. II—Principles of gasification. In: _____. Colorado: Solar Energy Research Institute, 1979. cap. Thermodynamics of gas-char reactions.
- DI BLASI, C. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 15, p. 2931–2944, 2000.

- DI BLASI, C. Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor. *AIChE Journal*, v. 50, n. 9, p. 2306–2319, 2004.
- DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008.
- DI BLASI, C.; BRANCA, C.; SPARANO, S.; LA MANTIA, B. Drying characteristics of wood cylinders for conditions pertinent to fixed-bed countercurrent gasification. *Biomass and Bioenergy*, v. 25, n. 1, p. 45–58, 2003.
- DI BLASI, C.; SIGNORELLI, G.; PORTORICCO, G. Countercurrent fixed-bed gasification of biomass at laboratory scale. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, n. 7, p. 2571–2581, 1999.
- ECKEL, B. *Thinking in C++*. 2nd. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2000. ISBN 0-13-979809-9.
- FONT, R.; CABALLERO, J. A.; ESPERANZA, M. M.; FULLANA, A. Pyrolytic products from tannery wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 49, n. 1-2, p. 243–256, 1999.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. *Chemical reactor analysis and design*. New York: John Wiley & Sons, 1979. ISBN 0-4715-2190-6.
- GANGULY, S. *Studies on modeling of countercurrent coal gasification reactors: Iterative solution methods*. Tese (Doutorado) — School of Engineering and Applied Science. Columbia University, New York, 1983.
- GHOSH, D.; SAGAR, A.; KISHORE, V. V. N. *Scaling up biomass gasifier use: applications, barriers and interventions*. Washington, 2004.
- GILTRAP, D. L.; McKIBBIN, R.; BARNES, G. R. G. A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy*, v. 74, p. 85–91, 2003.
- GØBEL, B.; HENRIKSEN, U.; JENSEN, T. K.; QVALE, B.; HOUBAK, N. The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 10, p. 2043–2052, 2007.
- GODINHO, M. *Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista*. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- GODINHO, M.; MARCÍLIO, N. R.; LANSARIN, M. A. Kinetic parameters for the reactions of leather shavings with oxygen and carbon dioxide. *Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 102, n. 6, p. 175–181, 2007.
- GÓMEZ-BAREA, A.; ARJONA, R.; OLLERO, P. Pilot-plant gasification of olive stone: A technical assessment. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 2, p. 598–605, 2005.
- GÓMEZ, E. O. *Projeto, construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado para gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- GORDON, S.; McBRIDE, B. J. *Computer program for calculations of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonation*. [S.l.], 1971.

- GUMZ, W. *Gas producers and blast furnaces: Theory and methods of calculation*. New York: John Wiley & Sons, 1950.
- GUO, B.; LI, D.; CHENG, C.; LÜ, Z.; SHEN, Y. Simulation of biomass gasification with a hybrid neural network model. *Bioresource Technology*, v. 76, n. 2, p. 77–83, 2001.
- GUO, B.; SHEN, Y.; LI, D.; ZHAO, F. Modelling coal gasification with a hybrid neural network. *Fuel*, v. 76, n. 12, p. 1159–1164, 1997.
- HAU, J. L.; RAY, R.; THORPE, R. B.; AZAPAGIC, A. A thermodynamic model of the outputs of gasification of solid waste. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 6, n. A35, p. 1–20, 2008.
- HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. *Gasification*. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2003. ISBN 0-7506-7707-4.
- HOBBS, M. L.; RADULOVIC, P. T.; SMOOT, L. D. Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE Journal*, v. 38, n. 5, p. 681–702, 1992.
- JAND, N.; BRANDANI, V.; FOSCOLO, P. U. Thermodynamic limits and actual product yields and compositions in biomass gasification processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, n. 2, p. 834–843, 2006.
- JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy*, v. 32, n. 9, p. 1660–1669, 2007.
- JAYAH, T. H.; AYE, L.; FULLER, R. J.; STEWART, D. F. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass and Bioenergy*, v. 25, n. 4, p. 459–469, 2003.
- KAYAL, T. K.; CHAKRAVARTY, M.; BISWAS, G. K. Mathematical modelling of continuous updraft gasification of bundled jute stick—A low ash content woody biomass. *Bioresource Technology*, v. 49, n. 1, p. 61–73, 1994.
- KAYAL, T. K.; CHAKRAVARTY, M.; BISWAS, G. K. Mathematical modelling of steady state updraft gasification of jute stick particles of definite sizes packed randomly—An analytical approach. *Bioresource Technology*, v. 60, n. 2, p. 131–141, 1997.
- KHADSE, A.; PARULEKAR, P.; AGHALAYAM, P.; GANESH, A. Equilibrium model for biomass gasification. In: *National Conference on Advances in Energy Research*. Bombay, India: [s.n.], 2006. p. 106–112.
- KIM, M.; JOSEPH, B. Dynamic behavior of moving-bed coal gasifiers. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 22, n. 2, p. 212–217, 1983.
- KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Encyclopedia of chemical technology. In: _____. New York: John Wiley & Sons, 1991. v. 20, cap. Power generation to recycling. ISBN 0-471-52689-4.
- KUMAR, S. S.; PITCHANDI, K.; NATARAJAN, E. Modeling and simulation of downdraft wood gasifier. *Journal of Applied Sciences*, v. 8, n. 2, p. 271–279, 2008.
- LARSON, E. D. Small-scale gasification-based biomass power generation. In: *Biomass Workshop*. Changchun, China: [s.n.], 1998.
- LEE, H. H. *Heterogeneous reactor design*. Boston: Butterworth, 1985. 519 p. ISBN 0-409-95073-4.

- LI, X. *Biomass gasification in a circulating fluidized bed*. Tese (Doutorado) — Department of Chemical and Biological Engineering. University of British Columbia, Vancouver, 2002.
- LI, X.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; WATKINSON, A. P.; CHEN, H. P.; KIM, J. R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 2, p. 171–193, 2004.
- LI, X.; GRACE, J. R.; WATKINSON, A. P.; LIM, C. J.; ERGÜDENLER, A. Equilibrium modeling of gasification: A free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. *Fuel*, v. 80, n. 2, p. 195–207, 2001.
- LOWRY, H. H. *Chemistry of coal utilization*. New York: John Wiley & Sons, 1963.
- MAHISHI, M. R.; GOSWAMI, D. Y. Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 16, p. 3831–3840, 2007.
- MANFRIDA, G.; BIDINI, G.; TREBBI, G. Modeling coal gasification combined cycle (CGCC). In: *Florence World Energy Research Symposium*. Florence, Italy: Pergamon Press, 1990. p. 695–706.
- MANSARAY, K. G. *Gasification of rice husk in a fluidized bed reactor*. Tese (Doutorado) — Faculty of Engineering. Dalhousie University, Halifax, 1998.
- MANURUNG, R. K.; BEENACKERS, A. A. C. M. Advances in thermochemical biomass conversion. In: _____. Cambridge: Blackie Academic & Professional, 1994. v. 1, cap. Modeling and simulation of an open-core downdraft moving bed rice husk gasifier, p. 288–309.
- MATHIEU, P.; DUBUISSON, R. Performance analysis of a biomass gasifier. *Energy Conversion and Management*, v. 43, n. 9-12, p. 1291–1299, 2002.
- MEDCALF, B. D. *The ChemChar gasification process: Theory, experiment, and design developments*. Tese (Doutorado) — Faculty of the Graduate School. University of Missouri, Columbia, 1998.
- MELGAR, A.; PÉREZ, J. F.; LAGET, H.; HORILLO, A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 1, p. 59–67, 2007.
- MILLIGAN, J. B. *Downdraft gasification of biomass*. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry. Aston University, Birmingham, 1994.
- MURALIDHARA, H. S.; MAGGIN, B.; PHIPPS Jr., H. Conversion of tannery waste to useful products. *Resources and Conservation*, v. 8, n. 1, p. 43–59, 1982.
- NIKOO, M. B.; MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using Aspen Plus. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, n. 12, p. 1245–1254, 2008.
- O'HARA, M. L. *Modeling of an experimental updraft countercurrent moving bed biomass gasifier*. 190 p. Tese (Doutorado) — Graduate Faculty. Texas Tech University, Austin, 1987.
- PELLEGRINI, L. F.; OLIVEIRA JR., S. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. *Energy*, v. 32, n. 4, p. 314–327, 2007.

- PONTE FILHO, F. *Gaseificadores de leito fixo: Análise e modelo para otimização de projetos e pesquisas*. Brasília: Editora do Centro Gráfico do Senado Federal, 1988. 165 p.
- PRINS, M. J. *Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction*. 154 p. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2005.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. *Energy*, v. 32, n. 7, p. 1248–1259, 2007.
- PRÖLL, T.; HOFBAUER, H. Development and application of a simulation tool for biomass gasification based processes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 6, n. A89, p. 1–56, 2008.
- PURNOMO, D.; AERTS, D. J.; RAGLAND, K. W. Pressurized downdraft combustion of woodchips. In: *23th Symposium (International) on Combustion*. Orléans, France: The Combustion Institute, 1990. p. 1025–1032.
- QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. *Energy from biomass: A review of combustion and gasification technologies*. Washington: The World Bank, 1999. ISBN 0-8213-4335-1.
- RADULOVIC, P. T.; GHANI, M. U.; SMOOT, L. D. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel*, v. 74, n. 4, p. 582–594, 1995.
- RAJVANSHI, A. K. Alternative energy in agriculture. In: _____. Boca Raton: CRC Press, 1986. II, cap. Biomass gasification, p. 83–102.
- RAMANAN, M. V.; LAKSHMANAN, E.; SETHUMADHAVAN, R.; RENGANARAYANAN, S. Modeling and experimental validation of cashew nut shell char gasification adopting chemical equilibrium approach. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 3, p. 2070–2078, 2008.
- RAO, S. R. *Biomass to ethanol: Process simulation, validation and sensitivity analysis of a gasifier and a bioreactor*. Dissertação (Mestrado) — Department of Chemical Engineering. Oklahoma State University, 2005.
- REDDY, S.; FARELL, A.; STANFORD, T. Evaluation and implementation of control strategies for moving-bed coal gasifiers using MGAS. *The Chemical Engineering Journal*, v. 59, n. 2, p. 133–141, 1995.
- REED, T.; MARKSON, M. Progress in biomass conversion. In: _____. New York: Academic Press, 1983. v. 4, cap. A predictive model for stratified downdraft gasification of biomass, p. 217–252.
- REED, T. B. Advance in solar energy. In: _____. New York: Plenum Press, 1985. v. 2, cap. Principles and technology of biomass gasification, p. 125–175.
- REYNOLDS, W. C. *The element-potential method for chemical equilibrium analysis: Implementation in the interactive program STANJAN*. Stanford, 1986.
- REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. *Gasification technologies: A primer for engineers and scientists*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 0-8247-2247-7.
- RICHARDSON, J.; BJÖRHEDEN, R.; HAKKILA, P.; LOWE, A. T.; SMITH, C. T. *Bioenergy from sustainable forestry: Guiding principles and practice*. New York: Kluwer Academic schools, 2002. ISBN 0-306-47519-7.

- RODRIGUES, R.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Coleção de 10 problemas numéricos típicos em Engenharia Química resolvidos com o simulador EMSO. In: *XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Recife, Brasil: [s.n.], 2008.
- RODRIGUES, R.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Teaching chemical reaction engineering using EMSO simulator. *Computer Application in Engineering Education*, Article in press, 2009.
- ROGEL, A.; AGUILLÓN, J. The 2D eulerian approach of entrained flow and temperature in a biomass stratified downdraft gasifier. *American Journal of Applied Sciences*, v. 3, n. 10, p. 2068–2075, 2006.
- RUGGIERO, M.; MANFRIDA, G. An equilibrium model for biomass gasification processes. *Renewable Energy*, v. 16, n. 1-4, p. 1106–1109, 1999.
- SCHMIDT, D. K. Integrated gasification combined cycle—A view to the future. In: *Coal-fired Power Systems: Advanced in IGCC and PFBC Review Meeting*. Morgantown, USA: [s.n.], 1994.
- SCHUSTER, G.; LÖFFLER, G.; WEIGL, K.; HOFBAUER, H. Biomass steam gasification—An extensive parametric modeling study. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 1, p. 71–79, 2001.
- SENELWA, K. A. *The air gasification of woody biomass from short rotation forests: Opportunities for small scale biomass-electricity systems*. Tese (Doutorado) — Department of Agricultural Engineering. Massey University, Palmerston North, 1997.
- SHARMA, A. K. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 4, p. 832–842, 2008.
- SIVAKUMAR, S.; PITCHANDI, K.; NATARAJAN, E. Design and analysis of downdraft biomass gasifier using computational fluid dynamics. In: *2nd International Conference on Computational Mechanics and Simulation*. Guwahati, India: [s.n.], 2006.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 697 p. ISBN 007-059239-X.
- SOARES, R. P. *Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimization. In: *13th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Lappeenranta, Finland: Elsevier Science Publishers, 2003. p. 947–952.
- SOUZA-SANTOS, M. L. *Solid fuels combustion and gasification: Modeling, simulation, and equipment operation*. New York: Marcel Dekker, 2004. 460 p. ISBN 0-8247-0971-3.
- SRINIVASAN, R. A.; SRIRAMULU, S.; KULASEKARAN, S.; AGARWAL, P. K. Mathematical modeling of fluidized bed combustion – 2: Combustion of gases. *Fuel*, v. 77, n. 9/10, p. 1033–1049, 1998.
- STAUDT, P. B. *Modelagem e simulação dinâmica de colunas de destilação*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

- TINAUT, F. V.; MELGAR, A.; PÉREZ, J. F.; HORILLO, A. Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 11, p. 1076–1089, 2008.
- TUMMESCHEIT, H.; KLOSE, M.; ERNST, T. Modelica and smile—a case study applying object-oriented concepts to multi-facet modeling. In: *9th European Simulation Symposium ESS97*. [S.l.: s.n.], 1997.
- TURN, S. Q. Chemical equilibrium prediction of potassium, sodium, and chlorine concentrations in the product gas from biomass gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, n. 26, p. 8928–8937, 2007.
- URNS, S. R. *An introduction to combustion: Concepts and applications*. Boston: McGraw-Hill, 2000. ISBN 0-07-230096-5.
- USHIMA, A. H. *Modelagem e simulação de pirólise e secagem de biomassa em gaseificador contracorrente*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- VIEIRA, M. S. *Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando à obtenção de cromato de sódio (VI)*. 137 p. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- WALAWENDER, W. P.; CHEE, C. S.; FAN, L. T. Operating parameters influencing downdraft gasifier performance. In: *Energy from Biomass and Wastes XI*. Chicago, USA: [s.n.], 1988. p. 411–445.
- WANG, Y.; KINOSHITA, C. M. Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy*, v. 51, n. 1, p. 19–25, 1993.
- WANG, Y.; YAN, L. CFD studies on biomass thermochemical conversion. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 9, p. 1108–1130, 2008.
- WILAIPON, P.; FUNG, C. C. A study on a corn cob gasifier engine-generator for electricity generation in northern Thailand using the equilibrium model. In: *International Conference on Power System Technology*. Kunming, China: [s.n.], 2002. v. 1, p. 153–157.
- WILLIAMS, F. A. *Combustion theory: The fundamental theory of chemically reacting flow systems*. Menlo Park: Benjamin/Cummings Publishing Company, 1985. ISBN 0-8053-9801-5.
- WURZENBERGER, J. C.; WALLNER, S.; RAUPENSTRAUCH, H.; KHINAST, J. G. Thermal conversion of biomass: Comprehensive reactor and particle modeling. *AIChE Journal*, v. 48, n. 10, p. 2398–2411, 2002.
- XIANG-FU, Z. *Experimental study and modeling of biomass gasification in fluidized bed*. Dissertação (Mestrado) — School of Energy and Power Engineering. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 2006.
- YANG, W.; PONZIO, A.; LUCAS, C.; BLASIAK, W. Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air. *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 3, p. 235–245, 2006.
- YOON, H.; WEI, J.; DENN, M. M. A model for moving-bed coal gasification reactors. *AIChE Journal*, v. 24, n. 5, p. 885–903, 1978.

- ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; LEAN, C. H.; SEETHARAMU, K. N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion and Management*, v. 42, n. 2, p. 1499–1515, 2001.
- ZELEZNIK, F. J.; GORDON, S. *An analytical investigation of three general methods of calculating chemical-equilibrium compositions*. Cleveland, Ohio, 1960. NASA-TN-D-473.
- ZELEZNIK, F. J.; GORDON, S. Calculation of complex chemical equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 60, n. 6, p. 27–57, 1968.