

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº - 176

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDOS PARA CONTRIBUIÇÃO NA MODELAGEM
DINÂMICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE
SISTEMAS TÉRMICOS: PROCESSOS DE
GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE DA BIOMASSA E DA
COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL**

Aluno: Rodrigo Antônio Pinto de Melo

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Lucena

Recife/PE

Junho/2012

RODRIGO ANTÔNIO PINTO DE MELO

**ESTUDOS PARA CONTRIBUIÇÃO NA MODELAGEM DINÂMICA E
SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE SISTEMAS TÉRMICOS:
PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE DA BIOMASSA E
DA COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Modelagem e simulação de processos.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Lucena.

Recife
2012

Catalogação na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

M528e Melo, Rodrigo Antônio Pinto de.
Estudos para contribuição na modelagem dinâmica e simulação computacional de sistemas térmicos: processos de gaseificação e pirólise da biomassa e da combustão do gás natural / Rodrigo Antônio Pinto de Melo. - Recife: O Autor, 2012.
118 folhas, il., gráfs., tabs.
Orientador: Profº Drº Sérgio Lucena.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.
Inclui Referências e Anexos.
1. Engenharia Química. 2. Gaseificação. 3. Pirólise. 4. Biomassa. 5. Gás Natural. I. Lucena, Sérgio (Orientador). II. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2012- 271

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 21 de junho de 2012 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

Prof.Dr. Sérgio Lucena
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Profa.Dra. Laisse Carvalho de Albuquerque Maranhão
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Gabriel Francisco da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFSE

Dedico este trabalho a meus pais, Teovani Maria e Albercio Cesar, pelos esforços que fizeram pela minha educação moral e intelectual – e a meus Avós por todo o apoio e amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus pela oportunidade que concedeu ao meu espírito de aprendizado intelectual e moral nesta reencarnação.

A todos os membros da minha família sem os quais não poderia ter chegado aqui.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Ao Prof. Sérgio Lucena pela orientação e coordenação no trabalho desenvolvido.

Ao laboratório de Controle Avançado e Otimização de Processo (LACO) pela oportunidade que me concedeu de ser útil e a todos os amigos deste.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

“A pureza do coração é inseparável da simplicidade e da humildade; ela exclui todo pensamento de egoísmo e orgulho; é por isso que Jesus toma a criança como símbolo dessa pureza, como a tomou por símbolo de humildade.”

ALLAN KARDEC

RESUMO

O uso da biomassa para obtenção de energia, combustíveis e produtos derivados do petróleo de uma maneira sustentável e renovável está sendo uma alternativa buscada para a diversificação energética e futura substituição a combustíveis não renováveis. Novas tecnologias para gaseificação e pirólise da biomassa e também para combustão do gás natural vem sendo desenvolvidas, e o reator a leito fluidizado desempenha papel importante na produção desses três processos, por permitir um bom controle de temperatura, um bom rendimento e menos emissão de poluentes. Neste trabalho, foram estudados modelos matemáticos para sistemas termoquímicos da gaseificação e pirólise da biomassa e combustão do gás natural em reatores a leito fluidizado. Dois modelos matemáticos transientes e unidimensionais foram desenvolvidos para os processos citados no reator a leito fluidizado nos regimes borbulhante e circulante. Os modelos matemáticos são compostos por equações diferenciais parciais e foram resolvidos numericamente através da discretização pelo método das linhas e implementados no Matlab® através de uma S-function. Um diagrama de bloco representando o reator de leito fluidizado foi construído no Simulink, e a integração das equações foi feita através do integrador ode15s. Simulações para os três processos foram feitas com o objetivo de mostrar a qualidade do modelo matemático desenvolvido. Foi possível acompanhar a concentração e temperatura ao longo do reator para os três processos estudados e verificar a grande capacidade do reator de leito fluidizado de reter a energia térmica através de sólidos inertes e possibilitar a operação de sistemas termoquímicos em temperaturas mais baixas, evitando a emissão de poluentes atmosféricos. No processo de gaseificação da biomassa, foi analisada a concentração dos componentes do gás de síntese gerado e a influência da temperatura de operação do reator e da vazão do agente gaseificador para o processo. Na simulação do modelo matemático para o processo de pirólise da biomassa, verificou-se a composição da produção de gás, alcatrão e carvão vegetal e que a temperatura de maximização de produção de gás ou de alcatrão pode ser obtida através da simulação. Na simulação do processo de combustão do gás natural, foi visto que esse tipo de reator consegue operar em temperaturas abaixo das quais se verifica a produção de poluentes como NO_x . Os modelos matemáticos desenvolvidos servirão como um gerador de dados para uma futura aplicação em controle de processos.

Palavras-Chaves: Gaseificação. Pirólise. Biomassa. Combustão. Gás natural. Modelo matemático.

ABSTRACT

The use of biomass to obtain energy, fuels and products derived from petroleum in a sustainable way and renewable is being a searched alternative for energy diversification and future replacement for non-renewable fuels. New technologies for gasification and pyrolysis of biomass and also for combustion of natural gas has been developed, and the fluidized bed reactor plays an important role in the production of these three processes, enabling for a nice temperature control, a good yield and less emission of pollutants. This work, we studied the mathematical models for Thermochemical gasification systems and pyrolysis from biomass and combustion of natural gas in fluidized bed reactors. Two transient mathematical models and one-dimensional were developed for the processes mentioned in the fluidized bed reactor on bubbling and circulating regimes. The mathematical models are composed by partial differential equations and were solved numerically through the discretization by the method of lines and implemented in MATLAB ® using a S-function. A block diagram representing the fluidized bed reactor was constructed on Simulink, and the integration of the equations was made using the ode15s integrator. Simulations for the three cases were made with the aim of show the quality of the developed mathematical model. It was possible to monitor the concentration and temperature along the reactor for the three studied processes and verify the ability of the fluidized bed reactor to retain the heat energy through inert solids and enable the thermochemical system operation at lower temperatures, avoiding the emission of air pollutants. In the process of gasification from biomass, was analyzed the concentration of the components of the synthesis generated gas and the influence of the operation temperature of the reactor and of agent gasifier flow for the process. In mathematical model simulation for the process of pyrolysis from biomass, has been observed the composition of gas production, tar and charcoal and the temperature of maximizing production of gas or tar can be obtained through the simulation. In the simulation of the process of combustion of natural gas, has been seen that this type of reactor can operate at temperatures below which occurs the production of pollutants such as NO_x . The mathematical models developed will serve as a data generator for a future application in process control.

Keywords: Gasification. Pyrolysis. Biomass. Combustion. Natural gas. Mathematical model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Rotas de gaseificação baseada no tipo de agente gaseificante.	29
Figura 1.2 – Modelo duas fases do reator.....	33
Figura 1.3 – Divisão hidrodinâmica do leito	34
Figura 1.4 – Diagrama do processo de gaseificação em reator de leito fluidizado no ASPEN PLUS	35
Figura 1.5 – Diagrama do processo de produção de hidrogênio.....	36
Figura 1.6 – Processo de gaseificação a vapor	37
Figura 1.7 – Modelo de reator cíclico e compartilhado	37
Figura 2.8 – A conversão de um reagente em reator de leito fluidizado borbulhante é geralmente menor do que para os escoamentos pistonado e com mistura perfeita.....	42
Figura 2.9 – Modelo bifásico para representar o leito fluidizado borbulhante, com seis parâmetros a serem ajustados: v_1 , V_1 , $(D/u.L)_1$, $(D/u.L)_2$, m_1 e K	44
Figura 2.10 – Comportamento do gás na vizinhança da bolha.....	45
Figura 2.11 – Rastro de sólidos carregado pela bolha	45
Figura 2.12 – Classificação hidrodinâmica para o reator a leito fluidizado.	47
Figura 2.13 – Divisão hidrodinâmica do reator de leito fluidizado	49
Figura 2.14 – Volume de controle diferencial no leito	54
Figura 2.15 – Cinética de duas etapas para pirólise.....	68
Figura 3.16 – Diagrama de bloco para o processo de gaseificação	74
Figura 3.17 – Diagrama de bloco para o processo de pirólise.....	74
Figura 3.18 – Fluxograma para os simuladores de gaseificação, pirólise da biomassa e combustão do gás natural em reator de leito fluidizado.....	75
Figura 4.19 – Frações molares do gás produzido ao longo do reator.(Cinética Tabela 2.4)	83
Figura 4.20 – Perfil de temperatura do reator versus comprimento do reator e tempo.(Cinética Tabela 2.4)	83
Figura 4.21 – Frações molares do gás produzido ao longo do reator. (Cinética Tabela 2.5)	84
Figura 4.22 – Frações molares do gás produzido ao longo do reator.	86
Figura 4.23 – Perfil de temperatura ao longo do reator.	86

Figura 4.24 – Frações molares do gás produzido ao longo do reator.....	87
Figura 4.25 – Perfil de temperatura ao longo do reator.....	87
Figura 4.26 – Concentração mássica dos produtos da pirólise. (T=823 K).....	89
Figura 4.27 – Concentração mássica da composição gasosa gerada na pirólise. (T=823 K).....	90
Figura 4.28 – Perfil da produção do alcatrão versus comprimento do reator e o tempo. (T=823 K).....	90
Figura 4.29 – Concentração mássica dos produtos da pirólise. (T=873 K).....	91
Figura 4.30 – Perfil da produção do alcatrão versus comprimento do reator e o tempo. (T=873 K).....	91
Figura 4.31 – Concentração mássica dos produtos da pirólise (T=823 K).....	93
Figura 4.32 – Concentração mássica da composição gasosa gerada na pirólise (T=823 K).....	93
Figura 4.33 – Concentração mássica dos produtos da pirólise (T=823 K).....	95
Figura 4.34 – Perfil do consumo de biomassa versus comprimento do reator e o tempo (T=823 K).....	95
Figura 4.35 – Concentração mássica dos produtos da pirólise (T=873 K).....	96
Figura 4.36 – Perfil da produção do alcatrão versus comprimento do reator e o tempo (T=873 K).....	96
Figura 4.37 – Fração molar das espécie ao longo do leito. Comparação da simulação do modelo com os resultados experimentais do Pre et al. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).....	98
Figura 4.38 – Perfil de temperatura ao longo do reator. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).....	99
Figura 4.39 – Fração molar das espécie ao longo do leito. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).....	100
Figura 4.40 – Perfil de temperatura ao longo do reator. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).....	100
Figura 4.41 – Fração molar do metano ao longo do leito. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).....	102
Figura 4.42 – Perfil de temperatura ao longo do leito. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Versões da tecnologia de pirólise	31
Tabela 2.1 - Parâmetros hidrodinâmicos	51
Tabela 2.2 - Parâmetros hidrodinâmicos para o slugging no leito.....	52
Tabela 2.3 - Frações gasosa e de sólido	53
Tabela 2.4 - Parâmetros da cinética de primeira ordem para pirólise primária	64
Tabela 2.5 - Parâmetros da cinética de primeira ordem para pirólise primária	65
Tabela 2.6 - Cinética da gaseificação da biomassa.....	65
Tabela 2.7 - Cinética da gaseificação da biomassa.....	66
Tabela 2.8 - Cinética da gaseificação da biomassa.....	66
Tabela 2.9 - Cinética da gaseificação da biomassa.....	67
Tabela 2.10 - Cinética 1 (pirólise rápida em leito fluidizado).....	69
Tabela 2.11 - Cinética 2 (pirólise rápida em leito fluidizado).....	69
Tabela 2.12 - Parâmetros cinético.....	70
Tabela 2.13 - Cinética de combustão do gás natural	71
Tabela 3.1 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante	76
Tabela 3.2 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito circulante....	76
Tabela 3.3 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante.	76
Tabela 3.4 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante.	76
Tabela 3.5 - Percentagem dos produtos da pirólise a temperatura de 600°C.....	77
Tabela 3.6 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante com slugging.	77
Tabela 3.7 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito circulante....	77
Tabela 3.8 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante.	78
Tabela 3.9 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito circulante....	78
Tabela I.1 - Constantes polinomiais dos componentes.....	112
Tabela I.2 - Constantes polinomiais dos componentes.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla	Definição
DTR	Distribuição do tempo de residência
EDP	Equação diferencial parcial
EDO	Equação diferencial ordinária
BDF	Backward differentiation formula
NDF	Numerical differentiation formula

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS ALFABÉTICOS

Símbolo	Descrição	Unidade
a_s	Área interfacial da partícula	[m ⁻¹]
d_p	Diâmetro da partícula	[m]
d_b	Diâmetro da bolha	[m]
d_{bo}	Diâmetro inicial da bolha	[m]
d_{bm}	Diâmetro máximo da bolha	[m]
g	Constante gravitacional	[m/s ²]
h_p	Coeficiente convectivo de calor para o sólido	[kj/m ² .s.K]
k_g	condutividade térmica do gás	[kj/m.s.K]
m_s	Massa de sólido no leito	[kg]
n_d	Número de furos da placa perfurada	[Adimensional]
u_b	velocidade da bolha	[m/s]
u_e	velocidade da emulsão	[m/s]
$u_{s,e}$	Velocidade do sólido na emulsão	[m/s]
$u_{s,b}$	Velocidade do sólido na bolha	[m/s]
$\Delta H_{R,j}^{G-G}$	Entalpia da reação homogênea j	[kj/kmol]
$\Delta H_{R,j}^{G-S}$	Entalpia da reação heterogênea j	[kj/kmol]
A_r	Área do reator	[m ²]
C_{pg}	Capacidade calorífica do gás	[kj/kmol.K]
C_{ps}	Capacidade calorífica do sólido	[kj/kg.K]

$C_{i,pbw}$	Capacidade calorífica do componente i na fase bolha + rastro	[kj/kmol.K]
$C_{i,pe}$	Capacidade calorífica do componente i na fase emulsão	[kj/kmol.K]
$C_{i,bw}$	Concentração do componente i na fase bolha + rastro	[kmol/m ³]
$C_{i,e}$	Concentração do componente i na fase emulsão	[kmol/m ³]
$C_{c,bw}$	Concentração do carbono na fase bolha + rastro	[kmol/m ³]
$C_{c,e}$	Concentração do carbono na fase emulsão	[kmol/m ³]
D_i	Difusão do componente i na bolha	[m ² /s]
D_g	Dispersão axial do gás	[m ² /s]
D_s	Dispersão axial do sólido	[m ² /s]
D_r	Diâmetro do reator	[m]
H_{mf}	Altura mínima de fluidização	[m]
H	Altura do leito dinâmico	[m]
H_{bc}	Coeficiente de troca térmica bolha-nuvem	[kj/m ³ .s.K]
H_{ce}	Coeficiente de troca térmica nuvem-emulsão	[kj/m ³ .s.K]
H_{be}	Coeficiente de troca térmica bolha-emulsão	[kj/m ³ .s.K]
$K_{i,bc}$	Coeficiente de transferência de massa (gás) bolha-nuvem para o componente i	[s ⁻¹]
$K_{i,ce}$	Coeficiente de transferência de massa (gás) nuvem-emulsão para o componente i	[s ⁻¹]
$K_{i,be}$	Coeficiente de transferência de massa (gás) bolha-nuvem para o componente i	[s ⁻¹]
$K_{i,we}$	Coeficiente de transferência de massa (sólido) rastro-emulsão	[s ⁻¹];
L_s	Altura em que começa o slugging	[m]
L_f	Altura em que começa o freeboard ($L_f = H$)	[m]
Pr	Número de Prandtl	[Adimensional]

Q_g	Vazão de gás	$[\text{m}^3/\text{s}]$
Q_c	Vazão de combustíveis	$[\text{kg/s}]$
Re	Número de Reynolds	[Adimensional]
$R_{i,bw}^{G-G}$	Taxa de reação homogênea do componente i na fase bolha + rastro	$[\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$
$R_{i,e}^{G-G}$	Taxa de reação homogênea do componente i na emulsão	$[\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$
$R_{i,bw}^{G-S}$	Taxa de reação heterogênea do componente i na fase bolha + rastro	$[\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$
$R_{i,e}^{G-S}$	Taxa de reação heterogênea do componente i na fase emulsão	$[\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$
T_{bw}	Temperatura da fase bolha + rastro	[K]
T_e	Temperatura da fase emulsão	[K]
T_{sbw}	Temperatura do sólido na fase bolha + rastro	[K]
T_{se}	Temperatura do sólido na fase emulsão	[K]
T_g	Temperatura do gás	[K]
T_s	Temperatura do sólido	[K]
T_o	Temperatura de início do processo	[K]
U_0	Velocidade do gás na entrada do reator	[m/s]
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	[m/s]
U_{ms}	Velocidade mínima de slugging	[m/s]
V_s	Volume de sólido no leito	$[\text{m}^3]$
Z	Altura do reator	[m]

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Descrição	Unidade
ρ_s	densidade do sólido	[kg/m ³]
ρ_g	densidade do gás	[kg/m ³]
ε_{mf}	Porosidade na condição de mínima de fluidização	[Adimensional]
ε	Porosidade no leito	[Adimensional]
ε_b	Porosidade na bolha	[Adimensional]
ε_e	Porosidade na bolha	[Adimensional]
ε_{rad}	Emissividade da partícula	[Adimensional]
λ_g	Dispersão axial térmica para fase gás	[kj/m.s.K ²]
σ	Constante de Stephan-Boltzmann	[kj/m ² .s.K ⁴]
α	Volume do rastro por volume de bolha	[Adimensional]
δ	Fração de bolhas	[Adimensional]
μ	Viscosidade do gás	[kg/m.s];

SUBSCRITO INFERIOR

Índice	Descrição
b	Bolha
bio	Bioóleo (alcatrão)
be	Bolha e emulsão
bw	Fase bolha + rastro
bws	Fase bolha + rastro com slugging
c	Carbono
e	Fase emulsão
es	Fase emulsão com slugging
f	Freeboard
g	Gás
i	Componente
j	Reação
p	Partícula (sólida)
rad	Radioativa
s	Sólidos
sb	Sólidos na bolha
sbw	Sólidos na fase bolha + rastro
sbws	Sólidos na fase bolha + rastro com slugging
se	Sólidos na fase emulsão
ses	Sólidos na fase emulsão com slugging
we	Rastro e emulsão

SUBSCRITO SUPERIOR

Índice Descrição

comb	Processo de combustão
gas	processo de gaseificação
in	Entrada
pir	Processo de pirólise
G-G	Contato gás – gás
G-S	Contato gás – sólido

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	22
CAPÍTULO 1	24
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.1 BIOMASSA COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA.....	24
1.2 BIOMASSA COMO FONTE ALTERNATIVA DE GERAÇÃO DE MATÉRIA- PRIMA PARA OBTENÇÃO DE NOVOS PRODUTOS	25
1.2.1 Conversão de Gás de Síntese.....	25
1.2.2 Conversão de Alcatrão	26
1.2.3 Produção de Hidrogênio.....	26
1.2.4 Conversão da Biomassa em Carvão	26
1.3 GASEIFICAÇÃO	27
1.4 PIRÓLISE	29
1.5 COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO	31
1.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMAS TÉRMICOS EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO.....	32
1.6.1 Modelagem Matemática em Reatores de Leito Fluidizado para Gaseificação da Biomassa	33
1.6.2 Modelagem Matemática em Reatores de Leito Fluidizado para Combustão do Gás Natural.....	38
1.6.3 Modelagem Matemática em Reatores de Leito Fluidizado para Pirólise da Biomassa	39
CAPÍTULO 2	40
2 MODELAGEM MATEMÁTICA	40
2.1 MODELOS E DIVISÕES HIDRODINÂMICAS PARA REATORES DE LEITO FLUIDIZADO	42
2.1.1 Leito Fluidizado Borbulhante.....	42
2.1.2 Leito Fluidizado Borbulhante com <i>Slug</i>	45
2.1.3 Leito Fluidizado Circulante	46

2.2	DIVISÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	47
2.3	MODELO HIDRODINÂMICO DO LEITO BORBULHANTE	49
2.4	MODELO HIDRODINÂMICO DA REGIÃO DE <i>SLUGGING</i>	52
2.5	MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	53
2.5.1	Modelo Matemático na Região de Duas Fases	53
2.5.2	Modelo Matemático na Região de <i>Freeboard</i>	57
2.6	MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE	58
2.7	CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO NO LEITO FLUIDIZADO	59
2.8	CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE EM LEITO FLUIDIZADO	60
2.9	CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O PROCESSO DE COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL EM LEITO FLUIDIZADO	61
2.10	CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE	62
2.11	CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA	63
2.12	CINÉTICA DA PIRÓLISE RÁPIDA.....	67
2.13	CINÉTICA DA COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL	70
CAPÍTULO 3	72
3	METODOLOGIA	72
3.1	PARÂMETROS DA FLUIDIZAÇÃO E DO REATOR PARA OS CASOS ESTUDADOS	76
CAPÍTULO 4	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1	GASEIFICAÇÃO	80
4.1.1	Caso 1: Gaseificação em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante	81
4.1.2	Caso 2: Gaseificação em Reator de Leito Fluidizado Circulante	84
4.2	PIRÓLISE ISOTÉRMICA	88
4.2.1	Caso 3: Pirólise Isotérmica em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante	88
4.2.2	Caso 4: Pirólise Isotérmica em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante com <i>Slugging</i>	92

4.2.3	Caso 5: Pirólise Isotérmica em Reator de Leito Fluidizado Circulante	94
4.3	COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL.....	97
4.3.1	Caso 6: Combustão do Gás Natural em Leito Fluidizado Borbulhante	97
4.3.2	Caso 7: Combustão do Gás Natural em Leito Fluidizado Circulante	99
4.3.3	CASO 8: Estudo da Influência da Quantidade de Sólido Arrastado pelas Bolhas no Processo de Combustão do Gás Natural	101
	CAPÍTULO 5	103
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	103
5.1	CONCLUSÕES	103
5.2	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
	ANEXO I	112

INTRODUÇÃO

Há aproximadamente 100 anos atrás a biomassa começou a perder sua liderança histórica para a energia do carvão, e depois, com o crescimento do petróleo e do gás natural, a utilização da biomassa foi reduzida praticamente às residências particulares em regiões agrícolas. Hoje, em maior ou menor intensidade, a maioria dos países, sejam eles desenvolvidos ou não, está promovendo ações para que as energias alternativas renováveis tenham participação significativa em suas matrizes energéticas. A motivação para essa mudança é a necessidade de redução do uso de derivados do petróleo e, consequentemente, a dependência energética desses países em relação aos países exportadores de petróleo. Além disso, a redução no consumo dos derivados do petróleo também diminui a emissão de gases promotores do efeito estufa (CORTEZ *et al.*, 2008).

A biomassa, geralmente e de forma errônea, é tida como um combustível inferior e raramente é incluída nas estatísticas energéticas, quando, na verdade, deveria ser considerada uma fonte renovável e equivalente aos combustíveis fósseis. Ela oferece flexibilidade, pois tem várias aplicações e pode ser usada na produção de diversos combustíveis. A biomassa pode ser queimada diretamente para produzir eletricidade ou calor, ou pode ser convertida em combustíveis sólidos, gasosos e líquidos por meio de tecnologias de conversão como a fermentação, empregada para produzir alcoóis, a digestão bacteriana, para produzir biogás, e a gaseificação, para produzir um substituto do gás natural. Os resíduos industriais, agrícolas e florestais podem ser usados como fontes de biomassa ou podem os plantios energéticos, como os de árvores e cana-de-açúcar, ser cultivado especificamente para serem convertidos em energia (HALL *et al.*, 2005).

A busca por novas tecnologias que utilizam recursos renováveis para obter não só a sustentabilidade energética, mas também, produtos derivados do próprio petróleo vêm sendo o objetivo de muito pesquisadores. O conceito novo de biorrefinaria que nada mais é do que uma estrutura nos quais processos diferentes de conversão da biomassa são colocados lado a lado, de modo que o produto de um processo se torne a matéria-prima do processo seguinte, vem sendo analisado. A ideia principal é que além da fabricação de carvão para combustível e uso como condicionador do solo, técnicas desenvolvidas

recentemente permitam obter produtos múltiplos. As rotas dos produtos são: a) Produtos de gás de síntese, b) Produtos de óleo crus (alcatrão), c) Utilização dos vapores do processo da pirólise para produzir hidrogênio e d) Conversão para carvão vegetal (PEREZ *et al.*, 2011).

A aplicação de novas tecnologias de reatores para os processos de gaseificação, pirólise e combustão vem sendo pesquisada, e os reatores a leito fluidizado vem sendo uma alternativa de grande interesse para o processo devido a sua versatilidade, controle de temperatura, menos emissão de poluentes e custos atrativos de implantação. Um modelo matemático de processos térmicos neste tipo de reator que seja capaz de predizer as composições dos gases, carvão e temperatura possui uma grande importância para o estudo, compreensão, aperfeiçoamento, desenvolvimento e comparação destes processos. O objetivo geral deste estudo foi desenvolver modelos matemáticos dos processos termoquímicos da gaseificação, pirólise e combustão em reatores de leito fluidizado para uma futura aplicação em planta piloto. O modelo será desenvolvido em código na linguagem de *script.m* (Matlab[®]) e tem como foco principal a análise, aperfeiçoamento e comparação dos processos na geração de energia e na obtenção de produtos (gás de síntese, alcatrão, carvão vegetal) e o uso desses produtos como matéria-prima para produção de gás de síntese, fenóis, carvão, ácidos, etc. Os modelos matemáticos também servirão para uma futura aplicação de técnicas de controle de processo em reatores a leito fluidizado.

CAPÍTULO 1

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi feita uma revisão bibliográfica do uso da biomassa como fonte de energia e geração de produtos, dos processos termoquímicos da gaseificação e pirólise da biomassa e da combustão do gás natural, e do desenvolvimento de modelos matemáticos em reatores de leito fluidizado.

1.1 BIOMASSA COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

A biomassa é uma fonte renovável de produção de energia em escala suficiente para desempenhar um papel expressivo no desenvolvimento de programas vitais de energias renováveis e na criação de uma sociedade ecologicamente mais consciente. Embora seja uma fonte de energia primitiva, seu amplo potencial ainda precisa ser explorado. Depois de longo período de negligência, o interesse pela biomassa como fonte de energia renasce e os novos avanços tecnológicos demonstram que ela pode tornar-se mais eficiente e competitiva (ROSILLO-CALLE *et al.*, 2005).

A biomassa tem origem em resíduos sólidos urbanos, animais, vegetais, industriais e florestais e, voltada para fins energéticos, abrange a utilização desses vários resíduos para a geração de fontes alternativas de energia. Apresenta diferentes tecnologias para o processamento e transformação de energia, mas todas as tecnologias de biomassa atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: o custo da biomassa e a eficiência energética de sua cadeia produtiva. A principal fonte para gerar energia da biomassa está nos resíduos. Os resíduos gerados em todo o mundo são recurso de grande potencial para a obtenção de energia apenas sob uma adequada exploração (CORTEZ *et al.*, 2008).

Nos países industrializados, a biomassa apresenta um papel importante na produção total de energia, principalmente naqueles com baixo potencial hídrico aproveitável e baixas reservas de petróleo. Ela também deve ser considerada através de um grande segmento de mercado a ser explorado e desenvolvido como alternativa energética, aumentando progressivamente sua participação na geração de potência e calor. Outro aspecto importante é o mercado potencial que desponta nos países detentores das tecnologias de conversão e utilização da biomassa, em relação aos fornecimentos de máquinas, equipamentos e transferências tecnológicas. As razões que tornam a utilização da biomassa atrativa para fins energéticos são: constitui uma fonte de riqueza natural própria e renovável, com elevada disponibilidade e facilidade de uso; aumenta a diversificação dos sistemas de geração de eletricidade, através de uma fonte segura, sustentável e independente de fatores externos; pode ser convertida de maneira econômica e ambientalmente correta em diversas formas de energia (calor, eletricidade, etanol, etc.); contribui para a redução da emissão de gases de efeito estufa; benefícios sociais de grande importância, principalmente para os países em desenvolvimento, tais como: diversificação das atividades agrícolas, aumento no número de empreendimentos no meio rural e a recuperação de áreas devastadas e degradadas pelo uso inadequado (ROSAL, 2008).

1.2 BIOMASSA COMO FONTE ALTERNATIVA DE GERAÇÃO DE MATÉRIA-PRIMA PARA OBTENÇÃO DE NOVOS PRODUTOS

1.2.1 Conversão de Gás de Síntese

Os dois principais componentes do gás de síntese, H₂ e CO, são as fontes para produzir hidrocarbonetos através de vários processos catalíticos. Processos para convertê-lo em produtos incluem a conversão em compostos como amônia, metanol e gases industriais e consome entre 50% e 75% do custo de produção. Também se utiliza de seu uso direto como gás combustível limpo ou em turbinas a gás para produzir energia elétrica. (PEREZ *et al.*, 2011).

1.2.2 Conversão de Alcatrão

O alcatrão obtido pelo processo de pirólise rápida de biomassa é uma mistura complexa de compostos orgânicos, no qual, embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como um petróleo de origem vegetal. O alcatrão apresenta uma cor marrom e sua composição elementar é aproximada a da biomassa utilizada. Como fonte de materiais, provavelmente a mais promissora das aplicações de seu uso é como substituinte do fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas. A fração fenólica do alcatrão pode substituir o fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa (ROCHA *et al.*, 2004).

1.2.3 Produção de Hidrogênio

Muitos países possuem a opinião de que um dia todo o principal sistema de fornecimento de energias para casas e transportes será baseado em hidrogênio. Somando-se a isso, o hidrogênio é também o principal ingrediente na fabricação de fertilizantes agrícolas. Isto faz com que a produção de hidrogênio de uma maneira sustentável por meio de fontes renováveis de biomassa seja extremamente atrativa. O hidrogênio pode ser produzido através de um processo de pirólise da biomassa ou gaseificação seguidos por um processo de reforma a vapor (PEREZ *et al.*, 2011).

1.2.4 Conversão da Biomassa em Carvão

A principal vantagem do uso do carvão vegetal sobre o carvão fóssil ou mineral é que o primeiro praticamente não contém enxofre e apresenta baixa concentração de nitrogênio e cinzas. Estas propriedades fazem do carvão vegetal especialmente atrativo para gaseificação e combustão. Devido a sua inerente porosidade, biocarbonos fabricados a partir de carvão vegetal frequentemente apresentam uma elevada superfície específica e são excelentes adsorventes para limpezas de ar e água. O carvão vegetal tem muitas

aplicações na agricultura e geralmente é usado como condicionador do solo e redutor das emissões de gases do efeito estufa. O Brasil é um grande produtor de carvão vegetal, responsável por cerca de 28% da produção mundial, sendo também o País de maior consumo de carvão vegetal, principalmente na indústria siderúrgica onde é usado como termorredutor (PEREZ *et al.*, 2011).

1.3 GASEIFICAÇÃO

A gaseificação é o processo termoquímico de converter um insumo sólido ou líquido num gás com características basicamente combustíveis, através de sua oxidação parcial a temperaturas intermediárias, isto é, temperaturas acima das recomendadas nos processos de pirólise rápida e abaixo das recomendadas nos processos de combustão. Ao processo de gaseificação são supridas quantidades restrinvidas de oxigênio, na forma de oxigênio puro ou simplesmente ar atmosférico, dependendo, principalmente, do uso final do gás obtido. O material carbonoso sólido pode também ser gaseificado na presença de quantidades relativas de vapor de água superaquecido sendo incorporados ao agente de gaseificação (oxigênio ou ar), com o objetivo principal de produzir uma mistura gasosa especial, conhecida como gás de síntese ou *syngas*, basicamente rica em hidrogênio e monóxido de carbono. A gaseificação com ar produz um gás de baixo poder calorífico, de aproximadamente 5 MJ/Nm³, e contendo ao redor de 50% em volume de nitrogênio na mistura gasosa de saída do reator (base seca). Já quando a gaseificação é realizada com oxigênio puro ou misturas de oxigênio e ar ou ar com vapor de água, o gás obtido tem um maior poder calorífico, devido ao fato de que é um gás isento ou com baixos teores de nitrogênio livre na mistura. Nesse caso, a mistura pode alcançar um poder calorífico de aproximadamente 10 a 15 MJ/Nm³ (LORA *et al.*, 2008)

O gás produzido tem que ser tratado de modo a atender aos requisitos de sua aplicação no uso final. Nos sistemas acoplados de gaseificação – combustão, os gases não são tratados. Para as aplicações em turbinas a gás em sistemas de geração de eletricidade, o gás deve entrar livre de particulados, alcatrão, compostos de enxofre e de cloro e de metais alcalinos para garantir a integridade da parte quente da turbina. Para as aplicações em motores de combustão interna, o gás deve ser resfriado para garantir que cada cilindro

receba um aporte energético suficiente, além de ser necessário o controle dos teores de alcatrão e particulados para assegurar que as válvulas e os cilindros estejam protegidos. Nas aplicações em células a combustível, é necessário que o gás tenha alto teor de hidrogênio e não esteja contaminado por enxofre e cloro, para assegurar a proteção dos eletrodos. Para as operações de síntese, como a produção de metanol e hidrogênio, os particulados e as substâncias contaminantes devem ser removidos para evitar o envenenamento dos catalisadores (FAAIJ *et al.*, 2005).

De um modo geral podemos dizer que existem duas principais rotas de interesse para a produção e expansão em escala da tecnologia de gaseificação. A primeira é a produção combinada de calor e de energia elétrica, neste caso um gás combustível de qualidade média para alta é pretendido, dependendo da rota posterior de uso, isto é, queima direta em fornos, fornalhas, ou caldeiras, ou diversos tipos de acionamentos primários, tais como turbinas a vapor, turbinas a gás, motor alternativo de combustão interna, etc. A segunda rota é a obtenção de gás de síntese, gás de elevada qualidade que pode ser posteriormente reformado em reator catalítico ou fermentativo para a obtenção de combustíveis líquidos hidrocarbonetos, alcoóis, hidrogênio, além de alguns insumos químicos e especialidades químicas, como ésteres, amônia, etc. (LORA *et al.*, 2008).

A Figura 1.1 ilustra esquematicamente a relação entre a gaseificação, o agente gaseificante e sua possível aplicação com os produtos produzidos. Como pode-se observar, obtenção econômica de gás de poder calorífico médio ou alto só é possível utilizando-se ar, oxigênio puro e misturas de oxigênio como agentes de gaseificação (REED, 1981).

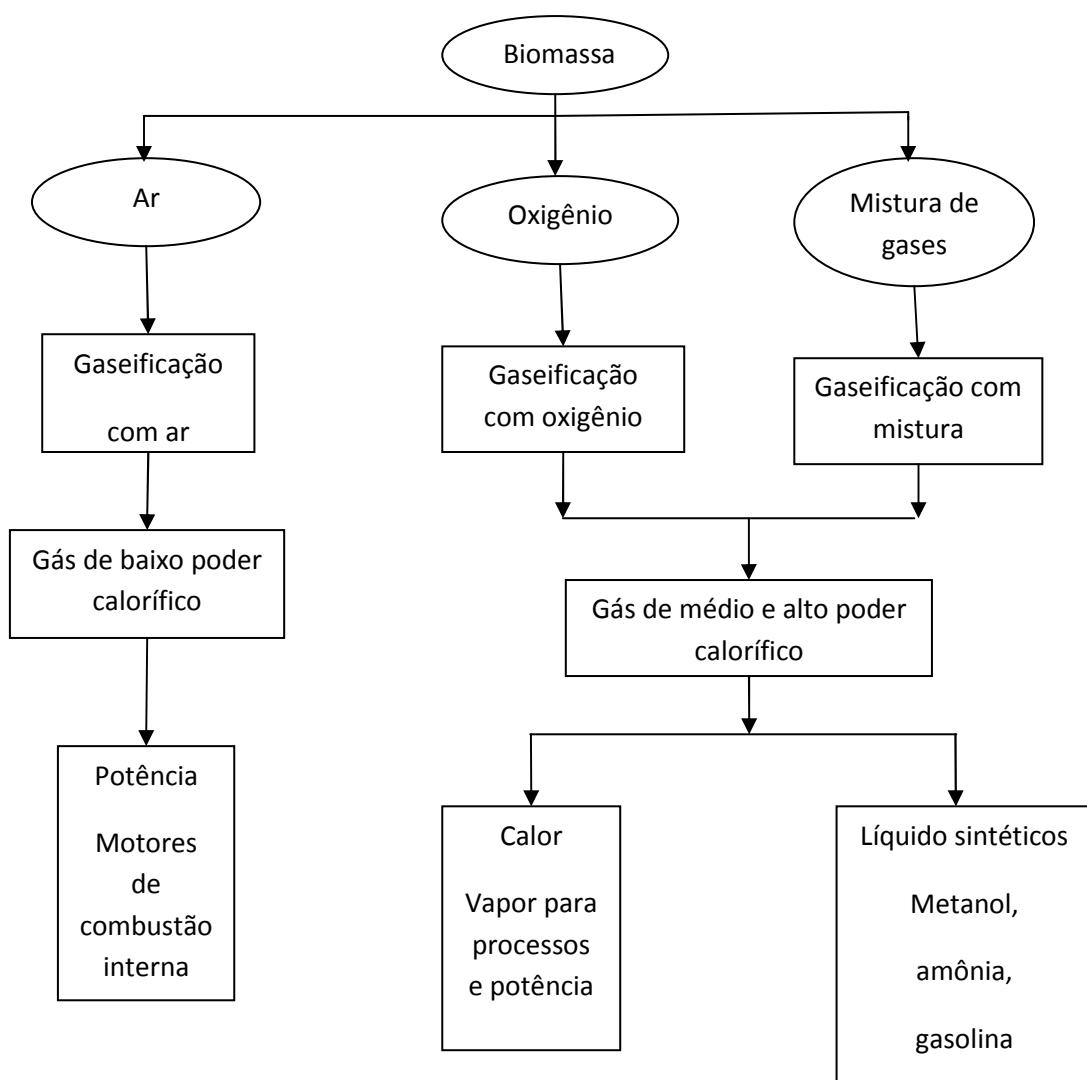


Figura 1.1- Rotas de gaseificação baseada no tipo de agente gaseificante.
Fonte: (REED, 1981)

1.4 PIRÓLISE

A pirólise é um processo físico – químico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas entre (500°C – 800°C) em atmosfera não oxidante, dando lugar à formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (licor pirolenhoso). As proporções desses compostos

dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado (BEENACKERS & BRIDGWATER, 1989).

Um dos processos mais antigos de pirólise é a carbonização (pirólise lenta), o qual se caracteriza pelo uso de baixas taxas de aquecimento com o objetivo de maximizar a produção de carvão vegetal. Outro processo comumente realizado é chamado destilação seca ou destrutiva, em que se empregam taxas de aquecimento maiores e se procura maximizar a produção de líquidos. Assim, até o século passado, buscava-se o carvão vegetal para uso doméstico e como componente de tintas e remédios. Posteriormente, começou a ser utilizado na siderurgia, como redutor do Fe_2O_3 na produção de aços (LUENGO & CENCIG, 1988).

Em épocas contemporâneas, verifica-se um interesse crescente no desenvolvimento de formas diferentes de pirólise. Com o estudo dos mecanismos da pirólise sugeriu-se a modificação substancial das proporções de gases, líquidos e sólidos produzidos, através do aumento das taxas de aquecimento e variações da temperatura final de pirólise, o que resulta nas pirólises rápida, *flash*, e ultrarrápida, que proporcionam altos rendimentos de líquidos (alcatrão), acima de 70% (b.s) em escala de laboratório. Esses processos envolvem taxas de aquecimento muito altas, combinadas com temperaturas em torno de 650 °C e curtos tempos de residência com rápido resfriamento dos produtos líquidos. A rápida reação minimiza a formação de carvão e, sob severas condições, o carvão é muito pouco produzido. A temperaturas maiores maximiza-se a produção de gases. A pirólise, sob essas condições, é classificada em pirólise rápida, *flash* e ultrarrápida, de acordo com as taxas de aquecimento e tempos de residência empregados. Podem ser realizados processos utilizando atmosferas inertes (por exemplo, nitrogênio e vácuo) ou reativas, como, por exemplo, hidrogênio (hidropirólise) e metano (metanopirólise). Nesses casos, variam os produtos obtidos; em geral, conseguem-se compostos com menor teor de oxigênio e melhores propriedades para serem utilizados como combustíveis ou produtos químicos (LUENGO *et al.*, 2008). A Tabela 1.1, a seguir, faz uma comparação entre as principais tecnologias de pirólise utilizadas com os parâmetros de operação e os produtos principais obtidos em cada processo.

Tabela 1.1-Versões da tecnologia de pirólise

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima (°C)	Produtos principais
Carbonização	Horas-dias	Muito pequena	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30min	Pequena	600	Alcatrão, carvão e gás
Rápida	0,5-5s	Intermediária	650	Alcatrão
Flash pirólise	<1s	Alta	<650	Alcatrão, gás
Ultrarrápida	<0,5s	Muito alta	1000	Produtos químicos e gás combustível
Vácuo	2-30s	Intermediária	400	Alcatrão
Hidropirólise	<10s	Alta	<500	Alcatrão e produtos químicos
Metanopirólise	<10s	Alta	>700	Produtos químicos

Fonte: (BRIDGWATER & BRIDGE, 1991)

1.5 COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

Em se tratando de combustão, os combustores a leito fluidizado possuem propriedades térmicas interessantes em comparação aos combustores convencionais. A grande área de contato que existe entre o gás comburente e o combustível sólido particulado provoca altas taxas de geração de energia durante a queima de combustíveis sólidos e eficiente troca térmica para o caso de combustão com a presença de partículas sólidas inertes (KUO, 1986).

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves com composição em torno de 90% de CH₄, nos quais a temperatura ambiente e pressão atmosférica permanecem no estado gasoso. É considerado um combustível limpo em comparação aos combustíveis

líquidos comuns. Combustores a leito fluidizado potencialmente têm uma produção bastante reduzida de poluentes com NO_x e SO_2 em relação aos outros tipos de combustores. Eles podem operar a temperaturas em torno de 850 °C, enquanto que, combustores convencionais trabalham a altas temperaturas, acima de 1200 °C. A literatura reporta ainda que a temperatura de 800 °C não existe produção térmica de NO_x e em temperaturas em torno de 900 °C é possível conseguir alta eficiência no processo de combustão neste tipo de combustor. A escolha do gás natural como combustível contribui ainda mais para uma baixa formação de poluente, pois o metano é o hidrocarboneto de combustão mais limpa. Assim o desenvolvimento da tecnologia de combustores de gás natural em leito fluidizado tem grande importância ambiental e econômica (FARIAS, 2004).

1.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMAS TÉRMICOS EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

Modelagem matemática de sistemas térmicos em reatores de leito fluidizado é bastante complexa. Reatores a leito fluidizado possuem características fluidodinâmicas muito específicas conforme o grau de fluidização, o que dificulta o seu entendimento hidrodinâmico de uma maneira geral. A maioria dos parâmetros usados neste tipo de reator é obtido por correlações que são aplicáveis para um determinado regime de fluidização ou faixa deste. A maioria dos processos operando em leito fluidizado ocorre no regime de contato gás-sólido, onde o sólido pode ser um catalisador, um inerte responsável por absorver a energia liberada pela reação ou uma mistura de inerte e catalisador. Para o regime borbulhante geralmente emprega-se uma divisão da fase gás em fase bolha (diluída) e emulsão (fase densa). As equações parciais ou ordinárias obtidas por balanços de massa e energia em reatores para sistemas térmicos como a gaseificação e pirólise da biomassa e a combustão do gás natural recai sobre problemas de equações *stiff*s devido a altas taxas de conversões dos componentes e de geração de energia na forma de calor, principalmente quando ocorre qualquer tipo de combustão. A resolução de equações diferenciais *stiff*s envolvem métodos numéricos com determinadas características para permitir a

convergência numérica do sistema, o que dificulta um pouco a abordagem computacional para sistemas térmicos.

1.6.1 Modelagem Matemática em Reatores de Leito Fluidizado para Gaseificação da Biomassa

Stecco & Michelini (2001) desenvolveram um modelo unidimensional para o processo de gaseificação em reatores de leito fluidizado considerando duas fases presentes no reator, a fase densa no qual se encontra a maioria dos sólidos e uma fase diluída (bolhas) com pouquíssimos sólidos presentes. O reator é modelado como a soma de vários reatores elementares de espessura dz , conforme a Figura 1.2. As equações diferenciais obtidas são resolvidas para as duas fases presentes (fase densa e bolhas).

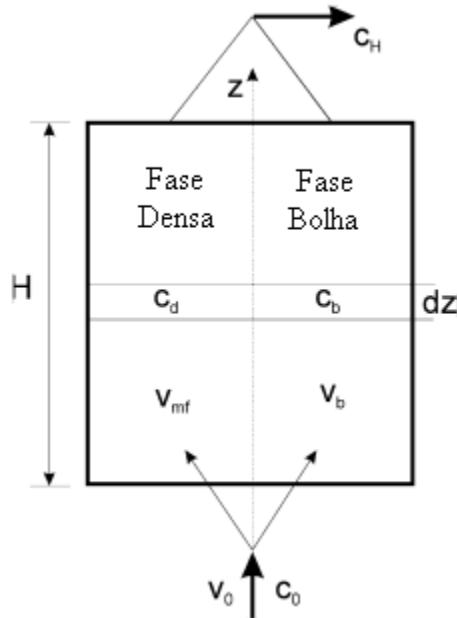


Figura 1.2 – Modelo duas fases do reator
Fonte : (STECCO & MICHELINI, 2001)

Um melhoramento da eficácia do modelo podia ser obtido se dados experimentais mais detalhados estivessem disponíveis para permitir um melhor ajuste dos parâmetros principais.

Sadaka *et al.* (2002) obtiveram um modelo matemático da gaseificação de biomassa em leito fluidizado bastante interessante, eles consideram uma desvolatilização instantânea da biomassa e combustão do carvão no início do leito e a gaseificação no restante do reator. O reator foi dividido em quatro zonas hidrodinâmicas distintas: zona de jateamento, de bolha, de coalescência de bolhas (*sludging*) e escoamento livre (*freeboard*). Equações diferenciais parciais para as composições dos gases e do carvão e da temperatura das fases foram obtidas para cada uma destas zonas, através de balanços de massas e energia numa seção da mesma. Uma discretização numérica por métodos dos elementos finitos foi feita para resolução das equações. A Figura 1.3 mostra a divisão do leito proposta. Foi possível acompanhar a concentração dos componentes e da temperatura em cada fase de forma clara e coerente com os dados experimentais.

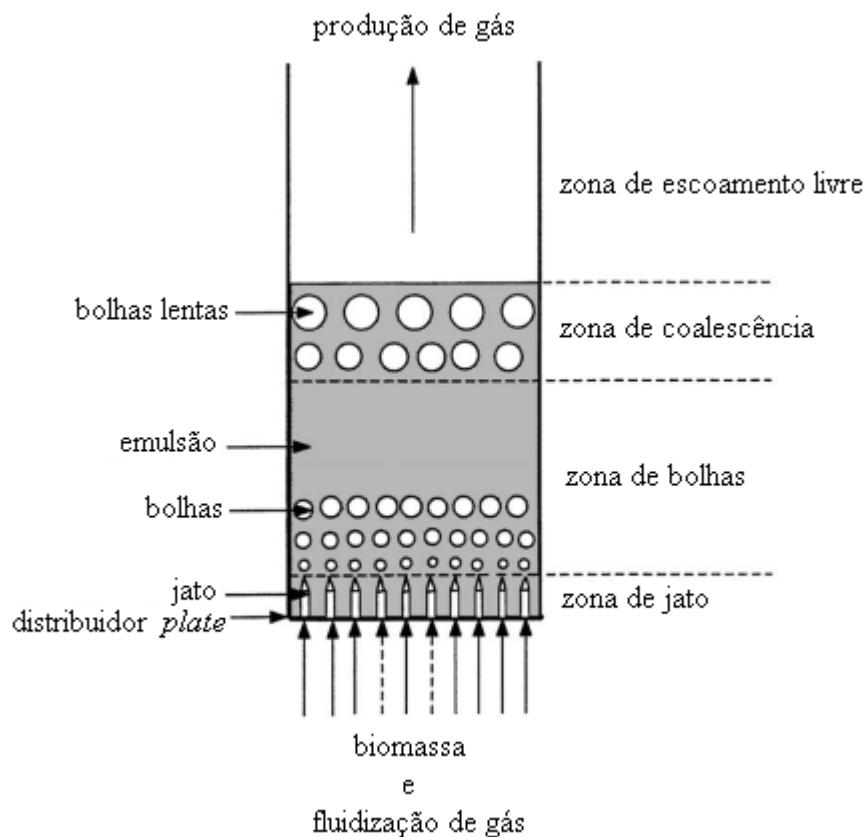


Figura 1.3 – Divisão hidrodinâmica do leito
Fonte: (SADAKA *et al.*, 2002)

Nikoo & Mahinpey (2008) fizeram uma simulação no ASPEN PLUS para o processo de gaseificação como um todo. Considerou a decomposição da biomassa da

alimentação, as reações voláteis, a gaseificação do carvão e o processo de separação gás-sólido. A Figura 1.4 mostra o diagrama do processo no simulador.

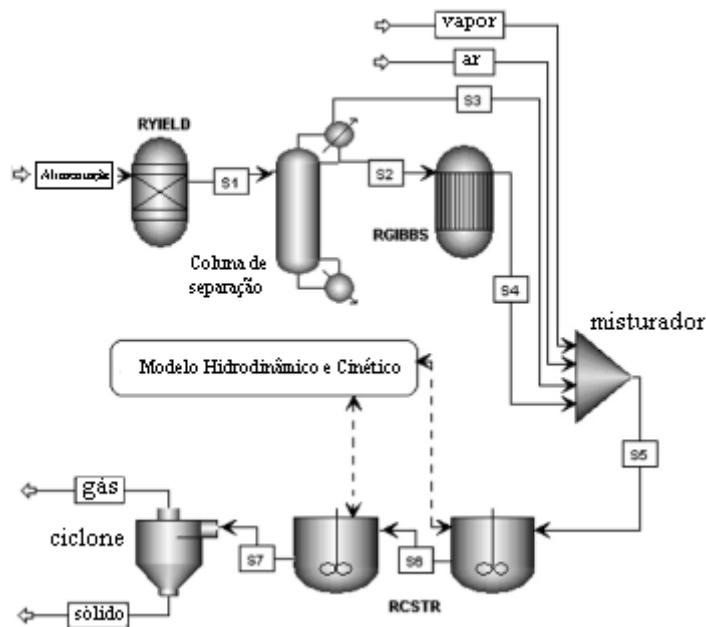


Figura 1.4 – Diagrama do processo de gaseificação em reator de leito fluidizado no ASPEN PLUS

Fonte: (NIKOO & MAHINPEY, 2008)

Os resultados das simulações foram comparados com dados experimentais obtidos a partir da gaseificação de pinheiros em um reator de leito fluidizado em escala laboratorial. Nas simulações feitas foi possível averiguar o efeito do acréscimo de vapor no processo de gaseificação através de duas entradas para a alimentação, uma para o ar de fluidização e a outra para o vapor.

Feng *et al.* (2008) desenvolveram um modelo matemático para o processo de produção de hidrogênio através da gaseificação da biomassa em reator de leito fluidizado com ar como agente fluidizante. O processo consiste em um gaseificador de leito fluidizado seguido de um reator de reforma a vapor e um reator de membrana (Água – gás shift). O reator de leito fluidizado foi modelado usando a teoria das duas fases com fluxo pistonado em estado estacionário e não isotérmico. Um modelo cinético para a gaseificação bastante robusto tirado da literatura foi usado, permitindo o acompanhamento de quantidades de alcatrão presente no reator. Simulações do modelo matemático do

gaseificador foram feitas e comparações com dados experimentais da literatura foram realizadas, obtendo boa concordância. A Figura 1.5 ilustra o processo estudado.

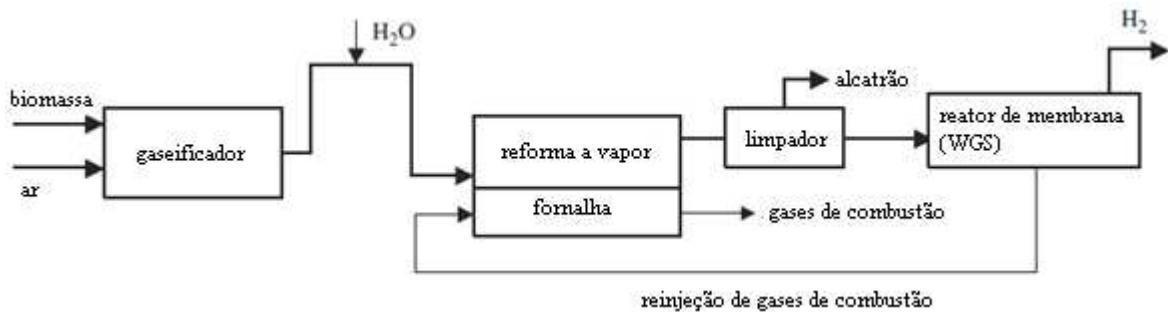


Figura 1.5 – Diagrama do processo de produção de hidrogênio

Fonte: (FENG *et al.*, 2008)

Gordillo & Belghit (2010) obtiveram um modelo matemático para o processo de gaseificação da biomassa em reator de leito fluidizado usando apenas vapor como gás de fluidização. A gaseificação a vapor é um processo basicamente endotérmico e uma fonte de energia externa é necessária para o processo. Gordillo & Belghit (2010) em seu trabalho apresentaram como fonte externa de energia um reator nuclear o qual aquece o vapor até a temperatura da gaseificação através de um trocador de calor, de acordo com a Figura 1.6. A teoria das duas fases foi implementada no modelo matemático do gaseificador com as fases bolhas e emulsão e com a transferência de massa e calor entre as fases ocorrendo apenas da bolha para emulsão e da emulsão para os sólidos. Através de um balanço de massa e energia em um volume de controle do reator foi obtido um sistema de equações diferenciais parciais para cada fase e que foi resolvido pelo método dos volumes finitos e com formulação *upwind* para evitar oscilações.

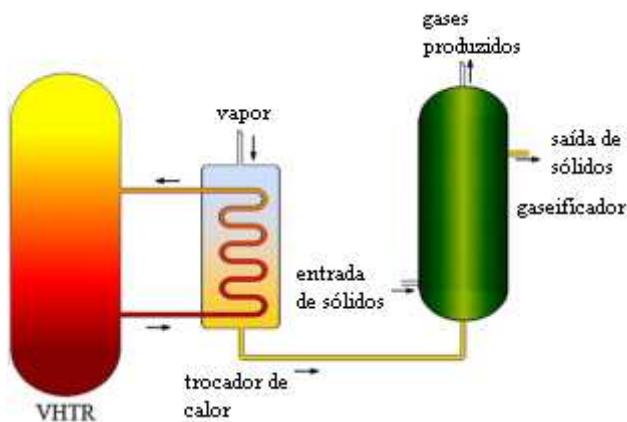


Figura 1.6 – Processo de gaseificação a vapor
Fonte: (GORDILLO & BELGHIT, 2010)

Iliuta *et al.* (2010) propuseram um novo conceito para o processo de gaseificação e combustão da biomassa o qual consiste em um reator de leito fluidizado cíclico com vários compartimentos onde ocorrem os processos de gaseificação e combustão da biomassa separadamente, conforme a Figura 1.7.

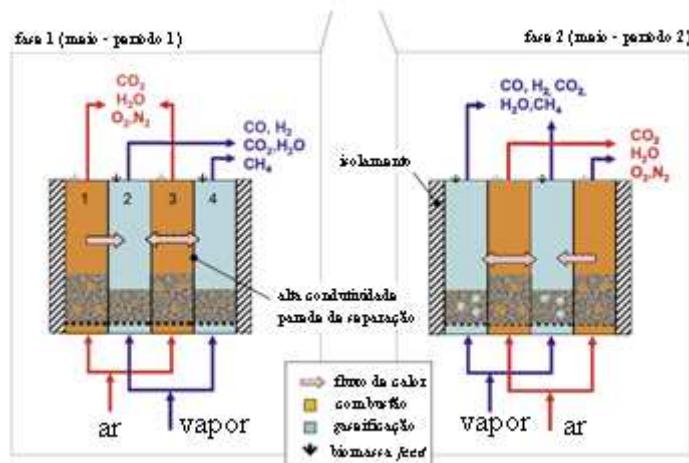


Figura 1.7 – Modelo de reator cíclico e compartilhado
Fonte: (ILIUTA *et al.*, 2010)

Nos compartimentos de gaseificação foi usado vapor como agente gaseificador e nos compartimentos da combustão foi usado ar como gás de fluidização. A energia necessária para o processo de gaseificação é obtida através da troca de calor por condução pelas paredes que separam os compartimentos. Um modelo matemático não isotérmico, à

pressão atmosférica e transiente foi desenvolvido para o reator de leito fluidizado baseado na teoria das duas fases e permitiu a incorporação da recirculação de sólidos do leito através do conceito de rastro de sólidos arrastado pelas bolhas.

1.6.2 Modelagem Matemática em Reatores de Leito Fluidizado para Combustão do Gás Natural

Pre *et al.* (1998) publicaram um modelo matemático da combustão do metano em um reator de leito fluidizado com partículas de areia como inertes usando como agente da fluidização o ar. O modelo hidrodinâmico do leito é baseado no ‘*bubble assemblage model*’ que considera a existência de bolhas de tamanhos diferentes no leito. O modelo incorporou a troca térmica entre fases e também a troca de irradiação com a parede do reator. O leito fluidizado é dividido em vários compartimentos onde em cada compartimento existe duas fases (bolhas e emulsão). Para cada compartimento N é escrito um balanço de massa e energia. Pre *et al* (1998) realizou também um estudo experimental em um reator piloto de 180 mm de diâmetro onde obteve dados experimentais para comparação com o seu modelo matemático desenvolvido. Os dados experimentais obtiveram uma boa concordância com os simulados.

Chaouki *et al.* (1999) produziram um estudo da combustão do gás natural em reatores de leito fluidizado com partículas inertes de areia operando entre 800 e 1000 °C. Foi estudado tanto o regime turbulento quanto o borbulhante. Os resultados experimentais mostraram a excelente uniformidade térmica e o bom controle de temperatura nestes reatores.

Hemati *et al.* (2008) desenvolveram um modelo matemático de leito fluidizado acoplado com a região de *freeboard* onde foi possível verificar os efeitos da combustão do gás natural nesta região quando o leito opera numa temperatura inferior a 800 °C. O modelo hidrodinâmico do leito é o ‘*bubble assemblage model*’ e o modelo matemático do reator em estado estacionário é representado por um sistema de equações diferenciais não linear para a região do leito e *freeboard*, e foram resolvidas pelo método de Newton – Raphson. A comparação dos resultados simulados com dados experimentais obtidos num reator piloto de 180 mm de diâmetro e 1400 mm de altura obteve excelente concordância.

1.6.3 Modelagem Matemática em Reatores de Leito Fluidizado para Pirólise da Biomassa

Luo *et al.* (2004) propuseram um modelo matemático para a pirólise rápida da madeira em leito fluidizado com agente de fluidização o nitrogênio. Foi considerada uma cinética da pirólise rápida em duas etapas consecutivas: a primária que estabelece a decomposição da biomassa em alcatrão, gás e carvão e a secundária responsável pelo craqueamento do alcatrão produzido na cinética primária. Um balanço entálpico e de massa foi feito ao longo do reator levando em consideração o raio da partícula de biomassa. Um reator experimental de leito fluidizado com 80 mm de diâmetro e 1200 mm de altura operando numa faixa de temperatura de 450 a 700 °C foi usado para validação do modelo. Foi possível verificar o efeito da densidade de temperatura do leito, o efeito do tamanho da partícula e da taxa de alimentação no processo de pirólise.

Kaushal & Abedi (2010) em seu modelo matemático estacionário e unidimensional para pirólise em reator de leito fluidizado consideraram escoamento de gás como fluxo pistonado e as bolhas livres de sólidos. O leito foi dividido em zona densa e zona de escoamento livre (*freeboard*), a zona densa foi dividida em N células de volume de controle onde se aplicou balanços de massa e energia. A zona de escoamento livre foi modelada como fluxo pistonado. O modelo foi implementado em ambiente Visual C++ e uma rotina iterativa de Newton-Raphson foi usada para resolver o sistema de equações. Após convergir o modelo gera os rendimentos dos produtos, a concentração dos gases e a temperatura média do leito. A comparação com dados experimentais do modelo mostrou bons resultados.

CAPÍTULO 2

2 MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo serão abordados os seguintes tópicos referentes à modelagem matemática de processos térmicos em reatores de leito fluidizado:

- ✓ Modelos e divisões hidrodinâmicas para reatores de leito fluidizado
- ✓ Divisão hidrodinâmica do reator de leito fluidizado adotada neste trabalho
- ✓ Modelo hidrodinâmico do leito borbulhante desenvolvido neste trabalho
- ✓ Modelo hidrodinâmico da região de *slugging* desenvolvido neste trabalho
- ✓ Modelo matemático do reator de leito fluidizado borbulhante desenvolvido neste trabalho.
- ✓ Modelo matemático do reator de leito fluidizado circulante desenvolvido neste trabalho
- ✓ Condições de contorno para o processo de gaseificação no leito fluidizado usadas no trabalho
- ✓ Condições de contorno para o processo de pirólise em leito fluidizado usadas no trabalho
- ✓ Condições de contorno para o processo de combustão do gás natural em leito fluidizado usadas no trabalho
- ✓ Condições de contorno para o leito fluidizado circulante usadas no trabalho
- ✓ Cinética da gaseificação da biomassa usada no presente trabalho
- ✓ Cinética da pirólise rápida usadas neste trabalho
- ✓ Cinética da combustão do gás natural usadas neste trabalho

Os modelos matemáticos aqui desenvolvidos foram utilizados nos seguintes casos de estudos apresentados no Capítulo 4 deste trabalho:

CASO 1: Gaseificação em reator de leito fluidizado borbulhante.

CASO 2: Gaseificação em reator de leito fluidizado circulante.

CASO 3: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado borbulhante.

CASO 4: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado borbulhante com *slugging*.

CASO 5: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado circulante.

CASO 6: Combustão do gás natural em leito fluidizado borbulhante

CASO 7: Combustão do gás natural em leito fluidizado circulante

CASO 8: Influência da quantidade de sólido arrastado pelas bolhas no processo de combustão do gás natural

2.1 MODELOS E DIVISÕES HIDRODINÂMICAS PARA REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

2.1.1 Leito Fluidizado Borbulhante

O gás entra no leito em velocidades maiores que no leito fixo, forma bolhas e estas modificam completamente o regime de contato gás-sólido em relação ao leito fixo; no leito fluidizado borbulhante a velocidade do gás ainda não é alta o suficiente para que a presença de sólidos acima da superfície do leito seja apreciável; este é o regime que mais foi estudado pela teoria da fluidização (FARIAS, 2004).

A conversão de reagentes em leitos borbulhantes pode variar muito em comparação com escoamento pistonado e um pouco menos em relação ao escoamento de mistura perfeita, conforme a Figura 2.8. Tais desvios são devidos ao modo de contato gás-sólido e escoamento no leito. O desvio do leito borbulhante do contado ideal tem sido estudado e várias abordagens têm sido propostas (LEVENSPIEL, 2000).

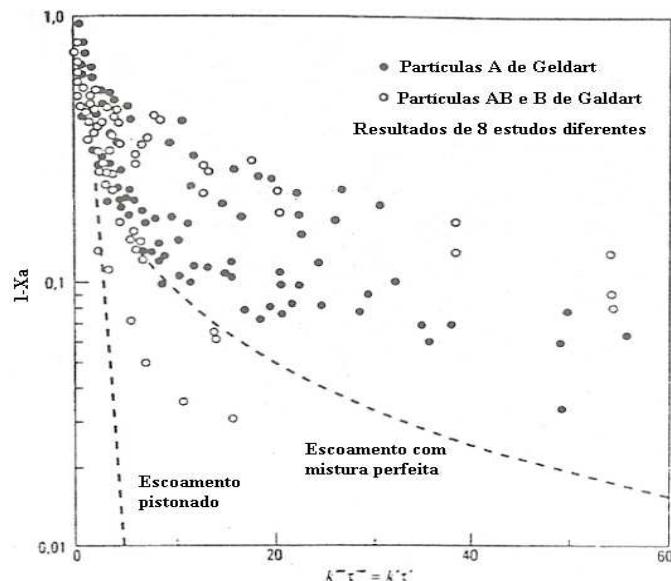


Figura 2.8 – A conversão de um reagente em reator de leito fluidizado borbulhante é geralmente menor do que para os escoamentos pistonado e com mistura perfeita.

Fonte: (LEVENSPIEL, 2000)

O Modelo de dispersão e de tanques em série foi uma das primeiras tentativas de modelar o reator e usava apenas um parâmetro ajustável. O reator era modelado como pistão com ou sem dispersão axial. Os resultados simulados para esse tipo de modelo foram muito inferiores aos reais, medidos experimentalmente. Tal desvio acontecia devido ao contato gás-sólido no leito ser inferior ao modelo de escoamento ideal por causa dos canais preferenciais de escoamento formados no leito. O Modelo DTR para reatores de leito fluidizado faz uso da função DTR para calcular as conversões. A taxa de reação catalítica de um elemento de gás depende da quantidade de sólidos em sua vizinhança. Como os modelos DTR tentam calcular a conversão a partir de uma constante fixa de taxa, essa suposição é falha, pois além dos sólidos estarem distribuídos de forma diferente entre as fases presentes no leito, o tempo de residência do gás é diferente em cada fase (LEVENSPIEL, 2000).

O Modelo de distribuição de tempo de contato considera a informação dada pela DTR e considera que o gás mais rápido fica localizado na fase bolha e o mais lento na fase emulsão. Uma abordagem na qual a constante de taxa dependesse do tempo de permanência do gás em cada fase foi usada por Gilliland e Knudsen (1971).

$$k = k_o t^m \quad (2.1)$$

Em que m é um parâmetro a ser ajustado. Combinando com a função DTR chegamos à seguinte expressão da conversão:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \int_0^{\infty} e^{-k_o t^m} E dt \quad (2.2)$$

O Modelo de duas regiões é um modelo de ajuste de curvas e contém seis parâmetros ajustáveis, sua representação esquemática encontra-se na Figura 2.9. Este modelo pode propiciar um bom ajuste, no entanto, nada prevê e não proporciona entendimento do assunto. Alguns ajustes de seus parâmetros não tiveram nem sentido físico, como exemplo, o volume de uma fase sendo ajustada a valores negativos (LEVENSPIEL, 2000).

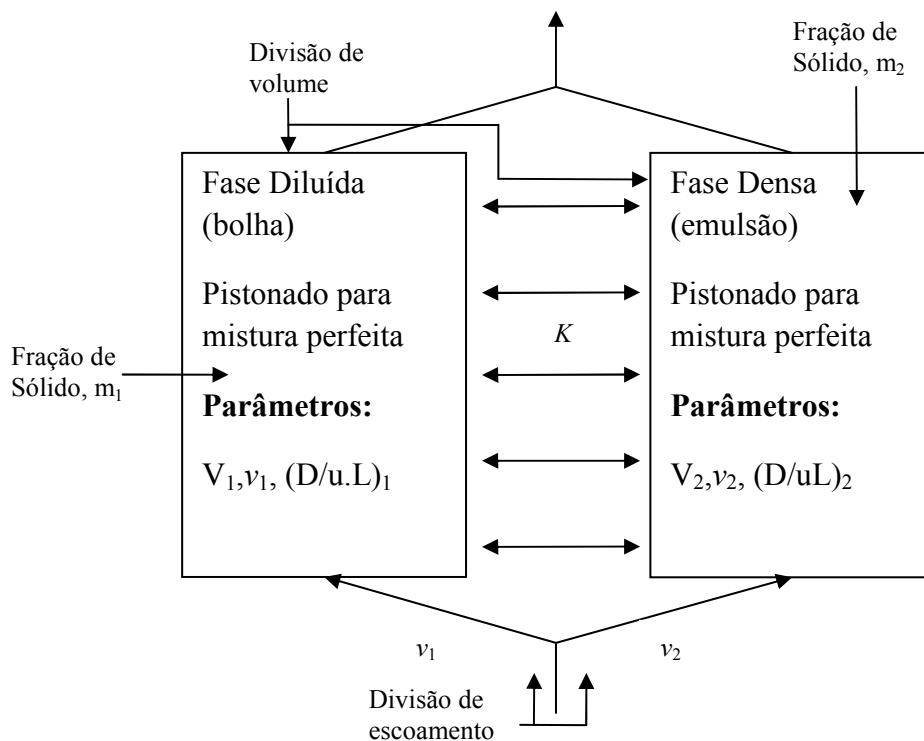


Figura 2.9 – Modelo bifásico para representar o leito fluidizado borbulhante, com seis parâmetros a serem ajustados: v_1 , V_1 , $(D/u.L)_1$, $(D/u.L)_2$, m_1 e K .

Devido aos resultados ruins dos modelos anteriores, chegou-se a conclusão que seria necessário conhecer mais sobre a hidrodinâmica do leito. Duas grandes descobertas foram muito importantes para o estudo da hidrodinâmica no leito, são elas:

Davidson e Harrison (1963) verificaram experimentalmente que a velocidade de ascensão da bolha depende do tamanho da bolha e que o comportamento do gás na vizinhança da bolha depende somente da velocidade relativa entre a bolha ascendente e o gás da emulsão ascendente.

Rowe e Partridge (1962,1965) descobriram experimentalmente que cada bolha individual ascendente de gás carrega atrás dela um rastro de sólidos.

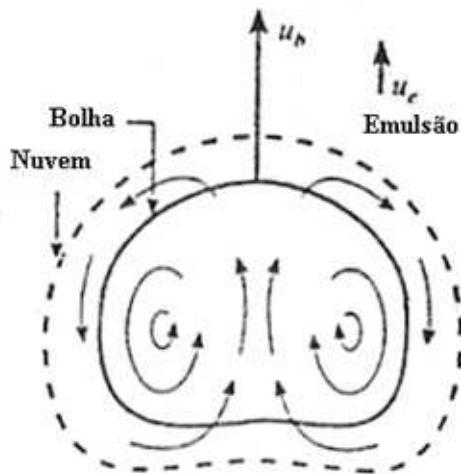


Figura 2.10 – Comportamento do gás na vizinhança da bolha.
Fonte: (Kunii & Levenspiel, 1969)

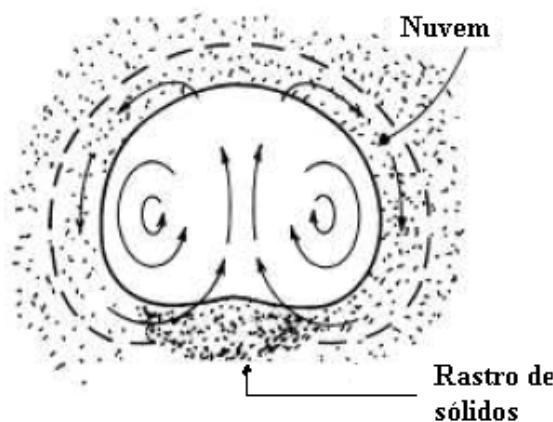


Figura 2.11 – Rastro de sólidos carregado pela bolha
Fonte: (FARIAS, 2004)

2.1.2 Leito Fluidizado Borbulhante com *Slug*

Com o aumento da velocidade no leito o surgimento de bolhas grandes, devido à coalescência com outras bolhas, com diâmetro superior a um terço do diâmetro do reator é um fenômeno que se dá o nome de *slugging* e que pode ser considerado como um regime de transição entre o borbulhante e o turbulento. As bolhas grandes possuem grande energia e ao se romperem pelo choque com a parede do reator ou na superfície do leito liberam grande energia ocasionando uma maior turbulência no leito.

Este regime é caracterizado por uma maior ou menor periodicidade com que a superfície do leito sobe ou entra em colapso, produzindo oscilações e queda de pressão através do leito. Este regime é muito dependente da geometria do leito e quase sempre é indesejável porque reduz o desempenho de operações físicas e químicas no reator.

2.1.3 Leito Fluidizado Circulante

Usando velocidades de gás maiores do que aquelas para o leito fluidizado borbulhante encontramos sucessivamente, os regimes turbulento, de fluidização rápida e de transporte pneumático. Nestes regimes de contato, os sólidos são arrastados para fora do leito e têm de ser substituídos ou recirculados. Logo, em operações contínuas, temos o leito fluidizado circulante (LEVENSPIEL, 2000).

A velocidades maiores, o leito fluidizado borbulhante, se transforma em um leito turbulento, não há bolhas distintas, há muita agitação e movimento violento dos sólidos. A superfície do leito denso enfraquece e há um aumento crescente de sólidos na região diluída de sólidos acima da região densa. O escoamento de gás na região densa está entre os escoamentos do leito fluidizado borbulhante e pistonado. Em leitos de sólidos grossos e finos, podemos observar uma distribuição um pouco diferente com a altura, uma diferença acentuada entre as regiões densa e diluída e uma superfície pronunciada da fase densa. Este comportamento é mais típico em combustores a leito fluidizado e não em sistemas com reações catalíticas. A velocidades de gás ainda mais altas, o leito entra no regime de fluidização rápida. Uma característica desta transição é que o arraste de sólidos aumenta drasticamente neste ponto. No regime de fluidização rápida o movimento de sólidos na região inferior do vaso se torna menos caótico e parece apresentar um núcleo diluído em sólido rodeado por uma zona anular (zona próxima a parede) mais densa. A região superior retém seu comportamento com decaimento exponencial. Finalmente a velocidades de gás muito mais altas, excedemos o que chamamos de velocidade de choque. Acima deste valor, o leito está em transporte pneumático. Neste regime as partículas estão bem distribuídas neste reator, sem zona próxima à parede ou zona com escoamento descendente, mas com uma leve diminuição na fração de sólidos com a altura. Assim, podemos supor escoamento pistonado de sólidos e de gás na direção ascendente do vaso (LEVENSPIEL, 2000).

Dentre os modelos desenvolvidos nas pesquisas sobre o leito fluidizado borbulhante, todos aqueles baseados na teoria da bolha de Davidson falham quando aplicados a outros regimes de fluidização, pois em altas velocidades não se distinguem mais bolhas no leito, e sim vórtices, regiões mais densas e outras mais diluídas. Diversos modelos foram utilizados na literatura para descrever o leito fluidizado circulante, dentre eles os modelos para reatores pistão, mistura, tanques em série, pistão com dispersão axial e os baseados na teoria das duas fases. A dificuldade de avaliação experimental de alguns parâmetros limita a escolha de um modelo mais adequado, com isso, os vários trabalhos publicados costumam apenas se ajustar a algum conjunto de dados experimentais, sendo geralmente ineficientes para extração ou mudança de escala (ROSAL, 2008). A Figura 2.12 mostra a divisão hidrodinâmica para o reator de leito fluidizado.

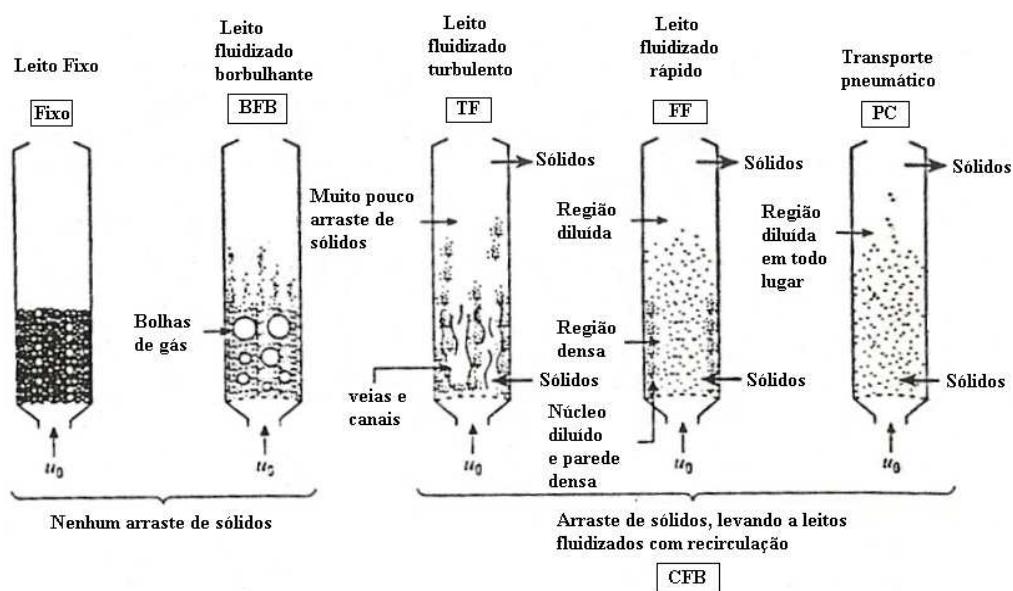


Figura 2.12 – Classificação hidrodinâmica para o reator a leito fluidizado.

Fonte: (LEVENSPIEL, 2000)

2.2 DIVISÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Para modelar matematicamente o reator de leito fluidizado dividimos o reator em 2 ou em 3 regiões conforme a ocorrência ou não de bolhas grandes. O critério de divisão do leito borbulhante e leito com *slugging*, neste trabalho, baseia-se em duas correlações da

literatura. Segundo Yagi e Muchi (1952) não ocorrerá bolhas grandes se a Equação 2.3 for satisfeita.

$$\left(\frac{H_{mf}}{D_r}\right) \leq \left(\frac{1,9}{\rho_s d_p}\right) \quad (2.3)$$

Se a altura do leito for maior que a altura crítica calculada pela Equação 2.3, então, a presença de bolhas grandes ocorrerá se a velocidade superficial do gás superar a velocidade mínima de *slugging* calculada pela Equação 2.4 (BAEYENS & GELDART, 1974), ou seja, bolhas com diâmetro maior que um terço do diâmetro do reator serão formadas no leito. A altura do leito em que começa o *slugging* é calculada a partir da primeira bolha formada no leito com diâmetro maior que 1/3 do diâmetro do reator.

$$U_{ms} = U_{mf} + 0,16(1,34D_r^{0,175} - H_{mf})^2 + 0,07\sqrt{gD_r} \quad (2.4)$$

Para o cálculo da altura do leito na condição de mínima de fluidização foi usado a Equação 2.5 abaixo:

$$H_{mf} = \frac{V_s}{A(1-\varepsilon_{mf})} \quad (2.5)$$

Na qual:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_p}$$

A altura do leito dinâmico foi calculada pela Equação 2.6, a seguir.

$$H = H_{mf} \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{(1-\varepsilon)} \quad (2.6)$$

Assim o reator de leito fluidizado é dividido em duas ou três regiões: região de borbulhamento, região de coalescência ou *slugging* (se esta vier a ocorrer), e região de escoamento livre (*freeboard*). A Figura 2.13 mostra o esquema de divisão do reator.

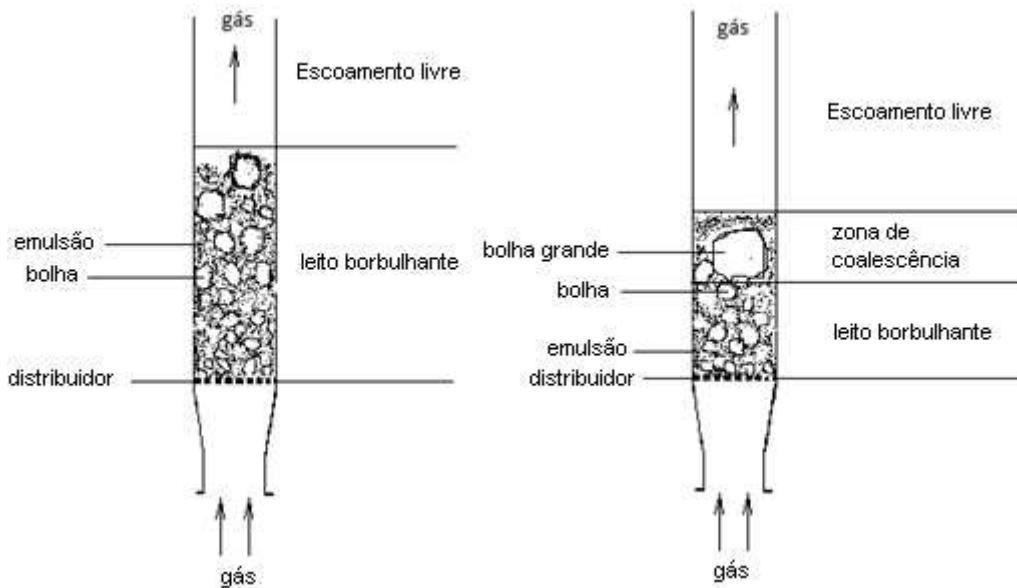


Figura 2.13-Divisão hidrodinâmica do reator de leito fluidizado

Fonte (adaptação): (Cortez, 2002)

2.3 MODELO HIDRODINÂMICO DO LEITO BORBULHANTE

Para modelar o leito fluidizado borbulhante foi usada a teoria das duas fases (bolha, emulsão). Com uma consideração de incorporar o rastro de sólidos pela bolha e também a recirculação dos sólidos e gases dentro do próprio leito, optou-se por utilizar o modelo K-L (KUNII & LEVENSPIEL, 1969) com algumas modificações e mudanças nos cálculos de alguns parâmetros. As principais características do modelo hidrodinâmico abordado neste trabalho são as seguintes.

- Bolhas de diâmetro variável ao longo do comprimento do reator
- Bolhas possuem duas regiões distintas à sua volta: região de rastro e região de nuvem
- Existência de sólidos no interior das bolhas
- Arrastamento de sólidos pelas bolhas (rastro)
- Incorpora o efeito da recirculação do leito através do cálculo da velocidade do sólido na fase emulsão e da velocidade do gás na emulsão
- Porosidade na emulsão diferente da porosidade na condição de mínima de fluidização
- Trabalha-se com fração de bolha, porosidade na emulsão e porosidade na bolha médias

As principais correlações hidrodinâmicas usadas neste modelo para simular o leito fluidizado borbulhante estão listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1-Parâmetros hidrodinâmicos

Parâmetros	Fórmula	Referência
Velocidade mínima de fluidização	$U_{mf} = \left(\frac{\mu}{\rho_g d_p} \right) \left[\sqrt{(1135,7 + 0,0408Ar)} - 33,7 \right]$	(BOTTERILL & BESSANT, 1976)
Velocidade emulsão	$\left(\frac{U_e}{U_{mf}} \right)^{0,7} = \left[\left(\frac{1 - \varepsilon_e}{1 - \varepsilon_{mf}} \right)^3 \left(\frac{\varepsilon_{mf}}{\varepsilon_e} \right) \right]$	(ABRAHAMSEN & GELDART, 1980)
Velocidade da bolha	$u_b = U_o - U_{mf} + 0,711(gd_b)^{1/2}$	(DAVIDSON & HARRISON, 1963)
Velocidade do sólido na emulsão	$u_{s,e} = \frac{\alpha \delta u_b}{1 - \delta - \alpha \delta}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Velocidade do gás na emulsão	$u_e = \frac{U_e}{\varepsilon_e} - u_{s,e}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Diâmetro mínimo da bolha	$d_{bo} = 0,347 \left[\frac{A_r(U_o - U_e)}{n_d} \right]^{0,4}$	(MORI & WEN, 1975)
Diâmetro máximo da bolha	$d_{bm} = 0,652[A_r(U_o - U_e)]^{0,4}$	(MORI & WEN, 1975)
Diâmetro da bolha	$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo})e^{-0,3(\frac{H}{D_r})}$	(MORI & WEN, 1975)
Porosidade na bolha	$\varepsilon_b = 1 - 0,466\exp \left(-\frac{U_o - U_{mf}}{4,439} \right)$	(CUI <i>et al.</i> , 2000)
Porosidade na emulsão	$\varepsilon_e = \varepsilon_{mf} + 2 - 0,059\exp \left(-\frac{U_o - U_{mf}}{4,429} \right)$	(CUI <i>et al.</i> , 2000)
Porosidade média	$\varepsilon = \delta \varepsilon_b + (1 - \delta) \varepsilon_e$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Fração de bolhas	$\delta = 0,466 + 0,533 \left[1 - \exp \left(-\frac{U_o - U_{mf}}{4,413} \right) \right]$	(CUI <i>et al.</i> , 2000)
Coeficiente de transferência de massa bolha-nuvem	$K_{bc,i} = 4,5 \left(\frac{U_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \left(\frac{D_l^{0,5} g^{0,25}}{d_b^{1,25}} \right)$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Coeficiente de transferência de massa nuvem-emulsão	$K_{ce,i} = 6,78 \left(\frac{\varepsilon_e D_l u_b}{d_b^3} \right)^{0,5}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Coeficiente de transferência de massa (gás) bolha-emulsão	$\frac{1}{K_{be,i}} = \frac{1}{K_{bc,i}} + \frac{1}{K_{ce,i}}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Coeficiente de transferência de massa (sólido) rastro-emulsão	$K_{we} = \frac{3(1 - \varepsilon_e) u_e}{(1 - \delta) \varepsilon_e d_b}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Coeficiente de troca térmica bolha-nuvem	$H_{bc,i} = 4,5 \frac{U_{mf} \rho_g C_{pg}}{d_b} + 5,85 \frac{\left(k_g \rho_g C_{pg} \right)^{0,5} g^{0,25}}{d_b^{1,25}}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Coeficiente de troca térmica nuvem-emulsão	$H_{ce,i} = 6,78 \left(\frac{\varepsilon_e k_g \rho_g C_{pg} u_b}{d_b^3} \right)^{0,5}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Coeficiente de troca térmica bolha-emulsão	$\frac{1}{H_{be,i}} = \frac{1}{H_{bc,i}} + \frac{1}{H_{ce,i}}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)
Coeficiente convetivo de calor para o sólido	$\frac{h_p d_p}{k_g} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Pr^{1/3}$	(KUNII & LEVENSPIEL, 1969)

2.4 MODELO HIDRODINÂMICO DA REGIÃO DE SLUGGING

A região do leito em que ocorre o *slugging* se caracteriza por ser um regime de transição entre o leito borbulhante e o leito turbulento, no *slugging* o regime de contato entre as fases bolhas e emulsão é modificado devido às bolhas se tornarem maiores pelas suas coalescências e também por suas explosões, ocasionando turbulência na região do leito. Em relação aos parâmetros hidrodinâmicos usados no leito borbulhante, presentes na Tabela 2.1, três parâmetros se tornam importantes para definir a região de *slugging*: velocidade da bolha, coeficiente de transferência de massa bolha/emulsão e coeficiente de troca térmica bolha/emulsão. Esses três parâmetros são calculados no modelo, para esta região, através das correlações mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2-Parâmetros hidrodinâmicos para o *slugging* no leito

Parâmetros	Fórmula	Referência
Velocidade da bolha	$u_b = U_o - U_{mf} + 0.35(gd_b)^{1/2}$	(MORI & WEN, 1975)
Parâmetros dos coeficientes de troca mássica e térmica	$m = \frac{H - L_s}{D_r} - 0,495 \left(\frac{H - L_s}{D_r} \right) + 0,061$ $I = 0,379 \left(\frac{H - L_s}{D_r} \right)^{0,8625}$	(HOMELAND & DAVIDSON, 1968)
Coeficiente de transferência de massa bolha-nuvem	$K_{bcs,i} = \frac{1}{D_r m} \left(U_{mf} + \frac{16\varepsilon_{mf} I}{1 + \varepsilon_{mf}} \left(\frac{D_i}{\pi} \right)^{0,5} \left(\frac{g}{D_r} \right)^{0,25} \right)$	(HOMELAND & DAVIDSON, 1968)
Coeficiente de transferência de massa nuvem-emulsão	$K_{ces} = \frac{1 - \delta}{D_r \delta} (0,35\varepsilon_e (gD_r)^{0,5} - U_{mf})$	(RAGRAMAN & POTTER, 1978)
Coeficiente de transferência de massa (gás) bolha-emulsão	$\frac{1}{K_{bes,i}} = \frac{1}{K_{bcs,i}} + \frac{1}{K_{ces}}$	(RAGRAMAN & POTTER, 1978)
Coeficiente de troca térmica bolha-nuvem	$H_{bcs,i} = \frac{1}{D_r m} \left(U_{mf} \rho_g C_{pg} + \frac{16\varepsilon_{mf} I}{1 + \varepsilon_{mf}} \left(\frac{k_g \rho_g C_{pg}}{\pi} \right)^{0,5} \left(\frac{g}{D_r} \right)^{0,5} \right)$	(RAGRAMAN & POTTER, 1978)
Coeficiente de troca térmica nuvem-emulsão	$H_{ces,i} = \frac{1 - \delta}{D_r \delta} (0,35\varepsilon_e (gD_r)^{0,5} - U_{mf}) \rho_g C_{pg}$	(RAGRAMAN & POTTER, 1978)
Coeficiente de troca térmica bolha-emulsão	$\frac{1}{H_{bes,i}} = \frac{1}{H_{bcs,i}} + \frac{1}{H_{ces,i}}$	(RAGRAMAN & POTTER, 1978)

2.5 MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Um modelo matemático temporal e unidimensional foi escolhido para a representação do reator. O conjunto de equações diferenciais parciais para modelar o reator de leito fluidizado foi obtido através de um balanço de massa e energia através de um volume controle diferencial no reator.

2.5.1 Modelo Matemático na Região de Duas Fases

A divisão da região do leito em duas fases distintas é uma característica hidrodinâmica do regime de fluidização de leito borbulhante com ou sem slugging. As duas fases presentes consideradas neste trabalho são bolhas+rastro e emulsão, nas quais o modelo incorpora a presença de sólidos nas duas fases. A Tabela 2.3 mostra o cálculo das frações gasosas e sólidas presente em cada fase.

Tabela 2.3 - Frações gasosa e de sólido

Fase	Fração de Gás	Fração de Sólido
Bolha + Rastro	$(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e)$	$(\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e))$
Emulsão	$((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e)$	$((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e))$

Todos os parâmetros usados nos cálculos das frações de gás e sólidos presentes nas fases são calculados pelas Equações das Tabela 2.1 e Tabela 2.2, exceto o parâmetro α , que mede o volume do rastro de sólidos que a bolha carrega por volume da bolha. Este parâmetro é experimental e varia entre 0.2 e 2 dependendo da pesquisa (LEVENSPIEL, 2000). Para este modelo foi considerado que a porosidade da região do rastro é igual à porosidade da fase emulsão. Através de um balanço de massa e energia em um volume de

controle diferencial foi possível obter as equações diferenciais para modelar o reator na região do leito. A Figura 2.14 ilustra o volume de controle com as fases presentes no leito.

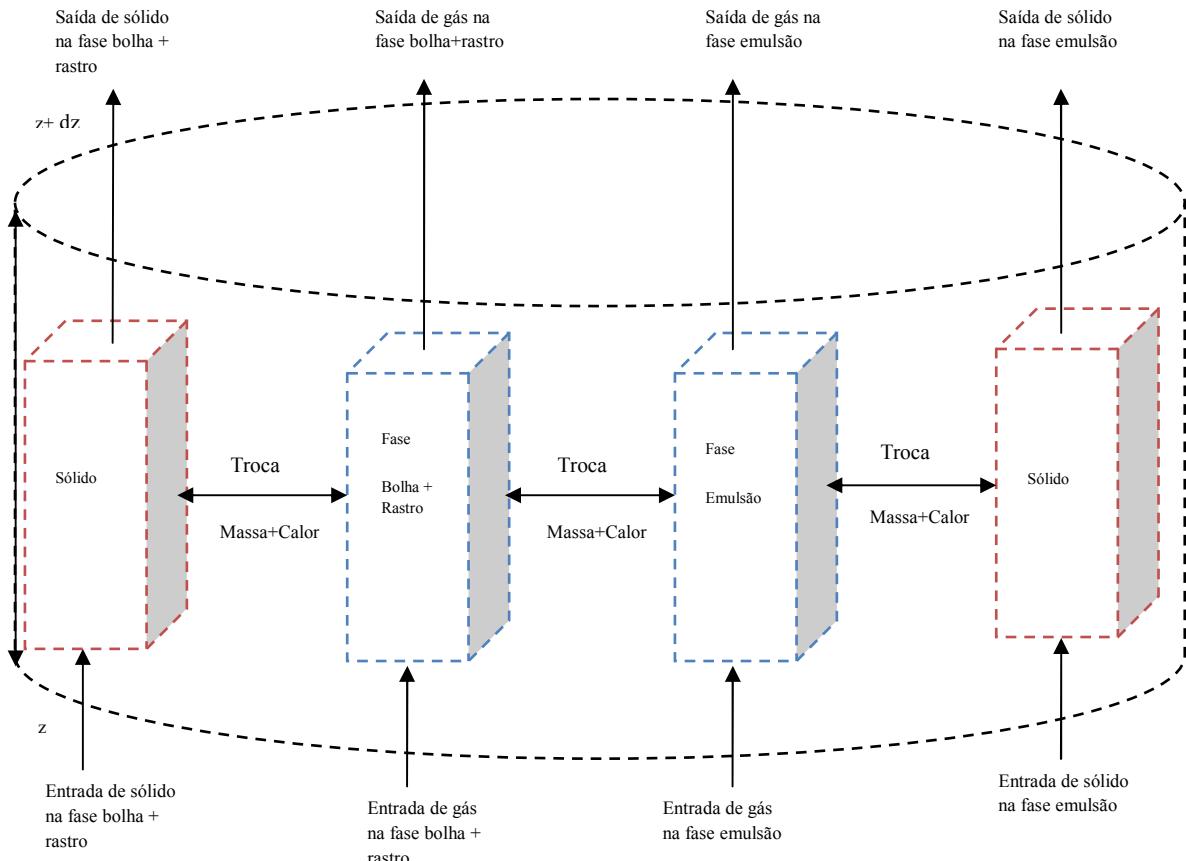


Figura 2.14- Volume de controle diferencial no leito

Balanço de massa: Para obter as equações de cada componente variando ao longo do tempo e do comprimento do reator consideramos os seguintes fenômenos ocorrendo dentro do volume de controle diferencial: termo de acúmulo mássico, fluxo advectivo mássico, fluxo dispersivo mássico, termo de troca mássica entre as fases bolha+rastro e emulsão, e taxa de geração ou consumo do componente pela reação. A seguir, as equações dos componentes obtidas pela metodologia descrita neste trabalho.

Equação diferencial parcial para o componente gasoso i na região da bolha + rastro.

$$\begin{aligned}
 & (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) \frac{\partial C_{i,bw}}{\partial t} + (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) \frac{\partial (u_b C_{i,bw})}{\partial z} = D_g \frac{\partial^2 C_{i,bw}}{\partial z^2} + \\
 & (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) K_{i,be} (C_{i,e} - C_{i,bw}) + (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) R_{i,bw}^{G-G} + (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e)) R_{i,bw}^{G-S} \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

Equação diferencial parcial para o componente gasoso i na região da emulsão.

$$\begin{aligned}
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) \frac{\partial C_{i,e}}{\partial t} + ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) \frac{\partial (u_e C_{i,e})}{\partial z} = D_g \frac{\partial^2 C_{i,e}}{\partial z^2} + \\
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) K_{i,be} (C_{i,bw} - C_{i,e}) + ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) R_{i,e}^{G-G} \\
 & + ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e)) R_{i,e}^{G-S} \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Equação diferencial parcial para o carbono na região da bolha mais rastro.

$$\begin{aligned}
 & (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e)) \frac{\partial C_{c,bw}}{\partial t} + (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e)) \frac{\partial (u_{sb} C_{c,bw})}{\partial z} = D_s \frac{\partial^2 C_{c,bw}}{\partial z^2} + \\
 & (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e)) K_{c,we} (C_{c,e} - C_{c,bw}) + (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e)) R_{c,bw}^{G-S} \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

Equação diferencial parcial para o carbono na região da emulsão.

$$\begin{aligned}
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e)) \frac{\partial C_{c,e}}{\partial t} + ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e)) \frac{\partial (u_{se} C_{c,e})}{\partial z} = D_s \frac{\partial^2 C_{c,e}}{\partial z^2} + \\
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e)) K_{c,we} (C_{c,bw} - C_{c,e}) + ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e)) R_{c,e}^{G-S} \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

Balanço de energia: Para obter as equações de temperatura de cada fase variando ao longo do tempo e do comprimento do reator consideramos os seguintes fenômenos ocorrendo dentro do volume de controle diferencial: termo de acúmulo de energia, fluxo advectivo de energia, fluxo dispersivo de energia, termo de troca térmica entre as fases bolha+rastro e emulsão, termo de troca de radiação entre o sólido e o gás, termo de troca por convecção entre o sólido e o gás e taxa de geração ou consumo de energia pela reação. A seguir, as equações de energia do modelo obtidas pela metodologia deste trabalho.

Equação diferencial parcial para a temperatura do gás na região da bolha mais rastro.

$$\begin{aligned}
 & (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) \frac{\partial((\sum_i C_{i,bw} C_{i,pbw}) T_{bw})}{\partial t} + (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) \frac{\partial(u_b (\sum_i C_{i,bw} C_{i,pbw}) T_{bw})}{\partial z} = \\
 & \lambda_g \frac{\partial^2 T_{i,bw}}{\partial z^2} + (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) H_{be} (T_e - T_{bw}) + (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e)) a_s h_{pbw} (T_{sbw} - T_{bw}) + \\
 & (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e)) \sigma \varepsilon_{rad} a_s (T_{sbw}^4 - T_{bw}^4) - (\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) \sum_j \Delta H_{R,j}^{G-G} R_{j,bw}^{G-G} \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Equação diferencial parcial para a temperatura do gás na região da emulsão.

$$\begin{aligned}
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) \frac{\partial((\sum_i C_{i,e} C_{i,pe}) T_e)}{\partial t} + ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) \frac{\partial(u_e (\sum_i C_{i,e} C_{i,pe}) T_e)}{\partial z} = \\
 & \lambda_g \frac{\partial^2 T_{i,e}}{\partial z^2} + ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) H_{be} (T_{bw} - T_e) + ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e)) a_s h_{pe} (T_{se} - T_e) + \\
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e)) \sigma \varepsilon_{rad} a_s (T_{se}^4 - T_e^4) - ((1 - \delta - \alpha\delta)\varepsilon_e) \sum_j \Delta H_{R,j}^{G-G} R_{j,e}^{G-G} \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

Equação diferencial parcial para temperatura do sólido na região da bolha mais rastro.

$$\begin{aligned}
 & (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e))\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_{sbw}}{\partial t} + (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e))\rho_s C_{ps} \frac{\partial(u_{sbw} T_{sbw})}{\partial z} = \\
 & (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e))a_s h_{pbw}(T_{bw} - T_{sbw}) + \\
 & (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e))\sigma\varepsilon_{rad}a_s(T_{bw}^4 - T_{sbw}^4) - (\delta(1 - \varepsilon_b) + \alpha\delta(1 - \varepsilon_e))\sum_j \Delta H_{R,j}^{G-S} R_{j,bw}^{G-S}
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Equação diferencial parcial para temperatura do sólido na região da emulsão.

$$\begin{aligned}
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e))\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_{se}}{\partial t} + ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e))\rho_s C_{ps} \frac{\partial(u_{se} T_{se})}{\partial z} = \\
 & ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e))a_s h_{pe}(T_e - T_{se}) + ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e))\sigma\varepsilon_{rad}a_s(T_e^4 - T_{se}^4) \\
 & - ((1 - \delta - \alpha\delta)(1 - \varepsilon_e))\sum_j \Delta H_{R,j}^{G-S} R_{j,e}^{G-S}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

2.5.2 Modelo Matemático na Região de *Freeboard*

Para o leito na condição borbulhante e até mesmo com a presença de bolhas grandes (*slug*) podemos desprezar a quantidade de sólidos arrastado com o gás, pois a velocidade superficial do gás no reator encontra-se abaixo da velocidade terminal das partículas, assim poucos sólidos são arrastados para região do *freeboard*. Modelamos o escoamento de gás nessa região como um escoamento pistonado desprezando a pouca quantidade de sólido arrastada até o ciclone. As equações diferenciais parciais obtidas neste trabalho por um balanço de massa e energia em um volume de controle diferencial nesta região são mostradas a seguir.

Equação diferencial parcial para o componente gasoso i na fase gás

$$\frac{\partial C_{i,g}}{\partial t} + U_o \frac{\partial C_{i,g}}{\partial z} = R_i \quad (2.15)$$

Equação diferencial parcial para a temperatura da fase gás.

$$\frac{\partial((\sum_i C_{i,g} C_{i,pg}) T_g)}{\partial t} + \frac{\partial(U_o(\sum_i C_{i,g} C_{i,pg}) T_g)}{\partial z} = - \sum_j \Delta H_{R,j}^{G-G} R_{j,g}^{G-G} \quad (2.16)$$

2.6 MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

Em altas taxas de circulação de sólidos, em reatores de leito fluidizado circulante, tanto a fase sólida como a fase gás pode ser modelado como um escoamento pistonado. Para este trabalho o reator de leito fluidizado circulante em condições de transporte pneumático ou o leito fluidizado rápido será modelado como escoamento pistonado sem dispersão. O modelo pistão se aproxima bem mais do leito com transporte pneumático do que o leito fluidizado rápido. As equações para o modelo são mostradas a seguir.

Equação diferencial parcial para o componente gasoso i na fase gás

$$\frac{\partial C_{i,g}}{\partial t} + U_o \frac{\partial C_{i,g}}{\partial z} = \varepsilon R_i \quad (2.17)$$

Equação diferencial parcial para o carbono na fase sólida.

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} + U_s \frac{\partial C_c}{\partial z} = (1 - \varepsilon) R_i \quad (2.18)$$

Equação diferencial parcial para a temperatura da fase gás.

$$\frac{\partial((\sum_i C_{i,g} C_{i,p,g})T_g)}{\partial t} + \frac{\partial(U_o(\sum_i C_{i,g} C_{i,p,g})T_g)}{\partial z} = (1 - \varepsilon)a_s h_p(T_s - T_g) + (1 - \varepsilon)\sigma \varepsilon_{rad} a_s(T_s^4 - T_g^4) - \varepsilon \sum_j \Delta H_{R,j}^{G-G} R_{j,g}^{G-G} \quad (2.19)$$

Equação diferencial parcial para a temperatura da fase sólida.

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s C_{ps} U_s \frac{\partial T_s}{\partial z} = (1 - \varepsilon)a_s h_p(T_g - T_s) + (1 - \varepsilon)\sigma \varepsilon_{rad} a_s(T_s^4 - T_g^4) - (1 - \varepsilon) \sum_j \Delta H_{R,j}^{G-S} R_{j,g}^{G-S} \quad (2.20)$$

2.7 CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO NO LEITO FLUIDIZADO

As condições iniciais ($t = 0$ e $0 \leq z \leq H$) para gaseificação são as seguintes:

$$C_{i,b}^{gas} = C_{i,e}^{gas} = 0; \quad C_{N_2,bw}^{gas} = C_{N_2,e}^{gas} = C_{N_2}^{in}; \quad C_{c,bw}^{gas} = C_{c,e}^{gas} = 0; \quad T_{bw} = T_e = T_{sbw} = T_{se} = T_o; \quad (2.21)$$

As condições de contorno para gaseificação são as seguintes:

Para $t > 0$ e $z = 0$

Depois da pirólise ocorrida na alimentação

$$C_{i,bw}^{gas} = C_{i,e}^{gas} = C_i^{in,gas}; \quad T_{bw} = T_e = T_o; \quad (2.22)$$

$$C_{c,bw}^{gas} = C_{c,e}^{gas} = C_c^{in,gas}; \quad T_{sbw} = T_{se} = T_o; \quad (2.23)$$

Para $t > 0$ e $z = L_s$ (se ocorrer o slugging no leito)

$$C_{i,bws}^{gas} = C_{i,bw}^{gas}; \quad C_{i,es}^{gas} = C_{i,e}^{gas}; \quad C_{c,bws}^{gas} = C_{c,bw}^{gas}; \quad C_{c,es}^{gas} = C_{c,e}^{gas}; \quad T_{bws} = T_{bw};$$

$$T_{es} = T_e; \quad T_{sbws} = T_{sbw}; \quad T_{se} = T_{ses}; \quad (2.24)$$

Para $t > 0$ e $z = L_f$

$$C_{i,f}^{gas} = \frac{\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e}{(\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} C_{i,bw}^{gas} + \frac{(1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e}{(\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} C_{i,e}^{gas};$$

$$T_f = \frac{\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e}{(\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} T_{bw} + \frac{(1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e}{(\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} T_e; \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial C_{c,bw}^{gas}}{\partial z} = \frac{\partial C_{c,e}^{gas}}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_{sbw}}{\partial z} = \frac{\partial T_{se}}{\partial z} = 0; \quad (2.26)$$

Para $t > 0$ e $z = L$

$$\frac{\partial C_{i,f}^{gas}}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0; \quad (2.27)$$

2.8 CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE EM LEITO FLUIDIZADO

As condições iniciais ($t = 0$ e $0 \leq z \leq H$) para pirólise são as seguintes:

$$C_{i,b}^{pir} = C_{i,e}^{pir} = 0; \quad C_{N_2,bw}^{pir} = C_{N_2,e}^{pir} = C_{N_2}^{in}; \quad C_{c,bw}^{pir} = C_{c,e}^{pir} = 0; \quad C_{bio,bw}^{pir} = C_{bio,e}^{pir} = 0 \quad (2.28)$$

As condições de contorno para pirólise são as seguintes:

Para $t > 0$ e $z = 0$

$$C_{i,bw}^{pir} = C_{i,e}^{pir} = 0 \quad (2.29)$$

$$C_{c,bw}^{pir} = C_{c,e}^{pir} = 0 \quad (2.30)$$

$$C_{bio,bw}^{pir} = C_{bio,e}^{pir} = C_{bio}^{in,pir} \quad (2.31)$$

Para $t > 0$ e $z = L_s$ (se ocorrer o slugging no leito)

$$C_{i,bws}^{pir} = C_{i,bw}^{pir}; \quad C_{i,es}^{pir} = C_{i,e}^{pir}; \quad C_{c,bws}^{pir} = C_{c,bw}^{pir}; \quad C_{c,es}^{pir} = C_{c,e}^{pir} \quad (2.32)$$

$$C_{bio,bws}^{pir} = C_{bio,bw}^{pir}; \quad C_{bio,es}^{pir} = C_{bio,e}^{pir} \quad (2.33)$$

Para $t > 0$ e $z = L_f$

$$C_{i,f}^{pir} = \frac{\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e}{(\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e) + ((1 - \delta - \alpha \delta) \varepsilon_e)} C_{i,bw}^{pir} + \frac{(1 - \delta - \alpha \delta) \varepsilon_e}{(\delta \varepsilon_b + \alpha \delta \varepsilon_e) + ((1 - \delta - \alpha \delta) \varepsilon_e)} C_{i,e}^{pir} \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial C_{c,bw}^{pir}}{\partial z} = \frac{\partial C_{c,e}^{pir}}{\partial z} = \frac{\partial C_{bio,e}^{pir}}{\partial z} = \frac{\partial C_{bio,e}^{pir}}{\partial z} = 0 \quad (2.35)$$

Para $t > 0$ e $z = L$

$$\frac{\partial C_{i,f}^{pir}}{\partial z} = 0 \quad (2.36)$$

2.9 CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O PROCESSO DE COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL EM LEITO FLUIDIZADO

As condições iniciais ($t = 0$ e $0 \leq z \leq H$) para combustão do gás natural são as seguintes:

$$C_{i,b}^{comb} = C_{i,e}^{comb} = 0; \quad C_{N_2,bw}^{comb} = C_{N_2,e}^{comb} = C_{N_2}^{in}; \quad T_{bw} = T_e = T_{sbw} = T_{se} = T_o; \quad (2.37)$$

As condições de contorno para combustão do gás natural são as seguintes:

Para $t > 0$ e $z = 0$

$$C_{i,bw}^{comb} = C_{i,e}^{comb} = C_i^{in,comb}; \quad T_{bw} = T_e = T_{sbw} = T_{se} = T_o; \quad (2.38)$$

Para $t > 0$ e $z = L_s$ (se ocorrer o slugging no leito)

$$C_{i,bws}^{comb} = C_{i,bw}^{comb}; \quad C_{i,es}^{comb} = C_{i,e}^{comb}; \quad T_{bws} = T_{bw}; \quad T_{es} = T_e; \quad T_{sbws} = T_{sbw}; \quad T_{ses} = T_{se}; \quad (2.39)$$

Para $t > 0$ e $z = L_f$

$$\begin{aligned} C_{i,f}^{comb} &= \frac{\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} C_{i,bw}^{comb} + \frac{(1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} C_{i,e}^{comb}; \\ T_f &= \frac{\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} T_{bw} + \frac{(1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} T_e; \\ \frac{\partial T_{sbw}}{\partial z} &= \frac{\partial T_{se}}{\partial z} = 0; \end{aligned} \quad (2.40)$$

Para $t > 0$ e $z = L$

$$\frac{\partial C_{i,f}^{comb}}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0; \quad (2.41)$$

2.10 CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

O reator leito fluidizado em regime circulante é modelado como fluxo pistão, tanto a fase gás como a fase sólida. Por analogia com as condições de contorno do leito fluidizado borbulhante para os processos de gaseificação, pirólise da biomassa e combustão do gás natural pode-se obter as condições de contorno para o leito fluidizado circulante. As condições iniciais ($t = 0$ e $0 \leq z \leq H$), condições de contorno na entrada do reator ($t > 0$ e $z = 0$) e as condições de contorno no final do reator ($t > 0$ e $z = L$) para os três processos no reator de leito fluidizado borbulhante são válidas para o leito fluidizado circulante, com uma modificação feita apenas na entrada para a fase sólida, pois não há mas divisão da fase gás em fase bolha+rastro e fase emulsão.

2.11 CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

Ao entrar no leito fluidizado, à determinada temperatura, as partículas de biomassa sofrem pirólise primária rápida. A pirólise da biomassa gera três diferentes produtos em diferentes quantidades: gás, carvão vegetal e alcatrão. No modelo cinético da pirólise primária rápida para a gaseificação neste trabalho, assume-se que a biomassa se decompõe diretamente em cada produto i por uma única reação independente (RADMANESH *et al.*, 2006). A taxa de formação do produto i por kg de biomassa é dado pela Equação 2.42 (NUNN *et al.*, 1985).

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (V_i^* - V_i) \quad (2.42)$$

Devido à mistura das partículas na região da alimentação do reator ocorrer mais lentamente que a taxa cinética da pirólise primária pode-se considerar que a pirólise primária ocorre na alimentação do reator de leito fluidizado devido ao contato com as paredes quentes do tubo de alimentação (RADMANESH *et al.*, 2006). Neste trabalho considera-se que a pirólise primária rápida ocorre instantaneamente na região da alimentação em contato com o envoltório quente do leito fluidizado, que fornece o calor necessário para que ocorra a reação de pirólise primária, produzindo gás, carvão vegetal e alcatrão. As concentrações dos gases, carvão vegetal e alcatrão (representado pelo composto fenol na entrada do reator) gerados pela pirólise primária na entrada da alimentação da biomassa vão compor as condições de contornos na entrada do reator. Foram usados nesta pesquisa duas cinéticas da pirólise primária rápida no formato da Equação 2.42 e seus parâmetros foram tirados da literatura e encontram-se nas Tabela 2.4 e Tabela 2.5.

Tabela 2.4- Parâmetros da cinética de primeira ordem para pirólise primária

Componentes	$\log k_i$ (1/s)	E_i (kJ/mol)	V_i^* ($\frac{kg}{kg\ biomassa}$)
Total de voláteis	8,30	133,01	0,969
Total de gás	2,88	49,37	0,476
H₂	6,17	114,18	0,0016
CH₄	13,00	251,21	0,0241
C₂	9,06	173,85	0,1227
CO	11,75	220,66	0,2164
CO₂	5,39	97,99	0,0308
H₂O	6,71	103,01	0,0804
Carvão	Carvão = 1 - total de voláteis		
Bio-óleo	Bio-óleo = total de voláteis – total de gás		

Fonte: (NUNN *et al.*, 1985)

Depois da pirólise primária na entrada da alimentação, as reações cinéticas da gaseificação têm início no reator de leito fluidizado. Neste trabalho consideramos as seguintes cinéticas para a gaseificação: reações heterogêneas gás/sólido (Oxidação do carbono, reação Boudouard, reação de gás d'água e formação de metano), reações homogêneas, reações do craqueamento do alcatrão e oxidação do alcatrão. Todas essas cinéticas ocorrem ao longo do leito fluidizado e para a região de freeboard apenas as reações heterogêneas não ocorrem, pois, desprezamos arrasto de sólidos nesta região. Para o leito fluidizado circulante consideramos que todas as reações de gaseificação ocorrem em todo reator. As cinéticas de gaseificação usadas neste trabalho encontram-se na Tabela 2.6 a Tabela 2.9.

Tabela 2.5-Parâmetros da cinética de primeira ordem para pirólise primária

Componentes	$\log k_i$ (1/s)	E_i (kJ/mol)	V_i^* ($\frac{kg}{kg\ biomassa}$)
Total de voláteis	4,53	69	92
Total de gás	4,53	49,3	41
H₂	6,7	112,86	2
CH₄	3,79	69,4	3,6
CO	3,36	61,03	17
CO₂	3,77	59,77	6
H₂O	3,35	48,07	5,14
Carvão	Carvão = 100-total de voláteis		
Bio-óleo	Bio-óleo = total de voláteis – total de gás		

Fonte: (RADMANESH *et al.*, 2006)**Tabela 2.6** - Cinética da gaseificação da biomassa

Cinética craqueamento do alcatrão		
Reação química	Taxa cinética	Referência
$C_6H_6O \rightarrow CO + 0,4C_{10}H_8 + 0,15C_6H_6 + 0,1CH_4 + 0,75H_2$	$R_1 = 10^7 \exp\left(-\frac{10^3}{RT}\right) C_{C_6H_6O} \text{ kmol/m}^3\text{s}$	(MORF & NUSSBAUMER, 2002)
$C_6H_6O + 3H_2O \rightarrow 4CO + 2CH_4 + 2H_2$	$R_2 = 10^7 \exp\left(-\frac{10^3}{RT}\right) C_{C_6H_6O} \text{ kmol/m}^3\text{s}$	(MORF & NUSSBAUMER, 2002)
$C_{10}H_8 \rightarrow 7,38C + 0,275C_6H_6 + 0,97CH_4 + 0,98H_2$	$R_3 = 1,7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{350 \times 10^3}{RT}\right) C_{C_{10}H_8}^{1,6} C_{H_2}^{-0,5} \text{ mol/m}^3\text{s}$	(JESS, 1996)
$C_6H_6 + 2H_2O \rightarrow 1,5C + 2CO + 2,5CH_4$	$R_4 = 2 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{443 \times 10^3}{RT}\right) C_{C_6H_6}^{1,3} C_{H_2}^{-0,4} C_{H_2O}^{0,2} \text{ mol/m}^3\text{s}$	(JESS, 1996)

Tabela 2.7 - Cinética da gaseificação da biomassa

Oxidação do alcatrão		
Reação química	Taxa cinética	Referência
$C_6H_6O + 4O_2 \rightarrow 3H_2O + 6CO$	$R_5 = 0,655 \times 10^3 T \exp\left(-\frac{9650}{T}\right) C_{C_6H_6O}^{0,5} C_{O_2} \text{ mol/m}^3\text{s}$	(SMOOT & SMITH, 1995)
$C_6H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	$R_6 = 2 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{125520}{RT}\right) C_{C_6H_6}^{-0,1} C_{O_2}^{1,85} \text{ mol/cm}^3\text{s}$	(WESTBROOK & DRYER, 1984)
$C_{10}H_8 + 7O_2 \rightarrow 4H_2O + 10CO$	$R_7 = 0,655 \times 10^3 T \exp\left(-\frac{9650}{T}\right) C_{C_6H_6O}^{0,5} C_{O_2} \text{ mol/m}^3\text{s}$	(SMOOT & SMITH, 1995)

Tabela 2.8 - Cinética da gaseificação da biomassa

Reações homogêneas		
Reação química	Taxa cinética	Referência
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$R_8 = 2,78 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1210}{T}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3968}{T}\right)} \right] \text{ kmol/m}^3\text{s}$	(SOUZA-SANTOS, 1989)
$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	$R_9 = 3,3 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{240 \times 10^3}{RT}\right) C_{CH_4}^{1,7} C_{H_2}^{-0,8} \text{ mol/m}^3\text{s}$	(JESS, 1995)
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	$R_{10} = 4,5 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{19607}{T}\right) C_{O_2}^{0,25} C_{CO} C_{H_2O}^{0,5} \text{ mol/cm}^3\text{s}$	(BRADLEY et al, 1977)
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$R_{11} = 1,58 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{24343}{T}\right) C_{CH_4}^{0,7} C_{O_2}^{0,8} \text{ mol/cm}^3\text{s}$	(JESS, 1995)
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$R_{12} = 2,196 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{13127}{T}\right) C_{H_2} C_{O_2} \text{ mol/cm}^3\text{s}$	(GROPPI et al., 2000)

Tabela 2.9 - Cinética da gaseificação da biomassa

Reações heterogêneas		
Reação química	Taxa cinética	Referência
$(1+\beta_c)C + (1 + \beta_c/2)O_2 \rightarrow \beta_c CO + CO_2$	$R_{13} = 11340 \exp\left(-\frac{71160}{RT}\right) C_{O_2} \text{ kg/m}^2 \text{s}$	(SAITO <i>et al.</i> , 1987)
Função da conversão usada nas cinéticas R ₁₄ e R ₁₅	$F(X_c) = 1 + 11X_c - 7.8X_c^2$	(TSUJI <i>et al.</i> , 1996)
	$R_{14} = \frac{k_{s,1} C_{H_2O}}{1 + k_{s,2} C_{H_2O} + k_{s,3} C_{H_2} + k_{s,4} C_{CO}} F(X_c) \text{ 1/s}$ $k_{s,1} = 239 \exp\left(-\frac{129}{RT}\right)$	
C + H ₂ O → CO + H ₂	$k_{s,2} = 0,0316 \exp\left(\frac{30100}{RT}\right)$ $k_{s,3} = 0,00536 \exp\left(\frac{59800}{RT}\right)$ $k_{s,4} = 0,0000825 \exp\left(\frac{96100}{RT}\right)$	(MATSUI <i>et al.</i> , 1985)
C + CO ₂ → 2CO	$R_{15} = \frac{k_{d,1} C_{CO_2}}{1 + k_{d,2} C_{CO_2} + k_{d,3} C_{CO}} F(X_c) \text{ 1/s}$ $k_{d,1} = 48,9 \times 10^6 \exp\left(-\frac{268000}{RT}\right)$ $k_{d,2} = 0,066 \exp\left(\frac{0}{RT}\right)$ $k_{d,3} = 0,12 \exp\left(\frac{25500}{RT}\right)$	(MATSUI <i>et al.</i> , 1987)
C + 2H ₂ → CH ₄	$R_{16} = R_{14} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right) \text{ 1/s}$	(LIU & GIBBS, 2003)

2.12 CINÉTICA DA PIRÓLISE RÁPIDA

O mecanismo cinético para pirólise em reatores de leito fluidizado adotado neste trabalho considera que a pirólise ocorre em duas etapas sucessivas. A primeira na qual a biomassa se decompõe através de três reações paralelas produzindo gases, alcatrão e carvão residual. Posteriormente, a segunda etapa ocorre com a decomposição do alcatrão em gases e carvão vegetal por duas reações paralelas. A Figura 2.15 ilustra esse mecanismo.

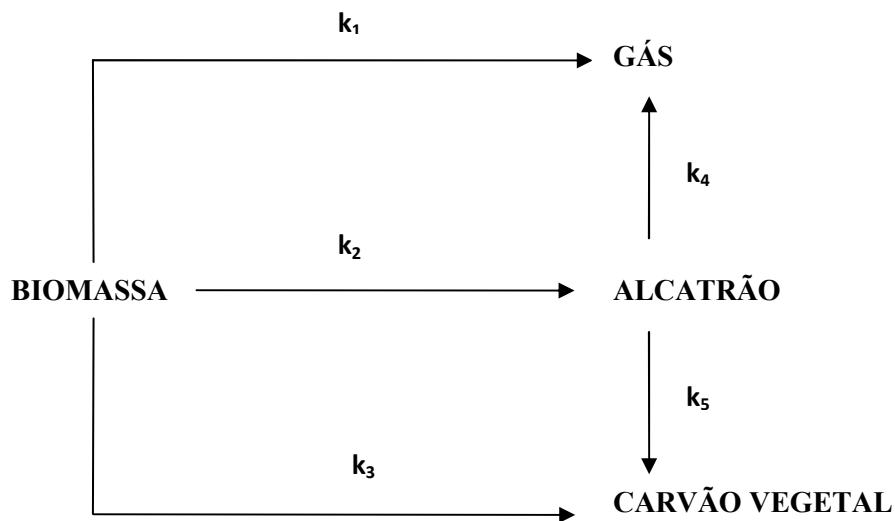


Figura 2.15 - Cinética de duas etapas para pirólise

A primeira etapa cinética ocorre de maneira endotérmica, já na segunda etapa são reações exotérmicas, liberando energia. Por esses dois mecanismos cinéticos é possível averiguar a temperatura de operação do reator para se maximizar determinado produto. As reações primárias (cinética primeira etapa) ocorre a temperaturas em torno de 500 °C, o reator operando em torno desta temperatura favorece a obtenção do alcatrão. As reações secundárias (cinética segunda etapa) torna-se significativa em temperaturas acima de 550 °C e o reator operando acima desta temperatura favorece a obtenção de gás. Para este trabalho, duas cinéticas de primeira ordem e de duas etapas conforme o mecanismo acima foram obtidas da literatura e usadas no modelo. As reações do modelo cinético para a biomassa, gás, alcatrão e carvão vegetal se encontram abaixo.

$$\frac{dm_{biomassa}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)m_{biomassa} \quad (2.43)$$

$$\frac{dm_{gás}}{dt} = (k_1)m_{biomassa} + (k_4)m_{alcatrão} \quad (2.44)$$

$$\frac{dm_{alcatrão}}{dt} = (k_2)m_{biomassa} - (k_4 + k_5)m_{alcatrão} \quad (2.45)$$

$$\frac{dm_{carvão}}{dt} = (k_3)m_{biomassa} + (k_5)m_{alcatrão} \quad (2.46)$$

A Tabela 2.10 e Tabela 2.11 expressam os parâmetros cinéticos de duas cinéticas usadas no modelo matemático de pirólise em leito fluidizado deste trabalho.

Tabela 2.10 - Cinética 1 (pirólise rápida em leito fluidizado)

Cinética	Produto	E (kJ/mol)	k(s ⁻¹)	Referência
Reação primária	Gás	88	$1,43 \times 10^4$	(SHAFIZADEH <i>et al.</i> , 1977)
Reação primária	Alcatrão	112	$4,12 \times 10^{12}$	(SHAFIZADEH <i>et al.</i> , 1977)
Reação primária	Carvão vegetal	106	$7,37 \times 10^5$	(SHAFIZADEH <i>et al.</i> , 1977)
Reação secundária	Gás	75	$3,66 \times 10^4$	(LANZETTA <i>et al.</i> , 1998)
Reação secundária	Carvão vegetal	32	3,615	(LANZETTA <i>et al.</i> , 1998)

Tabela 2.11 - Cinética 2 (pirólise rápida em leito fluidizado)

Cinética	Produto	E (kJ/mol)	k(s ⁻¹)	Referência
Reação primária	Gás	121	$1,08 \times 10^7$	(CHAN <i>et al.</i> , 1985)
Reação primária	Alcatrão	133	$2,0 \times 10^8$	(CHAN <i>et al.</i> , 1985)
Reação primária	Carvão vegetal	140	$1,3 \times 10^8$	(CHAN <i>et al.</i> , 1985)
Reação secundária	Gás	108	$3,09 \times 10^6$	(BOROSON <i>et al.</i> , 1989)
Reação secundária	Carvão vegetal	144	$1,48 \times 10^6$	(CHAN <i>et al.</i> , 1985)

O mecanismo cinético descrito dá apenas as quantidades totais de gás, alcatrão e carvão vegetal produzidos na pirólise rápida, no entanto, havendo interesse na fase gás, se torna essencial saber a sua composição. Para calcular a composição gasosa da fase gás, considera-se que o gás produzido na pirólise basicamente é composto de cinco componentes (CO, CO₂, H₂O, H₂ e CH₄). Na literatura uma cinética de primeira ordem de decomposição do gás nesses 5 componentes foi obtida, e uma sub-rotina foi construída fazendo uso dessa cinética e das equações seguintes para se obter a composição do gás:

$$\frac{dm_{gás}}{dt} = w_{gás} \quad (2.47)$$

$$\frac{w_i}{w_{i+1}} = \frac{r_i}{r_{i+1}} = \frac{k_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{k_{i+1} \exp\left(-\frac{E_{i+1}}{RT}\right)} \quad (2.48)$$

$$\left| \sum_{i=1}^5 w_i - w_{gás} \right| = 0 \quad (2.49)$$

A Tabela 2.12 mostra os parâmetros cinéticos para a cinética de decomposição do gás.

Tabela 2.12 - Parâmetros cinético

Componente (i)	$k_i(s^{-1})$	$E_i(kJ/mol)$
CO	$9,0 \times 10^9$	111
CO ₂	$5,23 \times 10^9$	105
H ₂ O	$3,68 \times 10^{13}$	149,5
H ₂	$4,73 \times 10^4$	92,5
CH ₄	$1,09 \times 10^5$	71,3

Fonte: (SEEBAUER, 1999)

2.13 CINÉTICA DA COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL

Mecanismo da cinética de combustão é muito complicado e muitas cinéticas são necessárias para descrever o processo como um todo, mas mecanismos reduzidos podem ser usados pois poucos passos são suficientes para capturar os efeitos térmicos. Neste trabalho foi usada uma cinética de combustão simplificada em duas etapas, para a combustão do metano. A Tabela 2.13 mostra três cinéticas retiradas da literatura usadas no simulador de combustão do gás natural deste trabalho.

Tabela 2.13 - Cinética de combustão do gás natural

Reação química	Cinética	Referência
$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$R_{\text{CH}_4} = 10^{13} \exp\left(-\frac{49600 \times 4,18}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^{0,7} C_{\text{O}_2}^{0,8}$ $R_{\text{CO}_2} = 10^{14,35} \exp\left(-\frac{45200 \times 4,18}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} C_{\text{O}_2}^{0,25}$ <p>Condição de operação:</p> <p>$830 < T < 1130 \text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>$1 < \text{fator de ar} < 10$</p>	(DRYER & GLASSMAN, 1973)
	$R_{\text{CH}_4} = 2,8 \times 10^9 \exp\left(-\frac{48400 \times 4,18}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^{-0,3} C_{\text{O}_2}^{1,3}$ $R_{\text{CO}_2} = 10^{14,6} \exp\left(-\frac{40000 \times 4,18}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} C_{\text{O}_2}^{0,25} - 5 \times 10^8 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) C_{\text{CO}_2}$ <p>Condição de operação:</p> <p>$T < 1950 \text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>$0,5 < \text{fator de ar} < 2$</p>	(WESTBROOK & DRYER, 1981)
	$R_{\text{CH}_4} = 10^{13,477} \exp\left(-\frac{47000 \times 4,18}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^{0,7} C_{\text{O}_2}^{0,8}$ $R_{\text{CO}_2} = 10^{11,653} \exp\left(-\frac{39000 \times 4,18}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} C_{\text{O}_2}^{0,25}$ <p>Condição de operação:</p> <p>$T < 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>$0,5 < \text{fator de ar} < 0,7$</p>	(BRADLEY <i>et al.</i> , 1977)

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGIA

Os modelos matemáticos unidimensionais obtidos para os processos de gaseificação, pirólise e combustão, através do balanço de massa e energia em um reator de leito fluidizado borbulhante ou reator de leito fluidizado circulante, mostrado nas seções (2.5) e (2.6) são constituídos de sistemas de equações diferenciais parciais (EDP) relativos ao tempo do processo e ao comprimento do reator. O método escolhido para discretização dos sistemas de EDP dos modelos matemáticos dos processos estudados neste trabalho foi o método das linhas, que consiste em uma semidiscretização do sistema de EDP, transformando por assim dizer, o sistema de EDP em um sistema de EDO, que poderá agora ser resolvido por um algoritmo de resolução de EDO. A variável escolhida para discretização neste trabalho foi z (comprimento do reator) transformando o sistema de EDP num sistema de EDO na variável tempo. A discretização por diferenças finitas do fluxo advectivo foi feito por uma formulação *upwind* para evitar oscilações numéricas que são comuns em problemas convectivos-difusivos. A discretização pelo método das linhas é muito prática e têm uma importância muito grande quando se usa como instrumento de programação a linguagem (Matlab[®]) e as ferramentas do Simulink. Os simuladores foram feitos em linguagem (Matlab[®]) com o intuito de poder usar as ferramentas e facilidades que os diagramas de blocos do Simulink podem oferecer a um sistema. Para poder incorporar modelos matemáticos dos processos em um bloco Simulink é necessário saber o conceito de uma S-function, que é uma função que pode ser criada em linguagem de *script* do Matlab[®] ou Fortran e que deve obedecer a um conjunto de regras específicas definida pelo Matlab[®] para que possa ser interpretada pelo próprio. Em resumo, a S-function do simulador funcionará como um bloco no Simulink e terá como entrada as variáveis de entrada do modelo, descreverá um vetor unidimensional com as equações do modelo e como saída a resolução do sistema de equações (EDO) do modelo. Para resolver o sistema de EDO dos modelos habilitamos a S-function a usar a função `ode15s`, com código

intrínseco no próprio Matlab, pois é uma função que usa métodos modernos de resolução de EDO baseados numa variante do algoritmo BDF, o NDF, desenvolvido para integrar EDOs rígidas. O código *ode15s* usa algoritmo de passos variáveis, ocasionando um ganho no tempo de simulação e também permite a convergência em sistemas de equações algébricas diferenciais com problemas *stiff* (rigidez). A entrada do simulador através do Simulink fica em apenas duas variáveis: vazão do gás de fluidização e vazão da alimentação. Todos os outros parâmetros necessários ao modelo são definidos dentro do próprio *script* da S-function, com exceção do processo de gaseificação no qual criamos um *script* de execução da pirólise primária que ocorre na alimentação e que é executado antes de rodarmos o processo no Simulink. Para os processos no leito fluidizado borbulhante criamos duas S-function, uma representando a região do leito e outra representando a região do *freeboard*. A Figura 3.16 e Figura 3.17 ilustram os diagramas de blocos do Simulink construídos neste trabalho para os processos de gaseificação e pirólise da biomassa.

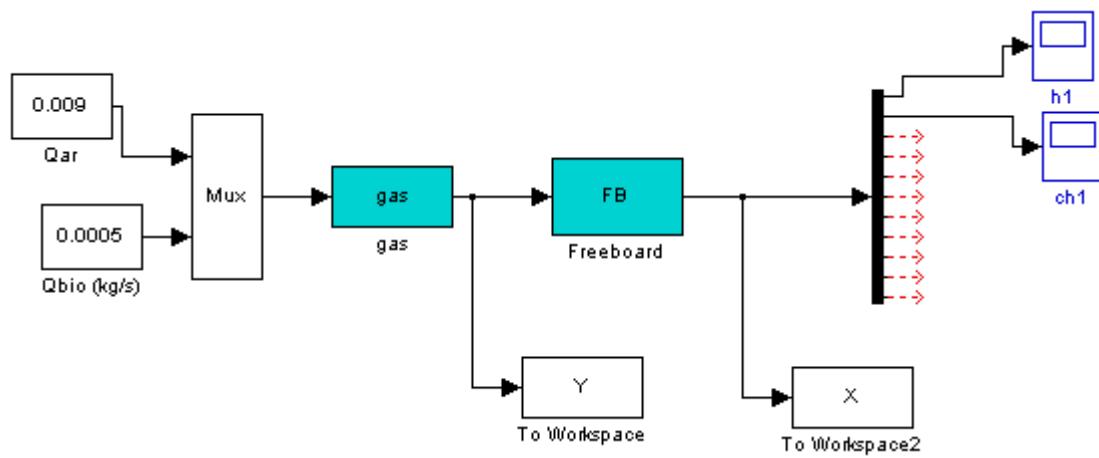


Figura 3.16 -Diagrama de bloco para o processo de gaseificação

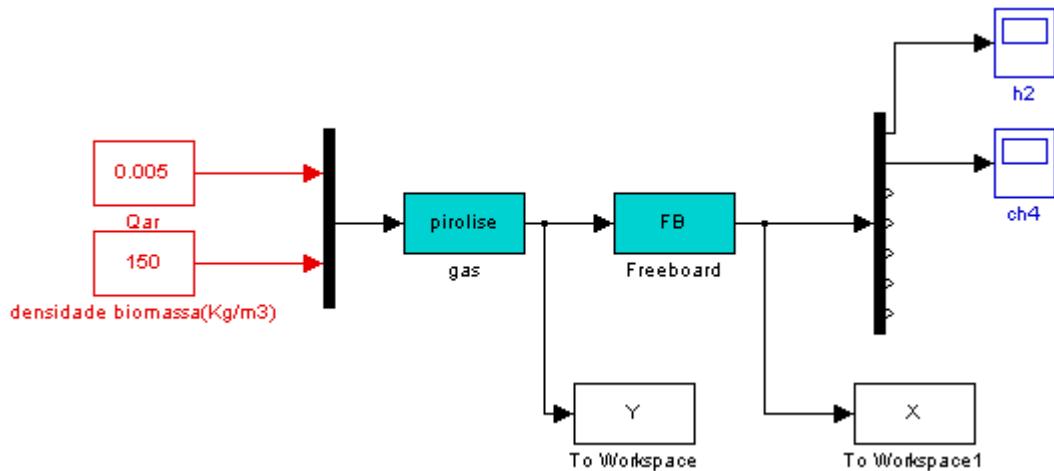


Figura 3.17 - Diagrama de bloco para o processo de pirólise

A Figura 3.18, a seguir, ilustra o comportamento do simulador no bloco da S-function de maneira generalizada, para os processos de gaseificação e pirólise da biomassa e combustão do gás natural em reatores de leito fluidizado borbulhante ou circulante.

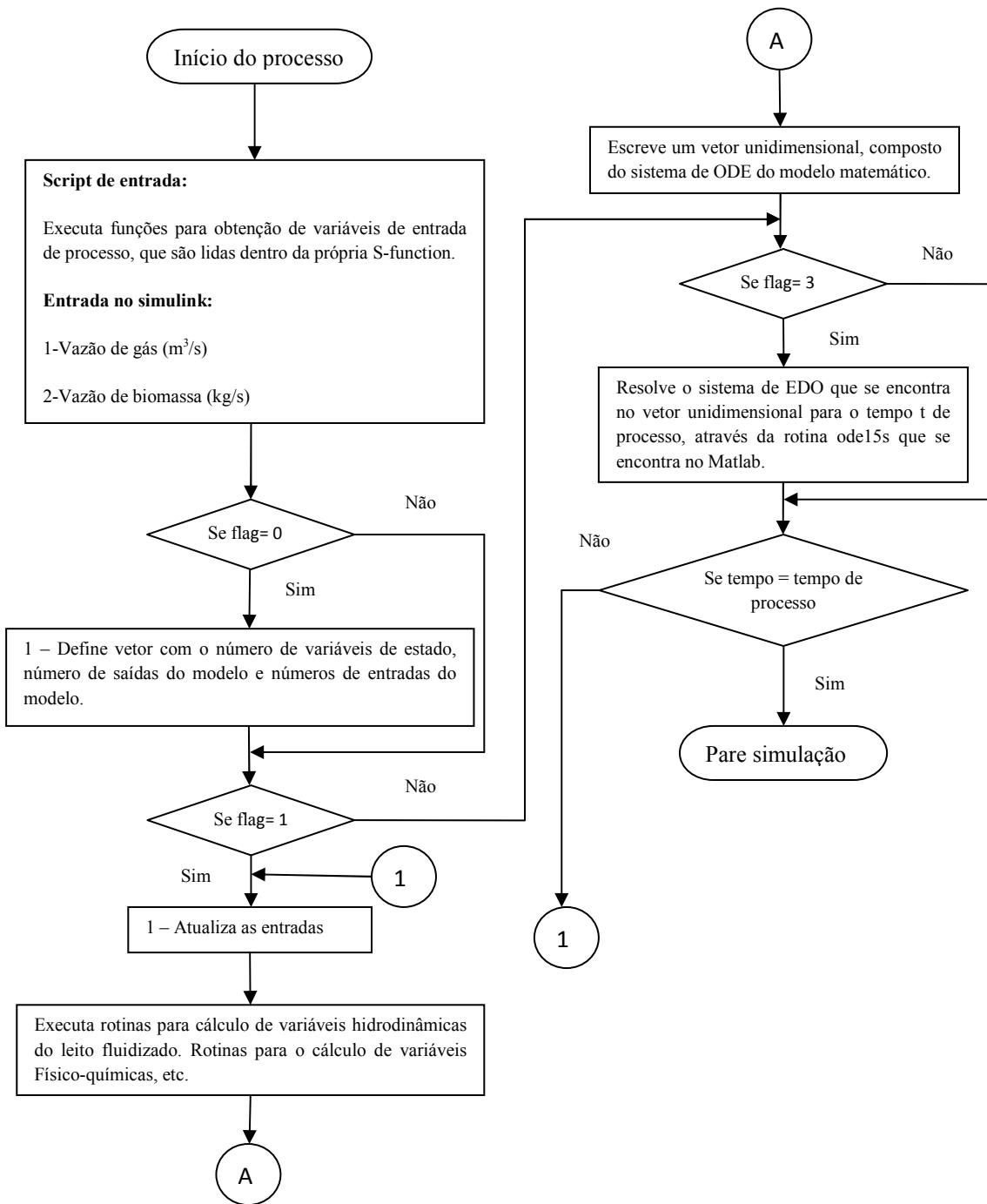


Figura 3.18 - Fluxograma para os simuladores de gaseificação, pirólise da biomassa e combustão do gás natural em reator de leito fluidizado.

3.1 PARÂMETROS DA FLUIDIZAÇÃO E DO REATOR PARA OS CASOS ESTUDADOS

CASO 1: Gaseificação em reator de leito fluidizado borbulhante.

Tabela 3.1-Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante

Características do reator e da fluidização									
H	Z	D _r	H/D	F _{ar}	U _o	U _{mf}	U _o /U _{mf}	Q _g /Q _c	T _o
2,792536	5	0,25	11,17014	0,25	0,061115	0,041754	1,463702	0,8018	673

CASO 2: Gaseificação em reator de leito fluidizado circulante.

Tabela 3.2 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito circulante.

Características do reator e da fluidização								
Z	D	F _{ar}	U _o	U _{mf}	U _o /U _{mf}	Q _g /Q _c	U _t	T _o
10	0,25	0,25	1,629747	0,021303	76,50283	0,8018	1,953345	673

CASO 3: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado borbulhante.

Tabela 3.3 – Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante.

Características do reator e da fluidização								
H	Z	D _r	H/D	U _o	U _{mf}	U _o /U _{mf}	Q _g /Q _c	T
4,214056	5	0,25	16,85622	0,122231	0,012004	10,1826	8,571429	823

Tabela 3.4 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante.

Características do reator e da fluidização								
H	Z	D _r	H/D	U _o	U _{mf}	U _o /U _{mf}	Q _g /Q _c	T _o
4,214056	5	0,25	16,85622	0,122231	0,012004	10,1826	8,571429	873

Tabela 3.5 – Percentagem dos produtos da pirólise a temperatura de 600°C.

Percentual de produção							
%Biomassa	%Bio-oleo	%Carvão	%Gás	%CO	%CO ₂	%H ₂	%CH ₄
8,7E-09	0,016385	22,07455	77,90907	37,66262	62,22657	0,002533	0,108287

CASO 4: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado borbulhante com slugging.

Tabela 3.6 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante com slugging.

Características do reator e da fluidização									
H	Z	L _s	D	H/D	U _o	U _{mf}	U _o /U _{mf}	Q _g /Q _c	T _{o1}
4,082971	5	0,942224	0,25	16,33189	0,307615	0,012	25,62622	10,06667	823

CASO 5: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado circulante.

Tabela 3.7 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito circulante.

Características do reator e da fluidização						
Z	D _r	U _o	U _{mf}	U _o /U _{mf}	Q _g /Q _c	U _t
10	0,25	1,018592	0,012004	84,85504	10	1,100597

CASO 6: Combustão do gás natural em leito fluidizado borbulhante

Os dados experimentais usados no CASO 6 para validação experimental do modelo matemático do combustor de gás natural foram obtidos do experimento de Pre *et al.*, (1998). Neste experimento, foi considerada uma planta piloto composta por um reator de aço com diâmetro interno de 0,18 m e altura de 0,8 m. O reator era composto de placa perfurada de 1,8% de porosidade. Os experimentos no reator foram realizados com 12 kg de areia com 350 µm de diâmetro médio de partícula, ficando a altura do leito fixo em torno de 0,3 m.

Tabela 3.8 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito borbulhante.

Características do reator e da fluidização										
H	Z	D _r	F _{ar}	H/D	U _o	U _{mf}	U _o /U _{mf} (T _o)	Q _g /Q _c	T _o	α
0,519753	0,8	0,18	1,25	2,887515	0,137541	0,03281	4,192074	35	962	0,2

CASO 7: Combustão do gás natural em leito fluidizado circulante

Tabela 3.9 - Parâmetros da fluidização e do reator para simulação em leito circulante.

Características do reator e da fluidização								
Z	D	U _o	U _{mf}	F _{ar}	U _o /U _{mf}	Q _g /Q _c	U _t	T _o
3	0,25	4,074367	0,033084	1,25	123,1515	15,87302	3,033335	950

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem o intuito de mostrar os resultados das simulações feitas usando os modelos matemáticos desenvolvidos no Capítulo 2 para os três processos térmicos estudados neste trabalho. Para avaliar o potencial dos modelos matemáticos foram feitas 8 simulações e em diferentes condições do reator de leito fluidizado, cada simulação foi tratada como um caso, e estão descritas abaixo.

CASO 1: Gaseificação em reator de leito fluidizado borbulhante.

CASO 2: Gaseificação em reator de leito fluidizado circulante.

CASO 3: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado borbulhante.

CASO 4: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado borbulhante com slugging.

CASO 5: Pirólise isotérmica em reator de leito fluidizado circulante.

CASO 6: Combustão do gás natural em leito fluidizado borbulhante

CASO 7: Combustão do gás natural em leito fluidizado circulante

CASO 8: Influência da quantidade de sólido arrastado pelas bolhas no processo de combustão do gás natural

Para todas as simulações em leito borbulhante, na qual envolve o modelo de duas fases, a concentração ou a temperatura do reator de leito fluidizado são calculadas como uma média entre as fases presentes, da seguinte maneira:

$$C_{i,R} = \frac{\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} C_{i,b} + \frac{(1-\delta-\alpha\delta\varepsilon_e)\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} C_{i,e} \quad (4.50)$$

$$C_{C,R} = \frac{(\delta(1-\varepsilon_b) + \alpha\delta(1-\varepsilon_e))}{(\delta(1-\varepsilon_b) + \alpha\delta(1-\varepsilon_e)) + ((1-\delta-\alpha\delta)(1-\varepsilon_e))} C_{C,b} + \frac{(1-\delta-\alpha\delta\varepsilon_e)(1-\varepsilon_e)}{(\delta(1-\varepsilon_b) + \alpha\delta(1-\varepsilon_e)) + ((1-\delta-\alpha\delta)(1-\varepsilon_e))} C_{C,e} \quad (4.51)$$

$$T_{i,R} = \frac{\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} T_b + \frac{(1-\delta-\alpha\delta\varepsilon_e)\varepsilon_e}{(\delta\varepsilon_b + \alpha\delta\varepsilon_e) + ((1-\delta-\alpha\delta)\varepsilon_e)} T_e + \\ \frac{(\delta(1-\varepsilon_b) + \alpha\delta(1-\varepsilon_e))}{(\delta(1-\varepsilon_b) + \alpha\delta(1-\varepsilon_e)) + ((1-\delta-\alpha\delta)(1-\varepsilon_e))} T_{sb} + \frac{(1-\delta-\alpha\delta)(1-\varepsilon_e)}{(\delta(1-\varepsilon_b) + \alpha\delta(1-\varepsilon_e)) + ((1-\delta-\alpha\delta)(1-\varepsilon_e))} T_{se} \quad (4.52)$$

Para os três processos estudados, as condições de fluidização são calculadas em relação às partículas de areia presentes dentro do reator, que vão funcionar como reservatório de captação de calor. As partículas de biomassa referentes aos processos de gaseificação e pirólise podem ser desprezíveis nos cálculos da hidrodinâmica do reator, considerando a pouca quantidade em relação à areia presente no reator e também o seu consumo dentro do reator.

4.1 GASEIFICAÇÃO

Na simulação computacional da gaseificação usamos biomassa da madeira com a seguinte composição elementar: C-36,64%, S-0,017%, H-3,84%, O-32,08%. O fator de ar é calculado pelas Equações (4.53) e (4.54), conforme Lora e Zampieri (2008).

$$FA = \frac{R_{ar/combustível}^{real} (m^3/kg)}{R_{ar/combustível}^{teórica} (m^3/kg)} \quad (4.53)$$

$$R_{ar/combustível}^{teórica} = 0,0889 \times (C\% + 0,375 \times S\%) + 0,265 \times H\% - 0,0333 \times O\% \quad (4.54)$$

A partir destas fórmulas é possível obter uma vazão de combustível real para determinada vazão real de gás de fluidização de forma que o fator de ar seja coerente com a gaseificação. A gaseificação acontece em uma faixa muito pequena de fator de ar, variando entre 0,2 a 0,45.

4.1.1 Caso 1: Gaseificação em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante

Na simulação a ser mostrada do modelo matemático da gaseificação em reatores de leito fluidizado borbulhante consideramos o leito operando em uma vazão em que não aparecesse o fenômeno de bolhas grandes (*slugging*). A Tabela 3.1, presente no Capítulo 3, ilustra o dimensionamento do reator e os parâmetros fluidodinâmicos desta simulação. Os gráficos a seguir ilustram os perfis de concentrações e temperaturas obtidos a partir da simulação feita do modelo matemático referente à gaseificação.

O parâmetro α , que mede a quantidade de sólidos arrastado pelas bolhas por volume de bolha, tem papel importante no modelo matemático desenvolvido, pois ele interfere diretamente nas frações das fases bolhas + rastro, emulsão, sólidos na bolha + rastro e sólidos na emulsão e também na velocidade do sólido na fase emulsão. Então, dependendo do valor de α escolhido para a simulação foi observado que podem dar resultados bastante diferentes do esperado em termos de fases, mas não muito diferentes em termos de média no reator. Para esta simulação o valor de α foi escolhido como 0,6.

Na gaseificação as maiores quantidades de gases produzidos são sempre CO, CO₂, H₂ e CH₄, as proporções entre os 4 vai depender de vários fatores como por exemplo, tipo de biomassa utilizada, regime de fluidização, condições operacionais do gás de fluidização, tamanho das partículas de carvão, etc. No processo de gaseificação da biomassa em atmosfera oxidante, reações exotérmicas e endotérmicas fazem parte do processo, sendo a reação de combustão do carbono com o oxigênio no início do reator a responsável por

fornecer energia ao processo. A elevação da temperatura inicial do processo, que fica em torno 400 a 500 °C, até a temperatura de operação da gaseificação pode ser vista através da Figura 4.20. É possível ver o pico de temperatura no início do leito devido à reação de combustão da biomassa, elevando a temperatura do reator de 673 K até aproximadamente 1250 K. Através da Figura 4.20 pode ser verificado que ao longo do comprimento do reator a temperatura decresce, o que comprova a gaseificação como um processo basicamente endotérmico.

O Bio-óleo ou alcatrão no modelo matemático é representado pelo composto fenol que é produzido na pirólise primária na entrada da alimentação de biomassa. Ao se atingir temperaturas mais elevadas no leito, dá-se início ao craqueamento térmico do alcatrão (pirólise secundária). Quando se opera o gaseificador em temperaturas em torno de 973 K, o fenol não é craqueado termicamente por completo e os gases gerados ainda contém resíduo de fenol. A Figura 4.19 e Figura 4.21 mostram o craqueamento do alcatrão bastante rápido logo no início do leito, produzindo gases com pouca quantidade de benzeno e naftaleno. A temperatura do leito em torno 1250 K, conforme a Figura 4.20, foi suficiente para craquear todo o alcatrão gerado na pirólise primária.

A questão da presença do alcatrão nos gases produzidos pela gaseificação é que dificulta o uso desses gases, pois geralmente ocorre condensação do alcatrão nas turbinas, compressores e trocadores de calor usado no processo de obtenção de energia através dos gases da gaseificação. O uso de gaseificadores a leito fluidizado borbulhante operando em temperaturas em torno de 1273 K pode vir a favorecer a diminuir o teor de alcatrão no gás produzido.

Na Figura 4.19 e na Figura 4.21 pode ser visto que uma grande quantidade de CO foi produzida no início do reator de maneira rápida, devido à elevada taxa cinética da combustão no início do reator. Quantidades menores de H₂, CO₂ e CH₄ foram produzidas, com o H₂ em maior quantidade. É possível verificar a alta taxa de produção dos compostos logo no início do reator devido às reações de oxidação que são extremamente rápidas e dependentes do oxigênio que se encontra presente apenas no início do reator. No restante do reator a evolução das concentrações dos compostos ocorreu de maneira suave e lenta, pois as taxas cinéticas não são elevadas.

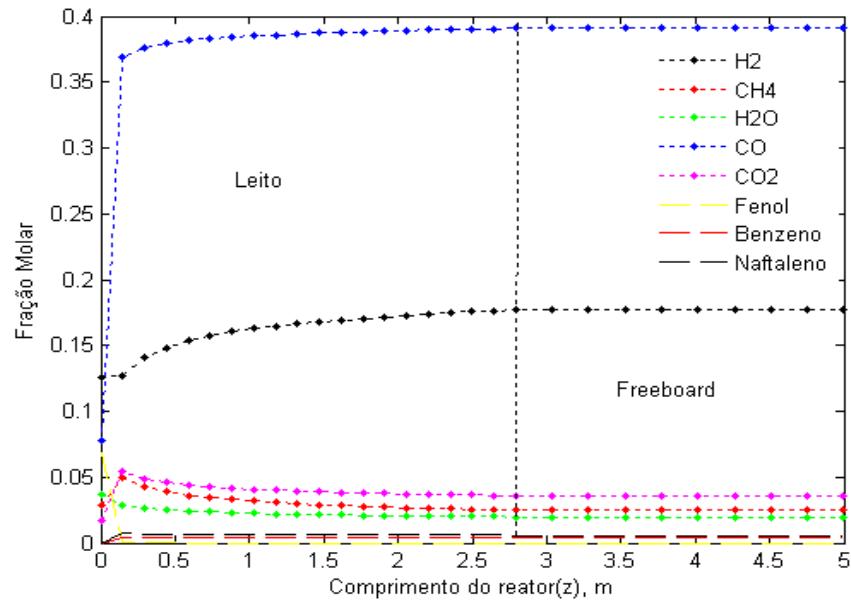


Figura 4.19 – Frações molares do gás produzido ao longo do reator.(Cinética Tabela 2.4)

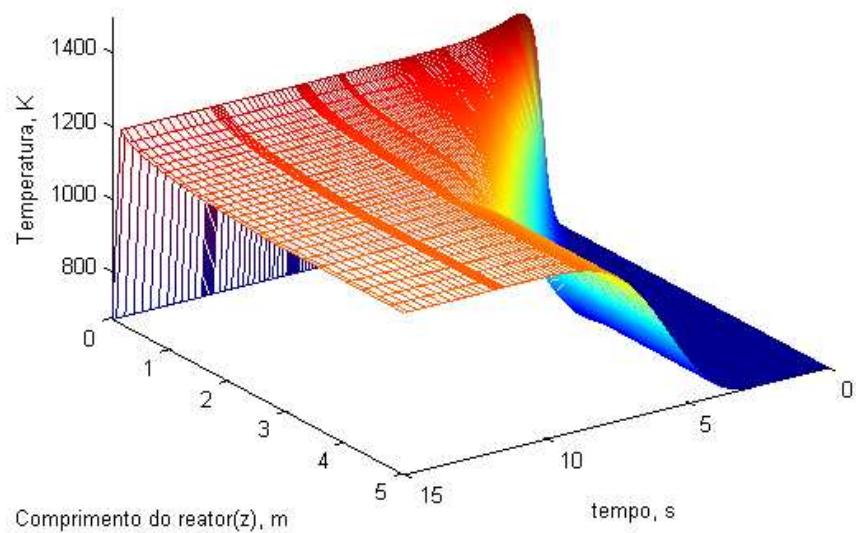


Figura 4.20 - Perfil de temperatura do reator versus comprimento do reator e tempo.(Cinética Tabela 2.4)

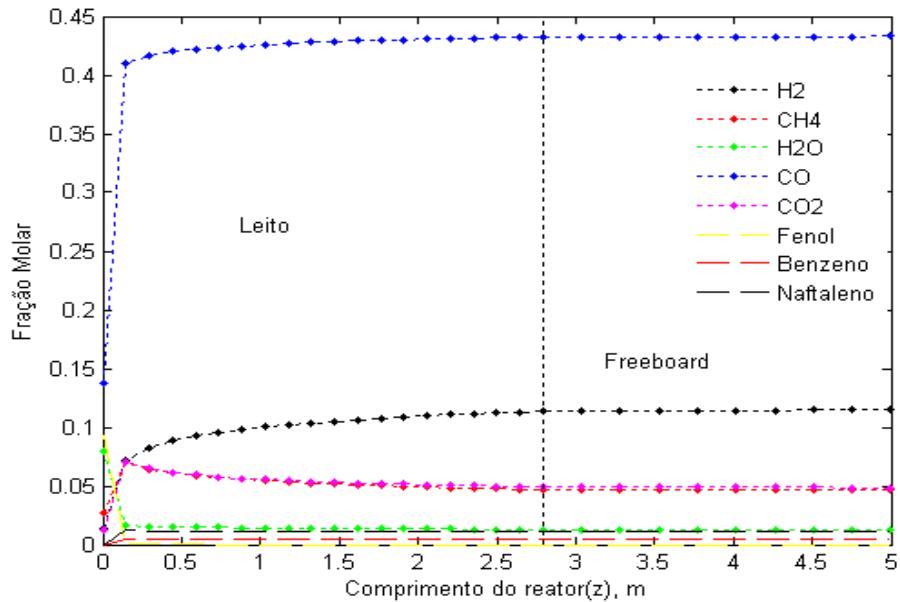


Figura 4.21 – Frações molares do gás produzido ao longo do reator. (Cinética Tabela 2.5)

4.1.2 Caso 2: Gaseificação em Reator de Leito Fluidizado Circulante

O modelo de escoamento pistão para o leito fluidizado pode ser aplicado para o leito fluidizado borbulhante como para o circulante, porém o modelo apresenta-se com grandes desvios em relação ao leito borbulhante devido ao escoamento em forma de bolhas, sendo bem mais aplicável ao leito circulante em regime de transporte pneumático ou em regime de fluidização rápida quando a velocidade do gás estiver não muito distante da velocidade terminal. As características da fluidização desta simulação se encontram na Tabela 3.2, presente no Capítulo 3.

Os gráficos para o leito circulante foram gerados com uma vazão de biomassa e gás fixas, mas variando a concentração do oxigênio na entrada, de forma a obter temperaturas de operação do leito maiores conforme a maior concentração de oxigênio na entrada e, por conseguinte, maior será a oxidação da biomassa com o carbono, produzindo maior energia térmica. Todos os gráficos gerados na simulação do modelo matemático do leito circulante foram referentes à cinética da Tabela 2.4. Os gráficos a seguir ilustram as frações molares e temperaturas obtidas a partir da simulação do modelo matemático para o leito circulante, para duas concentrações de oxigênio na entrada.

A concentração de oxigênio na entrada do gaseificador é de fundamental importância para o processo de gaseificação, pois deve garantir oxigênio suficiente para que a reação de combustão aconteça de forma suficiente para elevar a temperatura do leito até a de operação da gaseificação. A Figura 4.23 mostra o leito operando numa temperatura em torno de 850 K com uma fração molar de oxigênio em torno de 0,07, conforme a Figura 4.22. O leito operando numa temperatura média de 1150 K pode ser visto na Figura 4.25 com uma fração de oxigênio na entrada de 0,12, conforme a Figura 4.24. A Figura 4.22 mostra que muito CO foi produzido seguido por quantidades menores de H₂ e CH₄ e que a quantidade de CO₂ formada foi insignificante. Na Figura 4.24 pode ser visto que a quantidade de CO produzido foi menor, e a quantidade de CO₂ formado aumentou significativamente. Este fato pode ser explicado devido ao aumento da temperatura do leito e o favorecimento de reações homogêneas de produção de CO₂ e de conversão do CO, como por exemplo, a reação R₈ da conversão do CO com vapor de água produzindo CO₂ e H₂ expressa na Tabela 2.8. A temperatura alta, o metano formado começa a ser consumido através da reação com o vapor de água produzindo H₂ e CO, conforme a Figura 4.24. Um tipo de gaseificação bastante comentada nos tempos atuais em termo de tecnologia é a gaseificação com vapor quente como agente fluidizante, no qual se usa um processo auxiliar de geração de energia térmica para elevar a temperatura do vapor até a da gaseificação. A gaseificação a vapor de água elimina as reações de oxidação com o oxigênio e aumenta a taxa das reações com vapor, produzindo um gás com significativa percentagem de H₂. O leito operando a 850 K não possui praticamente vapor de água enquanto que operando 1150 K possui certa quantidade deste composto, o que comprova que o vapor de água é de fundamental importância em um processo de gaseificação quando se visa obter um gás com determinadas quantidades de H₂, pois ele é o reagente principal de certas reações da gaseificação responsáveis por maximizar a produção de H₂.

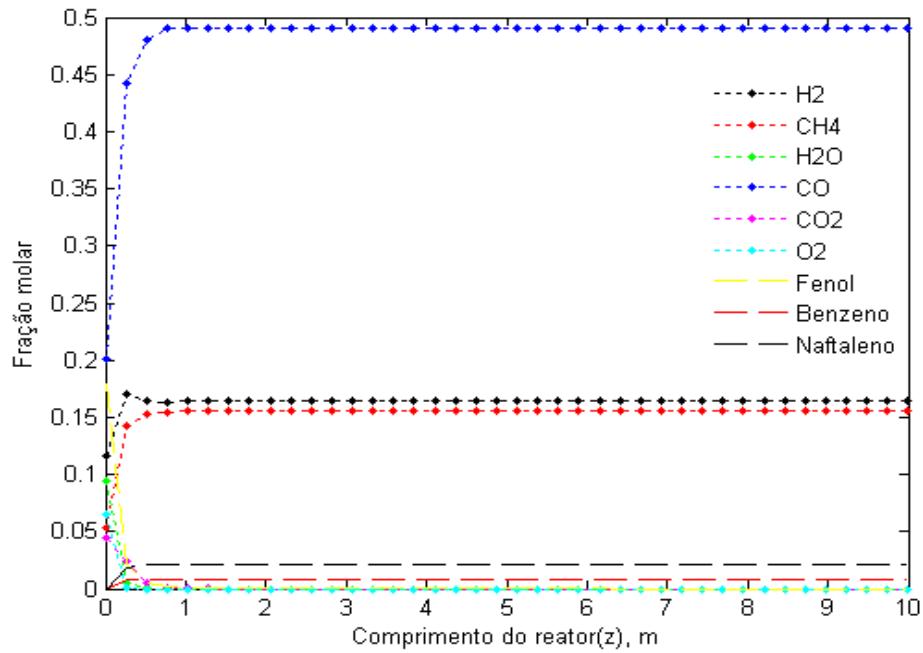


Figura 4.22 - Frações molares do gás produzido ao longo do reator.

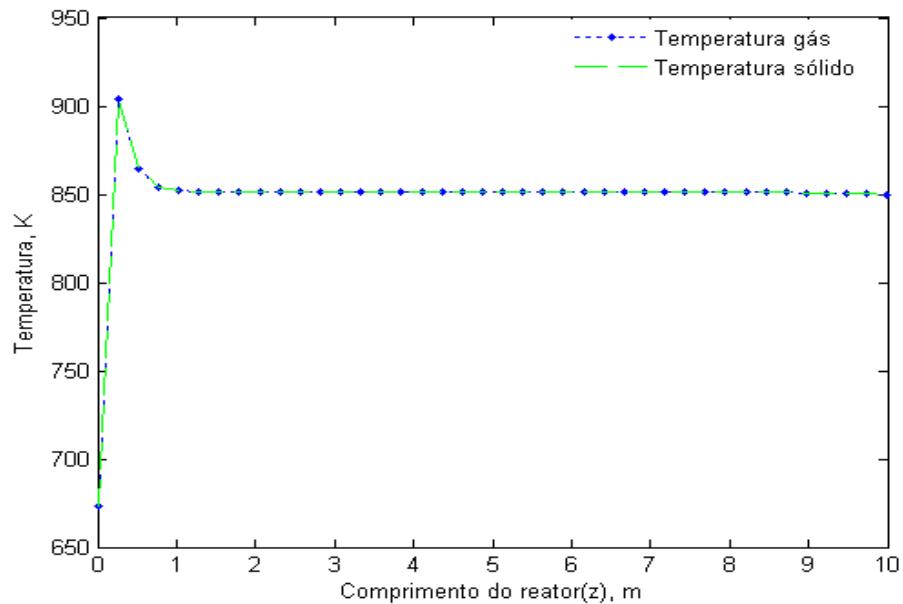


Figura 4.23 – Perfil de temperatura ao longo do reator.

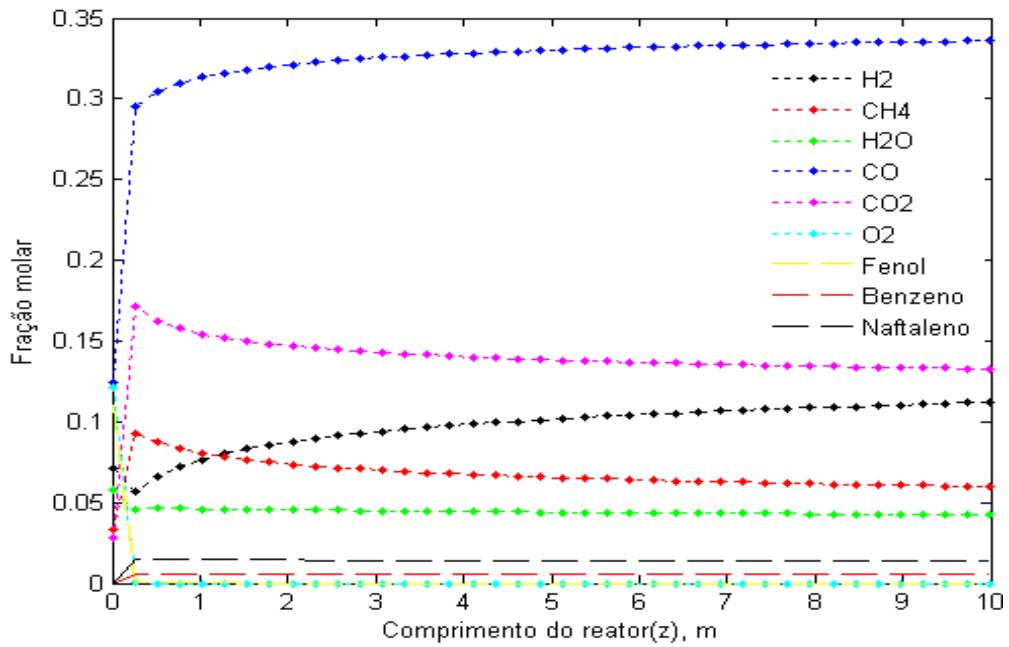


Figura 4.24 - Frações molares do gás produzido ao longo do reator.

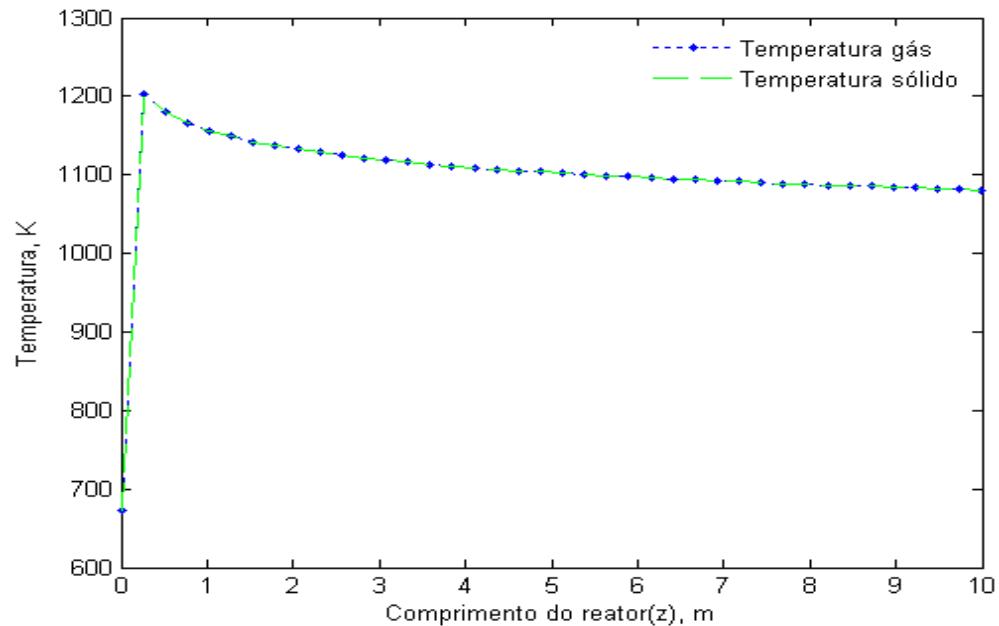


Figura 4.25 - Perfil de temperatura ao longo do reator.

4.2 PIRÓLISE ISOTÉRMICA

No modelo matemático desenvolvido da pirólise isotérmica em leito fluidizado apenas o balanço de massa foi considerado, para um posterior acoplamento com o balanço de energia em um trabalho futuro, pois a pirólise depende da energia térmica envolvida no processo e apenas o balanço de massa no modelo matemático pode dar resultados não muito próximos da realidade para determinadas condições de operações. No modelo matemático desenvolvido, consideramos uma cinética simples dividida em duas etapas, uma endotérmica e outra exotérmica. A etapa exotérmica começa a ocorrer e se tornar significativa apenas quando a temperatura do processo se encontra em torno de 798 K e 823 K. A pirólise rápida executada em temperaturas acima de 823 K visa a maximização da produção de gás, enquanto que a pirólise em temperaturas inferiores a 823 K visa a maximização da produção de alcatrão.

4.2.1 Caso 3: Pirólise Isotérmica em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante

Na simulação feita para o leito borbulhante sem *slugging* consideramos duas temperaturas de processo, 823 K e 873 K. A Tabela 3.3, presente no Capítulo 3, mostra os dados referentes à simulação para temperatura de 823 K. São mostrados apenas os resultados da simulação da pirólise para a cinética 1, expressa na Tabela 2.10. A Tabela 3.4 mostra os parâmetros da fluidização para a simulação à temperatura de 873 K. A Tabela 3.5 mostra o percentual de produtos formado na saída do reator para a simulação a 873 K e também a composição gasosa com a eliminação do vapor de água formado.

De acordo com a Figura 4.26 grande quantidade de alcatrão foi produzido para a simulação a 823 K, mostrando-se coerente com o esperado, pois a cinética de craqueamento do alcatrão é insignificante a essa temperatura. A produção do carvão e de gás ficou em proporções iguais. Toda a biomassa foi consumida completamente dentro do reator no comprimento de 2,5 m, mostrando-se o leito com este comprimento ser suficiente para operar nas condições especificadas pela simulação. Na pirólise da biomassa as

maiores quantidades de gases produzidos são H_2O , CO e CO_2 seguidos por quantidades pequenas de H_2 e CH_4 . O gráfico da Figura 4.27 mostra a composição gasosa retirando-se o vapor de H_2O formado no processo. Pode ser observado que grande quantidade de CO e CO_2 foram formadas de acordo com o processo e quantidades insignificantes de H_2 e CH_4 foi produzido. Geralmente os percentuais de H_2 e CH_4 no processo de pirólise são um pouco maiores do que os observados na Figura 4.27. Esse erro pode ser atribuído a desvios do modelo cinético usado na decomposição gasosa.

Na simulação a 873 K quase todo o alcatrão foi consumido, com produção de gás e carvão. Este resultado está coerente com o esperado, pois a 873 K a cinética de decomposição do alcatrão já possui efeito bastante significativo. O percentual de produtos mostrado na Tabela 3.5 para a simulação da pirólise isotérmica a 873 K mostra a grande produção de gás, ficando em torno de 77%. A decomposição da biomassa se processa de maneira rápida no início do reator o que favorece o aumento da produção de alcatrão, depois a reação de craqueamento do alcatrão acontece em todo o leito consumindo-o completamente, provocando um pico no gráfico da concentração do alcatrão e produzindo grande quantidade de gás, conforme a Figura 4.29.

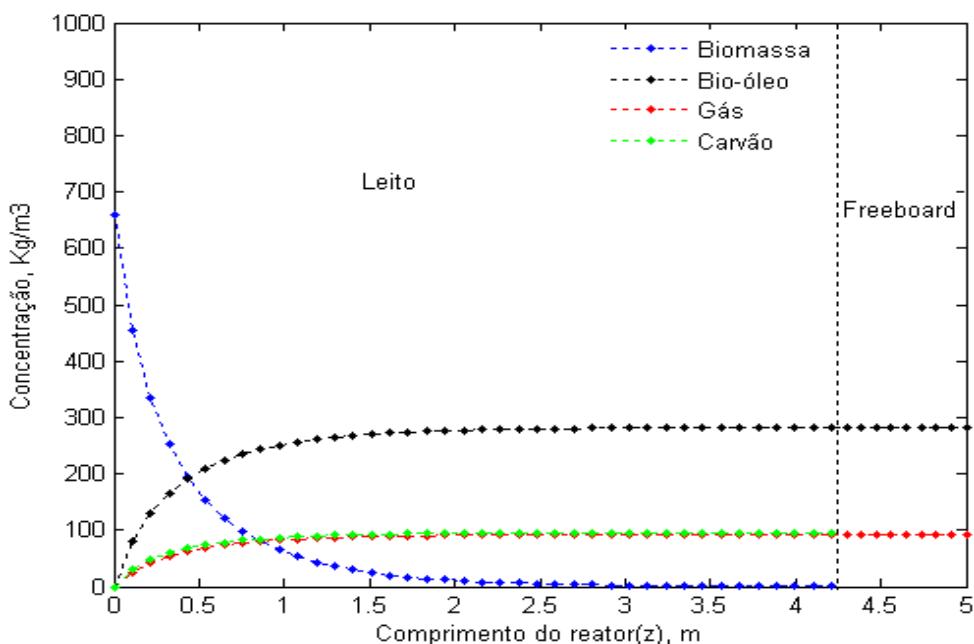


Figura 4.26 – Concentração mássica dos produtos da pirólise. ($T=823\text{ K}$)

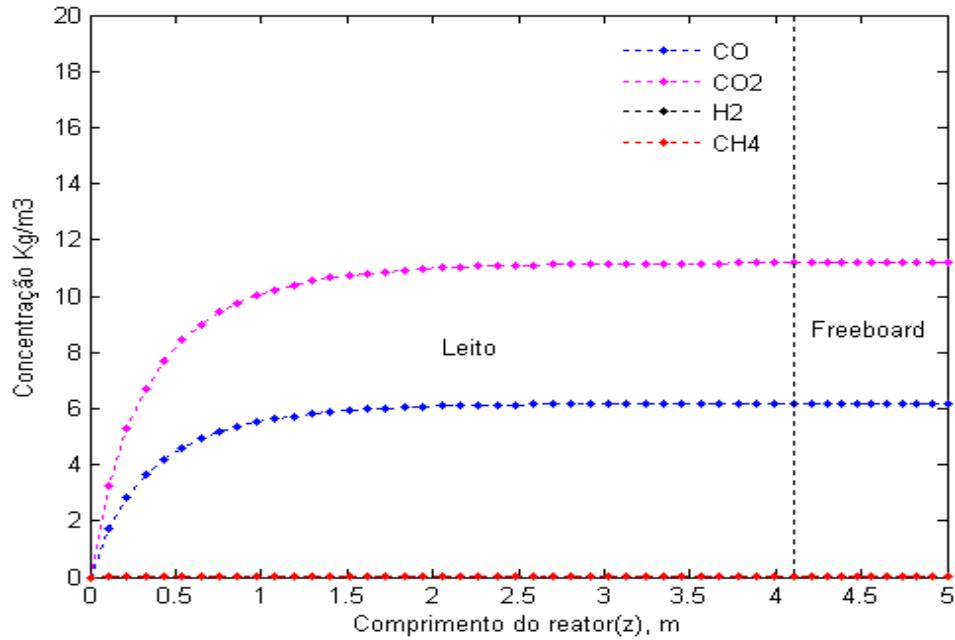


Figura 4.27 – Concentração mássica da composição gasosa gerada na pirólise. (T=823 K)

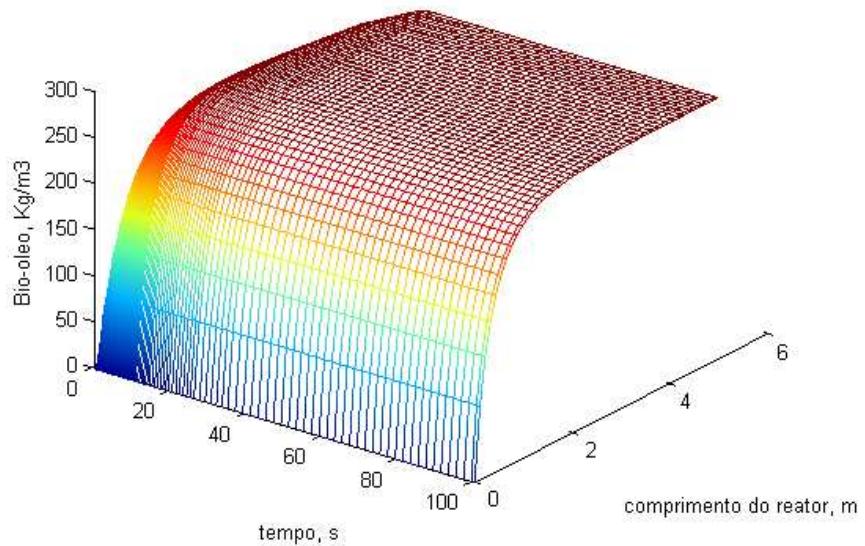


Figura 4.28 – Perfil da produção do alcatrão versus comprimento do reator e o tempo.
(T=823 K)

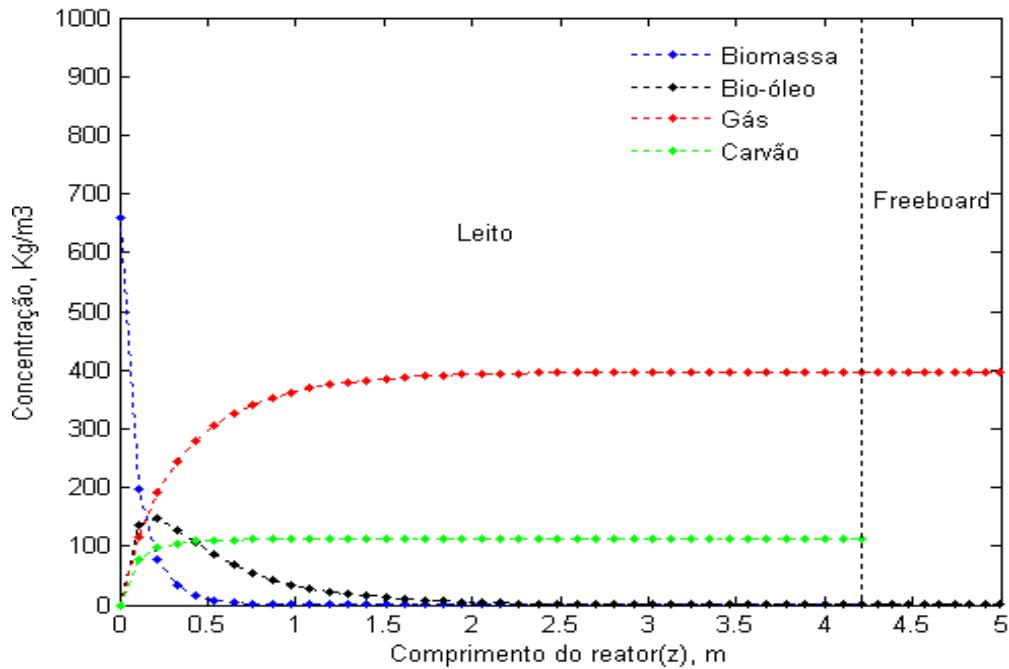


Figura 4.29 - Concentração mássica dos produtos da pirólise. ($T=873\text{ K}$)

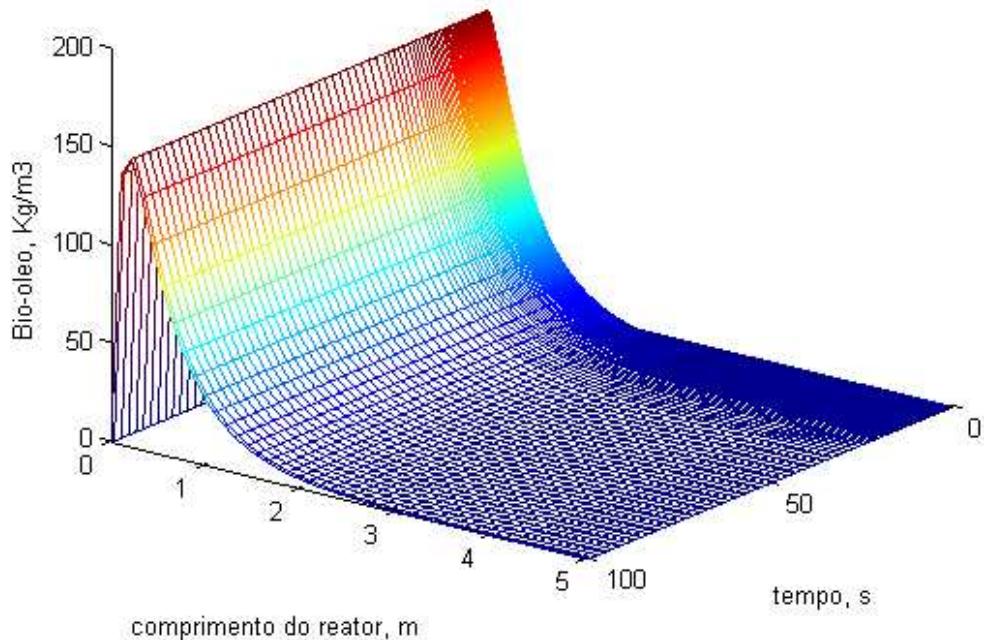


Figura 4.30 - Perfil da produção do alcatrão versus comprimento do reator e o tempo.
($T=873\text{ K}$)

4.2.2 Caso 4: Pirólise Isotérmica em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante com *Slugging*

O *slugging* pode ser indesejável em qualquer processo com leito fluidizado devido aos danos que pode causar ao reator por causa das explosões das bolhas com as paredes do mesmo, causando queda de pressão e muitas vezes danificando a estrutura do reator. Mas considerando apenas o processo em si, o *slugging* pode ser uma região muito interessante em determinados processos, pois modifica a fluidodinâmica do reator produzindo um grau de mistura maior, permitindo diferentes conversões dos produtos do processo. Para o estudo do processo de pirólise em reator de leito fluidizado borbulhante com *slugging* foi feita uma simulação com as características expressas na Tabela 3.6.

A Figura 4.31 e 3.32 mostra o resultado da simulação para a temperatura de operação de 550°C. No início da região de *slugging* foi observado mudança de inclinação das curvas de concentrações dos gases produzidos na pirólise. Esse fato é explicado devido à mudança hidrodinâmica do reator na região de *slugging*, favorecendo as reações gasosas no leito. Na região de *slugging*, as bolhas além carregar grande quantidades de gás, apresentam velocidades mais lentas que as bolhas na região de leito borbulhante, aumentando assim, o tempo de residência do gás naquela região, favorecendo a conversão dos produtos gasosos. Além disso, a região proporciona um grau de mistura maior do gás contido na bolha e do gás presente na emulsão.

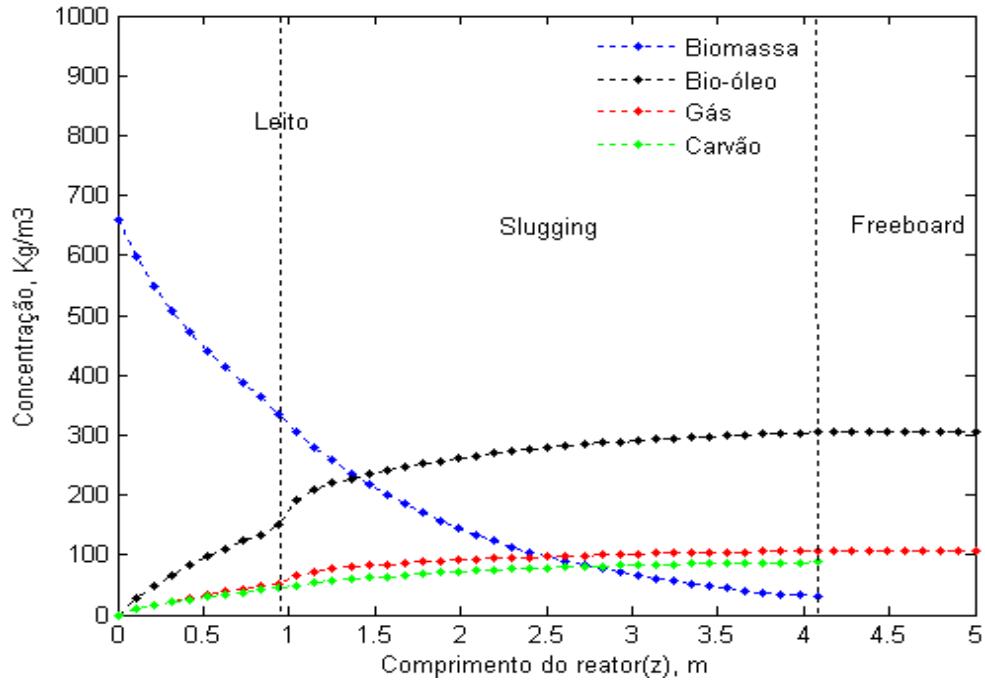


Figura 4.31 - Concentração mássica dos produtos da pirólise (T=823 K).

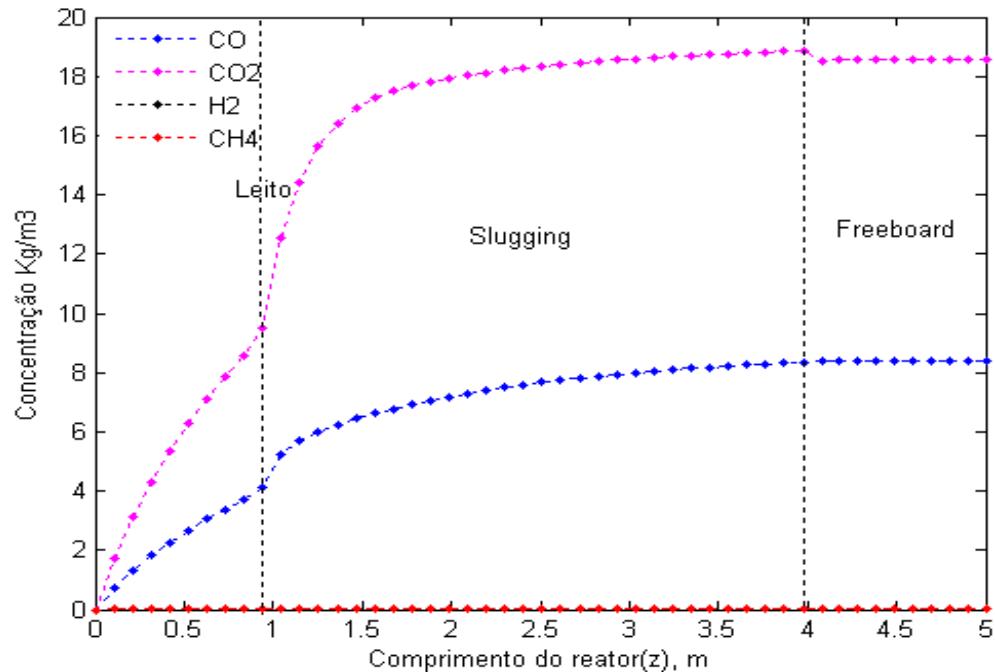


Figura 4.32 - Concentração mássica da composição gasosa gerada na pirólise (T=823 K).

4.2.3 Caso 5: Pirólise Isotérmica em Reator de Leito Fluidizado Circulante

Para o modelo pistão também fixamos as características da fluidização e do reator, e simulamos o modelo matemático para temperaturas de operação iguais 823 K e 873 K. Na Tabela 3.7 estão expressas as condições do reator e da fluidização usada nesta simulação.

A maioria dos reatores de leito circulante possui altura muito grande, pois se trabalha com diâmetro pequeno e vazões elevadas, na qual, a altura é responsável por definir o tempo de residência. Nesta simulação a altura do reator de leito fluidizado circulante foi de 10 metros e, mesmo assim, a conversão de biomassa na temperatura de 823 K não se deu por completo dentro do reator, conforme pode ser visto na Figura 4.34. Na temperatura de 823 K uma grande quantidade de alcatrão foi produzido, pois a esta temperatura a taxa cinética de craqueamento do alcatrão é pequena. O leito operando na temperatura de 873 K produziu grande quantidade de alcatrão e foi possível maximizar a produção de gás, conforme a Figura 4.35. O alcatrão é produzido de maneira significativa no início do reator devido ao rápido consumo de biomassa na temperatura de 873 K. No resto do reator apenas a reação de craqueamento do alcatrão ocorre, pois a biomassa foi toda consumida no início do reator e o alcatrão é todo craqueado, de acordo com a Figura 4.36, gerando gás em grande quantidade e carvão.

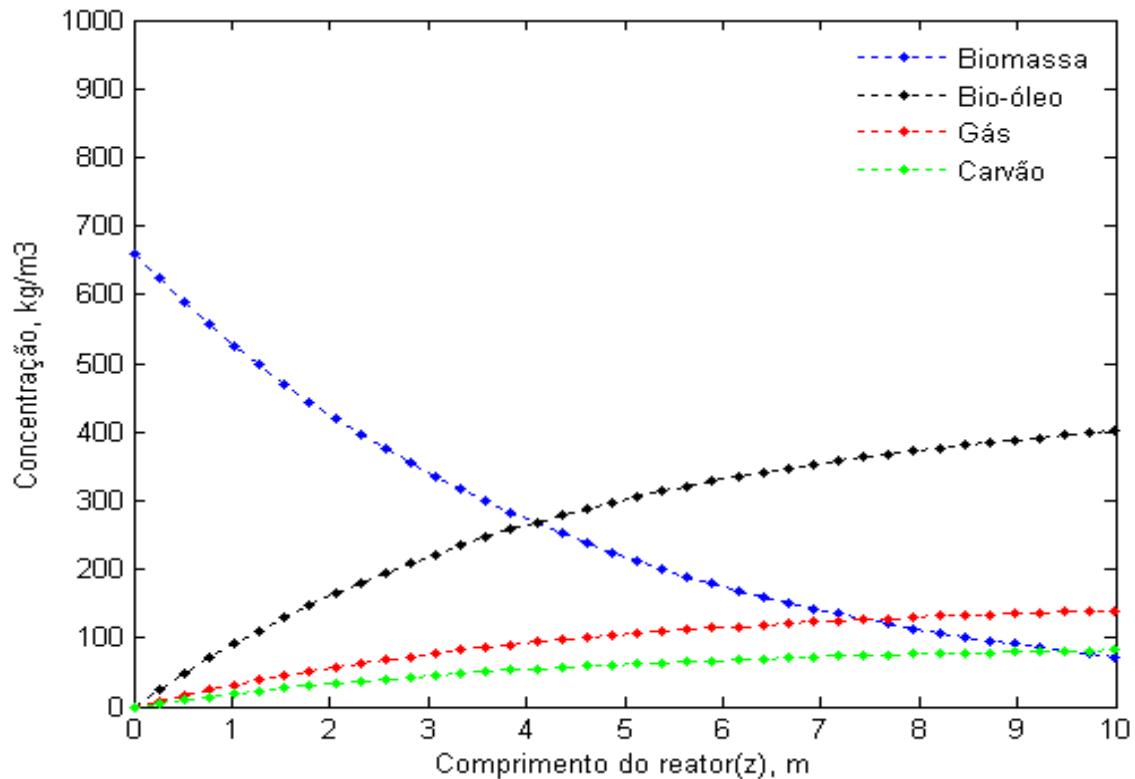


Figura 4.33 - Concentração mássica dos produtos da pirólise (T=823 K).

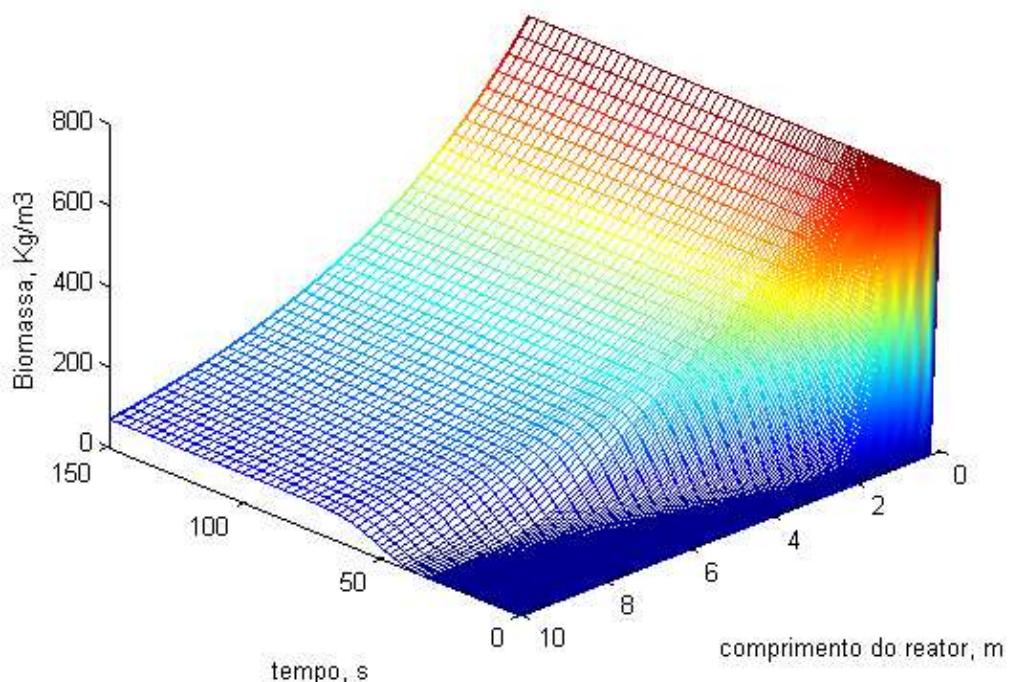


Figura 4.34 - Perfil do consumo de biomassa versus comprimento do reator e o tempo (T=823 K).

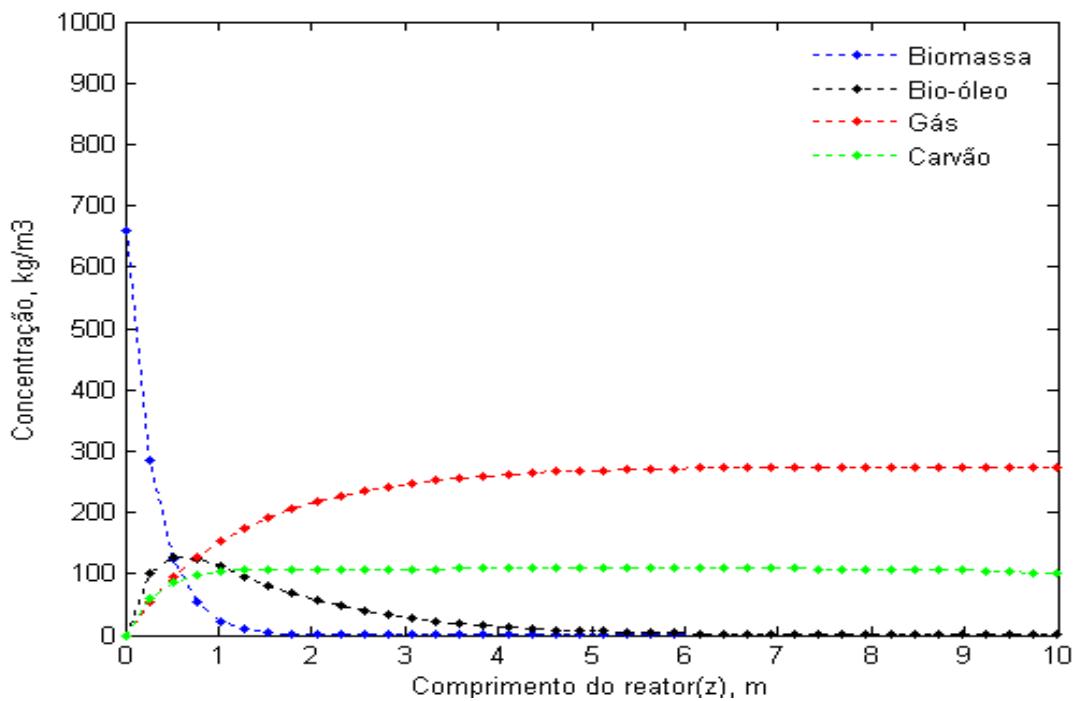


Figura 4.35 - Concentração mássica dos produtos da pirólise (T=873 K).

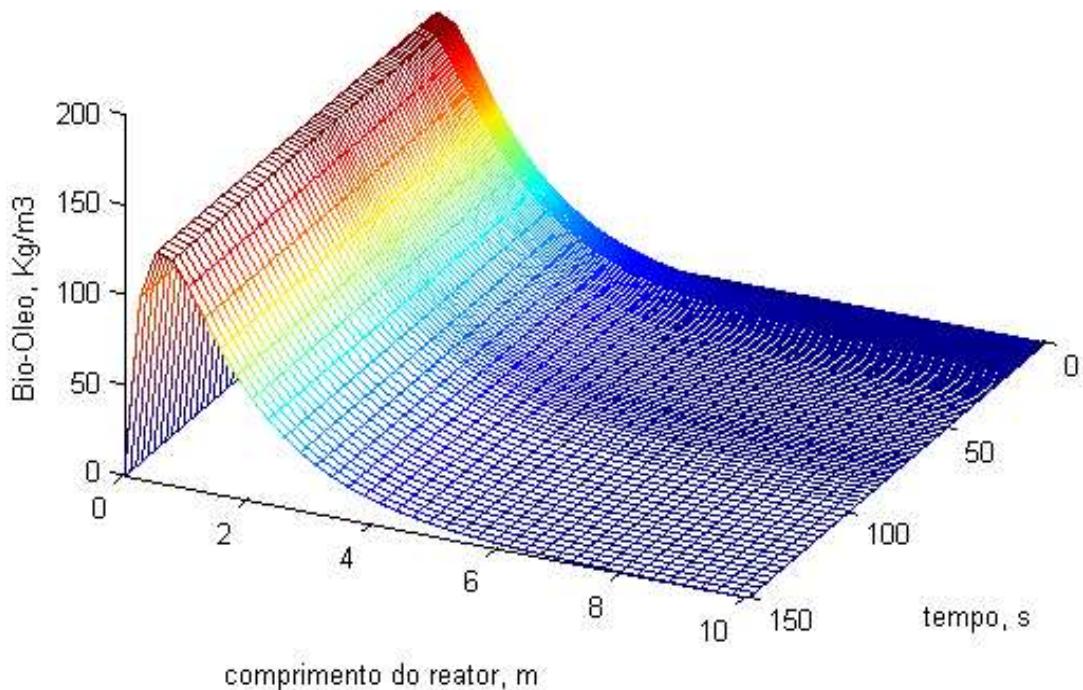


Figura 4.36 - Perfil da produção do alcatrão versus comprimento do reator e o tempo (T=873 K).

4.3 COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL

Na simulação computacional do modelo matemático do combustor em reator de leito fluidizado usamos como combustível gás natural com 98% de metano e com a seguinte composição elementar: C-75%, S-0%, H-23%, O-1,5%. O fator de ar e a razão ar/combustível teórica são calculados através das equações 2.48 e 2.49, usadas também para o processo de gaseificação.

4.3.1 Caso 6: Combustão do Gás Natural em Leito Fluidizado Borbulhante

A validação do modelo matemático do combustor do gás natural em reator de leito fluidizado borbulhante foi feita com base no experimento realizado por Pre *et al.* (1998), descrito na seção (3.1) do capítulo 3. A Tabela 3.8 ilustra as condições de fluidização usadas na simulação.

Das 3 cinéticas utilizadas no processo de combustão do gás natural presentes na Tabela 2.13, apenas os resultados da simulação da cinética de Dryer e Glassman (1973) serão mostrados, pois as outras duas referências obtiveram resultados bastante divergentes dos dados experimentais de Pre *et al.* (1998).

A Figura 4.37 mostra que os resultados da simulação para cinética de Dryer e Glassman (1973) se ajustaram bem aos resultados experimentais obtidos por Pre *et al.* (1998). A simulação feita obteve bons resultados para a composição do metano, monóxido de carbono e oxigênio. Apenas a composição do dióxido de carbono se mostrou um pouco afastada dos dados experimentais e que pode ser explicado por deficiência do próprio mecanismo cinético que se fez uso. A Figura 4.38 mostra evolução da temperatura das fases ao longo do reator. A temperatura evoluiu uniforme entre as fases, sem nenhuma discrepância praticamente entre elas. Em algumas simulações da literatura a fase bolha geralmente apresenta um pequeno pico de temperatura excedendo a temperatura da fase emulsão justamente porque o modelo matemático considera ausência de sólidos na fase bolha. No modelo hidrodinâmico de leito adotado neste trabalho a fase bolha + rastro se

comporta como uma única fase e com certa quantidade de sólidos inertes presentes, o que impede picos de temperatura na fase bolha + rastro. A temperatura do gás nas fases bolha + rastro e emulsão acompanharam o perfil de temperatura do sólido presente nestas duas fases, o que comprova o sólido como responsável pelo transporte de calor no leito e determinante da temperatura no reator por ser ele um reservatório de energia devido à elevada capacidade calorífica.

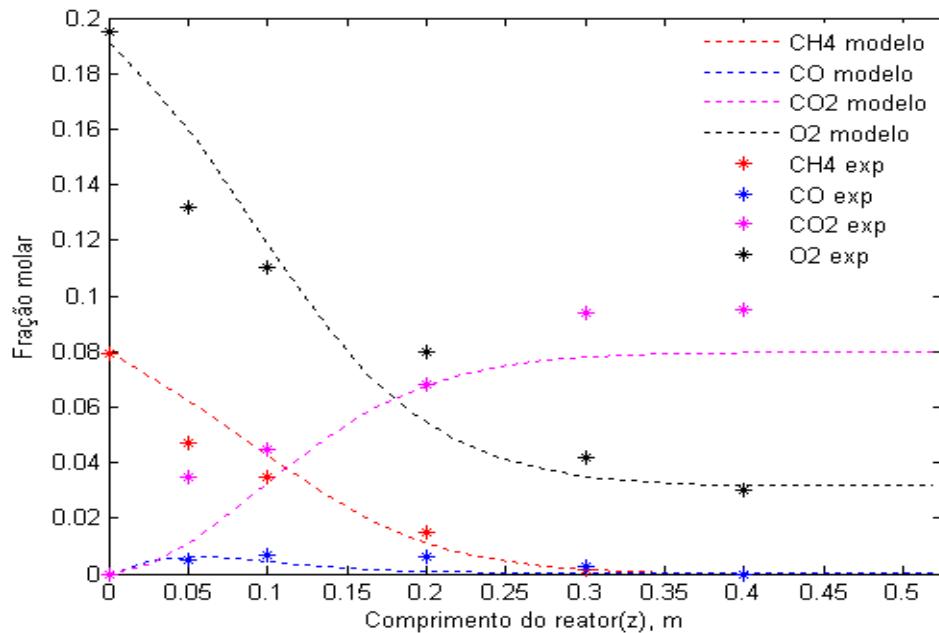


Figura 4.37 – Fração molar das espécies ao longo do leito. Comparaçāo da simulaçāo do modelo com os resultados experimentais do Pre *et al.* Cinética (Dryer & Glassman, 1973).

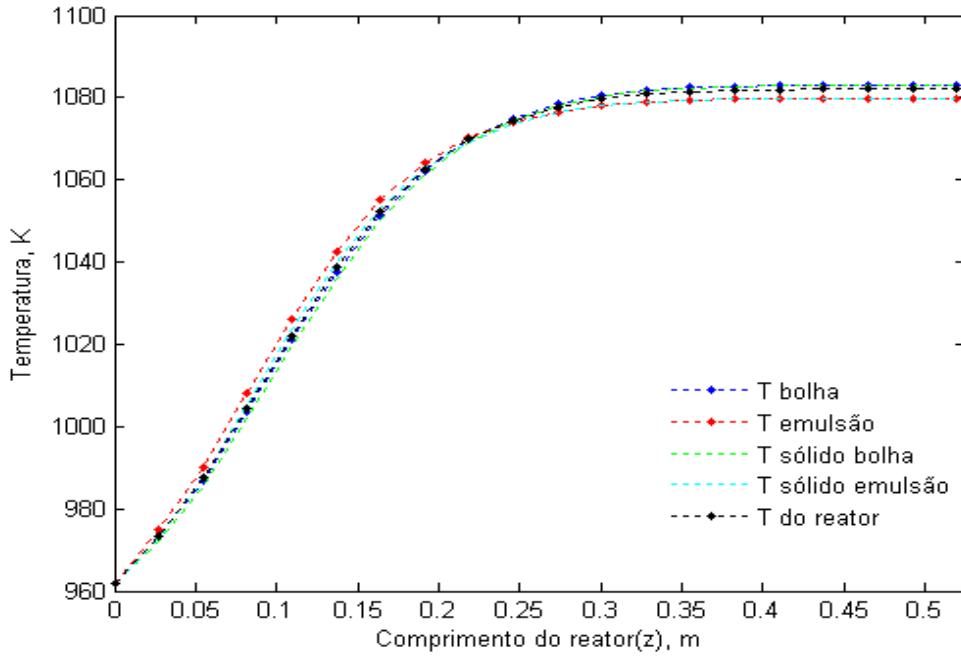


Figura 4.38 - Perfil de temperatura ao longo do reator. Cinética (Dryer & Glassman, 1973)

4.3.2 Caso 7: Combustão do Gás Natural em Leito Fluidizado Circulante

Para a combustão do gás natural em reator leito fluidizado circulante, mostraremos os resultados da simulação feita para a cinética de Dryer e Glassman (1973). As características da fluidização para esta simulação se encontram na Tabela 3.9.

Nos resultados da simulação mostrados na Figura 4.39 todo o CO foi consumido dentro do reator e grande quantidade de CO₂ foi produzido de acordo com o mecanismo cinético de combustão em duas etapas adotado neste trabalho. O consumo de metano foi completo dentro do reator, o que proporcionou o estacionamento da temperatura em torno de 1100 K, conforme a Figura 4.40. Nesta temperatura de operação a produção de poluentes como NO_x é praticamente desprezível. Este resultado mostra a grande eficiência de reatores a leito fluidizado de operarem sistemas térmicos de grande liberação de calor a temperaturas bem menores do que as que normalmente ocorrem em outros reatores e com bom rendimento cinético.

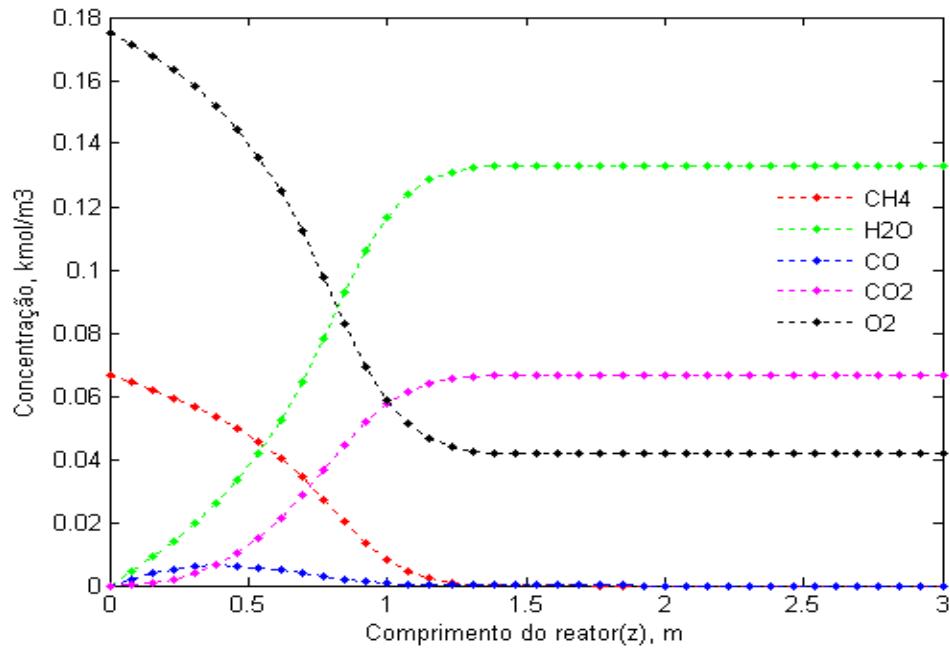


Figura 4.39 - Fração molar das espécies ao longo do leito. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).

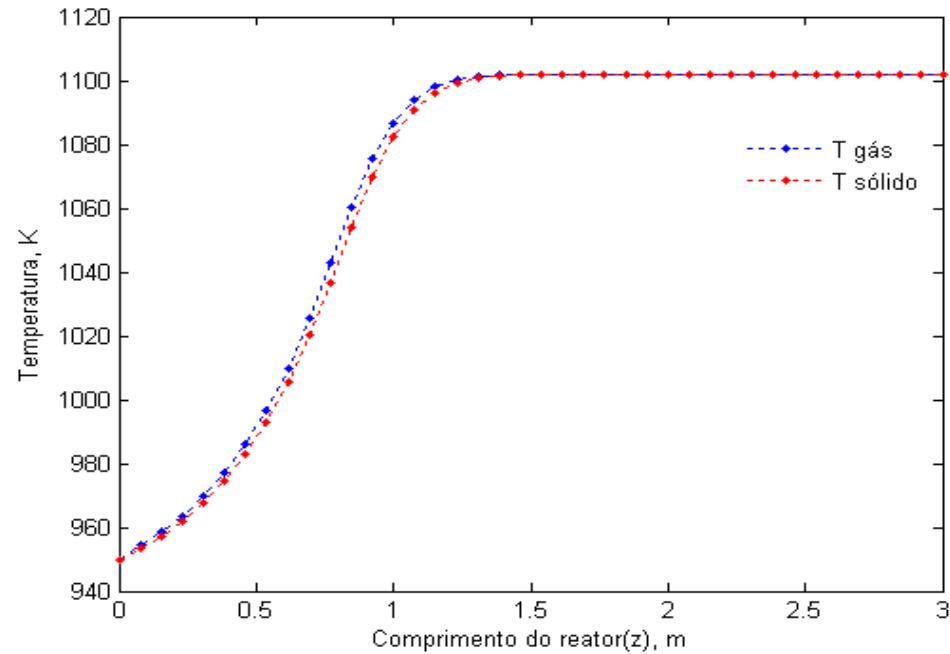


Figura 4.40 - Perfil de temperatura ao longo do reator. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).

4.3.3 CASO 8: Estudo da Influência da Quantidade de Sólido Arrastado pelas Bolhas no Processo de Combustão do Gás Natural

O parâmetro fluidodinâmico α , mede o volume do rastro de sólidos que a bolha carrega por volume da bolha. Este parâmetro é experimental e varia entre 0,2 e 2, dependendo da pesquisa (Levenspiel, 2000). Para este modelo foi considerado que a porosidade da região do rastro é igual à porosidade da fase emulsão. O modelo matemático desenvolvido neste trabalho mostrou-se ser bem sensível ao parâmetro α , sendo ele responsável por discrepâncias na temperatura das fases bolhas e emulsão. O estudo da influência da quantidade de sólidos arrastado pelas bolhas na conversão do processo de combustão foi feita utilizando três valores para α . Os sólidos inertes presentes em cada fase são responsáveis por homogeneizar a temperatura no leito e permitir armazenar uma maior ou menor energia térmica em cada fase, dependendo da quantidade das fases e de suas quantidades em cada uma, pois atua como absorvedouro de calor. A influência dos sólidos inertes na temperatura da fase é que vai determinar perfis diferentes de conversão. Frentes diferentes de concentrações e temperatura ao longo do leito foram encontrados com a variação da fração de sólidos arrastado pelas bolhas, conforme pode ser visto na Figura 4.41 e Figura 4.42. A conversão no final do leito não foi influenciada. O parâmetro α também influencia a velocidade dos sólidos e do gás na fase emulsão, que pode percolar através das partículas dependendo das condições de fluidização e diminuir a velocidade ou até mudar o sentido do escoamento de gás na fase emulsão.

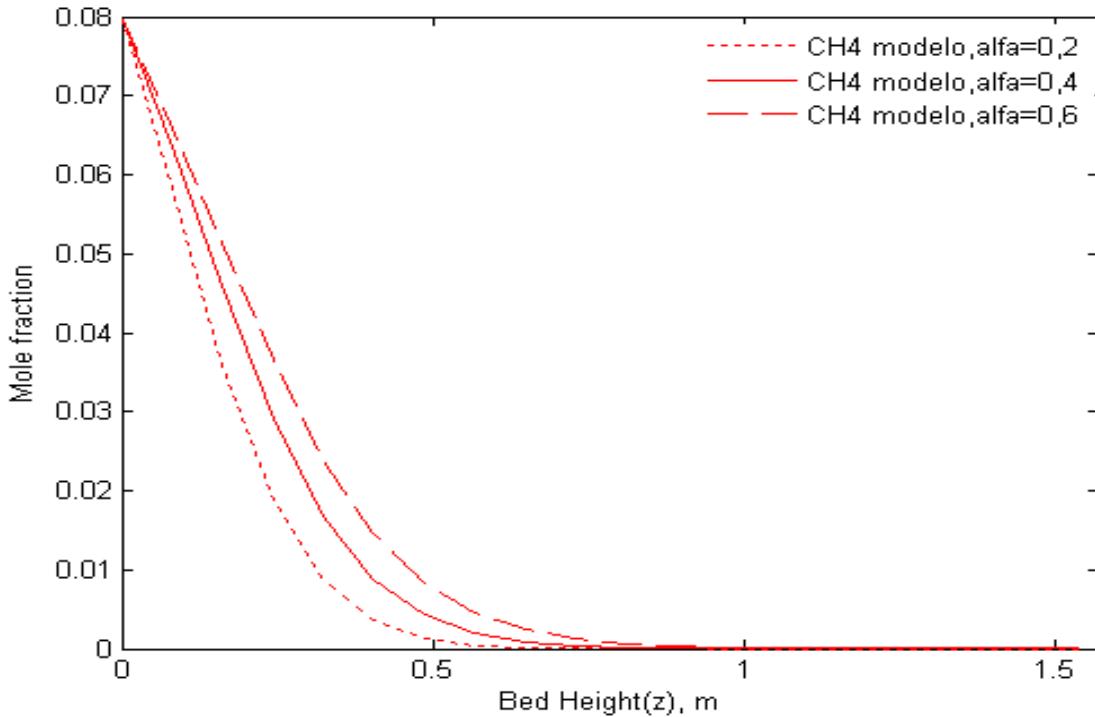


Figura 4.41 - Fração molar do metano ao longo do leito. Cinética (Dryer & Glassman, 1973)

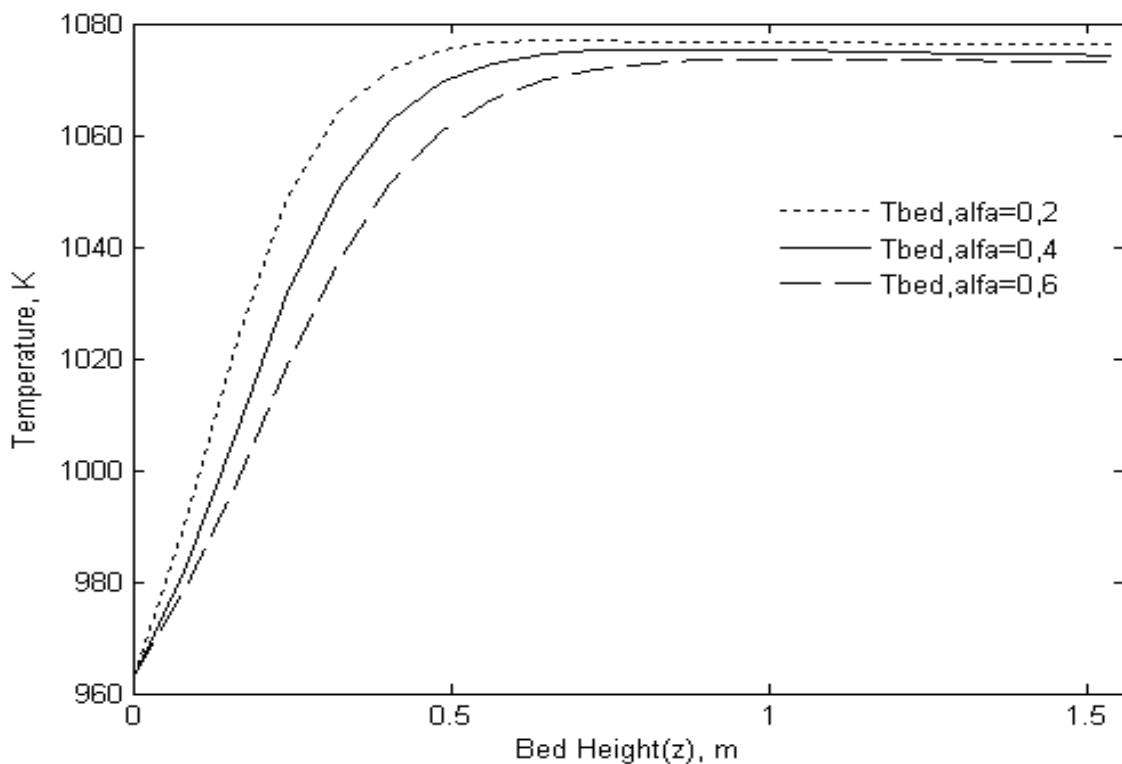


Figura 4.42 - Perfil de temperatura ao longo do leito. Cinética (Dryer & Glassman, 1973).

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

O modelo matemático do reator de leito fluidizado borbulhante, com ou sem slugging, mostrou-se eficiente e com bons resultados para os 3 processos estudados. A constante α , por ser um parâmetro experimental, necessita de uma abordagem fluidodinâmica antes de determinarmos um valor para ela na faixa de valores que ela comporta, para a simulação não cair em soluções desproporcionais com o problema, ou até mesmo a instabilidade do método computacional empregado para solução das equações.

As simulações feitas permitiram acompanhar com grande clareza a produção e consumo gasoso dentro do reator ao longo do tempo de processo, e sua evolução até o estado estacionário. Também foi possível acompanhar de forma satisfatória as temperaturas das fases presente no reator e sua evolução com o processo. Demonstrou-se a eficiência térmica do leito de partículas inertes e a capacidade do reator de operar processos térmicos numa temperatura bem inferior a outros reatores da indústria química, diminuindo a produção de gases poluentes como NO_x .

Para a aplicação em controle de processo em tempo real, os modelos matemáticos desenvolvidos para o leito borbulhante mostraram-se com tempo computacional de processamento um pouco grande, dificultando sua aplicação em controle de processos.

5.2 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Validação do simulador através de planta piloto em laboratório.
2. Comparar os resultados do modelo fluidodinâmico com outros desenvolvidos.
3. Evoluir o modelo matemático (considerar o fluxo advectivo entre a emulsão e a bolha, gerado por diferencial de pressão entre fases).
4. Fazer uso de cinéticas da pirólise primária para vários tipos de biomassa.
5. Desenvolver sistemas de controle através de metodologia baseada em redes neurais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDI, J.; KAUSHAL, P. (2010). **A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* .
- ABRAHAMSEN, A. R.; GELDART, D. (1980). **Behavior of gas-fluidized beds of fine powders, Part 1. Homogeneous fluidization.** *Powder - Technology* , 26, 35-46.
- BAEYENS, J.; GELDART, D. (1974). **An investigation into slugging fluidized beds.** *Chem. Eng. Sci.*
- BEENACKERS, A. A.; BRIDGWATER, A. V. (1989). **Gasification and pyrolysis of biomass in Europa.** In: *Pyrolysis and gasification* (Vol. I, pp. 55-129). Londres: Elsevier Applied Sciences.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. (2002). **Fenômenos de transporte** (2a ed.). (A. S. Telles, C. Russo, R. P. Peçanha, & V. Calado, Trads.) Rio de janeiro: LTC.
- BOROSON, M.; HOWARD, J.; LOWG WELL, J.; PETERS, W. (1989). **Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars.** *AIChE Journal*; 35(1):120-8 .
- BOTTERILL, J.; BESSANT, D. (1976). **The flow properties of fluidized solids.** *Powder Technology* , 14:7-131.
- BRADLEY, D.; CHIN, S. B.; DRAPER, M. S.; HANKINSON, G. (1977). **Aerodynamic and flame structure within a jet-stirred reactor.** In: *Proceedings of the 16th symposium on combustion* (pp. 1571-1580).
- BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, S. A. (1991). **A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies.** In: *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization* (Vol. I, pp. 11-93). Londres: Elsevier Applied Science.
- CHAN, W.; KELBON, M.; KRIEGER, B. (1985). **Modelling and experimental verification of physical and chemical process during pyrolysis of a large biomass particle.** *Fuel* 64:1505-15 .

- CHAOUKI, J.; SOTUDEH-GHAREBAAGH, R.; LEGROS, R. (1999). **Natural gas combustion in a turbulent fluidized bed of inert particles.** *Chemical Engineering Science* .
- CORTEZ, L. A.; LORA, E. E.; AYARZA, J. A. (2008). **Biomassa no brasil e no mundo.** In: *Biomassa para energia* (pp. 15-27). Campinas,SP: Unicamp.
- CORTEZ, O. A. (Dezembro de 2002). Dissertação de Mestrado/PUC. **Estudo Fluidodinâmico e Cinético da Ustulação de Concentrados de Sulfeto de Zinco em Reator de Leito Fluidizado .** Rio de Janeiro.
- CUI, H. P.; MOSTOUIFI, N.; CHAOUKI, J. (2000). **Characterization of dynamic gas-solid distribution in the fluidized beds.** *Chemical engineering journal* 79 , pp. 135-143.
- DAVIDSON, J.; HARRISON, D. (1963). **Fluidised particles.** Cambridge: Cambridge university press.
- DRYER, F. L.; GLASSMAN, I. (1973). **High temperature oxidation of CO and CH4.** *Proceedings of the 14th International Symposium on Combustion. the combustion institute, Pittsburg, 987 .*
- FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, J. R., et al. (2005). **Novas tecnologias para os vetores modernos de energia de biomassa.** In: *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira* (pp. 339-411). Campinas,SP: Unicamp.
- FENG, W.; JI, R.; CHEN, B. (2008). **Production of ultrapure hydrogen from biomass gasification with air.** *Chemical Engineering Science* .
- GILLILAND, E. R.; KNUDSEN, C. W. (1971). *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser* (67(116), 168).
- GORDILLO, E.; BELGHIT, A. (2010). **A two phase model of high temperature steam-only gasification of biomass char in bubbling fluidized bed reactors using nuclear heat.** *International Journal of Hydrogen Energy* .
- GROPPi, G.; TRONCONI, E.; FORZATTI, P.; BERG, M. (2000). **Mathematical modelling of catalytic combustors fuelled by gasified biomasses.** *Catal. today* 59, 151-162 .

- HALL, D. O.; HOUSE, J. I.; CRASE, I. (2005). **Visão geral de energia e biomassa.** In: *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira* (pp. 25-66). Campinas,SP: Unicamp.
- HEMATI, M.; DOUNIT, S.; ANDREUX, R. (2008). **Modelling and experimental validation of a fluidized-bed reactor freeboard region: Application to natural gas combustion.** *Chemical Engineering Journal* .
- HOMELAND, S.; DAVIDSON, J. (1968). **Chemical conversion in a slugging fluidized bed.** *Transactions of the institution of chemical engineers* , pp. 190-203.
- ILIUȚA, I.; LECLERC, A.; LARACHI, F. (2010). **Allothermal steam gasification of biomass in cyclic multi-compartment bubbling fluidized-bed gasifier/combustor – New reactor concept.** *Bioresource Technology* .
- JESS, A. (1996). **Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels.** *Fuel* 75, 1441-1448 .
- JESS, A. (1995). **Reaktionskinetische untersuchungen zur thermischen zersetzung von modelkohlenwasserstoffen.** *Ardol erdgas kohle* 111, 749-784 .
- FÁRIAS, F. S. (Agosto de 2004). Dissertação de mestrado/UFPE. **Modelagem e simulação dinâmica de um combustor de gás natural em leito fluidizado .** Recife, PE.
- KAUSHAL, P.; ABEDI, J. (2010). **A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* .
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. (1969). **Fluidization Engineering.**
- KUO, L. K. (1986). In: J. Wiley, & Sons, **Principles of combustion** (1^a ed., pp. 601-614). New York.
- LANZETTA, M.; BLASI, C. (1998). *J.Anal.Appl.Pyrol.* 44-181 .
- LEVENSPIEL, O. (2000). **Engenharia das reações químicas** (3 ed.). (V. M. CALADO, Trad.) São Paulo: Edgard Blucher.

- LIM, K. S.; GURURAJAN, V. S.; AGARWAL, P. K. (1993). **Mixing of homogeneous solids in bubbling fluidized beds: theoretical modelling and experimental investigation using digital image analysis.** *Chem. Eng. sci.* 48, 2251-2265 .
- LIU, H.; GIBBS, B. M. (2003). **Modeling NH₃ and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers.** *Fuel* 82, 1591-1604 .
- LORA, E. E.; ZAMPIERE, M. (2008). **Balanço de massa e energia nos processos de combustão.** In: *Biomassa para energia* (pp. 133-152). Campinas,SP: Unicamp.
- LORA, E. E.; ANDRADE, R. V.; SANCHEZ, C. G.; GÓMEZ, E. O.; SALES, C. A. (2008). **Gaseificação.** In: *Biomassa para energia* (pp. 241-332). Campinas,SP: Unicamp.
- LUENGO, C. A.; CENCIG, M. O. (1988). **Pirólise ultra-rápida de biomassas para obtenção de insumos químicos e energéticos.** In: *Anais do Seminário de energia de Biomassa e Resíduos*. Belo Horizonte.
- LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E.; BEZZON, G. (2008). **Pirólise e Torrefação de Biomassa.** In: *Biomassa para energia*. Campinas: Unicamp.
- LUO, C.-H.; AOKI, K.; UEMIYA, S.; KOJIMA, T. (1998). **Numerical modeling of a jetting fluidized bed gasifier and comparison with the experimental data.** *Fuel processing technology* 55, 193-218 .
- LUO, Z.; WANG, S.; CEN, K. (2004). **A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor.** *Renewable Energy* .
- MATSUI, I.; KOJIMA, T.; KUNNI, D.; T.FURUSAWA. (1987). **Study of char gasification by carbon dioxide: 2. Continuous gasification in fluidized bed.** *Ind. Eng. Chem. Res* 26, 95-100 .
- MATSUI, I.; KUNNI, D.; FURUSAWA, T. (1985). **Study of fluidized bed steam gasification of char by thermogravimetrically obtained kinetics.** *J. Chemical. Eng. J.* 18, 105-113 .
- MORF, P.; NUSSBAUMER, P. (2002). **Mechanisms and kinetic of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips.** *Fuel* 81, 843-853 .
- MORI, S.; WEN, C. (1975). **Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds.** *American Institute of chemical engineers journal* .

- NIKOO, M.; MAHINPEY, N. (2008). **Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS.** *Biomass & Bioenergy* .
- NUNN, T.; HOWARD, J.; PETERS, J. (1985). **Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood.** *Ind. Eng. Chem. Process Dev.* , 24, 836-844.
- OKA, S. N. (2004). **Fluidized bed combustion.** New York: Marcel dekker.
- PEREZ, G.; DAS, K. C.; ADAMS, T. T. (2011). **Conversão termoquímica de biomassa em biorefínarias.** Acesso em 20 de Agosto de 2011, disponível em http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap_26_Garcia.pdf
- PRE, P.; HEMATI, M.; MARCHAND, B. (1998). **Study on natural gas combustion in fluidized beds: modelling and experimental validation.** *Chemical Engineering Science* , 53, 2871-2883.
- RADMANESH, R.; CHAOUKI, J.; GUY, C. (2006). **Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor: experimental and modeling.** *J. AIChE* , 52, 4258-4272.
- RAGRAMAN, J.; POTTER, O. (1978). **Countercurrent backmixing model for slugging fluidized bed reactors.** *American institute of chemical engineers journal* , pp. 698-704.
- REED, T. (1981). **Biomass gasification: principles and technology.** Noyes Data Corporation.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. (1977). **The properties of gases and liquids (3a ed.).** New York: McGRAW-HILL.
- ROCHA, J. M.; PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. (2004). **Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa.** Acesso em Julho de 2011, disponível em http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf/Tema%202%20Processos%20e%20Tecnologias%20para%20a%20Conversao%20do%20Bagaco%20em%20Energia%20e%20Combustiveis/Pirolise.pdf
- ROSAL, A. G. (Março de 2008). Dissertação de mestrado/UFPE. **Modelagem e simulação de um gaseificador de biomassa em leito fluidizado borbulhante para produção de energia .** Recife, PE.

- ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. (2005). ***Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira***. Campinas,SP: Unicamp.
- ROWE, P. N.; PARTRIDGE, B. A. (1962,1965). Proc. Symp. **Interaction between Fluids and Particles**. p.135, *I. Chem. E: Trans. I. Chem. E.*, 43, 157 .
- SADAKA, S.; GHALY, A.; SABBAH, M. (2002). **Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part I - model development**. *Biomass and Bioenergy* .
- SAITO, M.; SATAKATA, M.; SAKAI, T. (1987). **Measurements of surface combustion rate of single coal particles in laminar flow furnace**. *Combust. Sci. Technol* 51, 109-128
- SEEBAUER, V. (1999). PhD thesis. In: ***A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor***. *J.Ind.Eng.Chem*;16(2010)748-755.
- SHAFIZADEH, F.; CHIN, P. (1977). **WOOD TECHNOLOGY: CHEMICAL ASPECTS**. In: I. Goldstein (Ed.), *American Chemical Society Symposium Series* (Vol. 43, p. 57).
- SMITH, J. M.; NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. (2007). ***Introdução à termodinâmica da engenharia química (7a ed.)***. (E. M. Queiroz, & F. L. Pessoa, Trads.) Rio de Janeiro: LTC.
- SMOOT, L. D.; SMITH, P. J. (1995). **Coal combustion and gasification**. *Plenum press, New York* .
- SOUZA-SANTOS, M. L. (1989). **Comprehensive modeling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers**. *Fuel* 68, 1507-1522 .
- STECCO, S.; MICHELINI, M. (2001). **A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetics model**. *Biomass and Bioenergy* .
- TSUJI, T.; SHIBATA, T.; ITOH, H.; UEMAKI, O. (1996). **Effects of gasifying agent composition on gasification rate of taiheiyo coal char**. *Kagaku Kougaku Ronbunshu* 21, 794-800 .
- WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. (1981). **Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames**. *Combust. Sci. Technol.* 27,31 .

WESTBROOK, C.; DRYER, F. L. (1984). **Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion** . *Progress energy combustion science 10, 1-57* .

YAGI, S.; MUCHI, I. (1952). *Chem. Eng. Japan.*

ANEXO I

Cálculo das propriedades físicas e químicas para os componentes envolvidos nos processos de gaseificação, pirólise e combustão, e também, para a mistura gasosa na bolha e na emulsão.

CAPACIDADE CALORÍFICA DOS COMPONENTES:

Polinômio na forma: $C_{i,p}(T) = R(a_1 + a_2T + a_3T^{-2})$

Tabela I.1 - Constantes polinomiais dos componentes.

Componentes	a₁	a₂	a₃
H₂	3,249	0,422x10 ⁻³	0,083x10 ⁵
CH₄	1,702	9,081x10 ⁻³	-2,164x10 ⁻⁶
H₂O	3,470	1,450x10 ⁻³	0,121x10 ⁵
CO	3,376	0,557x10 ⁻³	-0,031x10 ⁵
CO₂	5,457	1,045x10 ⁻³	-1,157x10 ⁵
O₂	3,639	0,506x10 ⁻³	-0,227x10 ⁵

Fonte: (SMITH *et al.*, 2007)

Polinômio na forma: $C_{i,p}(T) = R((a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3)/1,987)$

Tabela I.2 - Constantes polinomiais dos componentes.

Componentes	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
N2	7,440	-0,324x10 ⁻²	6,400x10 ⁻⁶	- 2,790x10 ⁻⁹
Fenol	-8,561	1,429x10 ⁻¹	-1,153x10 ⁻⁴	3,647x10 ⁻⁸
Benzeno	-8,101	1,133x10 ⁻¹	-7,206x10 ⁻⁵	1,703x10 ⁻⁸
Naftaleno	-16,433	2,03x10 ⁻¹	-1,554x10 ⁻⁴	4,731x10 ⁻⁸

Fonte: (REID *et al.*, 1977)

VISCOSIDADE DOS COMPONENTES:

A viscosidade de cada componente foi calculada usando a Equação I.1, logo abaixo, obtida de (BIRD *et al.*, 2002).

$$\mu = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (I.1)$$

Para obtermos as viscosidades de cada componente na forma de um polinômio de quarto grau conforme a Equação I.2, com o intuito de facilitar o cálculo computacional, variamos Equação I.1 de 273 K a 1750 K de 10 em 10 graus e depois passamos um ajuste polinomial de quarta ordem usando a função *polyfit* intrínseca no Matlab®.

$$\mu_i(T) = R(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) \quad (I.2)$$

VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA:

A viscosidade da mistura gasosa foi calculada usando a Equação I.3, logo abaixo, obtida de (BIRD *et al.*, 2002).

$$\mu_{mix} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{y_{\alpha} \mu_{\alpha}}{\sum_{\beta} y_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}} \quad (I.3)$$

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_{\alpha}}{M_{\beta}} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_{\alpha}}{\mu_{\beta}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{\beta}}{M_{\alpha}} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (I.4)$$

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS COMPONENTES:

A condutividade térmica de cada componente foi calculada usando a Equação I.5, logo abaixo, obtida de (BIRD *et al.*, 2002).

$$k = \left(C_{i,p}(T) + \frac{5}{4} \frac{R}{M} \right) \mu_i(T) \quad (I.5)$$

Para obtermos as condutividades térmicas de cada componente na forma de um polinômio de quarto grau conforme a Equação I.6, com o intuito de facilitar o cálculo computacional, variamos Equação I.5 de 273 K a 1750 K de 10 em 10 graus e depois passamos um ajuste polinomial de quarta ordem usando a função *polyfit* intrínseca no Matlab®.

$$k_i(T) = R(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) \quad (I.6)$$

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA MISTURA GASOSA:

A condutividade térmica da mistura gasosa foi calculada usando a Equação I.7, logo abaixo, obtida de (BIRD *et al.*, 2002).

$$k_{mix} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{y_{\alpha} k_{\alpha}}{\sum_{\beta} y_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}} \quad (I.7)$$

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_{\alpha}}{M_{\beta}} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{k_{\alpha}}{k_{\beta}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{\beta}}{M_{\alpha}} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (I.8)$$

DIFUSÃO BINÁRIA DOS COMPOSTOS:

A difusão binária de cada componente foi calculada usando a Equação I.9, logo abaixo, obtida de (BIRD *et al.*, 2002).

$$\mathfrak{D}_{AB} = 0,0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{\mathfrak{D},AB}} \quad (I.9)$$

Para obtermos a difusão binária de cada componente na forma de um polinômio de quarto grau conforme a Equação I.10, com o intuito de facilitar o cálculo computacional, variamos Equação I.9 de 273 K a 1750 K de 10 em 10 graus e depois passamos um ajuste polinomial de quarta ordem usando a função *polyfit* intrínseca no Matlab®.

$$\mathfrak{D}_i(T) = R(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) \quad (I.10)$$

DIFUSÃO DO COMPONENTE i NA MISTURA GASOSA:

A difusão do componente i na mistura gasosa foi calculada usando a Equação I.11, logo abaixo, obtida de (REID *et al.*, 1977).

$$\mathfrak{D}_{i,mix} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (I.11)$$

DISPERSÃO AXIAL DO SÓLIDO:

A dispersão axial do sólido foi calculada usando a Equação I.12, logo abaixo, obtida de (KUNII & LEVENSPIEL, 1969).

$$D_s = \frac{\alpha^2 \varepsilon_e}{3 \delta u_e} d_b u_b^2 \quad (I.12)$$

DISPERSÃO AXIAL DO GÁS:

A dispersão axial do gás foi calculada usando a Equação I.13, logo abaixo, obtida de (KUNII & LEVENSPIEL, 1969).

$$D_g = \frac{b}{1-b} \frac{U_o u_b}{K_{i,be}} \quad (I.13)$$

$$b = \alpha \varepsilon_e - \frac{u_e}{U_o - u_e} (1 - \delta - \alpha \delta) \quad (I.14)$$

DISPERSÃO AXIAL TÉRMICA DO GÁS:

A dispersão axial térmica do gás foi calculada usando a Equação I.15, logo abaixo, obtida de (OKA, 2004).

$$\lambda_g = \rho_p C_p (1 - \varepsilon) D_s \quad (\text{I.15})$$

