

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

**SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO E COMBUSTÃO DE GÁS DE SÍNTESE ORIUNDO DE
GASEIFICADORES DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica na área de Transmissão e
Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr.
Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Leite Lopez

Guaratinguetá
2012

Z631s	Mendiburu Zevallos, Andrés Armando. Simulação da produção e combustão de gás de síntese oriundo de gaseificadores de leito fixo / Andrés Armando Mendiburu Zevallos – Guaratinguetá : [s.n], 2012. 185 f : il. Bibliografia: f. 168-171 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012. Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr. Coorientador: Dr. Sergio Leite Lopez 1. Combustão 2. Biomassa I. Título CDU 662.9(043)
-------	---

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

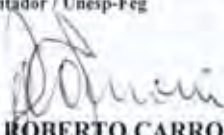
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

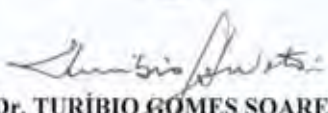
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. LUIZ ROBERTO CARROCCI
Unesp-Feg


Prof. Dr. TURÍBIO GOMES SOARES NETO
INPE

Julho de 2012

DADOS CURRICULARES

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

NASCIMENTO	05.14.1984 – TRUJILLO / PERÚ
FILIAÇÃO	Armando Alfonso Mendiburu Mendocilla María Lúz Zevallos Echeverría
2001/2008	Curso de Graduação Engenharia em Energia - Universidad Nacional del Santa
Jan-Dez 2009	Assistente do Laboratório de Energia Solar do Departamento de Energia e Física da Faculdade de Engenharia da Universidad Nacional del Santa.
2010/2012	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista

Especialmente a mi madre, mi padre y mis hermanos.
Por el apoyo constante durante estos años.

MENDIBURU, Z. A. **Simulação da Produção e Combustão de Gás de Síntese Oriundo de Gaseificadores de Leito Fixo**. 2012. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é desenvolver e comparar quatro modelos, baseados em conceitos de equilíbrio termoquímico, para prever a composição do gás de síntese de biomassa obtido de gaseificadores de corrente descendente e de corrente ascendente. Assim, também é o objetivo do presente trabalho o desenvolvimento de um modelo para determinar a temperatura e a composição do gás produzido da combustão de gás de síntese, à pressão e volume constantes. Um dos modelos desenvolvidos para determinar a composição do gás de síntese (M4) leva em conta o carbono não convertido em estado sólido. Os modelos M2 e M3 foram desenvolvidos considerando diferentes reações de equilíbrio, que envolvem o metano. Como uma tentativa para melhorar a aproximação com dados experimentais, a equação de conservação da energia foi corrigida para os modelos M2, M3 e M4, considerando um método diferente para determinar o valor da entalpia de formação da biomassa. Para o modelo M1, a entalpia de formação da biomassa foi determinada aplicando a definição do PCS. Todos os modelos de equilíbrio para a gaseificação foram testados com dados experimentais de gaseificação de biomassa e em gaseificadores de corrente descendente tomados de quatro trabalhos diferentes, e com dados de gaseificadores de corrente ascendente de dois trabalhos diferentes. Foram considerados diferentes tipos de biomassa, como madeira, pó de serapim, madeira de seringueira, madeira peletizada e lodo de esgoto peletizado.

PALAVRAS-CHAVE: Gaseificação, Combustão, Biomassa, Gás de Síntese, Simulação, Leito Fixo.

MENDIBURU, Z. A. **Production and Combustion Simulation of Synthesis gas from Fixed Bed Gasifiers**. 2012. 185 p. Dissertation (Degree of Master of Science in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

The goal of the present work is to develop and compare four models, based on thermochemical equilibrium concepts, to predict the composition of synthesis gas obtained from biomass downdraft and updraft gasifiers. Also was a goal of the present work to develop a model to determine the temperature and composition of the product gas originated from the synthesis gas combustion, at constant pressure and at constant volume. One of the models developed to determine the synthesis gas composition (M4) takes into account unconverted carbon in solid state. Models M2 and M3 were created considering different equilibrium reactions, involving methane. In order to improve model accuracy, the energy balance equation was corrected, for models M2, M3 and M4, by considering a different method to calculate the formation enthalpy of biomass. For model M1 the formation enthalpy of biomass was evaluated applying the definition of HHV. All equilibrium gasification models were tested against experimental data of biomass downdraft gasifiers reported in four different works, and experimental data of biomass updraft gasifiers reported in two different works. Different biomass materials, like wood, sawdust, rubber wood, pelletized softwood and pelletized sewage sludge were considered.

KEYWORDS: Gasification, Combustion, Biomass, Synthesis gas, Simulation, Fixed bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Gaseificador de fluxo ascendente (updraft) dividido em zonas.....	22
Figura 2.2	- Tipos de gaseificadores segundo a forma de contato.....	25
Figura 2.3	- Esquema experimental como apresentado por Khummongkol e Arunlaksadamrong (1990).....	27
Figura 2.4	- Esquema experimental como apresentado por Kayal e Chakravarty (1994).....	28
Figura 2.5	- Esquema experimental como apresentado por Saravanakumar et. al. (2007).....	29
Figura 2.6	- Parâmetros de operação reportados por Saravanakumar et. al. (2007).....	29
Figura 2.7	- Esquema experimental como apresentado por Mandl et. al. (2010).....	30
Figura 2.8	- Distribuição de temperatura no leito como apresentado por Mandl et. al. (2010).....	31
Figura 2.9	- Esquema da planta utilizada para a gaseificação como apresentada por Seggiani et. al. (2012).....	32
Figura 2.10	- Distribuição de temperatura no gaseificador como apresentada por Seggiani et. al. (2012).....	32
Figura 2.11	- Gaseificadores de corrente descendente.....	33
Figura 2.12	- Arranjo experimental como apresentado por Jayah et. al. (2003).....	35
Figura 2.13	- Temperaturas medidas pelos termopares como apresentado por Jayah et. al. (2003).....	35
Figura 2.14	- Esquema do gaseificador como apresentado por Pratik e Babu (2009).....	36
Figura 2.15	- Alguns resultados dos testes do gaseificador como apresentado por Pratik e Babu (2009).....	36
Figura 2.16	- Esquema experimental como apresentado por Sharma (2009).....	37
Figura 2.17	- Alguns resultados experimentais como apresentados por Sharma (2009).....	38
Figura 2.18	- Esquema geral da planta piloto de gaseificação como apresentado por Simone et. al. (2012).....	39

Figura 2.19	- Curvas de Temperatura de chama adiabática em função da razão de equivalência apresentadas no livro de Lieuwen et. al. (2010).....	41
Figura 2.20	- Arranjo experimental como apresentado por Delattin et. al. (2010).....	42
Figura 2.21	- Alguns resultados experimentais como apresentados por Delattin et. al. (2010).....	43
Figura 2.22	- Esquema geral do sistema como apresentado por Shah et. al. (2010).....	44
Figura 2.23	- Alguns resultados experimentais como apresentados por Shah et. al. (2010).....	45
Figura 6.1	- Rotina de solução para as simulações do processo de gaseificação de biomassa.....	114
Figura 6.2	- Rotina de solução para as simulações do processo de combustão do gás de síntese.....	120
Figura 7.1	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Comparação das frações molares de CH_4 , CO , CO_2 e H_2 obtidos com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $\text{MC}=20\%$	133
Figura 7.2	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Comparação das frações molares de CH_4 , CO , CO_2 e H_2 obtidos com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^\circ\text{C}$	134
Figura 7.3	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $\text{MC}=20\%$	135
Figura 7.4	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^\circ\text{C}$	135
Figura 7.5	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $\text{MC}=20\%$	136
Figura 7.6	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^\circ\text{C}$	136
Figura 7.7	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $\text{MC}=20\%$	137

Figura 7.8	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	137
Figura 7.9	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	138
Figura 7.10	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	138
Figura 7.11	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	139
Figura 7.12	- Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	139
Figura 7.13	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Comparação das frações molares de CH_4 , CO , CO_2 e H_2 obtidos com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	145
Figura 7.14	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Comparação das frações molares de CH_4 , CO , CO_2 e H_2 obtidos com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	146
Figura 7.15	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	147
Figura 7.16	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	147
Figura 7.17	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	148
Figura 7.18	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	148
Figura 7.19	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	149

Figura 7.20	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	149
Figura 7.21	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	150
Figura 7.22	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	150
Figura 7.23	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade $MC=20\%$	151
Figura 7.24	- Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}\text{C}$	151
Figura 7.25	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de H_2 , H_2O , CO , CO_2 no gás produto da combustão a pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	154
Figura 7.26	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de O , O_2 , NO e N_2 no gás produto da combustão a pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	155
Figura 7.27	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de H_2 , H_2O , CO , CO_2 no gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	156
Figura 7.28	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de O , O_2 , NO e N_2 no gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	157
Figura 7.29	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Temperatura do gás produto da combustão a pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	158
Figura 7.30	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Temperatura do gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	158

Figura 7.31	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de H_2 , H_2O , CO , CO_2 no gás produzido da combustão a pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	160
Figura 7.32	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de O_2 , NO e N_2 no gás produzido da combustão a pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	161
Figura 7.33	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de H_2 , H_2O , CO , CO_2 no gás produzido da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	162
Figura 7.34	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de O_2 , NO e N_2 no gás produzido da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	163
Figura 7.35	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Temperatura do gás produzido da combustão a pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	164
Figura 7.36	- Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Temperatura do gás produzido da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).....	164

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 2.1	- Reações importantes do processo de gaseificação.....	23
Quadro 2.2	- Utilização do gás de síntese.....	40
Quadro 2.3	- Seqüência de eventos (Delattin et. al. 2010).....	43
Tabela 2.1	- Composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente ascendente nos trabalhos experimentais antes descritos.....	46
Tabela 2.2	- Composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente descendente nos trabalhos experimentais antes descritos.....	47
Tabela 4.1	- Dados de composição de alguns tipos de biomassa.....	64
Tabela 4.2	- Conteúdo de umidade de alguns tipos de biomassa.....	64
Tabela 4.3	- Pesos moleculares dos componentes da biomassa e dos gases produto dos processos de gaseificação de biomassa e combustão de gás de síntese.....	66
Tabela 4.4	- Composição do gás de síntese segundo algumas referências.....	69
Tabela 4.5	- Revisão dos Aspectos Importantes de Alguns Modelos Publicados nos Últimos Anos e do Presente Trabalho.....	81
Tabela 5.1	- Frações de cada composto num mol de biomassa.....	92
Tabela 7.1	- Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Wei (2005), para a gaseificação de madeira em gaseificadores de corrente descendente. Temperatura de grade $T=810,15^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $MC=11,4\%$	128
Tabela 7.2	- Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Wei (2005), para a gaseificação de madeira em gaseificadores de corrente descendente. Temperatura de grade $T=750,53^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $MC=13,34\%$	129
Tabela 7.3	- Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Wei (2005), para a gaseificação de madeira em gaseificadores de corrente descendente. Temperatura de grade $T=615^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $MC=13,35\%$	130

Tabela 7.4	- Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados nos trabalhos de Zainal et. al. (2001), Altafini et. al. (2003) e Jayah et. al. (2003).....	131
Quadro 7.1	- Comparação qualitativa dos modelos propostos neste trabalho com modelos de equilíbrio apresentados em trabalhos publicados.....	132
Tabela 7.5	- Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Mandl et. al. (2010), para a gaseificação de madeira pelletizada num gaseificador de corrente ascendente. Temperatura de gaseificação $T = 900^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $MC = 6\%$	142
Tabela 7.6	- Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Seggiani et. al. (2012), para a gaseificação de madeira pelletizada num gaseificador de corrente ascendente. Temperatura de gaseificação $T = 900^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $MC = 8\%$	143
Tabela 7.7	- Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Seggiani et. al. (2012), para a gaseificação de lodo de esgoto pelletizado num gaseificador de corrente ascendente. Temperatura de gaseificação $T = 900^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $MC = 20\%$	144
Tabela 7.8	- Frações molares do gás produto da combustão a pressão constante de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente descendente.....	152

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Porcentagem de cinza na biomassa	%
a_i	Coefficientes constantes dos polinômios ajustados á energia livre de Gibbs	
b_i	Coefficientes constantes dos polinômios ajustados á entalpia sensível	
C	Porcentagem de carbono na biomassa	%
$\bar{C}_v$	Calor específico a volume constante	kJ/kmol.K
$\bar{C}_p$	Calor específico a pressão constante	kJ/kmol.K
G	Energia livre de Gibbs	kJ
G_r^0	Energia livre de Gibbs à pressão de 1 atm	kJ
$\bar{g}_r^0$	Energia livre de Gibbs específica à pressão de 1 atm	kJ/kmol.K
H	Porcentagem de hidrogênio na biomassa	%
H_r^0	Entalpia total à pressão de 1 atm	kJ
h	Entalpia total específica	kJ/kg
$\bar{h}$	Entalpia total específica	kJ/kmol
$\bar{h}_r^0$	Entalpia total específica à pressão 1 atm	kJ/kmol
$\Delta \bar{h}_r^0$	Entalpia sensível específica à pressão de 1 atm	kJ/kmol
K_p	Constante de equilíbrio termodinâmico	Adimen.
MC	Conteúdo de umidade da biomassa	%
N	Porcentagem de nitrogênio na biomassa	%
n_{ar-stq}	Quantidade de ar estequiométrico	mol
n_i	Numero de moles da espécie i	mol
O	Porcentagem de oxigênio na biomassa	%
P	Pressão	kPa
P_0	Pressão do estado padrão	1 atm
P_i	Pressão parcial da espécie i	kPa
PM	Peso molecular	kg/kmol
PCI	Poder calorífico inferior	MJ/Nm ³
PCS	Poder calorífico superior	MJ/ Nm ³
Q	Calor trocado pelo sistema	kJ
R	Constante universal dos gases	kJ/mol.K
S	Porcentagem de enxofre na biomassa	%
S_r^0	Entropia à pressão de 1 atm	kJ
s	Entropia específica	kJ/kg
$\bar{s}$	Entropia específica	kJ/kmol
$\bar{s}_r^0$	Entropia específica à pressão de 1 atm	kJ/kmol.K
T	Temperatura	K
T_0	Temperatura do gás de síntese no início da combustão	K
T_{ar}	Temperatura do ar no início da combustão	K
U	Energia interna do sistema	kJ
u	Energia interna específica	kJ/kg
$\bar{u}$	Energia interna específica	kJ/mol
V	Volume	m ³
v	Volume específico	m ³ /kg
$\bar{v}$	Volume específico	m ³ /kmol
W	Trabalho na fronteira do sistema	kJ

W_{Tot}	Massa total da biomassa	kg
x_i	Numero de moles da espécie i na biomassa	mol
$\%X$	Porcentagem em peso do composto X na biomassa	%
ν_i	Constante estequiométrica da espécie i	
y_i	Fração molar da espécie i	

Letras Gregas

λ	Relação moles de N ₂ / moles de O ₂ no ar
α	Relação entre o ar utilizado e o ar estequiométrico (excesso de ar)
Δ	Denota variação

Subíndices

exp	Refere-se a dados experimentais
<i>p</i>	Produtos
<i>r</i>	Reagentes
simu	Refere-se a dados obtidos nas simulações

Lista de Abreviaturas

FC	Carbono fixo
kW _{th}	Kilowatt térmico equivalente
SNG	Gás natural sintetizado
Syngas	Gás de síntese
VM	Material volátil

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
2.	ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E REVISÃO DE TRABALHOS EXPERIMENTAIS	20
2.1	O Processo de Gaseificação.....	20
2.2	Modelagem do Processo de Gaseificação.....	21
2.3	Classificação dos Gaseificadores.....	24
2.4	Estudo dos Gaseificadores de Leito Fixo ou Móvel.....	25
2.5	Aplicações do Gás de Síntese.....	39
3	DEDUÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO TERMODINAMICO.....	48
3.1	Relações que Envolvem a Entropia.....	48
3.2	Variação de Entropia para um Gás Perfeito.....	49
3.3	A Condição de Equilíbrio Termodinâmico ou Termoquímico.....	50
3.4	A Constante de Equilíbrio para uma Mistura de Gases Perfeitos.....	52
4	MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE EM GASEIFICADORES DE LEITO FIXO.....	63
4.1	Representação da Biomassa.....	63
4.2	Reação Global do Processo de Gaseificação	68
4.3	Lei de Conservação da Massa.....	69
4.4	Lei de Conservação da energia.....	70
4.5	Entalpias dos Reagentes e dos Produtos do Processo de Gaseificação.....	70
4.6	Equilíbrio Termodinâmico.....	75
4.7	Revisão de Alguns Modelos Publicados nos Últimos Anos.....	80
4.8	Escopo de Aplicação dos Modelos Propostos.....	85
4.9	Modelos Para Predizer a Composição do Gás de Síntese Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente (Downdraft).....	85
4.10	Modelos Para Predizer a Composição do Gás de Síntese Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente (Updraft).....	88
5	MODELAGEM DO PROCESSO DE COMBUSTÃO DO GÁS DE SÍNTESE APLICANDO A CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO.....	91
5.1	Representação do gás de síntese.....	91
5.2	Combustão Estequiométrica do Gás de Síntese	92
5.3	Análise Simplificada para a Combustão de Gás de Síntese à Pressão Constante Utilizando a Reação Água-Gás.....	93
5.4	Análise Simplificada para a Combustão de Gás de Síntese a Volume Constante Utilizando a Reação Água-Gás.....	100
5.5	Análise da Combustão de Gás de Síntese Assumindo um Maior Número de Espécies nos Produtos.....	104

6	MÉTODOS NUMÉRICOS E ROTINAS DE SOLUÇÃO.....	107
6.1	Método de Newton - Raphson	107
6.2	Rotina de Solução para a Gaseificação de Biomassa.....	112
6.3	Rotina de Solução para a Combustão de Gás de Síntese.....	118
7	VALIDAÇÃO DOS MODELOS E RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES.....	125
7.1	Validação e Resultados dos Modelos Aplicados a Gaseificadores de Corrente Descendente (Downdraft).....	125
7.2	Validação e Resultados dos Modelos Aplicados a Gaseificadores de Corrente Ascendente (Updraft).....	140
7.3	Validação e Resultados do Modelo para a Combustão de Gás de Síntese.....	152
8	CONCLUSÕES.....	165
	REFERÊNCIAS.....	168
	ANEXO A - Constantes dos Polinômios.....	172
	ANEXO B - Scripts em MATLAB.....	174

1 INTRODUÇÃO

A atual importância da utilização de fontes de energia alternativas tem dirigido a pesquisa científica na procura e estudo de novas fontes ou melhorias nas aplicações das fontes de energia existentes. O processo de gaseificação não é um processo novo. O início de seu uso comercial pode ser remontado ao ano 1812 (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2008). Mesmo assim, a gaseificação de biomassa constitui um processo relativamente novo e que não tem alcançado um nível de desenvolvimento que faça possível seu uso comercial, o que, por outro lado, tem acontecido com a gaseificação de carvão.

Com o objetivo de mostrar o estado atual da pesquisa, no capítulo 2 do presente trabalho são apresentados alguns trabalhos experimentais, referidos à gaseificação de biomassa e m gaseificadores de corrente ascendente e descendente ou updraft e downdraft respectivamente, como são chamados em inglês. No mesmo capítulo também são apresentados dois trabalhos experimentais nos quais o gás de síntese é aproveitado.

Sendo que parte importante da pesquisa consiste em desenvolver a capacidade de prever, até níveis razoáveis, o comportamento dos equipamentos, neste caso, dos gaseificadores, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de modelos de equilíbrio que permitam prever a composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente ascendente e descendente, assim como o estudo da combustão do gás de síntese em processos à pressão constante e a volume constante.

Com tais objetivos, no capítulo 3 do presente trabalho é apresentada a dedução da constante de equilíbrio e das suas diferentes formulações matemáticas. Este desenvolvimento teórico é importante para compreender o escopo de aplicação dos conceitos de equilíbrio termodinâmico.

No capítulo 4 são obtidos quatro modelos de equilíbrio para prever o gás de síntese obtido do processo de gaseificação de biomassa. No mesmo capítulo são estudados alguns aspectos importantes de modelos de equilíbrio publicados desde o ano 2001 até o ano 2012. São propostas algumas modificações nos modelos para obter melhores resultados, ou, melhor dizendo, aproximação com dados experimentais.

No capítulo 5 é realizada a modelagem do processo de combustão de gás de síntese. Tal discussão é iniciada com o estudo da combustão estequiométrica. Logo, é estudado o caso no qual o processo de combustão pode ser modelado adicionando uma equação de equilíbrio. Finalmente, apresenta-se o caso onde são avaliadas oito espécies nos produtos, as quais, junto com a temperatura, formam um sistema de nove variáveis. Só o último caso é apresentado nos resultados, por ser o caso de solução mais complexa.

Parte importante dos desenvolvimentos teóricos é a formulação e, portanto, no capítulo 6 apresenta-se uma discussão dos métodos numéricos utilizados e das rotinas de solução. Esta seção inclui também um exemplo de cálculo.

O capítulo 7 apresenta a validação dos modelos, utilizando tabelas para comparar, e os resultados das simulações, apresentados em forma de curvas.

Finalmente, o capítulo 8 apresenta as conclusões finais do trabalho.

2 ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E REVISÃO DE TRABALHOS EXPERIMENTAIS

O presente trabalho tem por objetivo descrever e resolver modelos matemáticos, baseados nos conceitos de equilíbrio químico ou termodinâmico, para simular a produção de gás de síntese em gasificadores de leito fixo (ou móvel), e da combustão do mesmo em câmaras de combustão do tipo utilizado em turbinas de gás (pressão constante) e do tipo utilizado em motores de combustão interna de faísca (ciclo Otto). O processo de produção do gás de síntese estudado neste trabalho corresponde à gaseificação de biomassa.

2.1 O Processo de Gaseificação

A gaseificação é um processo pelo qual um combustível sólido ou líquido é transformado num combustível gasoso. O combustível gasoso obtido é uma mistura, cujos principais componentes são: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e nitrogênio (N_2). O processo de gaseificação geralmente acontece com temperaturas entre 800°C e 1800°C (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2008).

Quatro etapas podem ser identificadas no processo de gaseificação:

- Secagem
- Decomposição térmica ou pirólise
- Combustão parcial de alguns gases, vapores e carvão sólido (char)
- Gaseificação

A principal diferença entre a gaseificação e a pirólise é que a última não adiciona hidrogênio no combustível; a gaseificação precisa de um meio de gaseificação para mudar a estrutura molecular do combustível. Os meios de gaseificação mais utilizados são:

- Oxigênio
- Vapor de água
- Ar

Na Figura 2.1 é mostrado um gasificador updraft dividido por zonas, correspondentes a cada um dos processos antes mencionados. A Figura 2.1 mostra uma divisão dos processos que acontecem na gaseificação de um combustível, em zonas delimitadas. Mesmo assim não existe uma delimitação real para estes sub-processos.

2.2 Modelagem do Processo de Gaseificação

Dependendo dos conceitos aplicados para a modelagem do processo de gaseificação, os modelos podem ser classificados em modelos baseados em:

- Equilíbrio termodinâmico
- Cinética das reações
- Dinâmica de fluidos computacional
- Redes neurais artificiais

No presente trabalho foi aplicada a condição de equilíbrio termodinâmico, utilizando as constantes de equilíbrio. Ainda utilizando o conceito de equilíbrio, é possível fazer a modelagem do processo de gaseificação utilizando a minimização da energia livre de Gibbs. O trabalho de Buragohain et al. (2010) apresenta uma modelagem do processo de gaseificação utilizando um algoritmo de minimização da energia livre de Gibbs.

Os modelos zero-dimensionais, são definidos por De Souza-Santos (2010) como aqueles que estabelecem relações entre as variáveis de entrada e saída do processo, sem considerar os fenômenos intermediários. Isto faz que estes modelos não avaliem perfis de velocidade, temperatura ou concentração. Da definição anterior, podemos concluir que a modelagem do processo de gaseificação, baseada na condição de equilíbrio termodinâmico, constitui um modelo zero-dimensional. Modelos baseados na cinética das reações e na dinâmica de fluidos computacional podem ser achados nos trabalhos de Feroso et al. (2010) e Marklund et al. (2007), respectivamente. Um modelo baseado em redes neurais é apresentado no trabalho de Guo et al. (2001).

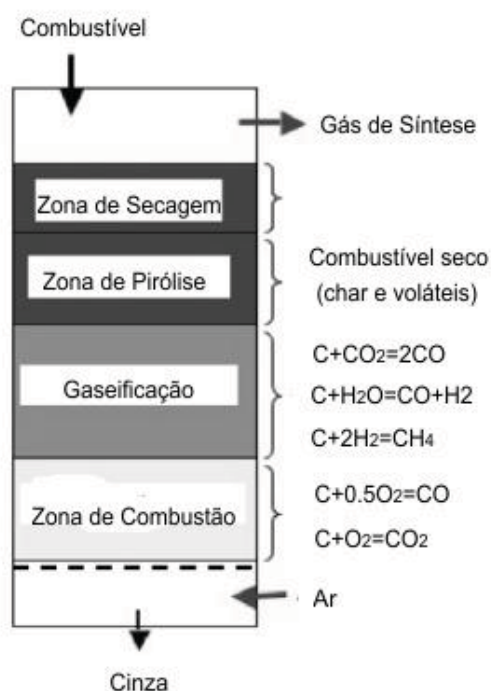


Figura 2.1. Gaseificador de fluxo ascendente (updraft) dividido em zonas
(Adaptado de Basu 2010)

No Quadro 2.1 são apresentadas as reações mais importantes do processo de gaseificação.

2.2.1 Quando a Quantidade de Agente da Gaseificação é Negativa Segundo os Cálculos

Uma das principais dificuldades que se apresenta na solução de modelos de equilíbrio termodinâmico para a gaseificação é a obtenção de valores negativos para a vazão de ar necessária por mol de combustível. Isto pode ser devido a que o conteúdo de oxigênio no combustível é maior do que aquele necessário para satisfazer as condições matemáticas do modelo. Segundo Higman e Van der Burgt (2008), o possível motivo para isto acontecer é um alto conteúdo de cinza, água, vapor ou nitrogênio, de forma que o algoritmo só consegue satisfazer o sistema de equações, para a temperatura escolhida, quando a quantidade de agente da gaseificação é negativa. Os mesmos autores recomendam colocar zero na quantidade do agente da gaseificação e resolver o sistema de equações novamente.

Quadro 2.1. Reações importantes do processo de gaseificação

Nº	Tipo de Reação	Descrição
Reações com Carbono		
R1	Boudouard $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \frac{kJ}{mol}$	É endotérmica e muito mais lenta que a reação de combustão R6, quando acontecem na mesma temperatura e sem catalisador. É mais devagar que a R4 em seis até sete ordens de magnitude, de duas até cinco vezes mais rápida que a R1.
R2	Água - gás ou vapor $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \frac{kJ}{mol}$	É uma das principais reações da gaseificação, é endotérmica e favorece altas temperaturas e baixas pressões. É mais devagar que a R4 em três até cinco ordens de magnitude.
R3	Hidrogaseificação $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74.8 \frac{kJ}{mol}$	Muito devagar, à exceção de quando acontece à pressões altas. É a mais lenta das reações que envolvem carbono.
R4	$C + 0.5O_2 \rightarrow CO - 111 \frac{kJ}{mol}$	É a mais rápida das reações que envolvem carbono (R1, R2, R3, R4 e R5). Rapidamente consome o oxigênio, deixando muito pouco oxigênio para outras reações.
R5	$2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$	Relativamente termo-neutral, o que sugere que a gaseificação poderia acontecer com pouco calor fornecido, mas a formação de metano é muito devagar comparada com a reação R2.
Reações de Oxidação		
R6	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \frac{kJ}{mol}$	É a reação de oxidação (ou combustão) que gera a maior quantidade de calor a partir do carbono. R4 é relativamente devagar em relação a R6.
R7	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \frac{kJ}{mol}$	Não há uma descrição específica na bibliografia consultada.
R8	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \frac{kJ}{mol}$	Não há uma descrição específica na bibliografia consultada.
R9	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \frac{kJ}{mol}$	Não há uma descrição específica na bibliografia consultada.
Reação água - gás shift		
R10	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41 \frac{kJ}{mol}$	Importante quando é necessária a produção de H ₂ , o melhor valor de produção de H ₂ é obtido a baixas temperaturas em presença de um catalisador, a pressão não afeta a produção de H ₂ .

Continuação - Quadro 2.1. Reações importantes do processo de gaseificação

Tipo de Reação	Descrição
Reações de Metanação	
$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \frac{kJ}{mol}$	Não há uma descrição específica na bibliografia consultada.
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \frac{kJ}{mol}$	Muito devagar a baixas temperaturas sem catalisador.
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \frac{kJ}{mol}$	Não há uma descrição específica na bibliografia consultada.
Reações de Reformação de Vapor	
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \frac{kJ}{mol}$	Não há uma descrição específica na bibliografia consultada.
$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \frac{kJ}{mol}$	Não há uma descrição específica na bibliografia consultada.

2.3 Classificação dos Gaseificadores

Segundo a forma na que o combustível e o agente da gaseificação entram em contato, os gaseificadores são classificados em:

- Gaseificadores de leito arastado, ou, pelo seu nome em inglês "*entrained bed gasifiers*". Neste tipo são gasificadas partículas pulverizadas de combustível, suspenso num fluxo de oxigênio e vapor ou de ar e vapor. São geralmente utilizados com combustíveis fósseis.
- Gaseificadores de leito fluidizado, ou pelo seu nome em inglês "*fluidized bed gasifiers*". Neste tipo, o combustível é gasificado num leito de partículas adequadas, fluidizadas pelo agente da gaseificação, seja ar ou vapor. Existem dois tipos sub-tipos de gaseificadores de leito fluidizado: os de leito fluidizado circulante e aqueles de leito fluidizado borbulhante.
- Gaseificadores de leito fixo ou móvel, ou pelo seu nome em inglês "*fixed or moving bed gasifiers*". Neste tipo, o agente da gaseificação passa através de um leito formado por partículas sólidas do combustível. Dependendo do sentido do fluxo, do agente da gaseificação, estes gaseificadores são classificados em três: de fluxo ascendente (*updraft*), de fluxo descendente (*downdraft*) e de fluxo lateral (*sidedraft*).

Na Figura 2.2 são mostrados os tipos de gaseificadores que foram descritos acima.

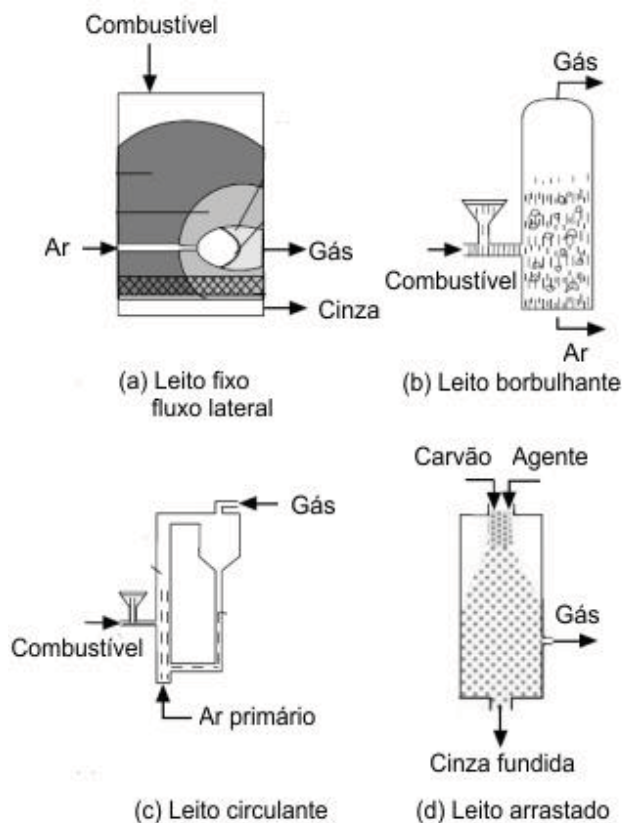


Figura 2.2. Tipos de gaseificadores segundo a forma de contato
(Adaptado de Basu, 2006)

2.4 Estudo dos Gaseificadores de Leito Fixo ou Móvel

Como antes mencionado, nesta categoria são incluídos os gaseificadores de corrente ascendente (*updraft*), de corrente descendente (*downdraft*) e os de corrente lateral (*sidedraft*). O escopo do presente trabalho compreende o estudo dos gaseificadores de corrente ascendente e de corrente descendente.

2.4.1 Gaseificadores de Corrente Ascendente ou *Updraft Gasifiers*

Neste tipo de gaseificadores, geralmente o combustível ingressa pela parte superior e o gás de síntese deixa o gaseificador também pela parte superior. O agente da gaseificação ingressa pela parte inferior através de uma grade. O gás se eleva através de um leito descendente de combustível ou cinza, na câmara do gaseificador. O agente da gaseificação, no seu caminho ascendente, encontra-se primeiro com cinza quente e carvão não convertido, os

quais estão descendo. O processo de combustão é iniciado na parte inferior do gaseificador; com excesso de oxigênio, a reação de combustão consome rapidamente o oxigênio. A quantidade de oxigênio disponível, no caminho ascendente do agente da gaseificação, é cada vez menor, até a reação de combustão mudar para uma reação de oxidação parcial (CO nos produtos). Uma mistura gasosa de $C O_2$, $C O$ e H_2O continua o caminho ascendente até alcançar a zona de gaseificação (ver fig. 2.1), onde o carbono sólido (char) reage com o CO_2 para formar CO , e com o H_2O para formar CO e H_2 . Além destas duas reações, na zona de gaseificação têm lugar também as reações de formação de metano e reformação de vapor. As reações mais importantes do processo são apresentadas na Tabela 2. 1. As reações de gaseificação são endotérmicas e, portanto, utilizam o calor sensível dos gases de combustão (que ascendem desde a zona de combustão). A zona de pirólise fica acima da zona de gaseificação e nela acontece a decomposição da biomassa, a qual precisa de uma parte do calor residual presente nos gases que ascendem desde a zona de gaseificação. A biomassa é decomposta em gases não condensáveis, gases condensáveis e carvão sólido (char). Os dois gases ascendem, enquanto os compostos sólidos descem. A última zona do gaseificador é a zona de secagem do combustível, onde, aproveitando o calor sensível dos gases ascendentes, o processo de secagem acontece.

A seguir, são apresentados alguns trabalhos experimentais, referentes a gaseificadores de corrente ascendente, que foram publicados em jornais científicos.

Khummongkol e Arunlaksadamrong (1990) realizaram testes de gaseificação de madeira de mangue, a mesma que foi secada durante um dia ao sol. O diâmetro da madeira utilizada foi de 5 cm. Em cada teste foram fornecidos 100 kg de madeira ao gaseificador. A madeira foi fornecida em quatro comprimentos diferentes (2, 3, 4 e 5 cm) e o ar em quatro vazões diferentes (0,37; 0,44; 0,51 e 0,58 kg/min). Uma amostra de gás de síntese foi tomada a cada 30 minutos e analisada utilizando cromatografia de gases. As temperaturas foram medidas com termopares localizados a uma distância de 5, 15, 25, 65, 105 e 145 cm acima da grade. O esquema do sistema de gaseificação é mostrado na Figura 2.3. Utilizando valores de poder calorífico de 283,2 para o CO , 242 para o H_2 e 802,9 para o CH_4 , o poder calorífico do gás de síntese ficou dentro do intervalo de 2,879 até 3,666 MJ/Nm³.

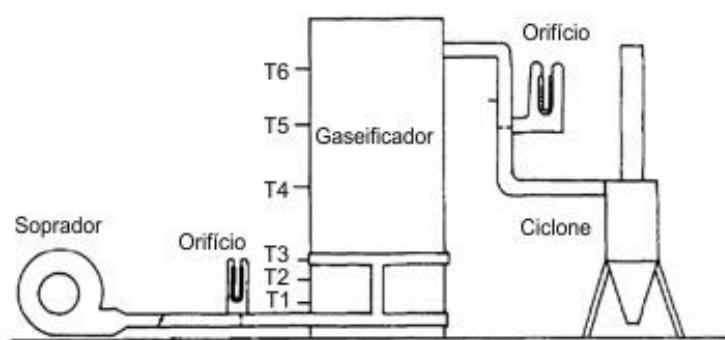


Figura 2.3. Esquema experimental como apresentado por Khummongkol e Arunlaksadamrong (1990).

Kayal e Chakravarty (1994) gaseificaram varas de juta agrupadas em pacotes de 26 varas cada. O comprimento de cada vara foi, em média, de 150 mm, o diâmetro médio de cada pacote foi de 74 mm. O fator volumétrico de conteúdo de sólido no reator foi de 0,44. As varas secaram-se até aproximadamente zero conteúdo de umidade. O reator de laboratório utilizado foi um cilindro de diâmetro constante de 76 mm, altura de 1500 mm acima da grade e 150 mm abaixo da mesma. Uma grade imóvel e plana com orifícios de 5 mm alternados com blocos sólidos também de 5 mm foi colocada 150 mm acima do fundo do reator. O espaço entre a grade e a parede do reator foi mínimo. Um pente de metal horizontal, de dentes verticais e movível foi ajustado por baixo da grade para movimentar a cinza. Este pente de metal foi unido a uma vara de metal que passa através da parede do reator 60 mm abaixo da grade, com isto a operação do pente de metal foi manual. Um bico de 13 mm foi colocado 30 mm abaixo da grade para a entrada do ar. O fundo do reator foi fechado e de geometria cônica. Um sistema de disposição de cinza foi colocado no fundo do reator. Um orifício, 50 mm abaixo da grade, foi disposto para a ignição inicial. Termopares de alta temperatura foram inseridos através de bico de 10 mm, fixados à parede do reator. A parte superior do reator ficou aberta para alimentação e saída do gás de síntese. A combustão inicial foi conseguida fornecendo um leito de varas de juta finas com combustível líquido. O leito foi ignitado desde o orifício disposto abaixo da grade, o qual é fechado depois da ignição. As leituras da composição do gás e das temperaturas foram tomadas somente quando as condições de equilíbrio foram atingidas. O tempo para atingir condições de equilíbrio foi estimado, fazendo testes paralelos, como 50% de excesso do tempo normal, as temperaturas foram tomadas cada 30 minutos até não ter mudanças de temperatura em nenhuma localização em particular. Na Figura 2.4 é mostrado o esquema experimental.

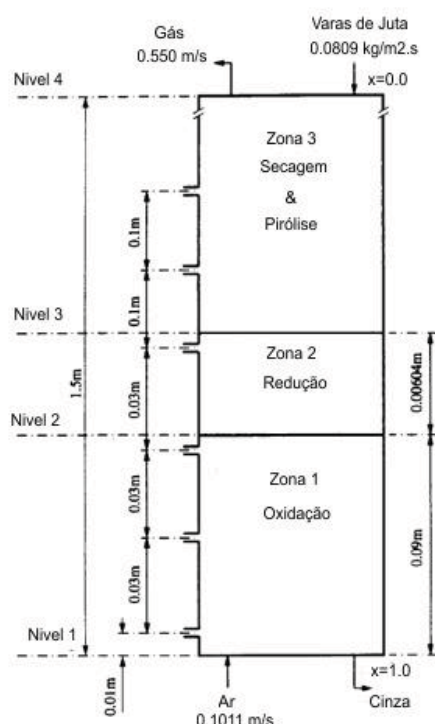
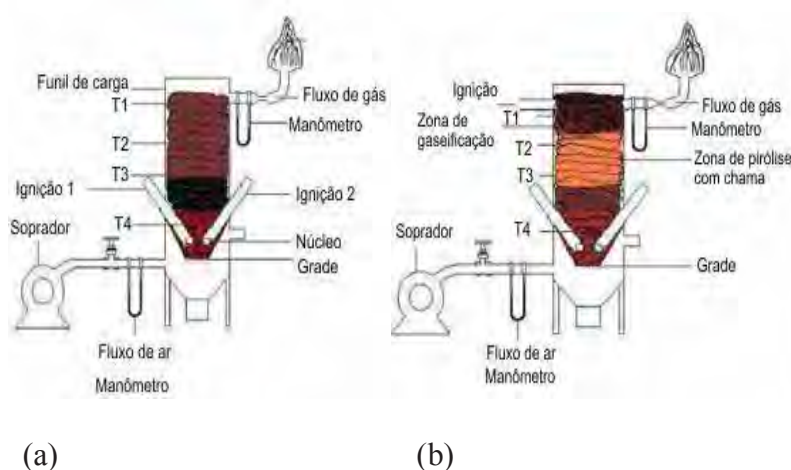


Figura 2.4. Esquema experimental como apresentado por Kayal e Chakravarty (1994).

Saravanakumar et al. (2007), realizaram testes de gaseificação de varas longas de madeira num gaseificador de corrente ascendente colocando a fonte de ignição na parte superior e na parte inferior e compararam os resultados. O material utilizado para a construção foi aço macio de 4,3 mm de espessura com um volume de $0,714 \text{ m}^3$ de seção transversal retangular. A altura total do gaseificador foi de 1,34 m, as medidas internas foram 75 cm x 60 cm. As varas de madeira de 68 cm de comprimento e 6 cm de espessura foram colocadas no topo do funil de carga. Este último foi projetado de forma que conseguisse armazenar madeira para produzir gás por 5 - 6 horas contínuas. A umidade média da madeira foi 25% e o PCS de 20 MJ/m^3 em base seca. O núcleo foi revestido de cimento refratário para resistir temperaturas de até 1600°C , com revestimento exterior de aço macio. O bico de ar foi de 63 mm de diâmetro. A grade fica diretamente abaixo da zona de combustão e foi construída de forma que deixe passar as cinzas sem incorrer numa perda excessiva de combustível. Um soprador de ar de 180 W de potência foi utilizado. Foi instalada uma válvula capaz de regular a entrada de ar de forma que a velocidade seja constante. O ar entra perto da zona de secagem e o gás de síntese sai perto do topo do gaseificador. Cada teste do gaseificador durou 5h 15 min. O consumo de madeira para um teste selecionado foi de 45 kg. A razão de equivalência ficou no intervalo de 0.26 - 0.43. Para o gaseificador com ignição na parte superior, o poder calorífico

do gás de síntese obtido foi $3,5 \text{ MJ/Nm}^3$ e a produção de alcatrão (tar), no intervalo de 1 - 5 %. Por enquanto, para o gaseificador com ignição na parte inferior, a produção de alcatrão ficou no intervalo de 10 - 30% e o poder calorífico foi aproximadamente 3 MJ/Nm^3 . As Figuras 2.5 e 2.6 mostram o esquema geral dos equipamentos utilizados nos testes e os parâmetros de operação, respectivamente.



(a) Gaseificador de corrente ascendente com ignição na parte inferior
(b) Gaseificador de corrente ascendente com ignição na parte superior

Figura 2.5. Esquema experimental como apresentado por Saravanakumar et. al. (2007).

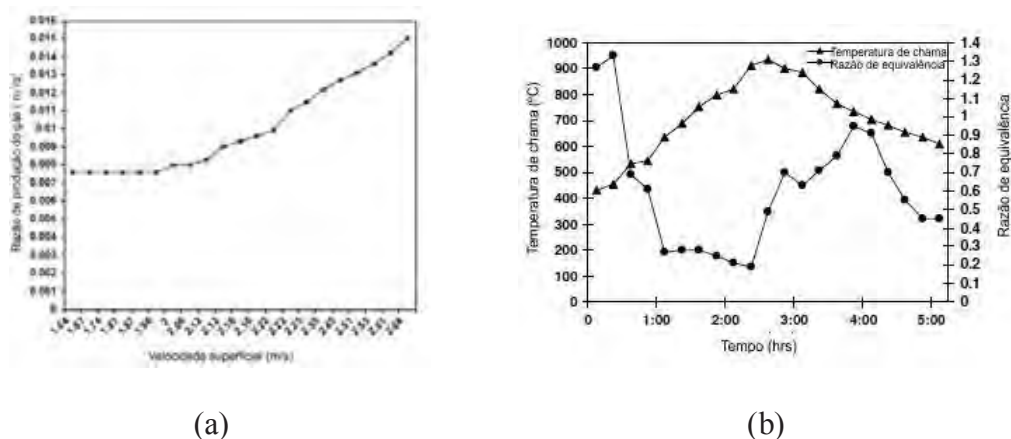
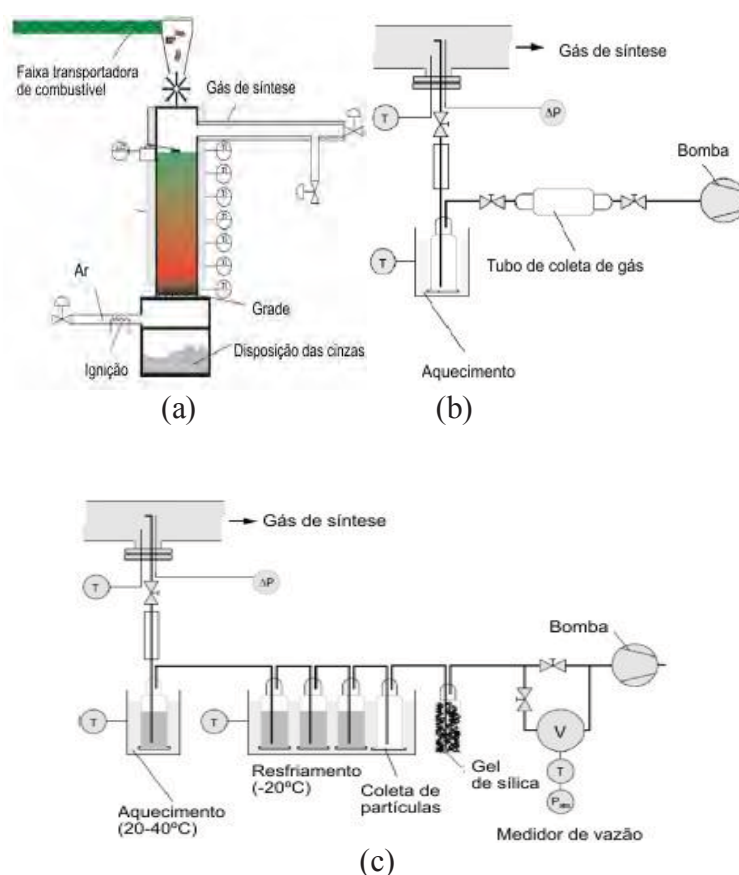


Figura 2.6. Parâmetros de operação reportados por Saravanakumar et. al. (2007).

Mandl et. al. (2010), utilizaram um gaseificador de corrente ascendente, constituído por um cilindro isolado com um revestimento de fibras cerâmicas na parte exterior, com diâmetro interno de 0,125 m, e comprimento de 0,6 m. O combustível utilizado foi madeira peletizada (softwood pellets), a mesma que foi fornecida periodicamente para manter uma altura aproximada do leito de 0,45 m. Uma grade de superfície plana e forma circular com um agitador transversal separa a unidade de disposição das cinzas da unidade de gaseificação. A temperatura do leito foi medida utilizando termopares, os quais foram colocados a cada 5 cm dentro do leito, os termopares foram colocados dentro do leito periodicamente para evitar possíveis erros. Nas Figuras 2.7 e 2.8, são mostrados o esquema experimental e as medições de temperatura, respectivamente.



- (a) Gaseificador de corrente ascendente de pequena escala
 (b) Método de amostragem do gás de síntese
 (c) Trem de amostragem do alcatrão (tar)

Figura 2.7. Esquema experimental como apresentado por Mandl et. al. (2010).

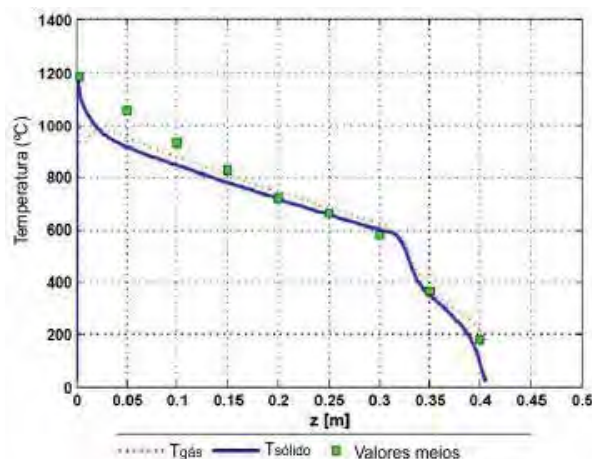


Figura 2.8. Distribuição de temperatura no leito como apresentado por Mandl et. al. (2010).

Seggiani et. al. (2012) realizaram testes experimentais para a gasificação de lodo de esgoto e madeira peletizada, além da co-gaseificação de ambos em proporções 30/70 e 70/30 em peso, respectivamente. O lodo de esgoto foi produzido numa planta de tratamento de águas residuais na Itália e o tratamento do material incluiu digestão anaeróbica, secagem até conseguir uma umidade de 20% em peso e peletização (do mesmo tipo que a madeira peletizada). Utilizaram um gaseificador de corrente ascendente, o mesmo que forma parte da planta piloto mostrada na Figura 2.9. O sistema de alimentação de sólidos consiste de uma faixa de velocidade variável, que fornece combustível de forma contínua numa altura de 1 m acima da grade. O gaseificador é de aço inoxidável, de forma cilíndrica, altura de 2000 mm e diâmetro interno de 165 mm. O leito de sólidos descansa acima de uma grade que conta com um sistema de disposição de cinzas. As temperaturas foram registradas por termopares colocados acima da grade e espaçados 70 mm entre eles. O gaseificador foi isolado para reduzir as perdas de calor. O fluxo de ar foi medido e controlado automaticamente. Quando o gás de síntese deixa o gaseificador, é levado até um sistema de limpeza e resfriamento, passando através de um ciclone e um purificador que trabalharam em série. A limpeza final do gás foi realizada num filtro de leito compactado seguido de um filtro de papel. Cada teste durou de 6 até 8 horas e teve um período de operação transitória, onde o reator foi aquecido até 400 - 500°C. Os PCIs em base seca, obtidos foram aproximadamente: 6 MJ/Nm³ no caso da gasificação de 100% de madeira peletizada; 5,20 MJ/Nm³ no caso de 70 % em peso de madeira peletizada e 30% de lodo de esgoto; 4,50 MJ/Nm³ no caso de 30% em peso de madeira peletizada e 70% de lodo de esgoto; e 3,50 MJ/Nm³ no caso de 100% de lodo de esgoto. As temperaturas medidas são apresentadas na Figura 2.10.

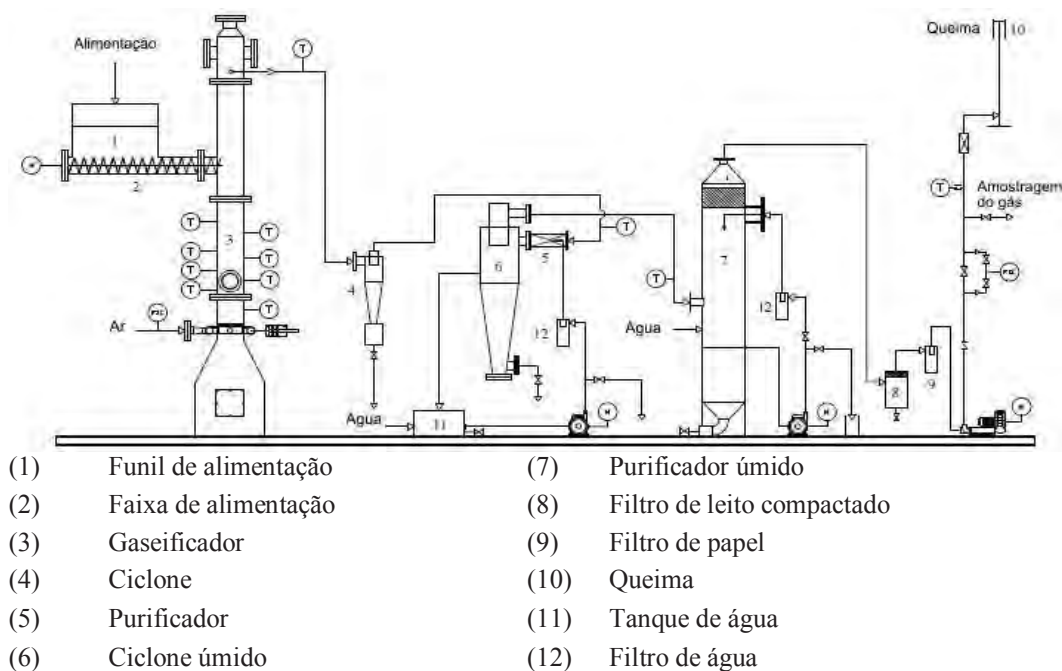


Figura 2.9. Esquema da planta utilizada para a gaseificação como apresentada por Seggiani et. al. (2012).

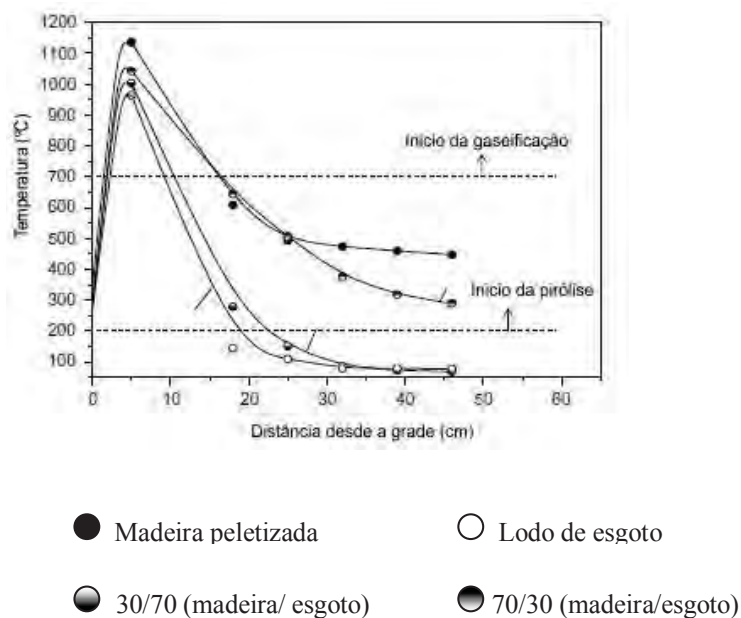


Figura 2.10. Distribuição de temperatura no gaseificador como apresentada por Seggiani et. al. (2012).

2.4.2 Gaseificadores de Corrente Descendente ou *Downdraft Gasifiers*

Neste tipo de gaseificadores, as zonas estão distribuídas de forma diferentes que nos gaseificadores de corrente ascendente. O combustível ingressa na parte superior e o agente da gaseificação ingressa na altura da zona de combustão ou acima da mesma e logo é arrastado para baixo através do leito de combustível. Na Figura 2.11 são mostrados dois gaseificadores de corrente descendente divididos em zonas, como são apresentados por Basu (2010) e Wei (2005). É importante notar a diferença na entrada do ar dos gaseificadores apresentados na figura 2.11.

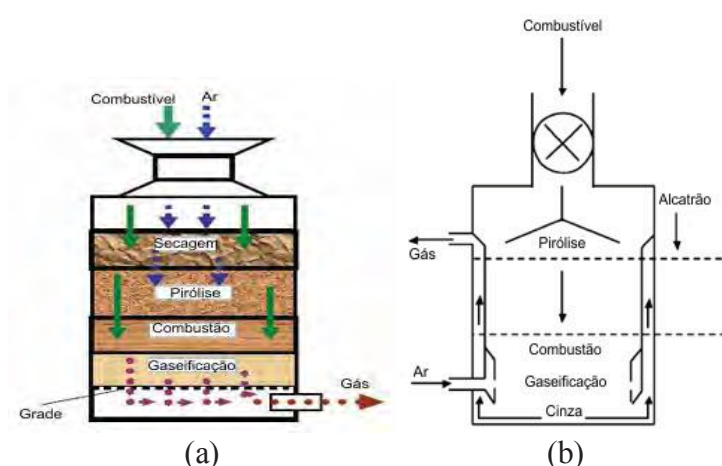


Figura 2.11. Gaseificadores de corrente descendente apresentados por (a) Wei (2005) e (b) Basu (2010).

Existem dois tipos de gaseificadores de corrente descendente, conhecidos como gaseificadores estratificados e os gaseificadores de Imbert.

- ❖ Gaseificadores de corrente descendente de Imbert: Chamado assim pelo nome do seu inventor Jacques Imbert. Estes gaseificadores compreendem um corpo cilíndrico e uma garganta no fundo. Durante a sua operação, a câmara cilíndrica é encheda e em intervalos de poucas horas, o topo é aberto para encher o gaseificador e fechado durante a operação. Aproximadamente um terço da altura, começando do fundo, é colocado um set de bicos de ar, direcionados radialmente, que permitem levar ar até a zona de gaseificação. (REED e DAS, 1988).
- ❖ Gaseificadores de corrente descendente estratificados: Também chamado gaseificador de topo aberto, foi desenvolvido na década dos anos 80. Este tipo de gaseificadores

conseguem resolver alguns dos problemas que apresentam os gaseificadores de Imbert. Estes gaseificadores compreendem de uma câmara cilíndrica. Durante a operação destes gaseificadores, o ar e a biomassa passam através de quatro zonas, daí seu nome "estratificado". O topo aberto permite o acesso uniforme, de ar ou oxigênio, na zona de pirólise, ao contrário dos gaseificadores de Imbert. (REED e DAS, 1988).

A seguir são apresentados alguns trabalhos experimentais, referentes a gaseificadores de corrente descendente, que foram publicados em jornais científicos.

Jayah et. al. (2003) utilizaram um sistema para gaseificar madeira de seringueira. Os componentes do mesmo foram o gaseificador, soprador, medidor de vazão de ar, sistema de coleta de dados, placa de orifício, manômetro, sistema de resfriamento, coletor da amostra de gás e termopares. O gaseificador testado foi de 80 kW_{th}, com diâmetro interno de 0,92 m e altura de 1,15 m. As paredes internas e externas foram construídas de aço número 22 e ferro galvanizado de 1,4 mm de espessura, respectivamente. Um espaço pequeno de ar foi deixado entre as paredes. O ar entra na zona de combustão através de 12 bicos de 6 mm de diâmetro, localizados 100 mm acima da garganta. A garganta de 100 mm de diâmetro foi revestida com tijolos de alumínio para alta temperatura. O gaseificador não foi isolado termicamente. A zona de gaseificação, de 220 mm de comprimento, diverge com ângulo de 61° desde a horizontal. Abaixo da zona de gaseificação foi colocada uma grade, para capturar os sólidos não convertidos, e uma câmara de cinza foi colocada abaixo da grade. Uma tubulação de aço galvanizado, de 50 mm de diâmetro, carrega o gás que sai do sistema. O combustível utilizado, madeira de borracha, teve uma umidade inicial no intervalo de 54 - 100% (base seca). A madeira secou-se ao sol durante três semanas e logo cortada em partes de 3,5 - 5,5 cm. A madeira de seringueira, já cortada, foi novamente secada ao sol durante uma semana até conseguir uma umidade de 11 - 18% (base seca). O poder calorífico superior medido, da madeira de seringueira, foi de 19,6 MJ/kg. Na figura 2.12 e 2.13 apresentam-se o arranjo experimental e as temperaturas medidas pelos termopares, respectivamente.

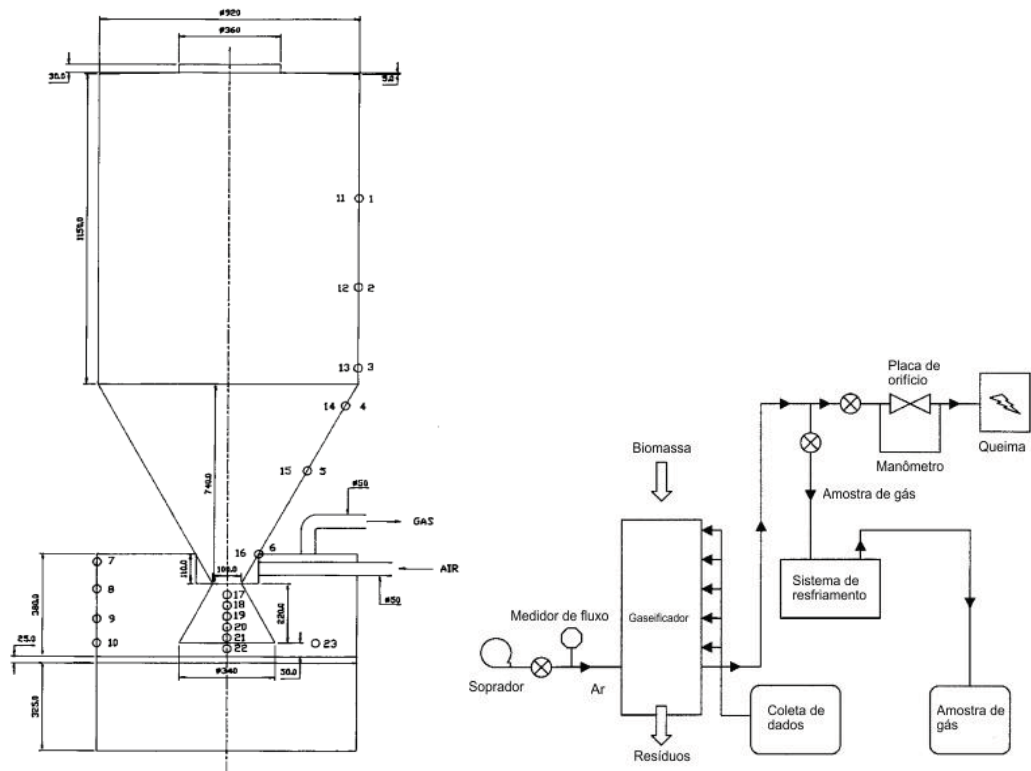


Figura 2.12. Arranjo experimental como apresentado por Jayah et. al. (2003).

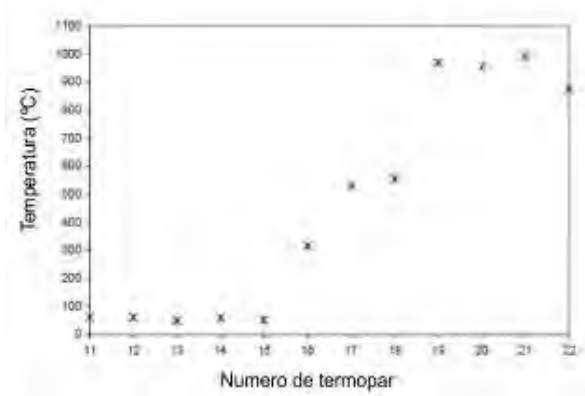


Figura 2.13. Temperaturas medidas pelos termopares como apresentado por Jayah et. al. (2003).

Pratik et. al. (2009), realizaram testes num gaseificador de corrente descendente de Imbert operando com madeira de gergelim. O ar é fornecido através de dois bicos. No topo foi colocado um selo de água para manter o fluxo descendente. A altura total do gaseificador foi de 1,1 m, os diâmetros da câmara cilíndrica e da garganta foram de 300 mm e 150 mm, respectivamente. A altura das zonas de redução (gaseificação) e de oxidação (combustão) foram de 100 mm e 53 mm, respectivamente. Uma grade móvel foi colocada para suportar os materiais sólidos no fundo e a cinza foi removida, fazendo girar a grade. As temperaturas foram medidas por termopares em várias zonas do gaseificador. Foi comprovado que o teor de umidade da biomassa afeta notoriamente a operação do gaseificador e a qualidade do gás de síntese. Nas Figuras 2.14 e 2.15 são apresentados o gaseificador utilizado e alguns resultados obtidos, respectivamente.

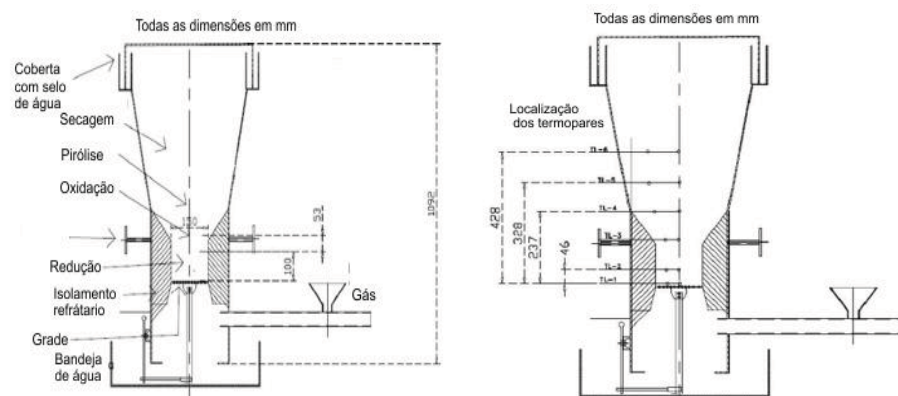


Figura 2.14. Esquema do gaseificador como apresentado por Pratik e Babu (2009).

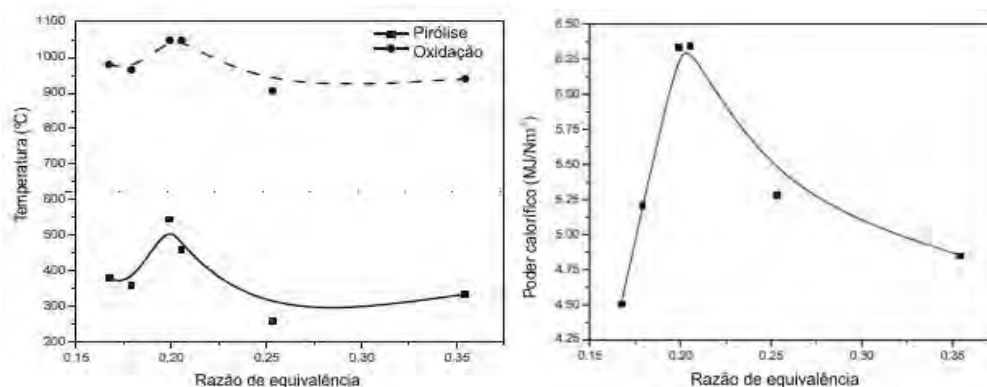


Figura 2.15. Alguns resultados dos testes do gaseificador como apresentado por Pratik e Babu (2009).

Sharma (2009) realizou testes num gaseificador de corrente descendente de 75 kW th, para gaseificar madeira de a cácia. O fluxo de ar foi induzido por um soprador, e o fluxo de biomassa foi produzido por ação da gravidade. O sistema contou com um trocador de calor para pré-aquecer a biomassa aproveitando o calor do gás de síntese na saída. Para resfriar o gás de síntese, foram utilizadas duas torres de spray. O gás, depois de ser resfriado, foi levado através de dois filtros de leito de areia, o primeiro contendo areia grossa e o segundo contendo areia fina, com o objetivo de remover a água do gás. O gás é finalmente levado até o sistema de queima, onde um sistema de segurança foi instalado antes do mesmo para evitar o retorno das chamas (*backfire*). A vazão de gás foi medida com um medidor de venturi. A temperatura foi medida introduzindo uma vara de ferro galvanizado com saliências, colocadas nos lados para segurar os termopares (ver figura 2.16). As quedas de pressão a través dos diferentes dispositivos do sistema foram medidas utilizando manômetros diferenciais de água. O esquema geral do sistema e alguns resultados experimentais são mostrados nas Figuras 2.16 e 2.17, respectivamente.

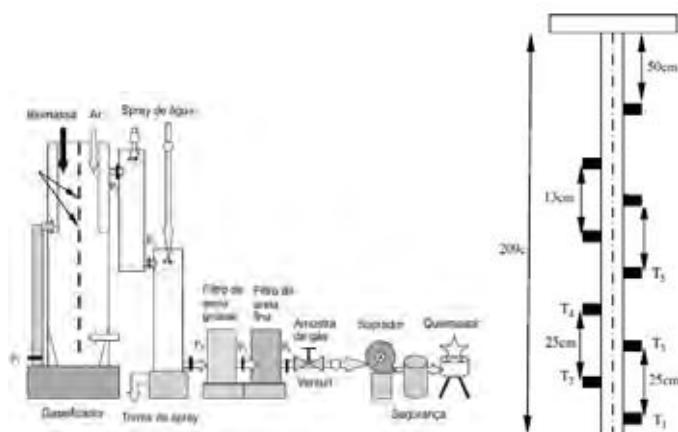


Figura 2.16. Esquema experimental como apresentado por Sharma (2009).

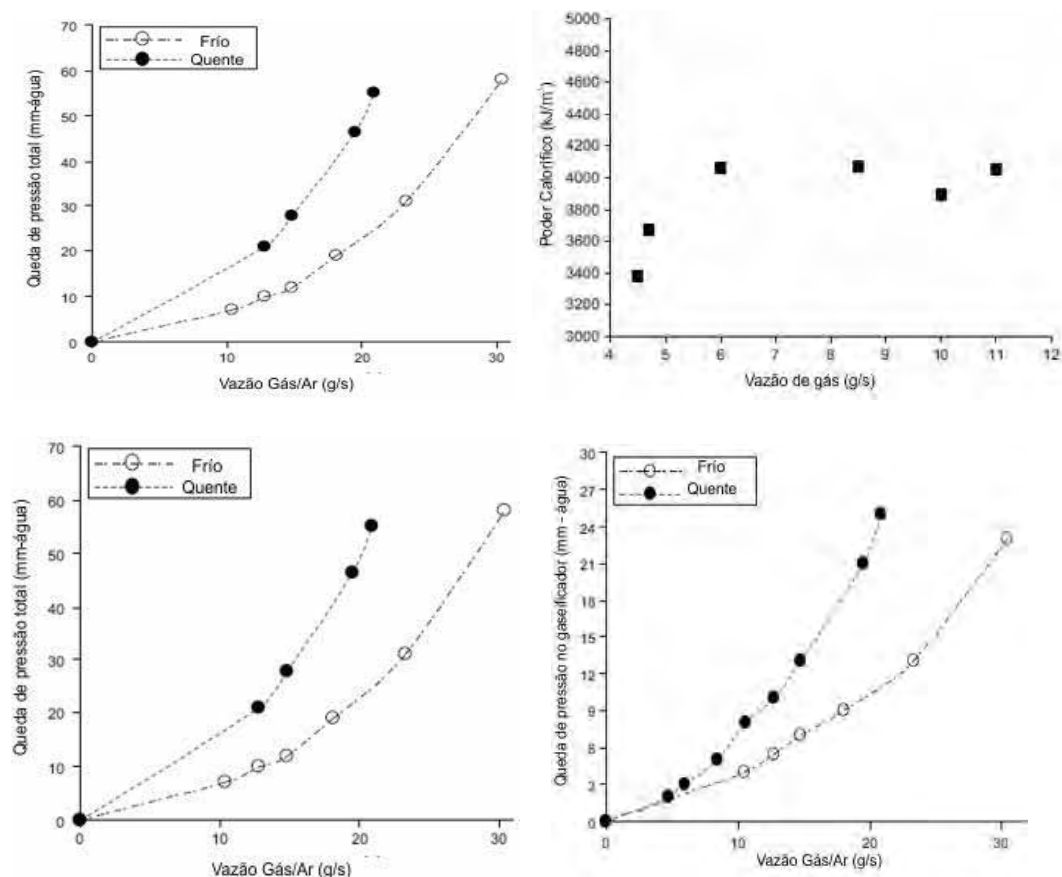


Figura 2.17. Alguns resultados experimentais como apresentados por Sharma (2009).

No trabalho de Simone et. al. (2012), foram utilizados dois tipos de biomassa, ambos em forma cilíndrica: madeira de serragem e sementes de girassol com diâmetros de 6 mm e 10 mm, respectivamente; e alturas nos intervalos de 10 - 30 mm e de 30 - 60 mm, respectivamente. Para evitar possíveis problemas no gaseificador, que poderiam apresentar-se quando são utilizadas como combustível as sementes de girassol, foi utilizada uma mistura de 50% em peso de cada um dos combustíveis. Na planta piloto de gaseificação, a biomassa foi alimentada pelo topo utilizando uma faixa de alimentação. A planta operou em condições ligeiramente menores que as condições atmosféricas, devido ao soprador colocado no final da linha de limpeza do gás. A capacidade térmica nominal do gaseificador é de 200 kW. A seção superior do gaseificador é um cone invertido, de 1,66 m de altura, 0,55 m de diâmetro superior e 1 m de diâmetro inferior. Uma câmara cilíndrica de 1 m de altura e 1 m de diâmetro foi unida ao cone invertido superior. A garganta do gaseificador, colocada dentro da câmara cilíndrica, teve um diâmetro superior de 1 m e um diâmetro inferior de 0,3 m. Quatro bicos foram dispostos para a distribuição do ar na metade da garganta, formando, assim, a zona de

combustão. A zona de gasificação ficou abaixo da zona de combustão, dentro da câmara cilíndrica. As zonas de secagem e devolatilização ficaram acima da zona de combustão e dentro do cone invertido. Na figura 2.18 é apresentado o esquema geral da planta piloto de gasificação. O valor do PCI do gás de síntese obtido ficou no intervalo de 5.5 - 6 MJ/Nm³.

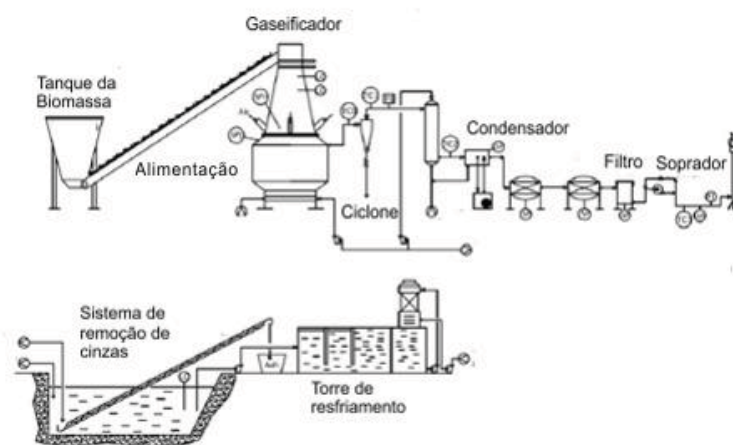


Figura 2.18. Esquema geral da planta piloto de gasificação como apresentado por Simone et. al. (2012).

2.5 Aplicações do Gás de Síntese

O gás de síntese, depois de realizado o processo de limpeza, pode ser utilizado em diversas aplicações. As mais importantes são apresentadas no Quadro 2.2. As aplicações do gás de síntese em turbinas de gás e motores de combustão interna implicam o conhecimento do processo de combustão deste gás. No estudo dos processos de combustão, os processos em estado de equilíbrio são sempre o ponto de partida para a abordagem de métodos mais complexos, como estudos de cinética química da combustão ou estudos utilizando a mecânica de fluidos computacional. Atualmente, o único livro dedicado exclusivamente à combustão de gás de síntese, escrito por Lieuwen et. al. (2010), não apresenta cálculos da combustão de gás de síntese em estado de equilíbrio. No capítulo sete do mencionado livro são apresentadas as curvas mostradas na figura 2.19.

Quadro 2.2. Utilização do gás de síntese

Tipo de Gás de Síntese	Uso
Poder Calorífico Baixo 3,5 até 10 MJ/Nm ³ 100 até 270 BTU/ft ³	❖ Combustível para turbina de gás ❖ Combustível para produção de vapor ❖ Aplicações de fundição
Poder Calorífico Baixo 10 até 20 MJ/Nm ³ 270 até 540 BTU/ft ³	❖ Combustível para turbina de gás ❖ Substituição de gás natural em combinação com processos de metanação. ❖ Para produção de hidrogênio ❖ Alimentação de células combustíveis ❖ Síntese química
Poder Calorífico Alto 20 até 35 MJ/Nm ³ 540 até 940 BTU/ft ³	❖ Combustível para turbina de gás ❖ Substituição de gás natural ❖ Produção de SNG e Hidrogênio ❖ Alimentação de células combustíveis ❖ Síntese química
SNG 35 ou mais MJ/Nm ³ 940 ou mais BTU/ft ³	❖ Combustível para turbina de gás ❖ Substituição de gás natural ❖ Produção de Hidrogênio ❖ Alimentação de células combustíveis ❖ Síntese química

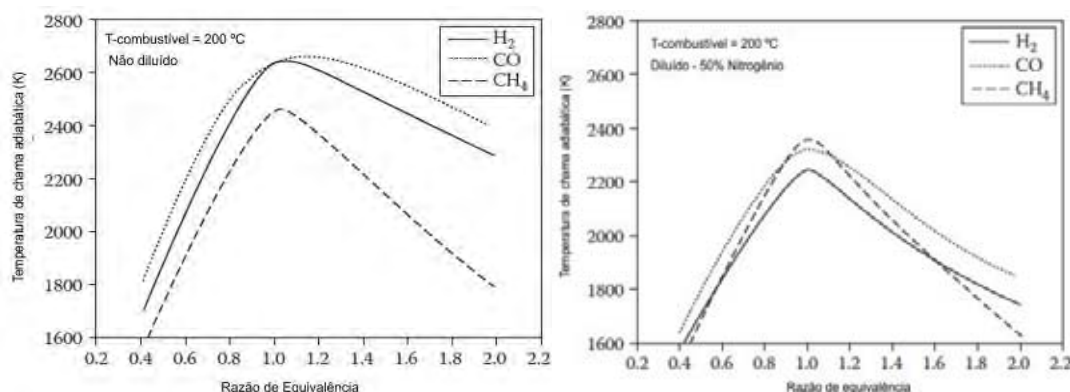


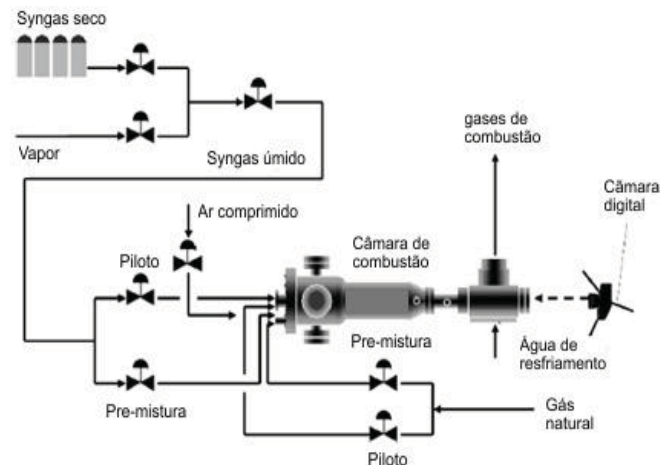
Figura 2.19. Curvas de Temperatura de chama adiabática em função da razão de equivalência apresentadas no livro de Lieuwen et. al. (2010).

Na literatura consultada, não foram encontradas curvas de temperatura de chama adiabática para o gás de síntese incluindo todos os seus compostos em base seca (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2). Portanto, neste trabalho foram realizadas simulações da combustão do gás de síntese, aplicando condições de equilíbrio, para determinar a temperatura de chama adiabática. A combustão de gás de síntese é geralmente estudada considerando uma mistura de CO e H_2 . Logo, é ainda uma tarefa pendente realizar estudos teóricos da combustão do mesmo, considerando todos os seus compostos.

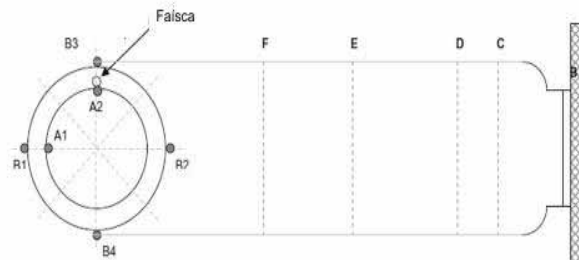
A seguir, são apresentados alguns trabalhos que estudam a combustão e a utilização do gás de síntese.

Delattin et al. (2010) realizaram um estudo experimental da combustão de gás de síntese numa câmara de combustão pressurizada similar às câmaras de combustão das turbinas de gás. O gás de síntese foi obtido pela mistura de H_2 (79.5% em volume) e CO (20.5% em volume). Logo, o gás foi diluído em vapor de água até o vapor representar 50% em volume da mistura. Também foram realizados testes de misturas de gás de síntese e gás natural. Um total de 24 termopares, tipo K, foram utilizados para monitorar a temperatura do processo. Os termopares foram dispostos em seis pontos longitudinais do combustor colocando quatro por cada seção transversal da câmara cilíndrica, separados 90° . O ar foi pré-aquecido, utilizando aquecedores elétricos, até um máximo teórico de $450^\circ C$. Dois conjuntos de tubulações foram utilizados para permitir mudar e misturar o gás de síntese e o gás natural. Os bicos do injetor da câmara de combustão foram ligeiramente alargados para permitir o passo de gás rico em hidrogênio com uma queda de pressão aproximada à queda com as

outras misturas e/ou gases. Não foram observadas instabilidades na combustão. O arranjo experimental é mostrado na Figura 2.20 e alguns resultados experimentais são apresentados na figura 2.21. No Quadro 2.3 é apresentada a sequência dos eventos, necessária para compreender os resultados experimentais.



(a)



(b)

- (a) Esquema geral dos equipamentos
(b) Disposição dos termopares na câmara

Figura 2.20. Arranjo experimental como apresentado por Delattin et. al. (2010).

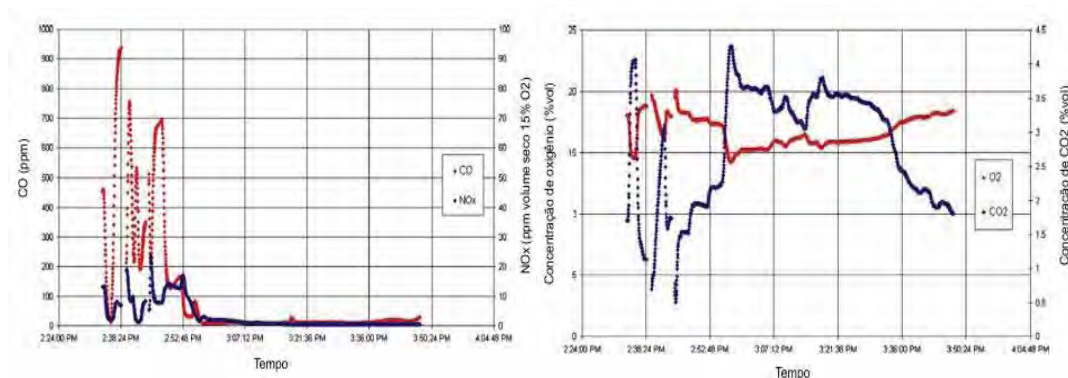


Figura 2.21. Alguns resultados experimentais como apresentados por Delattin et. al. (2010).

Quadro 2.3. Sequência de eventos (Delattin et. al. 2010)

No.	Tempo	Descrição
1	2:35:04	Operando com GN puro
2	2:40:26	Operando com GN puro, incremento na pré-mistura de GN.
3	2:53:00	Início da pré-mistura de <i>syngas</i> e do <i>syngas</i> piloto
4	2:56:04	Vazão constante de <i>syngas</i> em pré-mistura e piloto
5	2:58:42	Início da diminuição gradual de GN pré-mistura
6	3:04:48	Início da diminuição gradual de GN piloto
7	3:09:18	GN piloto fechada, chama piloto mantida por <i>syngas</i> puro
8	3:14:46	Vazão de <i>syngas</i> pré-mistura incrementada
9	3:18:58	GN pré-mistura fechada, queimador operando com <i>syngas</i> puro
10	3:32:16	Carga parcial de <i>syngas</i> puro
11	3:43:08	<i>Syngas</i> piloto fechada, queimador operando com <i>syngas</i> puro
12	3:47:38	Final do teste

GN: Gás natural

Syngas: Gás de síntese

Shah et. al. (2010) utilizaram o gás de síntese produzido num gaseificador de corrente descendente para operar um gerador de energia baseado num motor de combustão interna de ignição por faísca. O gaseificador foi fabricado pela "Community Power Corporation", Littleton, Colorado. A capacidade deste gaseificador é 18 kW (equivalência elétrica), com uma vazão de saída de gás de síntese no intervalo 30 - 60 Nm³/h. Uma unidade de limpeza de gás foi instalada depois do gaseificador. A composição em volume do gás de síntese produzido ficou nos intervalos seguintes: 16,2 - 24,2% de CO; 13 - 19,4 de H₂; 1,2 - 6,4 de

CH_4 ; 9,3 - 13,8 de CO_2 ; o resto corresponde ao N_2 . O *syngas* produzido foi armazenado em tanques comerciais de aço inoxidável de $0,1 \text{ m}^3$ a uma pressão de 1500 kN/m^2 (220psi). O *syngas* foi comprimido utilizando um sistema de compressão de gases com capacidade de compressão no intervalo de $1034 - 13790 \text{ kN/m}^2$ (150 - 2000 psi). O gerador utilizado foi um gerador portátil modelo 01654 -02, fabricado pela "Briggs and Stratton Power Products Group LLC", Jefferson, W I. O gerador conta com os seguintes componentes: motor de combustão interna de ignição por faísca de quatro tempos (*four strokes*) e aspiração natural; gerador de corrente alternada. O gerador operou a 3600 rpm (60Hz), movimentado pelo motor. Para comparar os resultados, o sistema foi operado também com gasolina. A potência elétrica máxima obtida com o *syngas* foi de 1392 W, e a potência elétrica máxima obtida com a gasolina foi de 2451 W. As vazões de *syngas* e gasolina foram de 80 N lt/min e 1,42 l/h. A eficiência global do sistema foi de 19,1% e 19,3% para o *syngas* e a gasolina, respectivamente. As voltagens de saída do gerador nas linhas 1 e 2 do gerador foram 89 V e 89,3 V para *syngas*, e 88,9 V e 88,6 V para a gasolina. Nas Figuras 2.22 e 2.23 são apresentados o esquema geral do sistema e alguns resultados experimentais, respectivamente.

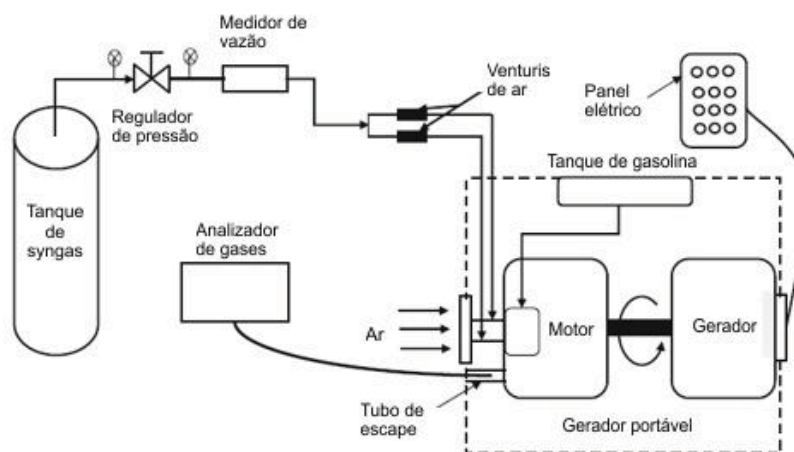


Figura 2.22. Esquema geral do sistema como apresentado por Shah et. al. (2010).

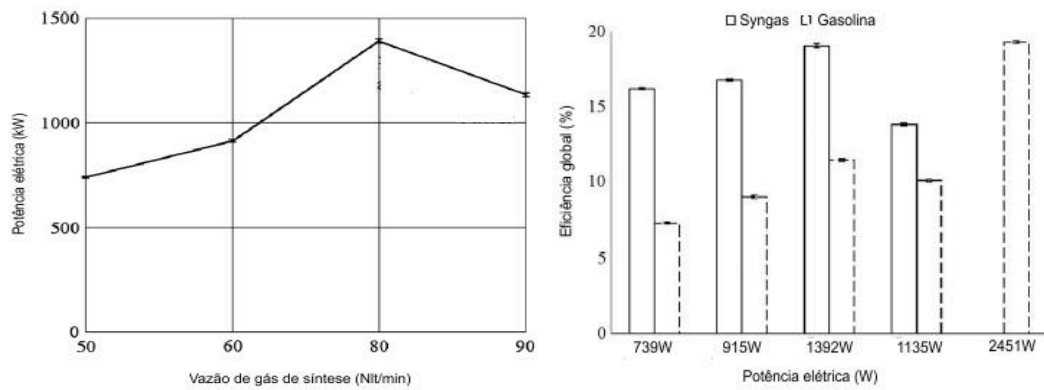


Figura 2.23. Alguns resultados experimentais como apresentados por Shah et. al. (2010).

Nas Tabelas 2.1 e 2.2, são resumidos os valores das composições do gás de síntese, como foram reportados nos trabalhos acima mencionados.

Tabela 2.1 - Composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente ascendente nos trabalhos experimentais antes descritos.

Espécies	[A]	[B]	[C]		[D]		[E]	[E]	[E]
	MM	VJ	VLM IT	VLM IC	PM AF=1,2	PM AF=1,7	LE	PM	30% LE 70% PM
H ₂	-	3 ^a	10 - 12	8 - 10	4,9	4,3	3,8 - 4,4	6 - 7,1	4,3 - 5,0
CO	-	20 ^a	13 - 15	10 - 12	25,1	18,8	9,6 - 11,2	28,5 - 30,9	16,4 - 21,0
CO ₂	-	15 ^a	10 - 17	10 - 15	5,2	8,8	11,8 - 13,4	8,6 - 9,1	12,8 - 14,9
CH ₄	-	8 ^a	-	-	1,6	1,7	0,84 - 1,1	1,89 - 2,04	1,93 - 1,99
N ₂	-	49 ^b	48 - 52	42 - 50	40,6 ^b	47,3 ^b	66,2 - 69,7 ^c	50,1 - 52,0 ^c	54,7 - 58,1 ^c
O ₂	-	5 ^a	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	18	15,6	-	-	-
Alc.	-	-	1 - 5	10 - 30	4,6	3,5	-	-	-
PCI (MJ/Nm ³)	2,9 - 3,7	-	3,5	3,0 - 3,5	6,8 ^d	5,2 ^d	3,32 - 3,96	5,82 - 6,29	5,25 - 5,79
									4,1 - 4,98

a: Valores lidos de gráfico apresentado no trabalho citado.

b: Diferença entre o somatório dos valores reportados e 100%.

c: Inclui rastros de oxigênio.

d: Calculado em base úmida.

AF: Relação ar - combustível em base úmida.

MM: Madeira de mangue.

VJ: Varas de juta.

VLM-IT: Varas longas de madeira - ignição no topo.

VLM-IC: Varas longas de madeira - ignição convencional.

PM: Madeira peletizada.

LE: Lodo de esgoto.

Alc.: Alcatrão

[A]: Khummongkol e Arunlaksadamrong (1990).

[B]: Kayal e Chakravarty (1994).

[C]: Saravanakumar et. al. (2007).

[D]: Mandl et. al. (2010).

[E]: Seggiani et. al. (2012).

Tabela 2.2 - Composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente descendente nos trabalhos experimentais antes descritos.

Espécies	[F]	[G]		[H]	[I]	
	MMG			MA	PMS	50%PSG 50%PMS
H ₂	12,5 - 18,3	8,0 - 14,0 ^a		10,0 - 14,0 ^a	16,3 - 17,6	15,8 - 17,6
CO	18,4 - 22,1	11,0 - 21,0 ^a		16,0 - 22,0 ^a	21,3 - 21,6	19,7 - 20,6
CO ₂	8,5 - 11,4	5,0 - 9,0 ^a		2,0 - 19,0 ^a	12,0 - 13,3	11,6 - 12,8
CH ₄	1,1 - 1,4	-		-	2,3 - 3,1	2,3 - 2,5
N ₂	50,7 - 59,1	58,0 - 68,0 ^a		15,0 - 65,0 ^a	44,2 - 47,2	45,9 - 49,5
PCI (MJ/Nm ³)	- 4,	5 - 6,28 ^a 3,		4 - 4,1 ^a	5,5 - 6,0	5,6 - 5,7

a: Valores lidos de gráfico apresentado no trabalho citado.

M: Madeira.

MG: Madeira de gergelim.

MA: Madeira de acácia.

PMS: Madeira peletizada de serragem.

PSG: Sementes de girassol peletizadas.

[F]: Jayah et. al. (2003).

[G]: Pratik e Babu (2009).

[H]: Sharma (2009).

[I]: Simone et. al. (2012).

3 DEDUÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Para iniciar a análise da gasificação de biomassa e da combustão de gás de síntese, dentro do escopo da termodinâmica de equilíbrio, é preciso estabelecer os critérios de equilíbrio termodinâmico. As relações termodinâmicas que envolvem a entropia, a energia livre de Gibbs e a sua determinação para um gás perfeito ou para uma mistura de gases perfeitos são de especial importância e, portanto, apresenta-se uma breve revisão das mesmas. Posteriormente, é mostrado o processo de dedução da constante de equilíbrio. A dedução da constante de equilíbrio, aqui apresentada, pode ser encontrada, de forma sucinta, na bibliografia referente à combustão (TURNS, 2000 e GLASSMAN E YETTER, 2008).

3.1 Relações que Envolvem a Entropia

Nesta seção é apresentado o processo de obtenção das duas equações que relacionam as variáveis de estado entropia, temperatura, energia interna, entalpia, volume e pressão, em forma diferencial. Estas expressões são estudadas na matéria de termodinâmica cursada nos cursos de graduação, mas pela relevância das mesmas na dedução da constante de equilíbrio, a sua obtenção foi incluída neste trabalho.

A primeira lei da termodinâmica para um sistema fechado, expressada em forma diferencial, e aplicada a uma substância compressível em ausência de movimento e de forças gravitacionais (SONNTAG ET. AL., 2003), é formulada segundo a equação (3.1).

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (3.1)$$

As considerações adotadas incluem como consequência que o trabalho realizado pelo sistema ou sobre o mesmo é um trabalho de expansão ou de compressão. Portanto, é possível representar o trabalho como mostrado na equação (3.2).

$$\delta W = PdV \quad (3.2)$$

Aplicando a definição de Entropia, e substituindo nela as equações (3.1) e (3.2), é obtida a equação (3.3).

$$TdS = dU + PdV \quad (3.3)$$

Diferenciando a definição de entalpia, é obtida a equação (3.4).

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (3.4)$$

A substituição da equação (3.4) na equação (3.3), gera a equação (3.5).

$$TdS = dH - VdP \quad (3.5)$$

As equações (3.3) e (3.5) referem-se a variáveis de estado absolutas, as mesmas referidas a variáveis específicas são dadas pelas equações (3.6) e (3.7).

$$Tds = du + Pdv \quad (3.6)$$

$$Tds = dh - vdP \quad (3.7)$$

3.2 Variação de Entropia para um Gás Perfeito

Considera-se um gás perfeito que experimenta um processo termodinâmico desde o estado inicial 1 até o estado final 2. As relações matemáticas que representam a variação de entropia são obtidas utilizando as equações (3.8) - (3.11)

$$d\bar{u} = \bar{C}_v dT \quad (3.8)$$

$$d\bar{h} = \bar{C}_p dT \quad (3.9)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{\bar{v}} \quad (3.10)$$

$$\frac{\bar{v}}{T} = \frac{R}{P} \quad (3.11)$$

Substituindo as equações (3.8) e (3.10) na equação (3.6), e integrando entre os estados 1 e 2 é obtida a equação (3.12). Assim, também substituindo as equações (3.9) e (3.11) na equação (3.7), é obtida a equação (3.13).

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \int_1^2 \frac{\bar{C}_v}{T} dT + R \ln \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \quad (3.12)$$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \int_1^2 \frac{\bar{C}_p}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.13)$$

As integrais que aparecem nas equações (3.12) e (3.13) devem ser avaliadas para cada processo particular.

Nas tabelas termodinâmicas das substâncias puras, a entropia é dada à pressão de 1 atm e diferentes temperaturas. Para determinar a entropia de um gás no estado termodinâmico, determinado pela temperatura T e a pressão P₂, é considerado um processo isotérmico a partir da temperatura T e a pressão de 1 atm, até a pressão P₂. Aplicando esta consideração na equação (3.13), o valor da entropia do gás é dado pela equação (3.14).

$$\bar{s}_{2T} = \bar{s}_T^0 - R \ln \frac{P_2}{P_0} \quad (3.14)$$

3.3 A Condição de Equilíbrio Termodinâmico ou Termoquímico

Um sistema formado por um cilindro e um êmbolo móvel no interior do qual existem substâncias que irão reagir. O sistema exterior tem uma temperatura T_a, uniforme e invariável e exerce sobre o sistema uma pressão constante P_a. O sistema intercambia o calor δQ com o sistema exterior. Pela segunda lei da termodinâmica, a soma da variação da entropia do sistema mais a variação da entropia do sistema exterior deve ser maior ou igual a zero. Dado que no sistema exterior tem-se uniformidade de pressão e temperatura, o mesmo sofre uma transformação internamente reversível e a soma das variações de entropia de ambos sistemas resulta na equação (3.15).

$$(dS)_{sist} + \left(-\frac{\delta Q}{T_a} \right)_{sist-ext} \geq 0 \quad (3.15)$$

logo

$$T_a dS \geq \delta Q \quad (3.16)$$

Da primeira lei da termodinâmica para um sistema fechado e da equação (3.16) é obtida a equação (3.17).

$$\delta Q = dU + P_a dV - T_a dS \leq 0 \quad (3.17)$$

Considerando os estados 1 e 2 na equação (3.17),

$$(U_2 + P_a V_2 - T_a S_2) - (U_1 + P_a V_1 - T_a S_1) \leq 0 \quad (3.18)$$

Se antes e depois das reações químicas existia equilíbrio entre o sistema e o sistema exterior, logo $T_1 = T_2 = T_a$ e $P_1 = P_2 = P_a$. Aplicando estas igualdades na equação (3.18), e da definição da energia livre de Gibbs, é obtida a equação (3.19).

$$\begin{aligned} (U_2 + P_2 V_2 - T_2 S_2) - (U_1 + P_1 V_1 - T_1 S_1) &\leq 0 \\ (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) &\leq 0 \\ G_2 - G_1 &\leq 0 \Rightarrow G_2 \leq G_1 \end{aligned} \quad (3.19)$$

O resultado anterior significa que dada duas variáveis de estado termodinâmicas (T,P), se um sistema encontra-se em equilíbrio no estado definido por tais variáveis e sofre algum tipo de transformação, para ele alcançar o equilíbrio com os mesmos valores (T,P) das variáveis é necessária uma redução da energia livre de Gibbs. Portanto, o estado de equilíbrio de um sistema para os valores particulares (T,P) é aquele onde não existe transformação possível depois da qual o sistema alcance o equilíbrio com o sistema exterior, com os mesmos valores de (T,P) e reduzindo o valor de G. Se o sistema sofresse dita transformação com os mesmos valores de (T,P), o valor de G seria maior do que o valor no estado de equilíbrio e, portanto, o sistema ainda poderia sofrer alterações por processos internos até alcançar novamente o estado de equilíbrio final. Logo, a conclusão lógica é que o valor de G no estado de equilíbrio é um valor mínimo e, portanto, a diferença de G no equilíbrio deve ser zero. A condição de equilíbrio é estabelecida pela equação (3.20).

$$dG = 0 \quad (3.20)$$

3.4 A Constante de Equilíbrio para uma Mistura de Gases Perfeitos

Nesta seção, é apresentada a dedução da expressão matemática da constante de equilíbrio. As seções 3.1 até 3.3 servem como apoio para compreender melhor a dedução e o escopo da aplicação da constante de equilíbrio.

3.4.1 Determinação da expressão matemática da diferencial da energia livre de Gibbs para uma mistura de gases perfeitos

Para uma mistura de gases perfeitos o valor da energia livre de Gibbs é calculado segundo a equação (3.21).

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \bar{g}_i \quad (3.21)$$

Na qual,

$$\bar{g}_i = \bar{h}_{i,T} - T(\bar{s}_i)_{T,P_i} \quad (3.22)$$

$$\bar{h}_{i,T} = \bar{h}_{i,T}^0 \quad (3.23)$$

$$(\bar{s}_i)_{T,P_i} = (\bar{s}_i^0)_T - R \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (3.24)$$

Onde P_i é a pressão parcial da espécie i da mistura de gases. Substituindo as equações (3.23) e (3.24) na equação (3.22), é obtida a equação (3.25).

$$\bar{g}_i = \bar{g}_{i,T}^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (3.25)$$

Utilizando a fração molar da espécie (x_i), e a pressão total da mistura P ,

$$\bar{g}_i = \bar{g}_{i,T}^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln x_i \quad (3.26)$$

logo, como T e P são constantes, a energia livre de Gibbs é função do número de moles de cada espécie, $G = f(n_1, n_2, \dots, n_N)$.

A diferencial da energia livre de Gibbs fica como mostrado na equação (3,27).

$$dG = \sum_{i=1}^N \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i \quad (3.27)$$

Para a derivada parcial de G respeito da espécie arbitrária j, tem-se o seguinte.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial n_j} &= 0 \quad \text{para todo } i \neq j \\ \frac{\partial G}{\partial n_j} &= n_1 \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial n_j} + n_2 \frac{\partial \bar{g}_2}{\partial n_j} + \dots + \bar{g}_j + n_j \frac{\partial \bar{g}_j}{\partial n_j} + \dots + n_N \frac{\partial \bar{g}_N}{\partial n_j} \\ \frac{\partial G}{\partial n_j} &= \bar{g}_j + \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial \bar{g}_i}{\partial n_j} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Para analisar a derivada parcial $\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial n_j}$ a seguinte variável é considerada.

$$n^* = n_{\text{Tot}} - n_j \quad (3.29)$$

Utilizando a equação (3.29) para determinar a fração molar da espécie i, substituindo na equação (3.26) e como T,P são fixos e $\bar{g}_{i,T}^0$ é uma função da temperatura, a derivada parcial

$\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial n_j}$, para $i \neq j$, fica como mostrada na equação (3.30).

$$\begin{aligned} RT \frac{\partial}{\partial n_j} \left[\ln \left(\frac{n_i}{n^* + n_j} \right) \right] &= RT \left(\frac{-n_i}{(n^* + n_j)^2} \right) \left(\frac{n^* + n_j}{n_i} \right) = -RT \left(\frac{1}{n^* + n_j} \right) \\ \frac{\partial \bar{g}_i}{\partial n_j} &= -RT \left(\frac{1}{n^* + n_j} \right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Multiplica-se a equação (3.30) vezes o número de moles da espécie i, sendo $i \neq j$.

$$n_i \frac{\partial \bar{g}_i}{\partial n_j} = -RT \left(\frac{n_i}{n^* + n_j} \right) = -RT x_i \quad (3.31)$$

A derivada parcial para a espécie j , sendo que T , P são fixos e $\bar{g}_{i,T}^0$ é uma função da temperatura, fica como mostrada na equação (3.32).

$$\begin{aligned}
 RT \frac{\partial}{\partial n_j} \left[\ln \left(\frac{n_j}{n^* + n_j} \right) \right] &= RT \left(\frac{n^*}{(n^* + n_j)^2} \right) \left(\frac{n^* + n_j}{n_j} \right) = RT \left(\frac{n^*}{n^* + n_j} \right) \left(\frac{1}{n_j} \right) \\
 RT \left(\frac{n^*}{n^* + n_j} \right) \left(\frac{1}{n_j} \right) &= RT \frac{n^* + n_j}{n_j} \left(\frac{1}{n^* + n_j} - \frac{n_j}{(n^* + n_j)^2} \right) = RT \left(\frac{1}{n_j} - \frac{1}{n^* + n_j} \right) \\
 \frac{\partial \bar{g}_j}{\partial n_j} &= RT \left(\frac{1}{n_j} - \frac{1}{n^* + n_j} \right)
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

Multiplica-se a equação (3.32) vezes o número de moles da espécie j .

$$n_j \frac{\partial \bar{g}_j}{\partial n_j} = RT \left(\frac{n_j}{n_j} - \frac{n_j}{n^* + n_j} \right) = RT (1 - x_j) \tag{3.33}$$

Agora substituindo as equações (3.31) e (3.33) na equação (3.28), obtém-se a seguinte expressão.

$$\frac{\partial G}{\partial n_j} = \bar{g}_j + RT \left(1 - \sum_{i=1}^N x_i \right) = \bar{g}_j \tag{3.34}$$

Com o resultado obtido na equação (3.34) agora é possível escrever a diferencial da energia livre de Gibbs da forma mostrada na equação (3.35).

$$dG = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i dn_i \tag{3.35}$$

e na condição de equilíbrio

$$dG = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i dn_i = 0 \tag{3.36}$$

3.4.2 Determinação da constante de equilíbrio termodinâmico para uma mistura de gases perfeitos

Considera-se a seguinte reação, balanceada para um mol de reagente A.



Se dn_A moles reagem, isto implica que dn_A moles de A desaparecem, portanto o dn_A têm sinal negativo. Com as espécies B, C e D acontece o seguinte:

dn_A moles do reagente A reagem com $\frac{\nu_B}{\nu_A} dn_A$ moles do reagente B, produzindo $-\frac{\nu_C}{\nu_A} dn_A$ moles do produto C e $-\frac{\nu_D}{\nu_A} dn_A$ moles do produto D.

Logo, a diferencial da energia livre de Gibbs da mistura fica como mostrada na equação (3.38).

$$dG = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i dn_i = \bar{g}_A dn_A + \bar{g}_B \frac{\nu_B}{\nu_A} dn_A - \bar{g}_C \frac{\nu_C}{\nu_A} dn_A - \bar{g}_D \frac{\nu_D}{\nu_A} dn_A \quad (3.38)$$

Aplicando a condição de equilíbrio termodinâmico, na equação (3.38), e sendo que $dn_A \neq 0$, obtém-se a equação (3.39).

$$\nu_C \bar{g}_C + \nu_D \bar{g}_D - \nu_A \bar{g}_A - \nu_B \bar{g}_B = 0 \quad (3.39)$$

Substituindo a equação (3.25) na (3.39).

$$\begin{aligned} & \nu_C \left(\bar{g}_{C,T}^0 + RT \ln \frac{P_C}{P_0} \right) + \nu_D \left(\bar{g}_{D,T}^0 + RT \ln \frac{P_D}{P_0} \right) \\ & - \nu_A \left(\bar{g}_{A,T}^0 + RT \ln \frac{P_A}{P_0} \right) - \nu_B \left(\bar{g}_{B,T}^0 + RT \ln \frac{P_B}{P_0} \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Arranjando os termos da equação (3.40) convenientemente.

$$\begin{aligned}
& \left(\nu_C \bar{g}_{C,T}^0 + \nu_D \bar{g}_{D,T}^0 - \nu_A \bar{g}_{A,T}^0 - \nu_B \bar{g}_{B,T}^0 \right) \\
& + RT \left(\ln \left(\frac{P_C}{P_0} \right)^{\nu_C} + \ln \left(\frac{P_D}{P_0} \right)^{\nu_D} - \ln \left(\frac{P_A}{P_0} \right)^{\nu_A} - \ln \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\nu_B} \right) = 0
\end{aligned} \tag{3.41}$$

A função ΔG_T^0 é definida como mostrado na equação (3.42).

$$\Delta G_T^0 = \nu_C \bar{g}_{C,T}^0 + \nu_D \bar{g}_{D,T}^0 - \nu_A \bar{g}_{A,T}^0 - \nu_B \bar{g}_{B,T}^0 \tag{3.42}$$

Substituindo a equação (3.42) na (3.41) e operando os logaritmos naturais, obtém-se a equação (3.43).

$$\Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_0} \right)^{\nu_C} \left(\frac{P_D}{P_0} \right)^{\nu_D}}{\left(\frac{P_A}{P_0} \right)^{\nu_A} \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\nu_B}} \right] = 0 \tag{3.43}$$

O termo dentro do logaritmo é conhecido como a constante de equilíbrio K_P . Esta constante depende unicamente da temperatura e é adimensional.

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P_0} \right)^{\nu_C} \left(\frac{P_D}{P_0} \right)^{\nu_D}}{\left(\frac{P_A}{P_0} \right)^{\nu_A} \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\nu_B}} \tag{3.44}$$

$$K_P = \exp \left[-\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right] \tag{3.45}$$

Em forma geral para N produtos e M reagentes, temos as seguintes relações.

$$\Delta G_T^0 = \left(\sum_{i=1}^N n_i \bar{g}_{i,T}^0 \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M n_j \bar{g}_{j,T}^0 \right)_r \tag{3.46}$$

$$K_P = \frac{\left(\prod_{i=1}^N \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \right)_p}{\left(\prod_{j=1}^M \left(\frac{P_j}{P_0} \right)^{\nu_j} \right)_r} \quad (3.47)$$

Onde r representa os reagentes e p os produtos. A equação (3.47) é válida para qualquer quantidade de reagentes M e de produtos N no estado de equilíbrio termodinâmico.

3.4.3 Outras expressões matemáticas para a constante de equilíbrio de uma mistura de gases perfeitos

A constante de equilíbrio foi obtida em função das pressões parciais, mas é possível deduzir expressões para a constante de equilíbrio em função de outras variáveis. A seguir, é mostrado o processo de obter novas expressões para a constante de equilíbrio.

Utilizando as pressões parciais das espécies envolvidas na reação, obtém-se a equação (3.48).

$$K_P = \frac{n_C^{\nu_C} n_D^{\nu_D}}{n_A^{\nu_A} n_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{n_{tot} P_0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (3.48)$$

A equação (3.48), escrita para frações molares fica.

$$K_P = \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (3.49)$$

Utilizando a equação dos gases perfeitos na equação (3.48), é obtida mais uma expressão para a constante de equilíbrio.

$$K_P = \frac{n_C^{\nu_C} n_D^{\nu_D}}{n_A^{\nu_A} n_B^{\nu_B}} \left(\frac{RT}{VP_0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (3.50)$$

Para uma reação com M reagentes e N produtos, o expoente do ultimo termo da direita das equações (3.48) - (3.50) fica como mostrado na equação (3.51).

$$\Delta\nu = \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M \nu_j \right)_r \quad (3.51)$$

Logo, as expressões para a constante de equilíbrio para uma reação com M reagentes e N produtos ficam como mostrado a seguir:

$$K_P = \frac{\left(\prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} \right)_p}{\left(\prod_{j=1}^M n_j^{\nu_j} \right)_r} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{\Delta\nu} \quad (3.52)$$

$$K_P = \frac{\left(\prod_{i=1}^N x_i^{\nu_i} \right)_p}{\left(\prod_{j=1}^M x_j^{\nu_j} \right)_r} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\Delta\nu} \quad (3.53)$$

$$K_P = \frac{\left(\prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} \right)_p}{\left(\prod_{j=1}^M n_j^{\nu_j} \right)_r} \left(\frac{RT}{VP_0} \right)^{\Delta\nu} \quad (3.54)$$

3.4.4 Variação da constante de equilíbrio com a temperatura para uma mistura de gases perfeitos

Nos diferentes livros de combustão geralmente são apresentadas tabelas de propriedades termodinâmicas de diferentes substâncias consideradas como gases perfeitos, por exemplo, em Turns (2000) e Glassman e Ye tter (2008). Com os dados fornecidos pelas tabelas, é possível obter um polinômio, em função da temperatura, para a energia livre de Gibbs e a entalpia absoluta da substância, realizando uma regressão linear com os dados. É

possível, por exemplo, ajustar um polinômio de grau z para cada uma das variáveis de estado, os quais ficariam como mostrados nas equações (3.55) e (3.56).

$$\bar{g}_T^0 = a_1 + a_2T + a_3T^2 + \dots + a_zT^{z-1} = \sum_{i=1}^z a_i T^{i-1} \quad (3.55)$$

$$\Delta h_T^0 = b_1 + b_2T + b_3T^2 + \dots + b_zT^{z-1} = \sum_{i=1}^z b_i T^{i-1} \quad (3.56)$$

Definem-se as seguintes constantes, onde as quantidades M e N representam os reagentes e os produtos, respectivamente.

$$\Delta a_i = \left(\sum_{i=1}^N a_i \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M a_j \right)_r \quad (3.57)$$

$$\Delta b_i = \left(\sum_{i=1}^N b_i \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M b_j \right)_r \quad (3.58)$$

Utilizando as equações (3.57) e (3.58), obtêm-se as relações (3.59) e (3.60).

$$\Delta G_T^0 = \Delta a_1 + \Delta a_2T + \Delta a_3T^2 + \dots + \Delta a_zT^{z-1} = \sum_{i=1}^z \Delta a_i T^{i-1} \quad (3.59)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta b_1 + \Delta b_2T + \Delta b_3T^2 + \dots + \Delta b_zT^{z-1} = \sum_{i=1}^z \Delta b_i T^{i-1} \quad (3.60)$$

Logo, substituindo (5.59) em (3.45), é obtida uma relação para a constante de equilíbrio em função da temperatura.

$$K_P = \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^z \Delta a_i T^{i-2} \right] \quad (3.61)$$

Outra expressão para a constante de equilíbrio em função da temperatura pode ser obtida aplicando a seguinte análise:

Da definição da energia livre de Gibbs a equação (3.62) é obtida.

$$\Delta G_T^0 = \frac{\Delta H_T^0}{T} - \Delta S_T^0 \quad (3.62)$$

Aplicando a equação (3.63) em (3.45), obtém-se a equação (3.63).

$$-R \ln K_p = \frac{(H_T^0)_p}{T} - \frac{(H_T^0)_r}{T} - (S_T^0)_p + (S_T^0)_r \quad (3.63)$$

Derivando a equação (3.63) em relação à temperatura,

$$-R \frac{d}{dT} (\ln K_p) = - \left[\frac{(H_T^0)_p - (H_T^0)_r}{T^2} \right] + \left[\frac{1}{T} \frac{d(H_T^0)_p}{dT} - \frac{d(S_T^0)_p}{dT} \right] - \left[\frac{1}{T} \frac{d(H_T^0)_r}{dT} - \frac{d(S_T^0)_r}{dT} \right] \quad (3.64)$$

da relação (3.7) e pelo fato de que a pressão total é constante

$$TdS = dH \quad (3.65)$$

dividindo (3.65) por dT e arranjando de forma conveniente, obtém-se a relação (3.66).

$$\frac{1}{T} \frac{dH}{dT} - \frac{dS}{dT} = 0 \quad (3.66)$$

Logo, aplicando a relação (3.66) na equação (3.64), é obtida a equação (3.67).

$$\left[\frac{1}{T} \frac{d(H_T^0)_p}{dT} - \frac{d(S_T^0)_p}{dT} \right] = \left[\frac{1}{T} \frac{d(H_T^0)_r}{dT} - \frac{d(S_T^0)_r}{dT} \right] = 0$$

$$R \frac{d}{dT} (\ln K_P) = \left[\frac{(H_T^0)_p - (H_T^0)_r}{T^2} \right] = \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \quad (3.67)$$

Integrando ambos os lados da equação (3.67).

$$\ln K_P = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT + I \quad (3.68)$$

Na equação (3.68), I representa a constante de integração do lado esquerdo. Utilizando a equação (3.60) para representar a variação de entalpia e integrando o lado direito de (3.68).

$$\int \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT = -\frac{\Delta b_1}{T} + \Delta b_2 \ln T + \sum_{i=3}^z \frac{\Delta b_i}{(i-2)} T^{i-2} \quad (3.69)$$

Logo, substituindo a equação (3.69) em (3.68), é obtida a equação (3.70).

$$K_P = \exp \left[\frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta b_1}{T} + \Delta b_2 \ln T + \sum_{i=3}^z \frac{\Delta b_i}{(i-2)} T^{i-2} \right) + I \right] \quad (3.70)$$

Para determinar a constante I, as equações (3.51) e (3.70) são avaliadas a 298 K, e sendo que ambas representam a mesma constante de equilíbrio, igualando, obtém-se a equação (3.81).

$$I = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta b_1}{298} + \Delta b_2 \ln(298) + \sum_{i=3}^z \frac{\Delta b_i}{(i-2)} (298)^{i-2} - \frac{\Delta G_{298}^0}{298} \right) \quad (3.71)$$

A equação (3.71) mostra que para determinar I é necessário contar com o valor de ΔG_T^0 a 298 K, o que faz que a utilização de (3.70) precise de maior esforço computacional.

3.4.5 Efeito da pressão sobre a constante de equilíbrio de uma mistura de gases perfeitos

Para mostrar o efeito da pressão, a equação (3.53) é rearranjada como mostrado na equação (3.72).

$$K_P \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta \nu} = \frac{\left(\prod_{i=1}^N x_i^{\nu_i} \right)_p}{\left(\prod_{j=1}^M x_j^{\nu_j} \right)_r} \quad (3.72)$$

Observa-se que:

se $\Delta \nu > 0$, o aumento de pressão obstaculiza a reação, pois diminui $K_P \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta \nu}$

se $\Delta \nu < 0$, o aumento de pressão favorece a reação, pois aumenta $K_P \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta \nu}$

se $\Delta \nu = 0$, a pressão não afeta o equilíbrio, pois $K_P \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta \nu} = K_P$

3.4.6 Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio de uma mistura de gases perfeitos

Considerando que para um dT infinitesimal o valor de ΔH_T^0 pode ser considerado constante, a equação (3.67) é integrada entre os estados 1 e 2.

$$\ln \frac{K_{P2}}{K_{P1}} = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.73)$$

Observa-se que:

Para $\Delta H_T^0 < 0$, o que implica que a reação é exotérmica e $T_2 < T_1$, temos $K_{P2} > K_{P1}$. Portanto, a reação é favorecida por uma diminuição de temperatura.

Para $\Delta H_T^0 > 0$, o que implica que a reação é endotérmica e $T_2 > T_1$, temos $K_{P2} > K_{P1}$. Portanto, a reação é favorecida por um incremento de temperatura.

4 MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE EM GASEIFICADORES DE LEITO FIXO

Como tem sido mencionado nos capítulos anteriores, um dos objetivos deste trabalho é simular o processo de produção de gás de síntese em gasificadores de leito fixo. O combustível gasificado é biomassa sólida e os gasificadores de corrente ascendente e descendente foram considerados.

4.1 Representação da Biomassa

Para descrever a composição da biomassa, são utilizadas a análise elementar e a análise aproximada (*ultimate analysis e proximate analysis*). Parikh et. al. (2005) apresentam dados das mencionadas análises para diferentes combustíveis sólidos, em base seca. Na simulação da gasificação de biomassa, uma das variáveis é o conteúdo de umidade da biomassa. P. Basu (2010) apresenta dados do conteúdo de umidade e da análise elementar de diferentes tipos de biomassa. Os dados fornecidos pela análise elementar consideram a biomassa em base seca, mas neste trabalho a biomassa é representada em base úmida, logo, os dados fornecidos em base seca foram convertidos para base úmida. Os dados em base seca são apresentados em porcentagem do peso da biomassa seca, de forma que somam em total 100%, como mostrado na equação (4.1).

$$(C + H + O + N + S + A)_{\text{Base-Seca}} = 100\% \quad (4.1)$$

Os mesmos dados em base úmida seriam apresentados como mostrado na equação (4.2), onde MC é o conteúdo de umidade.

$$(C + H + O + N + S + A + MC)_{\text{Base-úmida}} = 100\% \quad (4.2)$$

Para 100 kg de biomassa em base seca, sendo que a quantidade real em kg de cada composto é a mesma sem importar a base, é possível escrever a equação (4.3).

$$W_{\text{Tot}} = \frac{(C + H + O + N + S + A)_{\text{Base-Seca}}}{1 - \frac{MC}{100}} \quad (4.3)$$

Na qual W_{Tot} é o peso total da biomassa. Portanto, se o conteúdo de umidade em base seca (MC) é conhecido, o peso total pode ser determinado e as percentagens de cada composto da biomassa em base úmida podem ser calculadas utilizando a equação (4.4).

$$\%X_{Base-Úmida} = \frac{\%X_{Base-Seca}}{W_{total}} * 100\% \quad (4.4)$$

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados alguns dados da composição e umidade de diferentes tipos de biomassa.

Tabela 4.1. Dados de composição de alguns tipos de biomassa

Biomassa	Análise Aproximado (% em peso - base seca)			Análise Elementar (% em peso - base seca)					PCS MJ/kg
	FC	VM	Cinza	C	H	O	N	S	
Madeira ^a	23,50	76,40	0,10	48,10	5,99	45,74	0,08	0,00	19,92
Madeira macia ^a	28,10	70,00	1,70	52,10	6,10	41,00	0,20	0,00	20,00
Casca de arroz ^a	-	-	15,50	38,50	5,70	39,80	0,50	0,00	15,38
Pó de serragem ^a	-	-	1,00	47,20	6,50	45,40	0,00	0,00	20,50
Madeira Peletizada ^b	-	-	0,4	48,70	6,20	44,64	0,06	0,00	19,68
Madeira Peletizada ^c	17,20	74,10	0,70	49,30	6,20	44,50	0,00	0,00	18,30
Lodo de esgoto ^c	5,10	44,00	30,90	51,20	8,20	31,80	7,10	1,70	15,00

^aAdaptado de Parikh et. al. (2005) e P. Basu (2010),

^bMandl et. al. (2010), ^cSeggiani et. al. (2012).

Tabela 4.2. Conteúdo de umidade de alguns tipos de biomassa

Biomassa	Conteúdo de Umidade (% em peso base úmida)
Casca de madeira	30-60
Casca de arroz	7-10
Pó de serra	25-55

Adaptado de P. Basu (2010)

Por enquanto as porcentagens dos compostos em peso em base seca têm sido modificadas para porcentagens em peso em base úmida. A representação das frações molares de cada componente para um mol de biomassa é conseguida considerando uma molécula de biomassa, como mostrada na relação (4.5).

$$C_{x_C}H_{x_H}O_{x_O} + x_N N + x_{H_2O}H_2O + x_S S + x_A A \quad (4.5)$$

O número de moles de um composto, sendo que a porcentagem em peso em base úmida tem sido calculada e considerando 100 kg de biomassa úmida, é dado pela equação (4.6).

$$x_i = \frac{\%X_{Base-Úmida}}{\%C_{Base-Úmida}} \frac{PM_C}{PM_i} \quad (4.6)$$

Depois de aplicar a equação (4.6) a todos os compostos da biomassa, a composição da mesma fica determinada. É importante notar que a equação (4.6) aplicada ao conteúdo de carbono na biomassa, faz que $x_C = 1$, mas, para manter as coisas em termos gerais, o conteúdo de carbono é ainda representado com x_C , no desenvolvimento do modelo. A Tabela 4.3 mostra os pesos moleculares dos compostos que foram utilizados na modelagem dos processos, tanto de gaseificação como de combustão. A cinza é composta de diferentes óxidos dentre os quais apresenta-se em maior quantidade o óxido de silício SiO_2 (DE SOUZA-SANTOS, 2010). Neste trabalho, a cinza foi representada por uma quantidade equivalente de SiO_2 , o qual foi considerado inerte na reação, mas sua variação de entalpia foi levada em conta na equação de conservação da energia.

Tabela 4.3. Pesos moleculares dos componentes da biomassa e dos gases produto dos processos de gaseificação de biomassa e combustão de gás de síntese

Componente	Formula	Peso Molecular
		kg/kmol
Na composição da biomassa		
Carbono	C	12,011
Hidrogênio	H	1,00794
Oxigênio	O	15,9994
Nitrogênio	N	14,0067
Enxofre	S	32,06
*ASH (Cinza)	SiO ₂	60,08
Água	H ₂ O	18,0152
Gases Produto		
Metano	CH ₄	16,0428
Monóxido de Carbono	CO	28,0104
Dióxido de Carbono	CO ₂	44,0098
Hidrogênio	H ₂	2,0159
Monóxido de Nitrogênio	NO	30,0061
Dióxido de Nitrogênio	NO ₂	46,0055
Nitrogênio	N ₂	28,0134
Oxigênio	O ₂	31,9988
Dióxido de Enxofre	SO ₂	64,0588

Adaptado de Glassman e Yetter (2008) e Bruce et. al. (2008)

*A cinza é considerada como dióxido de silício (SiO₂)

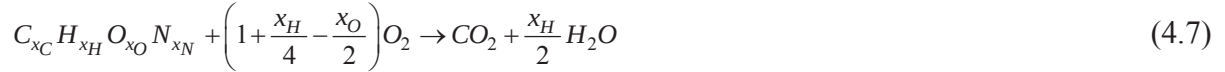
4.1.1 Entalpia de formação da biomassa

Para determinar a entalpia de formação da biomassa, duas aproximações foram consideradas: a primeira constitui a aplicação da definição do PCS para a determinação da entalpia de formação, enquanto a segunda constitui uma modificação do método de cálculo da entalpia de formação, o qual afeita a equação de conservação da energia e, como foi constatado pela validação do modelo, esta segunda consideração melhora os resultados das simulações em relação aos dados experimentais considerados.

Ambas as aproximações para a determinação da entalpia de formação da biomassa são expostas a seguir:

Primeira Aproximação:

Utilizando a equação (4.6), a reação global para a combustão completa da biomassa, fica como mostrado na equação (4.7), na qual os únicos produtos considerados são o dióxido de carbono e a água líquida.



Aplicando a definição de poder calorífico superior na equação (4.7), é obtida a equação (4.8) para o cálculo da entalpia de formação da biomassa.

$$\left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{bio} = PCS + \left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{CO_2} + \frac{x_H}{2} \left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{H_2O(l)} \quad (4.8)$$

Geralmente, o PCS da biomassa é apresentado, na literatura, em MJ/kg ou em algum múltiplo destas unidades. Como as entalpias na equação (4.8) são consideradas em base molar, o PCS da biomassa deve ser convertido às unidades de kJ/mol. O peso molecular da biomassa é determinado pela equação (4.9).

$$PM_{bio} = x_C PM_C + x_H PM_H + x_O PM_O + x_N PM_N \quad (4.9)$$

Multiplicando o resultado da equação (4.9) com o poder calorífico superior da biomassa em MJ/kg, o poder calorífico superior em kJ/mol é obtido.

Segunda Aproximação:

Com o valor do poder calorífico superior da biomassa nas unidades de MJ/kg, a conversão para a kJ/mol é realizada considerando a biomassa como uma mistura de gases perfeitos e, a partir do conteúdo em moles de cada composto, a fração molar de cada composto do gás hipotético é determinada. A equação (4.10) é aplicada para o cálculo do peso molecular.

$$PM_{bio-gm} = y_C PM_C + y_H PM_H + y_O PM_O + y_N PM_N + y_S PM_S + y_A PM_A \quad (4.10)$$

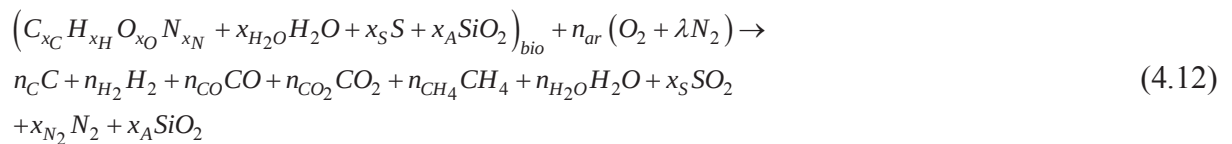
A entalpia de formação da biomassa é logo considerada como o produto do PCS e o peso molecular do gás hipotético, com o sinal invertido.

$$\left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{bio} = -PCS(PM_{bio-gm}) \quad (4.11)$$

4.2 Reação Global do Processo de Gaseificação

Para modelar o processo de gaseificação, utilizando a condição de equilíbrio, a reação global mostrada na equação (4.12) foi adotada. A Tabela 4.4 mostra a composição do gás de síntese como foi reportada em algumas referências, além de aquelas apresentadas na seção 2. Analisando os dados destas referências, a composição do gás de síntese incluirá: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), vapor de água (H_2O). Dependendo do agente utilizado para a gaseificação, poderia conter uma grande ou pequena quantidade de nitrogênio (N_2) e segundo os parâmetros particulares do processo poderia conter carbono não convertido (C). Nos casos em que ar foi utilizado como agente para a gaseificação, uma grande quantidade de nitrogênio aparece no gás de síntese. À exceção das cinzas, as outras impurezas geradas no processo de gaseificação, como o alcatrão, por exemplo, não foram consideradas na reação global.

No caso dos tipos de biomassa consignados na Tabela 4.1, não há enxofre na molécula de biomassa, mas com o objetivo de fazer o modelo mais geral, o dióxido de enxofre (SO_2) foi considerado no gás de síntese. Na reação global, equação (4.12), o dióxido de silício (SiO_2), também chamada de sílice, tem sido colocado no lugar da cinza.



Na equação (4.12), λ é definido como a razão do conteúdo de nitrogênio ao conteúdo de oxigênio no ar. A utilização desta variável permite que o modelo seja utilizado em casos onde ar enriquecido com oxigênio seja o agente da gaseificação. No presente trabalho, o agente de gaseificação considerado foi ar atmosférico, logo, $\lambda = 3.76$.

$$\lambda = \frac{n_{N_2-ar}}{n_{O_2-ar}} \quad (4.13)$$

Tabela 4.4. Composição do gás de síntese segundo algumas referências

Composição do gás de síntese								PCI
%H ₂	%CO	%CO ₂	%CH ₄	%H ₂ O	%N ₂	%C	Outros	
Lieuwen et. al. 2010								
8,6 - 61,9	22,3 - 55,4	1,6 - 30,0	0,0 - 8,2	0,0 - 39,8	0,2 - 49,3	-	-	5,02 - 12,57 (MJ/kg)
Higman e van der Burgt 2007 (gaseificação de carvão á 1500°C e 1 atm)								
34,37	63,42	0,00	0,01	0,01	-	-	2,19	2,31 (MJ/mol)
Reed e Das 1998 (gaseificação de biomassa)								
14,50	21,00	9,70	1,60	4,80	48,40	-	-	5,8 (MJ/Nm³)
Zainal et. al. 2001 (gaseificação de madeira á 800°C - composição em base seca)								
15,23	23,04	16,42	1,58	-	42,31	-	1,42	4,85 (MJ/m³)

4.3 Lei de Conservação da Massa

Aplicando a lei de conservação da massa, para o carbono, hidrogênio e oxigênio, na reação global, equação (4.12), as equações (4.14) - (4.16) são obtidas.

$$x_C - n_C - n_{CO} - n_{CO_2} - n_{CH_4} = 0 \quad (4.14)$$

$$x_H + 2x_{H_2O} - 2n_{H_2} - 2n_{H_2O} - 4n_{CH_4} = 0 \quad (4.15)$$

$$x_O + x_{H_2O} + 2n_{ar} - n_{CO} - 2n_{CO_2} - n_{H_2O} - 2x_S = 0 \quad (4.16)$$

Estas três equações são as primeiras do sistema de equações que constituem o modelo.

4.4 Lei de Conservação da energia

A primeira lei da Termodinâmica para um volume de controle estabelece o seguinte.

$$\left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i \bar{h}_i \right)_r + \dot{Q} = \left(\sum_{j=1}^M \dot{n}_j \bar{h}_j \right)_p + \dot{W} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_P \quad (4.17)$$

as seguintes suposições foram adotadas:

- A variação da energia potencial é desprezível, logo $\Delta \dot{E}_P = 0$
- A variação da energia cinética é desprezível, logo $\Delta \dot{E}_C = 0$
- Não existe outra forma de trabalho além do trabalho de fluxo incluso na entalpia, logo $\dot{W} = 0$
- O processo é adiabático, logo $\dot{Q} = 0$

depois de aplicar as suposições à equação de conservação da energia, em forma compacta, fica como mostrado na equação (4.18).

$$\left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i \bar{h}_i \right)_r - \left(\sum_{j=1}^M \dot{n}_j \bar{h}_j \right)_p = 0 \quad (4.18)$$

4.5 Entalpias dos Reagentes e dos Produtos do Processo de Gaseificação

Para utilizar a equação (4.18), equação de conservação da energia, é necessário determinar as entalpias dos reagentes e dos produtos, a diferentes temperaturas. A aproximação que foi adotada neste trabalho é exposta a seguir:

As entalpias de formação dos compostos são consideradas no estado padrão (298 K e 1 atm).

4.5.1 Entalpia total da biomassa

A entalpia de formação da biomassa é calculada como foi mostrado no item 4.1.1. No caso de não contar com dados experimentais do poder calorífico superior, é possível utilizar os dados da análise elementar da biomassa. O poder calorífico superior pode ser calculado segundo a correlação mostrada na equação (4.19) (CHANIWALA e PARIKH, 2002). A análise do processo de gasificação, apresentado neste trabalho, utiliza as entalpias específicas em base molar.

$$PCS_{kg} = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211ASH \quad (4.19)$$

$$0\% \leq C \leq 92.25\%$$

$$0.43\% \leq H \leq 25.15\%$$

$$0.00\% \leq O \leq 50.00\%$$

$$0.00\% \leq N \leq 5.60\%$$

$$0.00\% \leq S \leq 94.08\%$$

$$0.00\% \leq ASH \leq 71.40\%$$

$$4.745 \frac{MJ}{kg} \leq PCS \leq 55.345 \frac{MJ}{kg}$$

A entalpia da água contida na biomassa é a entalpia de formação da água líquida a 298 K mais a entalpia de vaporização.

$$\left(\bar{h}_T^0\right)_{agua} = \left(\bar{h}_f^0\right)_{agua} + \left(\bar{h}_{fg}^0\right)_{agua} \quad (4.20)$$

Finalmente, a entalpia da biomassa é calculada com a equação (4.21).

$$\bar{h}_{bio} = \left(\bar{h}_f^0\right)_{bio} + x_{H_2O} \left(\Delta \bar{h}_T^0\right)_{agua} \quad (4.21)$$

4.5.2 Entalpia total de um gás perfeito

À exceção da biomassa, o carbono sólido e as cinzas, todos os demais compostos que tomam parte da reação são gases, os mesmos que foram considerados como gases perfeitos.

A entalpia absoluta específica, em base molar, de um gás perfeito é dada pela Equação (4.22).

$$\bar{h}_T^0 = \bar{h}_{f-T(ref)}^0 + \Delta\bar{h}_T^0 \quad (4.22)$$

Na qual,

$$\Delta\bar{h}_T^0 = \bar{h}_T^0 - \bar{h}_{T(ref)}^0 \quad (4.23)$$

O valor da entalpia absoluta depende do estado de referência e ele é considerado como o estado caracterizado pela temperatura de 298 K e a pressão de 1 at m (TURNS, 2000). As tabelas termodinâmicas apresentadas por Turns (2000) e Glassman e Ye tter (2008) também consideram o estado de referência 298 K e 1 at m; estas tabelas apresentam também dados da entalpia de formação a diferentes temperaturas e 1 atm.

É interessante notar que desde que um estado de referência tenha sido estabelecido, quando um processo que envolve reações químicas está sendo analisado, é considerado que os compostos são formados à temperatura de referência e à pressão de referência. Logo, as entalpias de formação utilizadas nos balanços de energia são aquelas que representam a formação do composto no estado de referência e, se fosse preciso conhecer a entalpia de algum composto a uma temperatura distinta, adicionar-se-ia a entalpia sensível $\Delta\bar{h}_T^0$.

Neste trabalho, têm sido utilizados os dados termodinâmicos consignados nas tabelas dos anexos, os quais foram tomados das *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, disponíveis na internet.

A entalpia sensível é calculada pelo polinômio de sexto grau, mostrado na equação (4.24), o qual foi ajustado utilizando uma regressão linear simples com os dados fornecidos pelas *NIST-JANAF Thermochemical Tables*.

$$\left(\Delta\bar{h}_T^0\right)_i = \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \quad (4.24)$$

Nos anexos, apresentam-se as curvas geradas pelos polinômios, com os dados originais tomados das tabelas marcados sobre elas. As constantes para os polinômios de entalpia sensível de cada composto e os valores da entalpia de formação dos mesmos, no estado de referência, encontram-se nos anexos. Logo, a entalpia absoluta de um composto qualquer, considerado como gás perfeito, é calculada aplicando a equação (4.25).

$$\left(\bar{h}_T^0\right)_i = \left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_i + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \quad (4.25)$$

4.5.3 Entalpia da cinza nos produtos

A cinza, como já foi mencionado, será representada pelo SiO_2 . O aporte da cinza na energia dos reagentes encontra-se considerado na entalpia de formação da biomassa, mas, nos gases produto, a cinza absorve parte do calor do processo, o qual aumenta a sua entalpia. A entalpia de formação e duas correlações para calcular a capacidade calorífica à pressão constante, do SiO_2 em estado sólido, são mostradas a seguir (BRUCE et. al., 2008).

$$\left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{\text{SiO}_2} = -202,62 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (4.26)$$

$$\left(\bar{C}_p\right)_{\text{SiO}_2} = 17,09 + 0,000454T - \frac{897200}{T^2} \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \quad (4.27)$$

$$523 \leq T \leq 1973$$

$$\left(\bar{C}_p\right)_{\text{SiO}_2} = 3,65 + 0,0240T \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \quad (4.28)$$

$$273 \leq T < 523$$

Logo, integrando as equações (4.27) e (4.28), a entalpia sensível do silício fica como mostrado nas equações (4.29) e (4.30).

$$\Delta h_T^0 = 17,09(T - T_{ref}) + 0,000454 \left(\frac{T^2 - T_{ref}^2}{2} \right) + 897200 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \frac{\text{cal}}{\text{mol}}; \quad 523 \leq T \leq 1973 \quad (4.29)$$

$$\Delta h_T^0 = 3,65(T - T_{ref}) + 0,0240 \left(\frac{T^2 - T_{ref}^2}{2} \right) \quad \frac{cal}{mol}; \quad 273 \leq T < 523 \quad (4.30)$$

As equações (4.29) e (4.30) calculam a entalpia sensível do SiO_2 , em $\frac{cal}{mol}$, e as temperaturas são consideradas em K. A entalpia de formação do SiO_2 e as entalpias sensíveis, obtidas com as equações (4.29) e (4.30) foram convertidas para unidades $\frac{kJ}{mol}$.

A entalpia específica total do SiO_2 , depois de avaliadas as entalpias sensível e de formação, é a soma das mesmas.

A equação de conservação da energia, equação (4.18), escrita de forma expandida é mostrada na equação (4.31), onde as entalpias dos reagentes são avaliadas na temperatura de entrada dos mesmos e aquelas dos produtos são avaliadas na temperatura de gasificação considerada para cada simulação, ambas a uma pressão de 1 atm.

Com a aplicação da lei de conservação da energia, tem-se gerado mais uma equação para o sistema, a qual, junto com as três equações geradas pela aplicação da lei de conservação da massa, dá um total de quatro equações. Se o carbono não convertido não é considerado, o sistema consta de seis incógnitas (n_{ar} , n_{H_2} , n_{CO} , n_{CO_2} , n_{CH_4} , n_{H_2O}) e são necessárias mais duas equações. Quando o carbono não convertido é considerado, o sistema consta de sete incógnitas (n_{ar} , n_C , n_{H_2} , n_{CO} , n_{CO_2} , n_{CH_4} , n_{H_2O}) e são necessárias mais três equações.

$$\begin{aligned}
& \left[\begin{array}{l} \left(\bar{h}_{f-298}^0 \right)_{bio} + x_{H_2O} \left(\bar{h}_T^0 \right)_{agua} \\ + n_{ar} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{O_2} \\ + 3.76 n_{ar} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{N_2} \end{array} \right]_r - \left[\begin{array}{l} n_C \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_C \\ + n_{H_2} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{H_2} \\ + n_{CO} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{CO} \\ + n_{CO_2} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{CO_2} \\ + n_{CH_4} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{CH_4} \\ + n_{H_2O} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{H_2O} \\ + n_{SO_2} \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{SO_2} \\ + \left(3.76 n_{ar} + \frac{x_N}{2} \right) \left(\bar{h}_{f-298}^0 + \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \right)_{N_2} \\ + x_{ASH} \left(\bar{h}_T^0 \right)_{SiO_2} \end{array} \right]_p = 0 \quad (4.31)
\end{aligned}$$

4.6 Equilíbrio Termodinâmico

Como foi exposto nos itens anteriores, a condição de equilíbrio termodinâmico é aplicada nos gases produto. Estas novas equações completam o sistema. Para que a solução do sistema de equações demande um menor esforço computacional, as constantes de equilíbrio foram representadas como uma função da temperatura.

Para representar a constante de equilíbrio em função da temperatura, polinômios de sexto grau foram ajustados aos dados da energia livre de Gibbs, cujos valores foram tomados das tabelas *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. Os polinômios obtidos são da forma mostrada na equação (4.32).

$$\bar{g}_T^0 = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + \dots + a_7 T^6 = \sum_{i=1}^7 a_i T^{i-1} \quad (4.32)$$

As variações da energia livre de Gibbs, na reação particular que seja considerada, são dadas pela equação (4.33).

$$\Delta G_T^0 = \Delta a_1 + \Delta a_2 T + \Delta a_3 T^2 + \dots + \Delta a_7 T^6 = \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-1} \quad (4.33)$$

Na qual,

$$\Delta a_k = \left(\sum_{i=1}^N a_i \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M a_j \right)_r \quad (4.34)$$

A constante de equilíbrio de uma reação de terminada é avaliada utilizando as equações (3.45) e (3.48), as quais são escritas novamente para facilitar a compreensão do processo de modelagem.

$$K_P = \exp \left[-\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right] \quad (3.45)$$

$$K_P = \frac{\left(\prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} \right)_p}{\left(\prod_{j=1}^M n_j^{\nu_j} \right)_r} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{\Delta \nu} \quad (3.48)$$

Na qual,

$$\Delta \nu = \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M \nu_j \right)_r \quad (3.51)$$

Para N produtos no gás de síntese o número total de moles é dado pela equação (4.35).

$$n_{Tot} = \sum_{i=1}^N n_i \quad (4.35)$$

Utilizando as equações de conservação da massa na equação (4.35), uma forma mais conveniente para calcular o n_{Tot} foi obtida e é apresentada na equação (4.36).

$$n_{Tot} = x_C + \frac{x_H}{2} + x_{H_2O} + x_A + x_S + \frac{x_N}{2} + 3.76(n_{ar}) - 2n_{CH_4} \quad (4.36)$$

Em geral, quando é estudado um sistema em equilíbrio termodinâmico, a presença do n_{Tot} nas equações complicará a solução. Isto pode ser evitado para as reações onde $\Delta\nu = 0$. Para fazer que o sistema não fique muito complexo, sempre que fosse possível e que o efeito da pressão não estivesse sendo estudado, é uma boa simplificação escolher as reações onde $\Delta\nu = 0$.

As expressões matemáticas para as constantes de equilíbrio foram deduzidas no capítulo 3 deste trabalho. O objetivo da dedução é mostrar que as constantes de equilíbrio, da forma que são apresentadas na literatura, correspondem à aplicação da condição de equilíbrio para uma mistura de gases perfeitos. Logo, para o caso das reações que consideram carbono em estado sólido, o mesmo não é considerado na equação de equilíbrio. Alguns aspectos particulares de trabalhos publicados, referidos à modelagem do processo de gaseificação considerando equilíbrio termodinâmico, serão analisados mais à frente.

4.6.1 Reação água - gás

A reação água-gás, equação (4.37), mostra a interação das moléculas de hidrogênio, dióxido de carbono, água e monóxido de carbono. Esta reação pode acontecer em ambas as direções, quer dizer, o H_2 pode reagir com o CO_2 para formar CO e H_2O e o contrário pode também acontecer. Na condição de equilíbrio, a "velocidade" da reação em ambos os sentidos é a mesma e, como consequência, as quantidades de cada composto são constantes.



Aplicando a condição de equilíbrio na reação e utilizando a equação (3.48), é obtida a equação (4.38).

$$K_P = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} \quad (4.38)$$

Utilizando as equações (4.32), (4.33) e (3.45), a constante de equilíbrio é determinada segundo a equação (4.39), a qual é apresentada em forma geral.

$$K_P = \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right] \quad (4.39)$$

Finalmente, a equação de equilíbrio termodinâmico para a reação é obtida igualando as equações (4.38) e (4.39).

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(w-g)} = 0 \quad (4.40)$$

4.6.2 Reação de formação de metano

No caso desta reação, equação (4.41), duas moléculas de H_2 reagem com uma molécula de C para formar uma molécula de CH_4 , ou, na reação inversa, uma molécula de CH_4 se dissocia em duas moléculas de H_2 e uma de C.



Aplicando a condição de equilíbrio na reação e utilizando a equação (3.48), é obtida a equação (4.42a) para o caso que considera carbono não convertido nos produtos e a equação (4.42b) para o caso que não considera carbono não convertido nos produtos.

$$K_P = \frac{n_{CH_4}}{n_C (n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-2} \quad (4.42a)$$

$$K_P = \frac{n_{CH_4}}{(n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-2} \quad (4.42b)$$

Finalmente, a equação de equilíbrio termodinâmico para a reação é obtida igualando as equações (4.42a), (4.42b) e (4.39).

$$\frac{n_{CH_4}}{n_C (n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-2} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta q_i T^{i-2} \right]_{(Meta-form)} = 0 \quad (4.43a)$$

$$\frac{n_{CH_4}}{(n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-2} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta q_i T^{i-2} \right]_{(Meta-form)} = 0 \quad (4.43b)$$

4.6.3 Reação de reformação de vapor

A terceira reação considerada neste trabalho foi a reação de reformação de vapor, mostrada na equação (4.44).



Aplicando a condição de equilíbrio na reação e utilizando a equação (3.48), é obtida a equação (4.45).

$$K_P = \frac{n_{CO} (n_{H_2})^3}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^2 \quad (4.45)$$

Finalmente, a equação de equilíbrio termodinâmico, para a reação, é obtida igualando as equações (4.45) e (4.39).

$$\frac{n_{CO} (n_{H_2})^3}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^2 - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta q_i T^{i-2} \right]_{(Vapor-reform)} = 0 \quad (4.46)$$

4.6.4 Reação de Boudouard

A quarta e última reação que foi considerada é a reação de Boudouard, apresentada na equação (4.47).



Aplicando a condição de equilíbrio na reação e utilizando a equação (3.48), é obtida a equação (4.48).

$$K_p = \frac{(n_{CO})^2}{n_C n_{CO_2}} \quad (4.48)$$

Finalmente, a equação de equilíbrio termodinâmico, para a reação, é obtida igualando as equações (4.48) e (4.39).

$$\frac{(n_{CO})^2}{n_C n_{CO_2}} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(Boudouard)} = 0 \quad (4.49)$$

4.7 Revisão de Alguns Modelos Publicados nos Últimos Anos

Nesta seção são analisados os seguintes aspectos, de alguns modelos publicados:

- Número de equações utilizadas
- Forma da utilização das equações de equilíbrio
- Método de solução do sistema de equações
- Forma de cálculo da entalpia de formação da biomassa
- Dados utilizados para a validação dos modelos.

Com a finalidade de focar a atenção nos aspectos antes mencionados, uma tabela comparativa, Tabela 4.5, foi elaborada e é apresentada nas seguintes páginas.

Tabela 4.5. Revisão dos Aspectos Importantes de Alguns Modelos Publicados nos Últimos Anos e do Presente Trabalho.

Referência	Reações utilizadas para gerar as equações de equilíbrio	Número de equações e método de solução.	Validação do modelo e outros aspectos importantes
Zainal et. al. (2001)	$C + 2H_2 = CH_4$ $K_1 = \frac{x_{CH_4}}{(x_{H_2})^2}$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $K_2 = \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{CO} x_{H_2O}}$	Duas de equilíbrio, três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Seis no total, reduzidas a três com operações algébricas. O método de Newton-Raphson foi utilizado.	Validado utilizando dados para gasificação de madeira, a 800°C e MC=20%. x : Coeficientes dos constituintes dos produtos. $(h_{f-298}^0)_{bio} = -118050 \frac{kJ}{kmol}$. Determinada utilizando uma reação de formação hipotética para a biomassa.
Mountouris et. al. (2006)	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $K_1 = \frac{(x_{H_2})^3 x_{CO}}{x_{H_2O} x_{CH_4}}$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $K_2 = \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{CO} x_{H_2O}}$ $C + H_2O = CO + H_2$ $K_3 = \frac{x_{H_2} x_{CO}}{x_{H_2O}}$	Três de equilíbrio, três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Sete no total, resolvidas simultaneamente. O software Mathcad foi utilizado.	Validado utilizando dados para gasificação de madeira, a 800°C e MC=20%. e dados para serragem com MC=10% e 800°C, dados reportados por Zainal et. al. (2001) and Altafini et. al. (2003) respectivamente. x : Frações molares dos produtos na mistura gasosa. $(h_{f-298}^0)_{bio} = -149752 \frac{kJ}{kmol}$. Método de cálculo não especificado.

Continuação - Tabela 4.5. Revisão dos Aspectos Importantes de Alguns Modelos Publicados nos Últimos Anos e do Presente Trabalho.

Referência	Reações utilizadas para gerar as equações de equilíbrio	Número de equações e método de solução.	Validação do modelo e outros aspectos importantes
Melgar et. al. (2007)	$C + 2H_2 = CH_4$ $K_1 = \frac{n_{CH_4} n_{Tot}}{(n_{H_2})^2}$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $K_2 = \frac{n_{H_2} n_{CO_2}}{n_{CO} n_{H_2O}}$	Duas de equilíbrio, três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Seis no total, cinco foram resolvidas simultaneamente para determinar $n_{H_2}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{CH_4}, n_{H_2O}$. O método de Newton, com passo reduzido $\frac{\delta}{5}$, foi utilizado para determinar a composição do gás de síntese, iniciando o cálculo com um valor de T assumido. Este valor foi corrigido iterativamente, utilizando a equação de conservação da energia.	Validado usando dados para madeira de borraça com MC=14.7%, dados reportados por Jayah et. al. (2003). $(h_{f-298}^0)_{bio} = LHV + \frac{1}{M_{bio}} \sum_{i=prod} v_i \bar{h}_{fi}^0$ Souza-Santos (2010). O valor não foi apresentado.
Jarungthammachote et. al. (2007)	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $K_1 = \frac{n_{H_2} n_{CO_2}}{n_{CO} n_{H_2O}}$ $C + 2H_2 = CH_4$ $K_2 = \frac{n_{CH_4} n_{Tot}}{(n_{H_2})^2}$	Duas de equilíbrio, três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Seis no total, cinco foram resolvidas simultaneamente. O método de Newton foi utilizado para determinar a composição do gás de síntese, iniciando o cálculo com um valor de T assumido. Este valor foi corrigido iterativamente, utilizando a equação de conservação da energia.	Validado usando dados para serragem com MC=16% e 14%, dados reportados por Jayah et. al. (2003). O modelo foi modificado para melhorar os resultados. Dados experimentais foram utilizados para determinar dois coeficientes, 0.91 e 11.28, os quais foram multiplicados com as constantes de equilíbrio K_1 e K_2 respectivamente. $(h_{f-298}^0)_{bio} = LHV_{molar} + \sum_{i=prod} n_i \bar{h}_{fi}^0$ Souza-Santos (2010). O valor não foi apresentado.

Continuação - Tabela 4.5. Revisão dos Aspectos Importantes de Alguns Modelos Publicados nos Últimos Anos e do Presente Trabalho.

Referência	Reações utilizadas para gerar as equações de equilíbrio	Número de equações e método de solução.	Validação do modelo e outros aspectos importantes
Vaezi et. al. (2011)	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $K_1 = \frac{n_{H_2} n_{CO_2}}{n_{CO} n_{H_2O}}$ $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $K_2 = \frac{4}{P_0} \frac{n_{CH_4} n_{H_2O}}{n_{CO} (n_{H_2})^3}$	Duas de equilíbrio, três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Seis no total, cinco foram resolvidas simultaneamente para determinar n_{H_2}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{CH_4}, n_{H_2O}. O método de Newton, foi utilizado para determinar a composição do gás de síntese, iniciando o cálculo com um valor de T assumido. Este valor foi corrigido iterativamente, utilizando a equação de conservação da energia.	Validado utilizando dados para Óleo pesado com MC=28.8%, como reportado por Ashizawa et. al. (2005). A constante de equilíbrio K_2 foi multiplicada por um coeficiente determinado para melhorar o ajuste do modelo. $(h_{f-298}^0)_{bio}$ foi estimada utilizando a definição de HHV, o valor não é reportado.
Barman et. al. (2012)	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $K_1 = \frac{n_{H_2} n_{CO_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \exp \left(\frac{4276}{T} - 3.961 \right)$ $C + 2H_2 = CH_4$ $K_2 = \frac{n_{CH_4} n_{Tot}}{(n_{H_2})^2}$ $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $K_3 = \frac{(x_{H_2})^3 x_{CO}}{x_{H_2O} x_{CH_4}} = 1.198 * 10^{13} * \exp \left(\frac{-26830}{T} \right)$	Três de equilíbrio, três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Sete no total, cinco foram resolvidas simultaneamente para determinar a composição do gás de síntese, a equação de conservação de massa para o carbono foi utilizada para ajustar os valores de n_{H_2}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{CH_4}, n_{tar}. Depois a equação de conservação da energia foi utilizada para determinar a temperatura da gaseificação. O software Athena Visual Studio, o qual implementa o solver DDAPLUS, baseado no método de Newton's, foi utilizado para resolver o sistema.	Validado utilizando dados para madeira de borraça com MC =16% e 14%, dados reportados por Jayah et. al. (2003). O método de cálculo da entalpia de formação da biomassa, $(h_{f-298}^0)_{bio}$, não foi especificado.

Continuação - Tabela 4.5. Revisão dos Aspectos Importantes de Alguns Modelos Publicados nos Últimos Anos.

Referência	Reações utilizadas para gerar as equações de equilíbrio	Número de equações e método de solução.	Validação do modelo e outros aspectos importantes
Azzone et. al. (2012)	$C + 2H_2 = CH_4$ $K_1 = \frac{x_{CH_4}}{(x_{H_2})^2} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1}$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $K_2 = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{x_{CO} x_{H_2O}}$	Duas de equilíbrio, três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Seis no total, Uma solução iterativa foi implementada no Microsoft Excel.	Validado utilizando dados para gasificação de madeira, a 800°C e MC=20%, dados reportados por Zainal et. al. (2001) x : Razão molar dos gases em relação à biomassa. O cálculo de $(h_{f-298}^0)_{bio}$ foi referenciado, mas o valor não foi especificado.
Presente Trabalho	$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$ $K_1 = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}}$ $C + 2H_2 \Leftrightarrow CH_4$ $K_2 = \frac{n_{CH_4}}{(n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{tot} P_0} \right)^{-2}$ $K_2 = \frac{n_{CH_4}}{n_C (n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{tot} P_0} \right)^{-2}$ $CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$ $K_3 = \frac{n_{CO} (n_{H_2})^3}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{tot} P_0} \right)^2$ $C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO$ $K_4 = \frac{(n_{CO})^2}{n_C n_{CO_2}}$ (para M1-M4) (para M1 e M2) (para M4) (para M3) (Para M4)	Quatro de equilíbrio (não utilizadas simultaneamente), três de conservação da massa e uma de conservação da energia. Seis no total para os modelos M1, M2 e M3. Sete no total para o modelo M4. O método de Newton-Raphson foi implementado no software Matlab, e utilizado para resolver o sistema de equações.	Validado utilizando dados para madeira com MC=11.4%, 13.34% e 13.35% e T=810.15°C, 750.53°C e 615°C, dados reportados por Wei (2005). Para o modelo M1, utilizando madeira $(\bar{h}_{f-298}^0)_{bio} = -108.6316 \frac{kJ}{mol}$ Para os modelos M2, M3 e M4, utilizando madeira $(\bar{h}_{f-298}^0)_{bio} = -155.4740 \frac{kJ}{mol}$

4.8 Escopo de Aplicação dos Modelos Propostos

Produto das comparações dos resultados das simulações com valores experimentais para a gaseificação de biomassa em gaseificadores de corrente ascendente e descendente, foi comprovado que os modelos M1, M2, M3 e M4 aproximam corretamente a composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente descendente, não sendo assim quando o gás de síntese é obtido de gaseificadores de corrente ascendente. No subitem 4.9, apresentam-se os modelos tal como foram obtidos em capítulos anteriores, apontando que tais modelos servem para prever a composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente descendente. No subitem 4.9, apresentam-se os modelos com algumas modificações nas equações que foram aplicadas, num intento de aproximar a composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente ascendente.

4.9 Modelos Para Prever a Composição do Gás de Síntese Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente (Downdraft)

No presente trabalho foram avaliados quatro modelos, os quais se diferenciam pelo método de cálculo da entalpia de formação da biomassa, e/ou pelo número de variáveis, e/ou pelas equações de equilíbrio utilizadas para completar o sistema de equações. Todos os modelos utilizaram as três equações de conservação da massa e a equação de conservação da energia. Os modelos são descritos a seguir.

4.9.1 Modelo 1 (M1)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela primeira aproximação. Não considera carbono não convertido nos produtos, logo o sistema tem seis variáveis e seis equações. As equações de equilíbrio que completam o sistema deste modelo são apresentadas a seguir.

Reação água - gás

$$\frac{n_{CO_2}n_{H_2}}{n_{CO}n_{H_2O}} - \exp\left[-\frac{1}{R}\sum_{i=1}^7\Delta a_i T^{i-2}\right]_{(w-g)} = 0 \quad (4.40)$$

Reação de formação de metano

$$\frac{n_{CH_4}}{(n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-2} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(Meta-form)} = 0 \quad (4.43b)$$

4.9.2 Modelo 2 (M2)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela segunda aproximação. Não considera o carbono não convertido nos produtos, logo o sistema tem seis variáveis e seis equações. As equações que completam o sistema deste modelo são as mesmas que para o modelo M1.

Reação água - gás

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(w-g)} = 0 \quad (4.40)$$

Reação de formação de metano

$$\frac{n_{CH_4}}{(n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-2} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(Meta-form)} = 0 \quad (4.43b)$$

4.9.3 Modelo 3 (M3)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela segunda aproximação. Não considera o carbono não convertido nos produtos, logo o sistema tem seis variáveis e seis equações. As equações de equilíbrio que completam o sistema deste modelo são apresentadas a seguir.

Reação água - gás

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(w-g)} = 0 \quad (4.40)$$

Reação de reformação de vapor

$$\frac{n_{CO} (n_{H_2})^3}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^2 - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(Vapor-reform)} = 0 \quad (4.46)$$

4.9.4 Modelo 4 (M4)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela segunda aproximação. Considera carbono não convertido nos produtos, logo o sistema tem sete variáveis e sete equações. As equações de equilíbrio que completam o sistema deste modelo são apresentadas a seguir. É importante notar que nas equações (4.43a) e (4.49) o carbono sólido foi incluso no cálculo da constante de equilíbrio, sendo que a mesma foi deduzida para gases. No entanto, como será mostrado nos resultados, esta é uma boa aproximação.

Reação água - gás

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(w-g)} = 0 \quad (4.40)$$

Reação de formação de metano

$$\frac{n_{CH_4}}{n_C (n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-2} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(Meta-form)} = 0 \quad (4.43a)$$

Reação de Boudouard

$$\frac{(n_{CO})^2}{n_C n_{CO_2}} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(Boudouard)} = 0 \quad (4.49)$$

4.9.5 Ajuste do Conteúdo de Metano

Geralmente, os modelos de equilíbrio termodinâmico aplicados à gaseificação fornecem conteúdos de metano muito baixos (AZONE et. al., 2012). No presente trabalho, o teor de metano é ajustado depois de ter determinado a composição do gás de síntese e em porcentagens por mol de gás de síntese. O conteúdo de metano foi ajustado para apresentar um valor mínimo de 2%, tomando 0,5% do valor obtido para o H₂, 1% do valor obtido para o CO e 0,5% do valor obtido para o N₂.

4.10 Modelos Para Predizer a Composição do Gás de Síntese Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente (*Updraft*)

Como pode ser constatado pelo estudo da Tabela 4.5, alguns pesquisadores têm aplicado modificações às equações dos modelos de equilíbrio, baseados em dados experimentais. Algumas destas modificações apresentam-se em forma de fatores que multiplicam uma determinada equação, como é o caso nos trabalhos de Jarungthammachote et. al. (2007) e Vaezi et. al. (2011). Também cabe mencionar o trabalho de Barman et. al. (2012), no qual as equações de equilíbrio foram igualadas a funções determinadas da análise de dados experimentais. As modificações aplicadas aos modelos neste trabalho foram adotadas ajustando os valores das simulações aos valores experimentais apresentados por Mandl et. al. (2010) e Seggiani et. al. (2012), o primeiro dos quais estuda a gaseificação de madeira peletizada, enquanto o segundo estuda a gaseificação de madeira peletizada e lodo de esgoto peletizado.

4.10.1 Modificações Aplicadas ao Modelo 1 (M1)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela primeira aproximação, modificando o valor da entalpia total da biomassa e a equação de equilíbrio da reação água-gás, conforme mostrado a seguir:

Para madeira peletizada

$$\bar{h}_{bio} = 1,2 \left[\left(\bar{h}_{f-298}^0 \right)_{bio} + x_{H_2O} \left(\Delta \bar{h}_T^0 \right)_{agua} \right] \quad (4.50)$$

Para lodo de esgoto peletizado

$$\bar{h}_{bio} = 1,8 \left[\left(\bar{h}_{f-298}^0 \right)_{bio} + x_{H_2O} \left(\Delta \bar{h}_T^0 \right)_{agua} \right] \quad (4.51)$$

Reação água - gás para madeira e lodo de esgoto peletizados

$$\frac{10(n_{CO_2}n_{H_2})}{n_{CO}n_{H_2O}} - \exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(w-g)} = 0 \quad (4.52)$$

O restante do modelo não é alterado.

4.10.2 Modificações Aplicadas ao Modelo 2 (M2)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela segunda aproximação, o valor total da entalpia da biomassa é modificado segundo as equações (4.50) e (4.51), a equação de equilíbrio correspondente à reação água-gás foi modificada segundo (4.52).

4.10.3 Modificações Aplicadas ao Modelo 3 (M3)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela segunda aproximação, o valor total da entalpia da biomassa é modificado segundo as equações (4.50) e (4.51), a equação de equilíbrio correspondente à reação água-gás foi modificada segundo (4.52).

4.10.4 Modificações Aplicadas ao Modelo 4 (M4)

A entalpia de formação da biomassa é calculada pela segunda aproximação, o valor total da entalpia da biomassa é modificado segundo as equações (4.50) e (4.51), a equação de equilíbrio correspondente à reação água-gás foi modificada segundo (4.52).

4.10.5 Ajuste do Conteúdo de Metano

O teor de metano será ajustado diminuindo 2 % do valor obtido para o N_2 e adicionando este valor ao teor de metano. As razões para tal ajuste foram expostas no item 4.7.5.

5 MODELAGEM DO PROCESSO DE COMBUSTÃO DO GÁS DE SÍNTESE APLICANDO A CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO

No Capítulo 2 do presente trabalho, foram descritas algumas aplicações para o gás de síntese, segundo seu poder calorífico, e também foram apresentados dois trabalhos experimentais nos quais o gás de síntese foi utilizado como combustível para uma turbina de gás e para um motor de combustão interna de ignição por faísca, respectivamente. Estes processos podem ser aproximados utilizando a termodinâmica de equilíbrio aplicada à combustão do gás de síntese à pressão constante e a volume constante, respectivamente. Neste capítulo, desenvolvemos os modelos utilizados para aproximar tais processos de combustão. Primeiro, são apresentadas análises simplificadas, nas quais uma equação de equilíbrio é suficiente para obter a solução e, finalmente, são apresentadas análises mais complexas, nas quais três equações de equilíbrio foram utilizadas para obter a solução. Os resultados mostrados no capítulo 7 correspondem a estes últimos.

5.1 Representação do gás de síntese

O gás de síntese pode ser representado por uma mistura de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e nitrogênio (N_2), como mostrado em (5.1).

$$y_{H_2}H_2 + y_{CO}CO + y_{CO_2}CO_2 + y_{CH_4}CH_4 + y_{N_2}N_2 \quad (5.1)$$

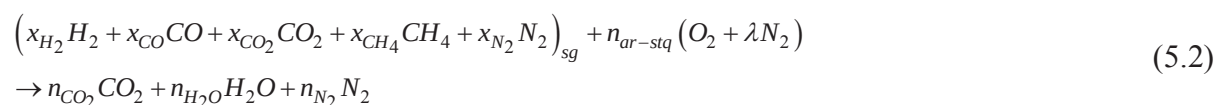
As frações molares de cada composto, num mol de gás de síntese, são apresentadas na Tabela 5.1. Estas frações foram assumidas depois do estudo dos valores típicos apresentados nos trabalhos experimentais estudados no capítulo 2 deste trabalho, para gasificadores de corrente ascendente e gasificadores de corrente descendente, além dos valores obtidos nas simulações do processo de gaseificação.

Tabela 5.1. Frações de cada composto num mol de gás de síntese

Composto	Fração molar	
	Gaseificadores de corrente descendente	Gaseificadores de corrente ascendente
H ₂	0,18	0,08
CO	0,20	0,28
CO ₂	0,12	0,09
CH ₄	0,02	0,02
N ₂	0,48	0,53

5.2 Combustão Estequiométrica do Gás de Síntese

A combustão estequiométrica do gás de síntese é representada pela reação global mostrada na equação (5.2).



O λ representa a razão da quantidade de N₂ em relação à quantidade de O₂ no ar.

$$\lambda = \frac{n_{N_2-ar}}{n_{O_2-ar}} \quad (5.3)$$

Aplicando a lei de conservação da massa na reação global, equação (5.2), é obtida a quantidade de ar estequiométrica.

$$n_{ar-stq} = \frac{x_{H_2}}{2} + \frac{x_{CO}}{2} + 2x_{CH_4} \quad (5.4)$$

Sempre que o combustível e o oxidante sejam os mesmos, o excesso de ar de um processo de combustão não estequiométrico pode ser avaliado segundo a equação (5.5).

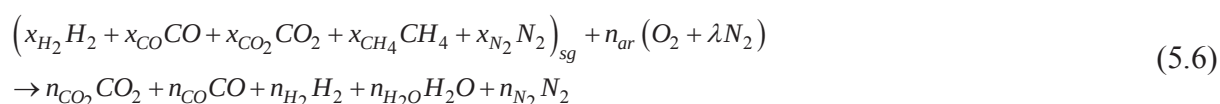
$$\alpha = \frac{n_{ar}}{n_{ar-stq}} \quad (5.5)$$

5.3 Análise Simplificada para a Combustão de Gás de Síntese à Pressão Constante Utilizando a Reação Água-Gás

Quando a condição de equilíbrio é aplicada e só uma reação de equilíbrio é utilizada, até quatro compostos, além do nitrogênio, podem ser considerados nos produtos. Geralmente, a reação água-gás é considerada nestes casos, devido a que, para esta reação, o $\Delta v = 0$ e, portanto, a solução do sistema fica menos complexa. Existem duas possibilidades: combustão rica ($\alpha < 1$) e combustão pobre ($\alpha > 1$). O primeiro caso estudado é a combustão rica, para a qual a reação água-gás é utilizada. O segundo caso, a combustão pobre, pode ser resolvido aplicando só as leis de conservação da massa e da energia.

5.3.1 Combustão rica de gás de síntese à pressão constante

A reação rica supõe uma quantidade insuficiente de ar, para que a quantidade de combustível presente no processo experimente uma combustão completa. Logo, espera-se a presença de CO nos produtos. A reação global é apresentada na equação (5.6).



O número de moles de ar no processo pode ser determinado, a partir do n_{ar-stq} , toda vez que seja conhecido o valor de α .

Lei de conservação da massa

Aplicando a lei de conservação da massa na reação, equação (5.6), as equações (5.7)-(5.10) são obtidas.

$$n_{CO} = x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} - n_{CO_2} \quad (5.7)$$

$$n_{H_2} = x_{H_2} + 2x_{CH_4} - n_{H_2O} \quad (5.8)$$

$$n_{H_2O} = x_{CO} + 2x_{CO_2} + 2n_{ar} - 2n_{CO_2} - n_{CO} \quad (5.9)$$

$$n_{N_2} = x_{N_2} + \lambda n_{ar} \quad (5.10)$$

Substituindo a equação (5.7) na (5.9), é obtida a equação (5.11).

$$n_{H_2O} = x_{CO_2} + 2n_{ar} - x_{CH_4} - n_{CO_2} \quad (5.11)$$

Substituindo a equação (5.11) na (5.8), é obtida a equação (5.12).

$$n_{H_2} = x_{H_2} - x_{CO_2} + 3x_{CH_4} - 2n_{ar} + n_{CO_2} \quad (5.12)$$

Lei de conservação da energia

Para aplicar a lei de conservação da energia, as considerações descritas no capítulo 4 são novamente assumidas. A equação (5.13) é a expressão geral para avaliar a entalpia de um gás perfeito.

$$\bar{h}_T^0 = \bar{h}_{f-T(ref)}^0 + \Delta \bar{h}_T^0 \quad (5.13)$$

Utilizando a equação (5.13), a equação de conservação da energia fica como mostrado na equação (5.14).

$$\begin{aligned} H_{gs} + H_{ar} - n_{CO_2} \bar{h}_{T-CO_2}^0 - n_{CO} \bar{h}_{T-CO}^0 - n_{H_2} \bar{h}_{T-H_2}^0 \\ - n_{H_2O} \bar{h}_{T-H_2O}^0 - n_{N_2} \bar{h}_{T-N_2}^0 = 0 \end{aligned} \quad (5.14)$$

As entalpias dos reagentes, gás de síntese e ar são avaliadas segundo as equações (5.15) e (5.16).

$$H_{gs} = x_{H_2} \bar{h}_{T_0-H_2}^0 + x_{CO} \bar{h}_{T_0-CO}^0 + x_{CO_2} \bar{h}_{T_0-CO_2}^0 + x_{CH_4} \bar{h}_{T_0-CH_4}^0 + x_{N_2} \bar{h}_{T_0-N_2}^0 \quad (5.15)$$

$$H_{ar} = n_{ar} \left(\bar{h}_{T_a-O_2}^0 + \lambda \bar{h}_{T_a-N_2}^0 \right) \quad (5.16)$$

As temperaturas, T , T_0 e T_a , representam a temperatura final da combustão, a temperatura de entrada do gás de síntese e a temperatura de entrada do ar, respectivamente. O estado padrão é caracterizado pela temperatura de 298 K e 1 atm.

Substituindo as equações (5.7), (5.11) e (5.12) na equação (5.14); as únicas variáveis que ficam são a temperatura (T) e os moles de CO_2 . Evidenciando o n_{CO_2} obtemos a equação (5.17).

$$n_{CO_2} = \frac{\left[H_{gs} + H_{ar} - x_{CO} \bar{h}_{CO} - x_{CO_2} (-\bar{h}_{CO} + \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}) \right. \\ \left. + x_{CH_4} (-\bar{h}_{CO} - 3\bar{h}_{H_2} + \bar{h}_{H_2O}) - x_{H_2} \bar{h}_{H_2} \right. \\ \left. + 2n_{ar} (\bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}) - n_{N_2} \bar{h}_{N_2} \right]}{\bar{h}_{CO_2} - \bar{h}_{CO} + \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}} \quad (5.17)$$

Os termos da equação (5.17) são analisados, levando em conta que polinômios de sexto grau foram ajustados para calcular as entalpias sensíveis de todos os gases e agrupando os termos convenientemente, as seguintes relações são obtidas:

Agrupando os termos nos quais aparece a fração molar do CO_2 no gás de síntese, a equação (5.18) é obtida.

$$x_{CO_2} (-\bar{h}_{CO} + \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}) = x_{CO_2} \left[-(\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} - (\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] + \sum_{i=1}^7 b_{li} T^{i-1} \quad (5.18)$$

Na qual,

$$b_{li} = x_{CO_2} (-b_{i-CO} + b_{i-H_2} - b_{i-H_2O}) \quad (5.19)$$

Agrupando os termos nos quais aparece a fração molar do CH_4 no gás de síntese, a equação (5.20) é obtida.

$$x_{CH_4} (-\bar{h}_{CO} - 3\bar{h}_{H_2} + \bar{h}_{H_2O}) = x_{CH_4} \left[-(\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} + (\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] + \sum_{i=1}^7 b_{2i} T^{i-1} \quad (5.20)$$

Na qual,

$$b_{2i} = x_{CH_4}(-b_{i-CO} - 3b_{i-H_2} + b_{i-H_2O}) \quad (5.21)$$

Agrupando os termos nos quais aparece o número de moles do ar nos reagentes, a equação (5.22) é obtida.

$$2n_{ar}(\bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}) = 2n_{ar} \left[-(\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] + \sum_{i=1}^7 b_{3i} T^{i-1} \quad (5.22)$$

Na qual,

$$b_{3i} = 2n_{ar}(b_{i-H_2} - b_{i-H_2O}) \quad (5.23)$$

Agrupando os termos nos quais aparece a fração molar do CO no gás de síntese, a equação (5.24) é obtida.

$$-x_{CO}\bar{h}_{CO} - x_{H_2}\bar{h}_{H_2} - x_{N_2}\bar{h}_{N_2} = \left[-x_{CO}(\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} \right] + \sum_{i=1}^7 b_{4i} T^{i-1} \quad (5.24)$$

Na qual,

$$b_{4i} = -x_{CO}b_{i-CO} - x_{H_2}b_{i-H_2} - x_{N_2}b_{i-N_2} \quad (5.25)$$

Agrupando as entalpias que não aparecem multiplicadas com alguma das variáveis, a equação (5.26) é obtida.

$$\bar{h}_{CO_2} - \bar{h}_{CO} + \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O} = \left[(\bar{h}_{f-298}^0)_{CO_2} - (\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} - (\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1} \quad (5.26)$$

Na qual,

$$b_{5i} = b_{i-CO_2} - b_{i-CO} - b_{i-H_2O} \quad (5.27)$$

Agrupando convenientemente os termos das Eqs. (5.18) - (5.25), obtêm-se as equações (5.28) e (5.29).

$$A = \begin{pmatrix} H_{gs} + H_{ar} + x_{CO_2} \left[-(\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} - (\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] + \left[-x_{CO} (\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} \right] \\ + x_{CH_4} \left[-(\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} + (\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] + 2n_{ar} \left[-(\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

$$\sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1} = \sum_{i=1}^7 b_{1i} T^{i-1} + \sum_{i=1}^7 b_{2i} T^{i-1} + \sum_{i=1}^7 b_{3i} T^{i-1} + \sum_{i=1}^7 b_{4i} T^{i-1} \quad (5.29)$$

Na equação (5.29),

$$b_{6i} = b_{1i} + b_{2i} + b_{3i} + b_{4i} \quad (5.30)$$

Do primeiro termo da direita na equação (5.26), a seguinte constante é definida.

$$B = \left[(\bar{h}_{f-298}^0)_{CO_2} - (\bar{h}_{f-298}^0)_{CO} - (\bar{h}_{f-298}^0)_{H_2O} \right] \quad (5.31)$$

Substituindo as equações (5.28), (5.29) e (5.31) na equação (5.17), a variável n_{CO_2} pode ser expressada como uma função da temperatura de combustão (T).

$$n_{CO_2} = \frac{A + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \quad (5.32)$$

Equação de equilíbrio para a reação água-gás

O método de cálculo da energia livre de Gibbs é o mesmo que aquele utilizado para a gaseificação. A equação de equilíbrio para a reação água-gás é mostrada na equação (5.33).

$$\exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(w-g)} = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} \quad (5.33)$$

Substituindo as equações (5.7), (5.11) e (5.12), no termo da direita da equação (5.34)

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} (x_{H_2} - x_{CO_2} + 3x_{CH_4} - 2n_{ar} + n_{CO_2})}{(x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} - n_{CO_2})(x_{CO_2} + 2n_{ar} - x_{CH_4} - n_{CO_2})} \quad (5.34)$$

Definem-se as constantes C, D e E como mostrado nas equações (5.35) - (5.38).

$$C = x_{H_2} - x_{CO_2} + 3x_{CH_4} - 2n_{ar} \quad (5.35)$$

$$D = x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} \quad (5.36)$$

$$E = x_{CO_2} + 2n_{ar} - x_{CH_4} \quad (5.37)$$

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \frac{C n_{CO_2} + (n_{CO_2})^2}{(D)(E) - E n_{CO_2} + (n_{CO_2})^2} \quad (5.38)$$

Substituindo a equação (5.32) na (5.38), e logo substituindo o resultado na equação (5.33); é obtida a equação (5.39), a qual depende só da temperatura e pode ser resolvida iterativamente, assumindo valores de temperatura até que os dois lados da equação sejam iguais.

$$\exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(água-gás)} = \frac{C \left(\frac{A + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right) + \left(\frac{A + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right)^2}{(D)(E) - E \left(\frac{A + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right) + \left(\frac{A + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right)^2} \quad (5.39)$$

5.3.2 Combustão pobre de gás de síntese à pressão constante

No caso da combustão pobre, não terá suficiente combustível para reagir com a quantidade presente de ar. Logo, nos produtos espera-se ter oxigênio que não tem reagido. A reação proposta é mostrada na equação (5.40).

$$\left(x_{H_2} H_2 + x_{CO} CO + x_{CO_2} CO_2 + x_{CH_4} CH_4 + x_{N_2} N_2 \right)_{sg} + n_{ar} (O_2 + \lambda N_2) \rightarrow n_{CO_2} CO_2 + n_{H_2O} H_2O + n_{O_2} O_2 + n_{N_2} N_2 \quad (5.40)$$

Lei de conservação da massa

Aplicando a lei de conservação da massa na reação, equação (5.40), as Eqs. (5.41) - (5.44) foram obtidas.

$$n_{CO_2} = x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} \quad (5.41)$$

$$n_{H_2O} = x_{H_2} + 2x_{CH_4} \quad (5.42)$$

$$n_{O_2} = \frac{x_{CO}}{2} + x_{CO_2} + n_{ar} - \frac{x_{H_2}}{2} - x_{CH_4} \quad (5.43)$$

$$n_{N_2} = x_{N_2} + \lambda n_{ar} \quad (5.44)$$

Lei de conservação da energia

Mantendo as mesmas considerações que no caso da combustão rica, a equação de conservação da energia fica como mostrada na equação (5.45).

$$H_{gs} + H_{ar} - n_{CO_2} \bar{h}_{T-CO_2}^0 - n_{H_2O} \bar{h}_{T-H_2O}^0 - n_{O_2} \bar{h}_{T-O_2}^0 - n_{N_2} \bar{h}_{T-N_2}^0 = 0 \quad (5.45)$$

Define-se a constante F,

$$F = H_{gs} + H_{ar} - n_{CO_2} \left(\bar{h}_{f-298}^0 \right)_{CO_2} - n_{H_2O} \left(\bar{h}_{f-298}^0 \right)_{H_2O} \quad (5.46)$$

Agrupando os termos que envolvem as entalpias e os números de moles, na equação (5.45), a seguinte relação é definida.

$$\sum_{i=1}^7 b_{\gamma_i} T^{i-1} = n_{CO_2} \Delta \bar{h}_{T-CO_2}^0 + n_{H_2O} \Delta \bar{h}_{T-H_2O}^0 + n_{O_2} \Delta \bar{h}_{T-O_2}^0 + n_{N_2} \Delta \bar{h}_{T-N_2}^0 \quad (5.47)$$

Na qual,

$$b_{\gamma_i} = n_{CO_2} b_{i-CO_2} + n_{H_2O} b_{i-H_2O} + n_{O_2} b_{i-O_2} + n_{N_2} b_{i-N_2} \quad (5.48)$$

Finalmente a equação (5.49) é obtida. Esta equação pode ser resolvida iterativamente.

$$\sum_{i=1}^7 b_{\gamma_i} T^{i-1} = F \quad (5.49)$$

5.4 Análise Simplificado para a Combustão de Gás de Síntese a Volume Constante Utilizando a Reação Água-Gás

Até agora têm sido estudados processos a pressão constante, aplicando a primeira lei da termodinâmica para um volume de controle. No caso de um processo a volume constante, a primeira lei para um sistema fechado é aplicada.

Primeira lei da Termodinâmica para um sistema fechado

$$\Delta U = Q - W \quad (5.50)$$

Considerações:

- Não há troca de calor com o sistema exterior, logo $Q = 0$.
- Não há troca de trabalho com o sistema exterior, e não há troca de trabalho dentro do sistema, logo $W = 0$.

Aplicando a primeira lei da termodinâmica a um processo de combustão, e mantendo as considerações expostas, a equação (5.51) é obtida.

$$\sum_{i=1}^M U_{\text{Reagentes}} = \sum_{j=1}^N U_{\text{Produtos}} \quad (5.51)$$

Neste trabalho, a entalpia sensível dos gases tem sido ajustada a um polinômio de sexto grau. Logo, é conveniente utilizar a equação (5.52) para determinar a energia interna dos gases.

$$\bar{u} = \bar{h} - RT \quad (5.52)$$

A energia interna de um gás fica como mostrado na equação (5.53).

$$\bar{u} = \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} - RT \quad (5.53)$$

5.4.1 Combustão rica de gás de síntese a volume constante

A reação global é a mesma que foi considerada para o caso de pressão constante, as equações derivadas da aplicação da lei de conservação da massa são também as mesmas.

Lei de conservação da energia

$$\begin{aligned} & (H_{gs} - n_{gs}RT_0) + (H_{ar} - n_{ar}(1 + \lambda)RT_a) - n_{CO_2}(\bar{h}_{T-CO_2}^0 - RT) \\ & - n_{CO}(\bar{h}_{T-CO}^0 - RT) - (n_{H_2}\bar{h}_{T-H_2}^0 - RT) - n_{H_2O}(\bar{h}_{T-H_2O}^0 - RT) \\ & - n_{N_2}(\bar{h}_{T-N_2}^0 - RT) = 0 \end{aligned} \quad (5.54)$$

Os moles totais de gás de síntese são dados pela equação (5.55).

$$n_{gs} = x_{H_2} + x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} + x_{N_2} \quad (5.55)$$

Rearranjando os termos na equação (5.54), a equação (5.56) é obtida.

$$\begin{aligned} & H_{gs} + H_{ar} - n_{CO_2}\bar{h}_{T-CO_2}^0 - n_{CO}\bar{h}_{T-CO}^0 - n_{H_2}\bar{h}_{T-H_2}^0 - n_{H_2O}\bar{h}_{T-H_2O}^0 - n_{N_2}\bar{h}_{T-N_2}^0 \\ & - R[n_{gs}T_0 + n_{ar}(1 + \lambda)T_a] - RT(-n_{CO_2} - n_{CO} - n_{H_2} - n_{H_2O} - n_{N_2}) = 0 \end{aligned} \quad (5.56)$$

Aplicando a lei de conservação da massa, a equação (5.57) é obtida.

$$-(n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{N_2}) = -(x_{H_2} + x_{CO} + x_{CO_2} + 3x_{CH_4} + x_{N_2} + \lambda n_{ar}) \quad (5.57)$$

Definem-se as constantes G e I como mostrado nas equações (5.58) e (5.59).

$$G = -R[n_{gs}T_0 + n_{ar}(1 + \lambda)T_a] \quad (5.58)$$

$$I = R(x_{H_2} + x_{CO} + x_{CO_2} + 3x_{CH_4} + x_{N_2} + \lambda n_{ar}) \quad (5.59)$$

Substituindo as equações (5.58) e (5.59) na equação (5.56), é obtida a seguinte expressão.

$$\begin{aligned} H_{gs} + H_{ar} - n_{CO_2}\bar{h}_{T-CO_2}^0 - n_{CO}\bar{h}_{T-CO}^0 - n_{H_2}\bar{h}_{T-H_2}^0 \\ - n_{H_2O}\bar{h}_{T-H_2O}^0 - n_{N_2}\bar{h}_{T-N_2}^0 + G + (I)T = 0 \end{aligned} \quad (5.60)$$

Aplicando o mesmo procedimento que na seção 5.3.1, foram obtidas as Eqs. (5.61) e (5.62).

$$n_{CO_2} = \frac{\left[H_{gs} + H_{ar} - x_{CO}\bar{h}_{CO} - x_{CO_2}(-\bar{h}_{CO} + \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}) \right. \\ \left. + x_{CH_4}(-\bar{h}_{CO} - 3\bar{h}_{H_2} + \bar{h}_{H_2O}) - x_{H_2}\bar{h}_{H_2} \right. \\ \left. + 2n_{ar}(\bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}) - n_{N_2}\bar{h}_{N_2} + G + (I)T \right]}{\bar{h}_{CO_2} - \bar{h}_{CO} + \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O}} \quad (5.61)$$

$$n_{CO_2} = \frac{A + G + (I)T + \sum_{i=1}^7 b_{6i}T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i}T^{i-1}} \quad (5.62)$$

Equação de equilíbrio para a reação água-gás

Aplicando o mesmo análise que para a seção 4.3.1, foram obtidas as Eqs. (5.63) e (5.64). A solução para a equação (5.64) pode ser obtida por iterações.

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \frac{C n_{CO_2} + (n_{CO_2})^2}{(D)(E) - E n_{CO_2} + (n_{CO_2})^2} \quad (5.63)$$

$$\exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(w-g)} = \frac{C \left(\frac{A + G + (I)T + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right) + \left(\frac{A + G + (I)T + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right)^2}{(D)(E) - E \left(\frac{A + G + (I)T + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right) + \left(\frac{A + G + (I)T + \sum_{i=1}^7 b_{6i} T^{i-1}}{B + \sum_{i=1}^7 b_{5i} T^{i-1}} \right)^2} \quad (5.64)$$

5.4.2 Combustão pobre de gás de síntese a volume constante

A reação global da seção 5.3.2, as equações de conservação da massa são as mesmas que para o caso de combustão pobre a pressão constante.

Lei de conservação da energia

Aplicando a primeira lei da Termodinâmica para um sistema fechado, a equação (5.65) é obtida.

$$H_{gs} + H_{ar} - n_{CO_2} \bar{h}_{T-CO_2}^0 - n_{H_2O} \bar{h}_{T-H_2O}^0 - n_{O_2} \bar{h}_{T-O_2}^0 - n_{N_2} \bar{h}_{T-N_2}^0 - R \left[n_{gs} T_0 + n_{ar} (1 + \lambda) T_a \right] - RT(-n_{CO_2} - n_{H_2O} - n_{O_2} - n_{N_2}) = 0 \quad (5.65)$$

Aplicando a lei de conservação da massa, a equação (5.66) é obtida.

$$-(n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2}) = -\left(\frac{3}{2}x_{CO} + 2x_{CO_2} + 2x_{CH_4} + \frac{x_{H_2}}{2} + x_{N_2} + (1 + \lambda)n_{ar}\right) \quad (5.66)$$

Define-se a constante J como mostrado na equação (5.67).

$$J = R\left(\frac{3}{2}x_{CO} + 2x_{CO_2} + 2x_{CH_4} + \frac{x_{H_2}}{2} + x_{N_2} + (1 + \lambda)n_{ar}\right) \quad (5.67)$$

Substituindo as equações (5.66) e (5.67) na equação (5.65), é obtida a equação (5.68).

$$H_{gs} + H_{ar} - n_{CO_2}\bar{h}_{T-CO_2}^0 - n_{H_2O}\bar{h}_{T-H_2O}^0 - n_{O_2}\bar{h}_{T-O_2}^0 - n_{N_2}\bar{h}_{T-N_2}^0 + G + (J)T = 0 \quad (5.68)$$

Aplicando a mesma análise que na seção 5.3.2, a equação (5.69), a qual pode ser resolvida iterativamente, é obtida.

$$\sum_{i=1}^7 b_{\eta_i} T^{i-1} = F + G + (J)T \quad (5.69)$$

5.5 Análise da Combustão de Gás de Síntese Assumindo um Maior Número de Espécies nos Produtos

Neste caso, oito espécies foram consideradas nos produtos, o qual deu um total de nove variáveis a serem determinadas: os números de moles das oito espécies nos produtos e a temperatura de combustão.

As espécies consideradas nesta análise foram as seguintes:

CO₂, CO, H₂O, H₂, O₂, O, NO, N₂

A lei de conservação da massa fornece quatro equações, neste caso, e a lei de conservação da energia fornece uma, portanto, três reações foram utilizadas para determinar três equações de equilíbrio e completar os sistemas de equações.

A reação global é mostrada na equação (5.70).

$$\begin{aligned} & \left(x_{H_2} H_2 + x_{CO} CO + x_{CO_2} CO_2 + x_{CH_4} CH_4 + x_{N_2} N_2 \right)_{sg} + n_{ar} (O_2 + \lambda N_2) \\ & \rightarrow n_{CO_2} CO_2 + n_{CO} CO + n_{H_2O} H_2O + n_{H_2} H_2 + n_{O_2} O_2 + n_O O + n_{NO} NO + n_{N_2} N_2 \end{aligned} \quad (5.70)$$

Lei de conservação da massa

Da aplicação da lei de conservação da massa, as seguintes equações foram obtidas.

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} - n_{CO_2} - n_{CO} = 0 \quad (5.71)$$

$$x_{H_2} + 2x_{CH_4} - n_{H_2O} - n_{H_2} = 0 \quad (5.72)$$

$$x_{CO} + 2x_{CO_2} + 2n_{ar} - 2n_{CO_2} - n_{CO} - n_{H_2O} - 2n_{O_2} - n_O - n_{NO} = 0 \quad (5.73)$$

$$x_{N_2} + \lambda n_{ar} - \frac{n_{NO}}{2} - n_{N_2} = 0 \quad (5.74)$$

5.5.1 Combustão de gás de síntese a pressão constante

Lei de conservação da energia

As mesmas suposições, que têm sido utilizadas até agora, são mantidas.

$$\left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i \bar{h}_i \right)_r - \left(\sum_{j=1}^M \dot{n}_j \bar{h}_j \right)_p = 0 \quad (5.75)$$

Equações de equilíbrio termodinâmico

As reações consideradas, são apresentadas nas equações (5.76) - (5.78).





As equações, obtidas aplicando a condição de equilíbrio, são apresentadas a seguir.

$$\exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(água-gás)} - \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = 0 \quad (5.79)$$

$$\exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(5.77)} - \frac{(n_{NO})^2}{n_{N_2} n_{O_2}} = 0 \quad (5.80)$$

$$\exp \left[-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-2} \right]_{(5.78)} - \frac{n_{H_2O} n_O}{n_{H_2} n_{O_2}} = 0 \quad (5.81)$$

A solução é obtida, resolvendo simultaneamente as equações (5.71) - (5.75) junto com as equações (5.79) - (5.81), iterando com valores da temperatura.

5.5.2 Combustão de gás de síntese a volume constante

O único que muda com respeito do sistema anterior é a equação de conservação da energia, que envolve energias internas, devido que neste caso consideramos um sistema fechado. As equações de conservação da massa, e as equações de equilíbrio são as mesmas.

Lei de conservação da energia

$$\left(\sum_{j=1}^M n_j (\bar{h}_j - RT) \right)_P - n_{gs} (\bar{h}_{gs} - RT_0) - n_{ar} (\bar{h}_{O_2} - RT_a) - \lambda n_{ar} (\bar{h}_{N_2} - RT_a) = 0 \quad (5.82)$$

A solução é obtida, resolvendo simultaneamente as equações (5.71) - (5.74) junto com as equações (5.79) - (5.81) e a equação (5.82), iterando com valores da temperatura.

6 MÉTODOS NUMÉRICOS E ROTINAS DE SOLUÇÃO

Neste capítulo serão descritos os métodos numéricos e as rotinas de solução utilizados para resolver os sistemas de equações que modelam a gaseificação de biomassa e a combustão de gás de síntese. Em todos os casos, pelo menos duas equações não lineares formaram parte do sistema.

6.1 Método de Newton - Raphson

6.1.1 Método de Newton - Raphson para uma Equação Não Linear

O método de Newton - Raphson permite obter a solução de equações não lineares ou de sistemas de equações não lineares. Considere-se a seguinte equação não linear:

$$f(x) = 0 \quad (6.1)$$

Em geral, não existe forma simples de saber a priori se existe ou não uma solução, e se existir, se é única ou não (BEERS, 2007). O método de Newton - Raphson é uma técnica iterativa baseada no uso de expansões em séries de Taylor. Entende-se por técnica iterativa aquela na qual o processo de obter uma solução é iniciado assumindo um valor para a incógnita "x" e este valor é refinado utilizando um algoritmo determinado, gerando assim uma sequência de valores $x^{[1]}, x^{[2]}, \dots, x^{[n]}$. O valor $x^{[n]}$ será uma solução da equação não linear se o valor de $f(x^{[n]})$ é próximo a zero, como estabelece a equação não linear (6.1). O método de Newton - Raphson aproxima a solução tangencialmente, utilizando uma série de Taylor truncada na primeira derivada da função, como mostrado na equação (6.2).

$$f(x^{[0]}) + (x^{[1]} - x^{[0]}) \left. \frac{df}{dx} \right|_{x^{[0]}} = 0 \quad (6.2)$$

Por comodidade, a derivada da função no ponto x_0 é escrita como mostrado na equação (6.3).

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x^{[0]}} = f'(x^{[0]}) \quad (6.3)$$

Evidenciando $x^{[1]}$ da equação (6.2), a fórmula de aproximação do método de Newton-Raphson é obtida.

$$x^{[1]} = x^{[0]} - \frac{f(x^{[0]})}{f'(x^{[0]})} \quad (6.4)$$

Logo, o valor absoluto da função é comparado com algum critério de tolerância, por exemplo, Yang et. al. (2005), apresentam um script, do programa Matlab para determinar a solução de uma equação não linear. O critério de tolerância adotado por eles foi o valor "eps" cujo valor numérico é fornecido pelo MatLab.

$$eps = 2,2204 * 10^{-16} \quad (6.5)$$

As iterações terminam e a solução é identificada como $x^{[n]}$, quando é satisfeita a desigualdade (6.6).

$$|f(x^{[n]})| \leq eps \quad (6.6)$$

6.1.2 Método de Newton - Raphson para um Sistema de Equações Não Lineares

Os sistemas de equações obtidos nos capítulos 4 e 5 do presente trabalho são sistemas de equações não lineares e, portanto, neste capítulo o método de Newton - Raphson é estendido para ser utilizado na procura de soluções para tais sistemas de equações.

Define-se o vetor f como uma função de n variáveis, tal e como mostrado na equação (6.7).

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \begin{pmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{pmatrix} = 0 \quad (6.7)$$

A expansão do vetor f em séries de Taylor, truncadas depois da primeira derivada, é mostrada na equação (6.8).

$$f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x^{[0]}) + (x_1^{[1]} - x_1^{[0]}) \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \Big|_{(x^{[0]})} + (x_2^{[1]} - x_2^{[0]}) \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \Big|_{(x^{[0]})} + \dots + (x_n^{[1]} - x_n^{[0]}) \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \Big|_{(x^{[0]})} \\ f_2(x^{[0]}) + (x_1^{[1]} - x_1^{[0]}) \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \Big|_{(x^{[0]})} + (x_2^{[1]} - x_2^{[0]}) \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \Big|_{(x^{[0]})} + \dots + (x_n^{[1]} - x_n^{[0]}) \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \Big|_{(x^{[0]})} \\ \vdots \\ f_n(x^{[0]}) + (x_1^{[1]} - x_1^{[0]}) \frac{\partial f_n}{\partial x_1} \Big|_{(x^{[0]})} + (x_2^{[1]} - x_2^{[0]}) \frac{\partial f_n}{\partial x_2} \Big|_{(x^{[0]})} + \dots + (x_n^{[1]} - x_n^{[0]}) \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \Big|_{(x^{[0]})} \end{pmatrix} = 0 \quad (6.8)$$

Em forma matricial, a equação (6.8) pode ser escrita como mostrado na equação (6.9).

$$\begin{bmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{bmatrix} \cong \begin{bmatrix} f_1(x^{[0]}) \\ f_2(x^{[0]}) \\ \vdots \\ f_n(x^{[0]}) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}_{(x^{[0]})} \begin{bmatrix} x_1^{[1]} - x_1^{[0]} \\ x_2^{[1]} - x_2^{[0]} \\ \vdots \\ x_n^{[1]} - x_n^{[0]} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.9)$$

Os termos matriciais da equação (6.9) são identificados com a seguinte notação:

O valor da função vetorial $f(x)$ no ponto (vetor) $x^{[0]}$.

$$f(x^{[0]}) = \begin{bmatrix} f_1(x^{[0]}) \\ f_2(x^{[0]}) \\ \vdots \\ f_n(x^{[0]}) \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

O jacobiano J da função vetorial, no ponto $x^{[0]}$.

$$J(x^{[0]}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}_{(x^{[0]})} \quad (6.11)$$

Pontos (ou vetores) $x^{[0]}$ e $x^{[1]}$.

$$x^{[0]} = \begin{bmatrix} x_1^{[0]} \\ x_2^{[0]} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n^{[0]} \end{bmatrix} ; \quad x^{[1]} = \begin{bmatrix} x_1^{[1]} \\ x_2^{[1]} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n^{[1]} \end{bmatrix} \quad (6.12)$$

Com esta notação, o novo ponto $x^{[1]}$, produto da 1ª iteração, fica determinado pela equação (6.13).

$$x^{[n+1]} = x^{[n]} - [J^{-1}(x^{[n]})] f(x^{[n]}) \quad (6.13)$$

Na qual, $J^{-1}(x^{[0]})$ é a matriz inversa do jacobiano $J(x^{[0]})$. O processo de iteração continua até obter um vetor $x^{[n]}$ para o qual a Norma da função vetorial $f(x)$, avaliada em $x^{[n]}$, satisfaça as seguintes desigualdades.

$$\sum_{i=1}^n [f(x^{[n]})_i]^2 \leq TolFun \quad (6.14)$$

$$Norm[dx] = \|dx\| < TolX \quad (6.15)$$

As equações (6.14) e (6.15) são utilizadas por Yang et. al. (2005), como critério de convergência para a rotina de Newton - Raphson por eles apresentada. É necessário definir os

termos " *Tolfun* ", " *TolX* " e " *Norma* ", e o vetor " *dx* ". Os termos " *Tolfun* " e " *TolX* ", têm a mesma função que o termo " *eps* " que foi utilizado na desigualdade (6.6). Os valores adotados por Yang et. al. (2005) são mostrados na equação (6.16).

$$Tolfun = eps = 2,2204 * 10^{-16} \quad \text{e} \quad TolX = 10^{-6} \quad (6.16)$$

O vetor " *dx* ", é definido como mostra a equação (6.17).

$$dx = -[J^{-1}(x^{[n]})] f(x^{[n]}) \quad (6.17)$$

A norma de um vetor pode ser definida de diferentes formas, estas são apresentadas por Chapra (2012). No caso do presente trabalho, adotamos a definição de norma de um vetor apresentada na equação (6.18).

$$\|dx(x^{[n]})\| = \left([dx_1(x^{[n]})]^2 + [dx_2(x^{[n]})]^2 + \dots + [dx_n(x^{[n]})]^2 \right)^{1/2} \quad (6.18)$$

Outro critério de convergência é utilizado por Chapra (2012), para a rotina de Newton - Raphson por eles apresentada, como mostrado na equação (6.19).

$$100 * \left(\text{MaxAbs} \left[\frac{dx_1(x^{[n]})}{x_1^{[n]}}, \frac{dx_2(x^{[n]})}{x_2^{[n]}}, \dots, \frac{dx_n(x^{[n]})}{x_n^{[n]}} \right] \right) \leq es \quad (6.19)$$

É necessário definir os termos " *MaxAbs* " e " *es* ". O termo " *MaxAbs* " significava que o programa (Matlab) escolherá o maior dentro os valores absolutos dos quocientes mostrados na equação (6.19). O valor $\frac{dx_n(x^{[n]})}{x_n^{[n]}}$ é uma medida de quanto variará relativamente o valor da componente $x_n^{[n]}$ do vetor $x^{[n]}$ se uma nova iteração fosse realizada. O termo " *es* " representa o valor máximo que pode tomar a variação do vetor $x^{[n]}$ se fosse realizada uma nova iteração. O valor do " *es* " é dado por Chapra (2012) como mostrado na equação (6.20).

$$es = 10^{-4} \quad (6.20)$$

O que resta por especificar é o método de cálculo da matriz do Jacobiano e da matriz inversa do mesmo. Para sistemas grandes de equações não lineares, ou para sistemas que envolvem equações complicadas, derivar analiticamente a função vetorial representa um trabalho árduo, portanto, neste trabalho foi utilizado o método de diferenças finitas, especificamente as diferenças finitas centralizadas, para aproximar a primeira derivada. A fórmula de tal método, como apresentada por Chapra (2012), é mostrada na equação (6.21).

$$f'(x^{[n]}) = \frac{f'(x^{[n+1]}) - f'(x^{[n-1]})}{2h} \quad (6.21)$$

Na qual,

$$x^{[n+1]} = x^{[n]} + h \quad \text{e} \quad x^{[n-1]} = x^{[n]} - h \quad (6.22)$$

O h é conhecido como o passo da função, e o valor adotado para ele por Yang et. al. (2005) é de $h = 10^{-4}$, de forma que os valores de $x^{[n+1]}$ e $x^{[n-1]}$ são avaliados segundo as relações mostradas na equação (6.21).

$$x^{[n+1]} = \begin{bmatrix} x_1^{[n]} \\ x_2^{[n]} \\ \vdots \\ x_n^{[n]} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 10^{-4} \\ 10^{-4} \\ \vdots \\ 10^{-4} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad x^{[n-1]} = \begin{bmatrix} x_1^{[n]} \\ x_2^{[n]} \\ \vdots \\ x_n^{[n]} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 10^{-4} \\ 10^{-4} \\ \vdots \\ 10^{-4} \end{bmatrix} \quad (6.21)$$

A matriz inversa do Jacobiano é avaliada pelo programa Matlab, o qual incorpora tais rotinas para operações com matrizes, logo, se a matriz Jacobiano é " J ", no Matlab será suficiente escrever " J^{-1} " para obter a matriz inversa.

6.2 Rotina de Solução para a Gaseificação de Biomassa

Para obter as composições do gás de síntese, nas simulações da gaseificação de biomassa, foram escritos quatro *scripts* no programa Matlab, os quais seguem o processo de execução mostrado na Figura 6.1.

Script 1:

Neste *script* é avaliado o valor da função vetorial $f(x)$, para todo ponto x , do processo de solução. Nela são fornecidos os parâmetros do processo de gaseificação como: análise elementar da biomassa (UA), análise aproximado (PA), conteúdo de umidade (MC), pesos moleculares das espécies (PM), pressão padrão (P_0), pressão do processo de gaseificação (P), relação $N_2 - O_2$ (λ) no ar, em talpiais de formação, em talpiais sensíveis avaliadas segundo os polinômios de sexto grau ajustados, as energias livres de Gibbs avaliadas segundo os polinômios de sexto grau ajustados para a pressão e a temperatura de gaseificação.

Script 2:

Neste *script* é avaliado o Jacobiano da função, utilizando o método das diferenças centralizadas. Este é um *script* geral que pode avaliar o Jacobiano de uma função vetorial em " $n \times n$ " (n variáveis e n funções escalares). *Script 2* é chamado pelo *script 3* (método de Newton - Raphson) tantas vezes quanto iterações sejam executadas.

Script 3:

Este *script* implementa o método iterativo de Newton - Raphson, utilizando os *scripts* 1 e 2. Neste *script* é necessário fornecer um valor inicial da função, o qual é feito pelo *script 4* (*script* da composição do gás de síntese). Os critérios de convergência e os valores do Tol_{fun} , Tol_X e do h foram expostos linhas acima. O número máximo de iterações permitidas foi de 100. Quando as iterações chegam neste valor, o processo termina, mesmo que não tenha sido obtida uma solução. Quando isto acontece, o programa gera a mensagem "o melhor de 100 iterações".

Script 4:

Este *script* avalia a composição do gás de síntese, para o qual chama ao *script 3*, fornece o ponto inicial das iterações ($x^{[0]}$), e logo que uma solução tenha sido obtida, determina as concentrações do gás de síntese e em base seca, além dos poderes caloríficos superior e inferior, para a composição do gás em base seca. Os valores reportados nos resultados correspondem às percentagens molares em base seca de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 e aos poderes caloríficos em base seca, PCS e PCI, em unidades de MJ/Nm^3 .

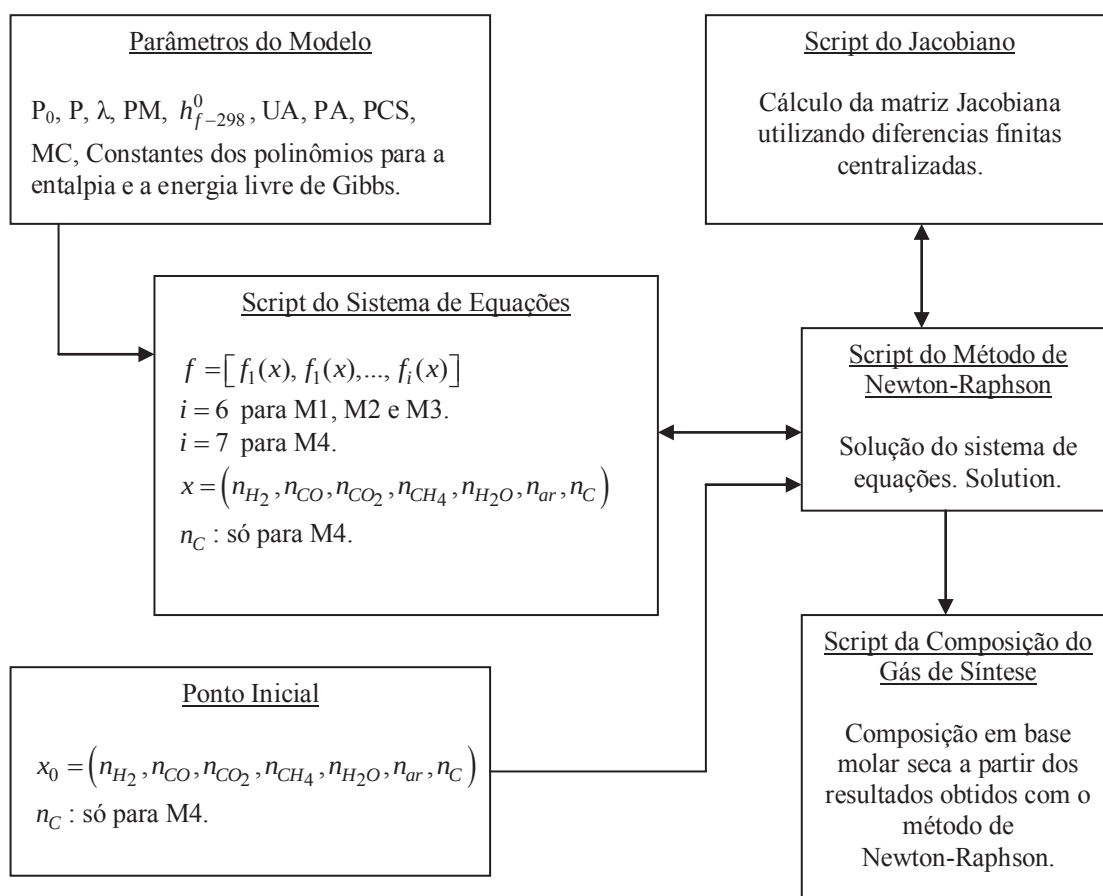


Figura 6.1. Rotina de solução para as simulações do processo de gaseificação de biomassa

6.2.1 Exemplo de cálculo da composição do gás de síntese no processo de gaseificação de biomassa

O exemplo de cálculo apresentado a seguir corresponde à solução do modelo M2, para gaseificação de madeira num gaseificador de corrente descendente.

Passo 1: Fornecer dados ao sistema

Da Tabela 4.1 são tomados os dados da análise elementar e da análise aproximada da biomassa. Neste caso, avalia-se a gaseificação de madeira. O valor da relação entre o N_2 e o O_2 no ar, neste caso é $\lambda = 3,76$. O valor do conteúdo de umidade (MC) adotado foi $MC = 20\%$ em base seca. A pressão da gaseificação é estabelecida, como $P = 1 atm$. Entende-se que as constantes dos polinômios para a determinação da energia livre de Gibbs e a entalpia sensível fazem parte do *script* 1. Finalmente, é fornecida a temperatura da gaseificação, $T = 800^\circ C$.

Passo 2: Fornecer um ponto inicial

Como foi antes mencionado, no *script* 4, um ponto inicial é fornecido. Em todos os casos o ponto inicial foi:

$$x^{[0]} = \begin{bmatrix} 0,20 \\ 0,16 \\ 0,10 \\ 0,05 \\ 0,10 \\ 0,20 \end{bmatrix} \quad (6.22)$$

A ordem das variáveis escalares é a seguinte:

$$\begin{array}{lll} x_1 = n_{H_2} & x_2 = n_{CO} & x_3 = n_{CO_2} \\ x_4 = n_{CH_4} & x_5 = n_{H_2O} & x_6 = n_{ar} \end{array}$$

De forma que a variável vetorial fica como mostrado na equação (6.23).

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n_{H_2} \\ n_{CO} \\ n_{CO_2} \\ n_{CH_4} \\ n_{H_2O} \\ n_{ar} \end{bmatrix} \quad (6.23)$$

Passo 3: Execução do método de Newton - Raphson

Este é o passo mais importante da solução e é mostrado a seguir. A interface de cálculo do programa Matlab foi utilizada para realizar as operações. Os valores numéricos são especificados com 12 casas decimais nas execuções feitas no Matlab e apresentados aqui com 4 casas decimais.

Primeira iteração

Com o vetor $x^{[0]}$ determina-se a matriz inversa do Jacobiano, a qual varia para cada iteração. A equação (6.13) é aplicada e o novo vetor $x^{[1]}$ é obtido. Como o vetor $f(x^{[0]})$, avaliado segundo o script 3, é um vetor horizontal, na aplicação da equação (6.13) é utilizado o vetor $(f(x^{[0]}))^T$, o qual é o vetor $f(x^{[0]})$ transposto, isto é, um vetor vertical.

$$x^{[1]} = \begin{bmatrix} 0,6891 \\ 0,6559 \\ 0,3783 \\ -0,0342 \\ 0,3986 \\ 0,4100 \end{bmatrix}$$

O somatório dos valores da função vetorial, elevados ao quadrado, segundo a equação (6.14), fica:

$$\sum_{i=1}^n [f(x^{[1]})_i]^2 = 2,25760 * 10^{-1} > TolFun$$

E a norma do dx , segundo a equação (6.18), fica:

$$\|dx(x^{[1]})\| = 0,78926 * 10^{-1} > eps$$

Logo, não foi obtida uma solução e é necessário realizar uma segunda iteração.

Segunda Iteração

Os passos mostrados na primeira iteração são repetidos, utilizando $x^{[1]}$ no lugar de $x^{[0]}$.

$$x^{[2]} = \begin{bmatrix} 0,6440 \\ 0,6104 \\ 0,3908 \\ -0,0012 \\ 0,3776 \\ 0,3892 \end{bmatrix}$$

O somatório dos valores da função vetorial, elevados ao quadrado, segundo a equação (6.14) fica:

$$\sum_{i=1}^n [f(x^{[2]})_i]^2 = 1,20692 * 10^{-3} > TolFun$$

E a norma do dx , fica:

$$\|dx(x^{[2]})\| = 6,69291 * 10^{-3} > eps$$

Logo, não foi uma solução e é necessário realizar uma terceira iteração.

Terceira Iteração

$$x^{[3]} = \begin{bmatrix} 0,6399 \\ 0,6066 \\ 0,3917 \\ 0,0017 \\ 0,3760 \\ 0,3875 \end{bmatrix}$$

O somatório dos valores da função vetorial, elevados ao quadrado, segundo a equação (6.14) fica:

$$\sum_{i=1}^n \left[f(x^{[3]})_i \right]^2 = 1,46002 * 10^{-16} < TolFun$$

E a norma do dx , fica:

$$\|dx(x^{[3]})\| = 2,35229 * 10^{-9} < eps$$

Logo, a solução foi obtida na terceira iteração e o programa passa ao cálculo das frações molares em base seca do gás de síntese e dos poderes caloríficos. Sendo estes cálculos simples e diretos, não serão mostrados neste capítulo.

6.3 Rotina de Solução para a Combustão de Gás de Síntese

Para obter as composições do gás produto da combustão, nas simulações da combustão de gás de síntese, foram escritos quatro *scripts* no programa Matlab, os quais seguem o processo de execução mostrado na Figura 6.2.

Script 1:

Neste *script* é avaliado o valor da função vetorial $f(x)$, para todo ponto x , do processo de solução. Nela são fornecidos os parâmetros do processo de combustão como: a composição do gás de síntese, os pesos moleculares das espécies (PM), a relação $N_2 - O_2$ (λ) no ar, o excesso de ar α , a temperatura do gás de síntese (T_{gs}), a temperatura do ar (T_{ar}), as entalpias de formação, as entalpias sensíveis avaliadas segundo os polinômios de sétimo grau ajustados, as energias livres de Gibbs avaliadas segundo os polinômios de sétimo grau ajustados para elas, e a temperatura dos produtos de combustão assumida (T). Os *scripts* para a combustão de gás de síntese à pressão constante e a volume constante têm como única diferença a equação de conservação da energia, a qual foi descrita no capítulo 5 deste trabalho para ambos os processos.

Script 2:

Neste *script* é avaliado o Jacobiano da função, utilizando o método das diferenças centralizadas. Este é um *script* geral que pode avaliar o Jacobiano de uma função vetorial em "n x n" (n variáveis e n funções escalares). O *script* 2 é chamado pelo *script* 3 (método de Newton - Raphson) tantas vezes quanto iterações sejam necessárias.

Script 3:

Este *script* implementa o método iterativo de Newton - Raphson, utilizando os *scripts* 1 e 2. Neste *script* é necessário fornecer um valor inicial da função, o qual é feito pelo *script* 4 (*script* da composição do gás de síntese). Os critérios de convergência e os valores do Tol_{fun} , Tol_X e do h foram expostos anteriormente. O número máximo de iterações permitidas foi de 100. Quando as iterações chegam neste valor, o processo termina, mesmo que não tenha sido obtida uma solução. Quando isto acontece, o programa gera a mensagem "o melhor de 100 iterações".

Script 4:

Este *script* avalia a composição do gás produto da combustão, para o qual chama ao *script* 3, fornece o ponto inicial das iterações ($x^{[0]}$), e logo que uma solução tenha sido obtida, determina as concentrações das espécies no gás produto. Os valores reportados nos resultados correspondem a frações molares de CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 , O , NO e N_2 .

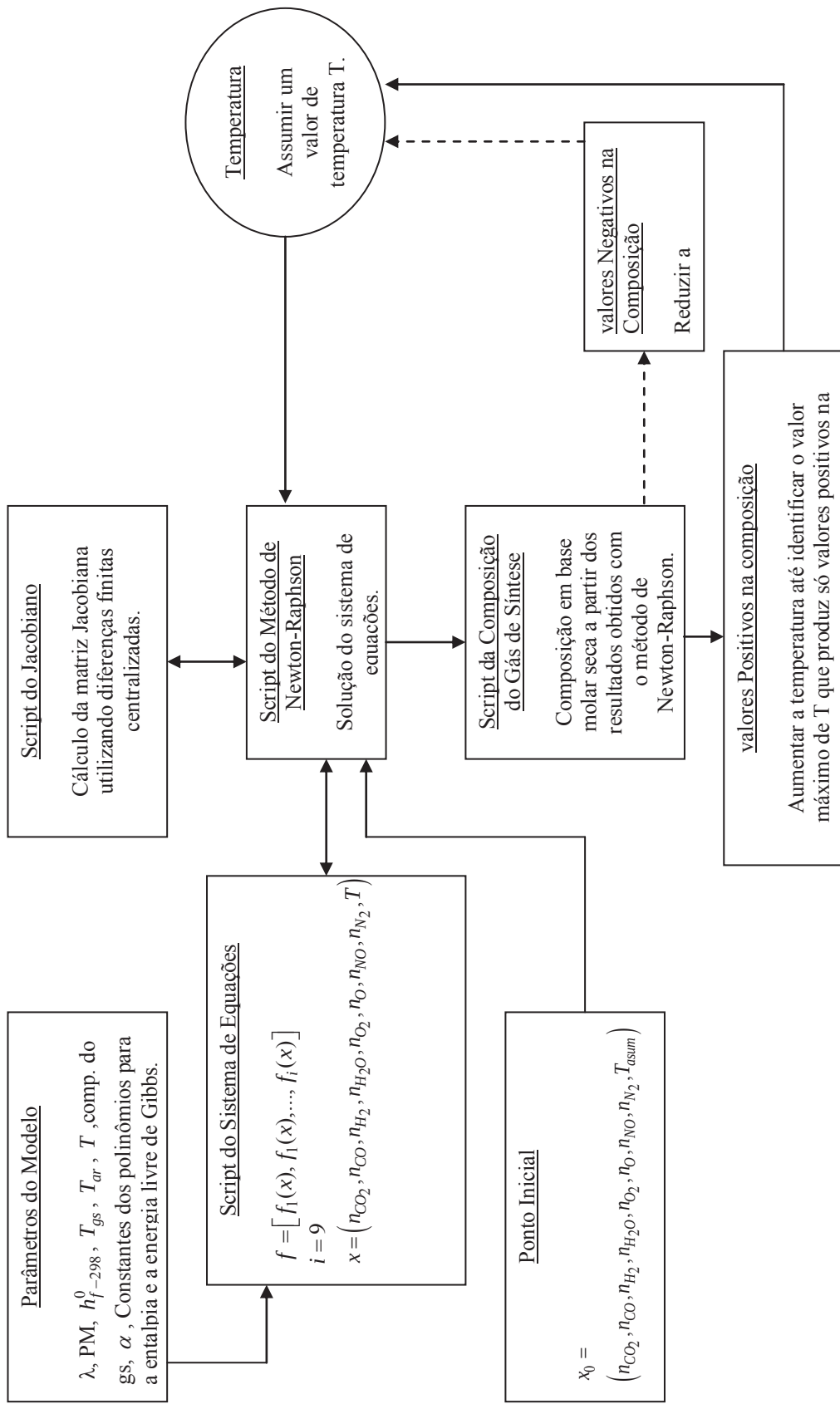


Figura 6.2. Rotina de solução para as simulações do processo de combustão do gás de síntese.

6.3.1 Exemplo de cálculo da composição do gás de combustão e da temperatura no processo de combustão de gás de síntese

O exemplo apresentado a seguir corresponde à simulação da combustão de gás de síntese à pressão constante, para o gás de síntese produzido da operação de um gaseificador de corrente descendente.

É importante apontar que as temperaturas são convertidas a graus Kelvin pela rotina de solução. A temperatura do gás de combustão não é avaliada diretamente pelo método de Newton – Raphson. Algumas tentativas foram feitas no desenvolvimento deste trabalho, mas o método não foi capaz de obter convergência e uma alguma solução. Por tal motivo, a temperatura é avaliada iterativamente fora do processo de cálculo do método de Newton – Raphson. O processo implica assumir uma temperatura e resolver o sistema de equações; se são obtidas frações molares negativas para algum dos compostos, a temperatura é reduzida e o cálculo é repetido até conseguir somente valores positivos. Quando o primeiro valor positivo é obtido, a temperatura é aumentada até identificar a máxima temperatura para a qual são obtidas frações molares positivas. Esta temperatura é identificada como a temperatura dos gases de combustão, sendo o processo adiabático.

Passo 1: Fornecer dados ao sistema

Da Tabela 4.5 são tomados os dados da composição do gás de síntese. Neste caso, avaliamos a combustão de gás de síntese obtido da operação de um gaseificador de corrente descendente. O valor da relação entre o N_2 e o O_2 no ar, neste caso $\lambda = 3,76$, o processo utiliza uma quantidade estequiométrica de ar ($\alpha = 1$). A pressão deste processo é $P = 1 \text{ atm}$. As temperaturas do gás de síntese e do ar foram 25° C . Entende-se que as constantes dos polinômios para determinar a energia livre de Gibbs e a entalpia se nível fazem parte do *script 1*. Finalmente, é fornecida a temperatura dos gases de combustão, a qual constitui o valor de uma primeira iteração e será modificada no processo de solução.

Passo 2: Fornecer um ponto inicial

Como foi antes mencionado, no *script 4*, um ponto inicial é fornecido. O ponto inicial para este processo foi:

$$x^{[0]} = \begin{bmatrix} 0,30 \\ 0,05 \\ 0,25 \\ 0,03 \\ 0,03 \\ 0,02 \\ 0,04 \\ 0,80 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad T = 1650^\circ C \quad (6.24)$$

A ordem das variáveis escalares é a seguinte:

$$\begin{array}{lll} x_1 = n_{CO_2} & x_2 = n_{CO} & x_3 = n_{H_2O} \\ x_4 = n_{H_2} & x_5 = n_{O_2} & x_6 = n_O \\ x_7 = n_{NO} & x_8 = n_{N_2} & T \end{array}$$

De forma que a variável vetorial fica como mostrado na equação (6.25).

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n_{CO_2} \\ n_{CO} \\ n_{H_2O} \\ n_{H_2} \\ n_{O_2} \\ n_O \\ n_{NO} \\ n_{N_2} \end{bmatrix} \quad (6.25)$$

Passo 3: Execução do método de Newton - Raphson

Este passo da solução foi demonstrado para o processo de gaseificação e não será mostrado aqui novamente.

Passo 4: Iteração do valor da temperatura

Este passo é o que diferencia a simulação do processo de gaseificação do processo de combustão de gás de síntese e será aqui explicado.

Primeira Iteração da Temperatura

Com o ponto inicial $x^{[0]}$ e uma temperatura do gás de combustão de $T = 1650^\circ C$, é obtido o seguinte vetor solução para as frações molares das espécies que aparecem no gás de combustão, fornecidas pela execução do *script* 4.

$$x = \begin{bmatrix} 1,796 \cdot 10^{-1} \\ -9,8006 \cdot 10^{-4} \\ 1,1571 \cdot 10^{-1} \\ -1,4708 \cdot 10^{-4} \\ -1,1879 \cdot 10^{-3} \\ 2,2438 \cdot 10^{-6} \\ 1,2464 \cdot 10^{-3} \\ 7,0578 \cdot 10^{-1} \end{bmatrix} ; \quad T = 1650^\circ C$$

Foram obtidas varias frações molares negativas logo na segunda iteração. O valor da temperatura será reduzido.

Segunda Iteração da Temperatura

Com o ponto inicial $x^{[0]}$ e uma temperatura do gás de combustão de $T = 1620^\circ C$, é obtido o seguinte vetor solução, para as frações molares das espécies que aparecem no gás de combustão, fornecidas pela execução do *script* 4.

$$x = \begin{bmatrix} 1,7526 \cdot 10^{-1} \\ 2,9331 \cdot 10^{-3} \\ 1,1484 \cdot 10^{-1} \\ 4,5923 \cdot 10^{-4} \\ 1,0219 \cdot 10^{-3} \\ 8,1601 \cdot 10^{-6} \\ 1,3406 \cdot 10^{-3} \\ 7,0413 \cdot 10^{-1} \end{bmatrix} ; \quad T = 1620^\circ C$$

Todos os valores das frações molares obtidos são positivos, portanto o processo de iteração passa à próxima etapa, que consiste em determinar a máxima temperatura para a qual as frações molares obtidas são positivas.

Terceira Iteração da Temperatura

Com o ponto inicial $x^{[0]}$ e uma temperatura do gás de combustão de $T = 1621^\circ\text{C}$, é obtido o seguinte vetor solução, para as frações molares das espécies que aparecem no gás de combustão, fornecidas pela execução do *script* 4.

$$x = \begin{bmatrix} 1,7586 \cdot 10^{-1} \\ 2,3909 \cdot 10^{-3} \\ 1,1497 \cdot 10^{-1} \\ 3,7282 \cdot 10^{-4} \\ 7,0047 \cdot 10^{-5} \\ -3,3491 \cdot 10^{-6} \\ 2,6210 \cdot 10^{-3} \\ 7,0372 \cdot 10^{-1} \end{bmatrix} ; \quad T = 1621^\circ\text{C}$$

Como foi obtida uma fração molar negativa, o valor máximo da temperatura do gás de combustão é tomado como $T = 1620^\circ\text{C}$ e as frações molares obtidas na segunda iteração são tomadas como o vetor solução.

7 VALIDAÇÃO DOS MODELOS E RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Neste capítulo, os modelos de equilíbrio serão validados utilizando dados experimentais e, posteriormente, serão apresentados os resultados das simulações. Para o caso da gaseificação de biomassa, no capítulo 4 foram propostos quatro modelos para determinar a composição e o poder calorífico do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente descendente ou *downdraft*. Assim, também para o caso dos gaseificadores de corrente ascendente ou *updraft*, os quatro modelos antes mencionados foram modificados para aproximar a composição do gás de síntese obtido deste tipo de gaseificadores.

Para o caso da combustão de gás de síntese, no capítulo 5 foi proposto um modelo de equilíbrio que considera o número de espécies para determinar a composição do gás produzido da combustão, assim como a temperatura adiabática do processo.

O primeiro passo em todos os casos será a validação do modelo, seguido pela apresentação de curvas obtidas das simulações variando os parâmetros representativos de cada processo.

7.1 Validação e Resultados dos Modelos Aplicados a Gaseificadores de Corrente Descendente (*Downdraft*)

Neste item, avaliam-se os modelos M1, M2, M3 e M4 sem modificações, tal como foram obtidos na seção 4.8.

7.1.1 Validação dos modelos aplicados a gaseificadores de corrente descendente

Para validar os modelos, serão utilizados o erro e o erro relativo porcentual, definidos nas equações (7.1) e (7.2), respectivamente.

$$S_d = \%X_{\text{exp}} - \%X_{\text{Simu}} \quad (7.1)$$

$$S_r = \left(\frac{\%X_{\text{exp}} - \%X_{\text{Simu}}}{\%X_{\text{exp}}} \right) * 100 \quad (7.2)$$

Os dados experimentais de quatro trabalhos publicados foram utilizados para validar os modelos, as equações (7.1) e (7.2) aplicadas quando os modelos foram comparados com os dados de Wei (2005). Nos outros casos, os dados experimentais e os resultados das simulações são simplesmente apresentados na mesma tabela. Devido a distribuição das zonas do processo, nos gaseificadores de corrente descendente, a zona de gaseificação deve ficar no fundo dos mesmos, portanto, neste trabalho as temperaturas da grade, apresentadas no trabalho de Wei (2005), foram utilizadas como a temperatura da gaseificação. As Tabelas 7.1 - 7.3 apresentam a validação dos modelos utilizando os dados experimentais de Wei (2005), enquanto a Tabela 7.4 apresenta uma comparação com dados experimentais fornecidos nos trabalhos de Zainal et. al. (2001), Altafini et. al. (2003) e Jayah et. al. (2003). Finalmente, o Quadro 7.1 apresenta uma comparação do comportamento qualitativo dos modelos propostos no presente trabalho com modelos de equilíbrio desenvolvidos em trabalhos publicados.

A análise das Tabelas 7.1 - 7.3 mostra que, para a temperatura de grade de 810°C , a variação entre os dados simulados e os dados experimentais é pequena para os modelos M2, M3 e M4 e aceitável para o modelo M1. No entanto, para a temperatura de 615°C , a variação é maior e para tais temperaturas os modelos devem ser utilizados com cuidado. Os modelos fornecem melhores resultados quando as temperaturas são próximas ou maiores que 800°C , como pode ser observado comparando os erros relativos das Tabelas 7.1 e 7.2 com os erros da Tabela 7.3.

A Tabela 7.4 mostra que os modelos apresentam uma boa aproximação com os dados experimentais dos outros trabalhos considerados. Comparando o comportamento qualitativo dos modelos apresentados neste trabalho com outros modelos publicados, pode ser observado, inspecionando o Quadro 7.1, que para o caso de temperatura constante e conteúdo de umidade variável, os modelos M1, M2, M3 e M4 apresentam um comportamento similar aos modelos apresentados nos trabalhos de Zainal et. al. (2001), Mountouris et. al. (2006), Jarunthammachote et. al. (2007) e Azzone et. al. (2012), exceto para os comportamentos referentes à fração molar de hidrogênio nos trabalhos de Mountouris et. al. (2006) e Azzone et. al. (2012); e a fração molar de metano no trabalho de Jarunthammachote et. al. (2007). Para o caso de conteúdo de umidade constante e temperatura variável, os modelos do presente trabalho têm um comportamento parecido com os modelos de Mountouris et. al. (2006) e Azzone et. al. (2012), exceto para a concentração de monóxido de carbono, em ambos trabalhos citados, e para a concentração de nitrogênio do trabalho de Mountouris et. al. (2006). É importante apontar que no modelo de Mountouris et. al. (2006) foi estudada a gaseificação

com plasma, logo, uma quantidade de eletricidade foi adicionada na equação de conservação da energia.

7.1.2 Resultados das simulações para a composição do gás de síntese obtido em gaseificadores de corrente descendente

Os resultados das simulações para a gaseificação de madeira e gaseificadores de corrente descendente, são apresentados nas Figuras 7.1 - 7.12. As Figuras 7.1 e 7.2 apresentam a comparação das quantidades de CH_4 , CO_2 , CO e H_2 , obtidas para os casos de temperatura variável e conteúdo de umidade variável, respectivamente. As Figuras 7.3 e 7.4 apresentam os poderes caloríficos inferiores obtidos para os mesmos dois casos mencionados linhas acima. Finalmente, as composições do gás de síntese, para os casos já mencionados e para cada um dos modelos, são apresentadas nas Figuras 7.5 - 7.12.

Os modelos M2 e M3 convergem em soluções aproximadas para temperaturas acima de 650°C . Para temperaturas menores que este valor, estes modelos fornecem composições diferentes do gás de síntese. O modelo M4 prediz um alto teor de carbono não convertido quando a temperatura é menor que 700°C . Este modelo pode ser considerado uma boa descrição qualitativa, sendo que é considerado que o processo de gaseificação acontece para temperaturas entre 800°C e 1800°C (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2008). Logo, para temperaturas menores que 800°C , é esperado um teor apreciável de carbono não convertido.

Tabela 7.1. Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Wei (2005), para gasificação de madeira em gaseificadores de corrente descendente. Temperatura de grade T=810,15°C e conteúdo de umidade MC=11,4%.

Species	M1	M2	M3	M4	Exp.	S - M1	S - M2	S - M3	S - M4	Sr - M1	Sr - M2	Sr - M3	Sr - M4
H ₂	25,22	19,11	19,15	19,29	18,28	-6,94	-0,83	-0,87	-1,01	-37,98	-4,56	-4,76	-5,51
CO	27,30	20,40	20,41	18,03	24,41	-2,89	4,01	4,00	6,38	-11,86	16,42	16,38	26,12
CO ₂	8,28	11,34	11,32	11,93	11,84	3,56	0,50	0,52	-0,09	30,06	4,20	4,38	-0,79
CH ₄	2,10	2,05	2,01	2,01	2,10	0,00	0,05	0,09	0,09	0,23	2,52	4,41	4,50
C(s)				3,26									
N ₂	37,10	47,09	47,11	45,48	43,37	6,27	-3,72	-3,74	-2,11	14,47	-8,59	-8,62	-4,88
PCI													
(MJ/Nm ³)	6,34	4,92	4,92	5,18	5,23	-1,11	0,31	0,31	0,05	-21,27	5,86	6,02	1,02

Tabela 7.2. Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Wei (2005), para gaseificação de madeira em gaseificadores de corrente descendente. Temperatura de grade $T=750,53^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $\text{MC}=13,34\%$.

Species	M1	M2	M3	M4	Exp.	S - M1	S - M2	S - M3	S - M4	Sr - M1	Sr - M2	Sr - M3	Sr - M4
H ₂	26,87	20,82	20,87	21,04	17,06	-9,81	-3,76	-3,81	-3,98	-57,49	-22,05	-22,35	-23,34
CO	26,95	20,03	20,04	15,27	22,02	-4,93	1,99	1,98	6,75	-22,40	9,03	8,97	30,66
CO ₂	8,85	11,91	11,88	13,08	12,42	3,57	0,51	0,54	-0,66	28,71	4,08	4,33	-5,31
CH ₄	2,20	2,10	2,05	2,02	3,41	1,21	1,31	1,36	1,39	35,51	38,33	40,03	40,67
C(s)	-	-	-	7,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	35,13	45,13	45,15	41,36	45,09	9,96	-0,04	-0,06	3,73	22,10	-0,09	-0,14	8,28
PCI													
(MJ/Nm ³)	6,50	5,07	5,06	5,68	5,21	-1,29	0,14	0,15	-0,47	-24,75	2,71	2,95	-8,96

Tabela 7.3. Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Wei (2005), para gaseificação de madeira em gaseificadores de corrente descendente. Temperatura de grade $T=615^{\circ}\text{C}$ e conteúdo de umidade $\text{MC}=13,35\%$.

Species	M1	M2	M3	M4	Exp.	S - M1	S - M2	S - M3	S - M4	Sr - M1	Sr - M2	Sr - M3	Sr - M4
H ₂	29,36	23,89	21,13	23,07	15,52	-13,84	-8,37	-5,61	-7,55	-89,18	-53,91	-36,16	-48,62
CO	27,47	19,73	19,00	5,85	18,59	-8,88	-1,14	-0,41	12,74	-47,75	-6,15	-2,22	68,52
CO ₂	9,64	13,02	14,76	15,39	10,24	0,61	-2,78	-4,52	-5,15	5,91	-27,13	-44,13	-50,26
CH ₄	3,33	2,75	5,95	2,40	1,64	-1,69	-1,11	-4,31	-0,76	-103,28	-67,57	-262,65	-46,60
C(s)	-	-	-	25,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	30,20	40,61	39,16	27,72	54,01	23,81	13,40	14,85	26,29	44,08	24,80	27,50	48,68
PCI (MJ/Nm ³)	7,18	5,55	6,24	7,86	4,07	-3,11	-1,48	-2,17	-3,80	-76,46	-36,42	-53,45	-93,35

Tabela 7.4. Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados nos trabalhos de Zainal et. al. (2001), Altafini et. al. (2003) e Jayah et. al. (2003).

Parameter	Zainal et al. (2001)					Altafini et al. (2003)					Jayah et al. (2003)				
	Madeira MC=20% T=800°C					Madeira de serragem MC=11% T=832°C					Madeira de borracha MC=16% T=900°C				
	Gaseificador de corrente descendente					Gaseificador de corrente descendente					Gaseificador de corrente descendente				
	Exp.	M1	M2	M3	M4	Exp.	M1	M2	M3	M4	Exp.	M1	M2	M3	M4
H ₂	15,23	23,11	18,76	18,79	18,78	14,00	19,57	15,63	15,67	16,07	17,00	20,78	16,09	16,09	16,17
CO	23,04	22,44	17,94	17,96	15,88	20,14	23,14	18,43	18,44	16,87	18,40	22,39	17,64	17,66	17,11
CO ₂	16,42	10,50	12,46	12,43	12,92	12,06	8,87	11,08	11,07	11,44	10,60	8,98	11,11	11,10	11,21
CH ₄	1,58	2,08	2,04	2,007	2,004	2,31	2,04	2,024	2,002	2,001	1,30	2,02	2,01	2,0004	2,0004
N ₂	42,31	41,86	48,80	48,80	47,67	50,79	46,38	52,82	52,82	52,20	52,70	45,82	53,13	53,14	53,23
C	-	-	-	-	2,76	-	-	-	-	1,42	-	-	-	-	0,262
O ₂	1,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCI															
(MJ/Nm ³)	4,85	5,56	4,60	4,59	4,79	-	5,28	4,34	4,34	4,46	-	5,31	4,30	4,29	4,27
PCS															
(MJ/Nm ³)	-	6,06	5,01	5,008	5,19	5,04	5,71	4,70	4,70	4,80	-	5,76	4,66	4,66	4,64

Quadro 7.1. Comparação qualitativa dos modelos propostos neste trabalho com modelos de equilíbrio apresentados em trabalhos publicados.

Composição e PCI	Caso 1: Incremento do conteúdo de umidade a temperatura constante. Caso 2: Incremento da temperatura para conteúdo de umidade constante.				
	Presente Trabalho	Zainal et al. (2001)	Mountouris et al. (2006)	Jarungthammachote et al. (2007)	Azzone et al. (2012)
H ₂	<u>Caso 1</u> : incrementa <u>Caso 2</u> : diminui (acima de 640°C)	<u>Caso 1</u> : incrementa	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : incrementa	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : diminui
CO	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : diminui (acima de 640°C para M1, M2 e M3) incrementa (para M4)	<u>Caso 1</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : incrementa	<u>Caso 1</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : incrementa
CO ₂	<u>Caso 1</u> : incrementa <u>Caso 2</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : incrementa	<u>Caso 1</u> : incrementa <u>Caso 2</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : incrementa	<u>Caso 1</u> : incrementa <u>Caso 2</u> : diminui
CH ₄	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui	-	<u>Caso 1</u> : incrementa	<u>Caso 2</u> : incrementa
N ₂	<u>Caso 1</u> : diminui (para M1, M2, M3). incrementa (para M4). <u>Caso 2</u> : incrementa	<u>Caso 1</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : incrementa
PCI	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : incrementa	<u>Caso 1</u> : diminui	<u>Caso 1</u> : diminui <u>Caso 2</u> : diminui

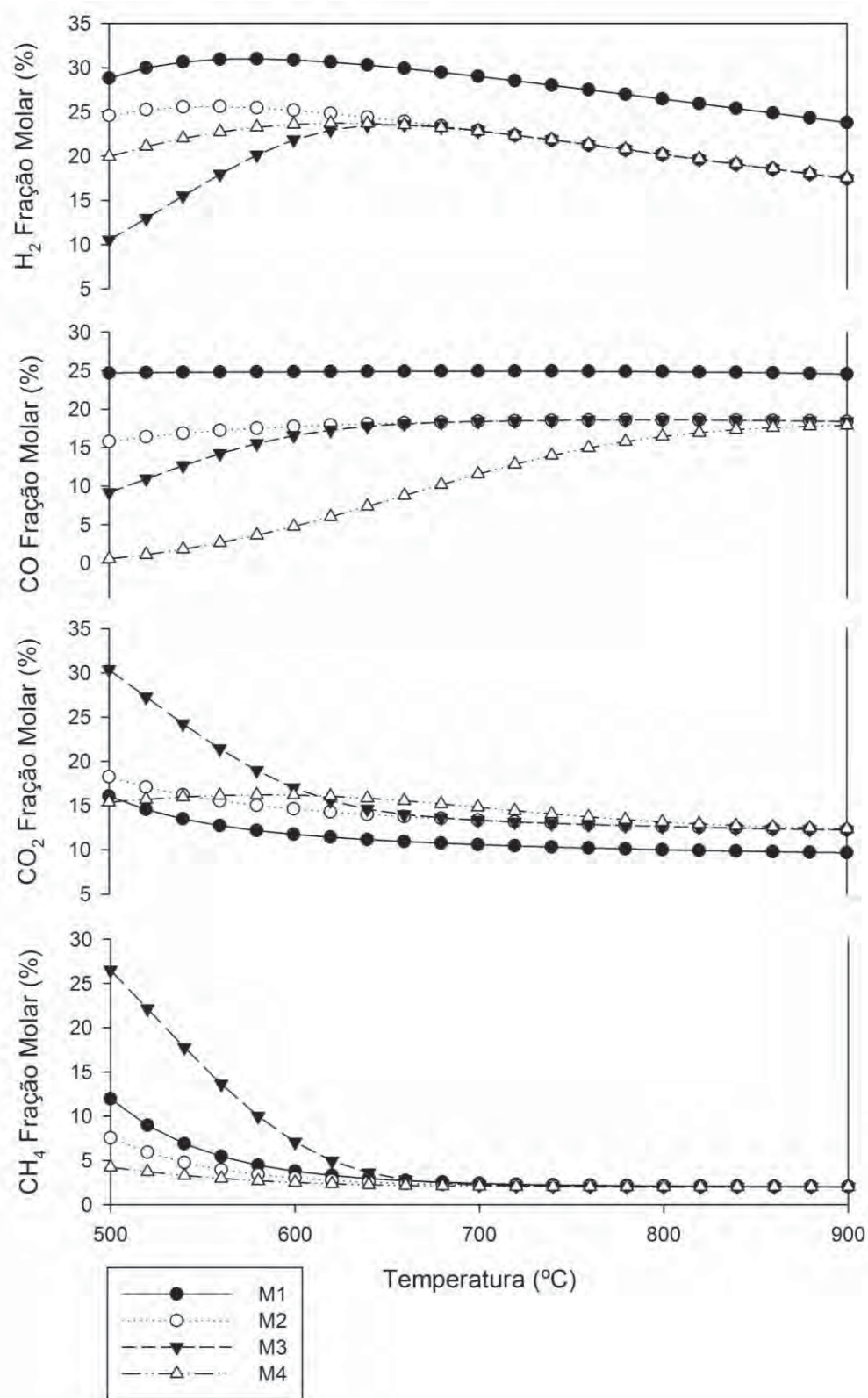


Figura 7.1. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Comparação das frações molares de CH₄, CO, CO₂ e H₂ obtidos com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

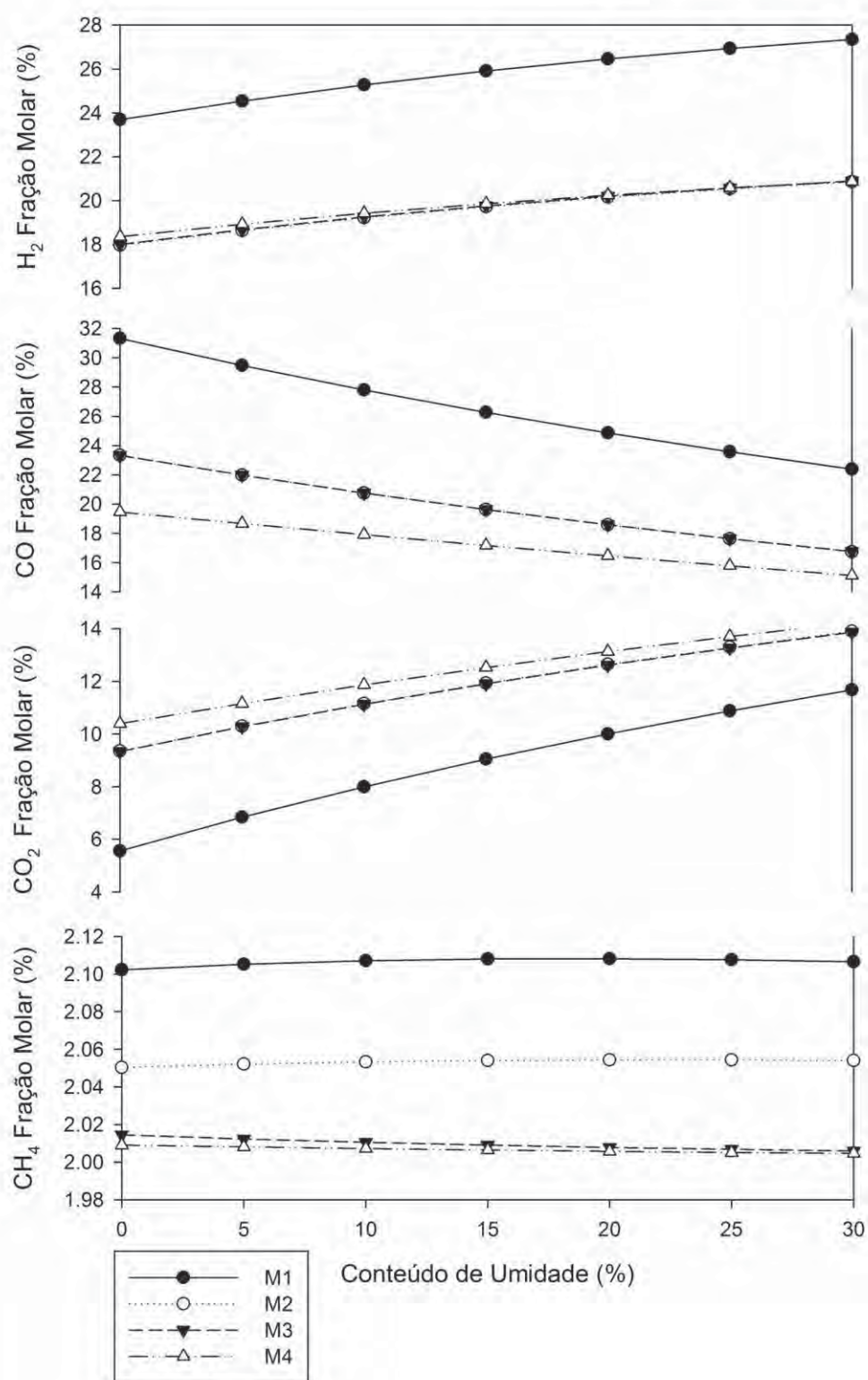


Figura 7.2. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Comparação das frações molares de CH₄, CO, CO₂ e H₂ obtidos com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

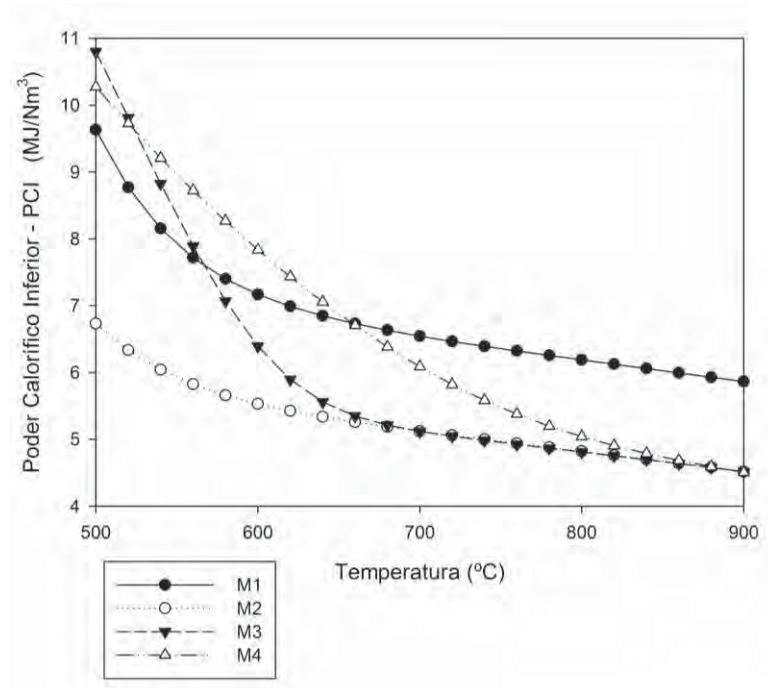


Figura 7.3. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

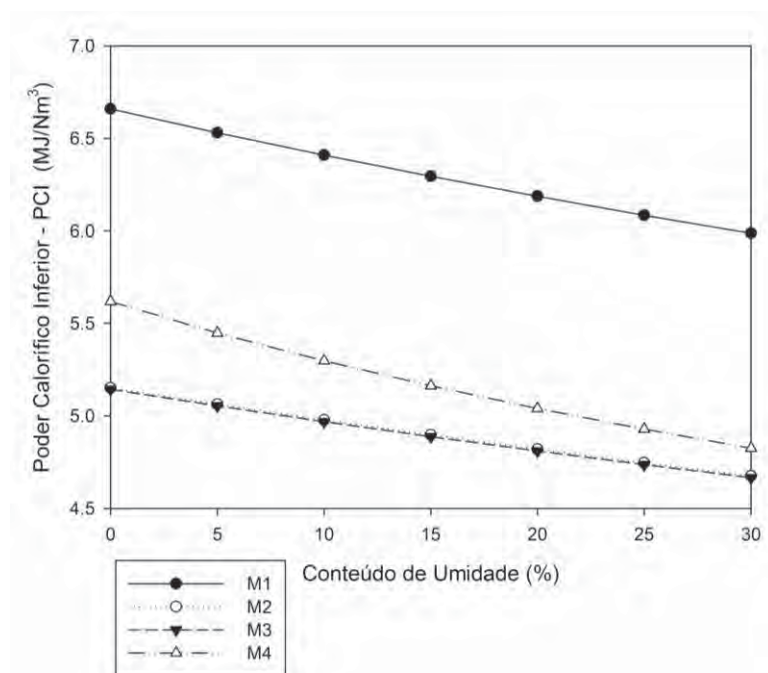


Figura 7.4. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

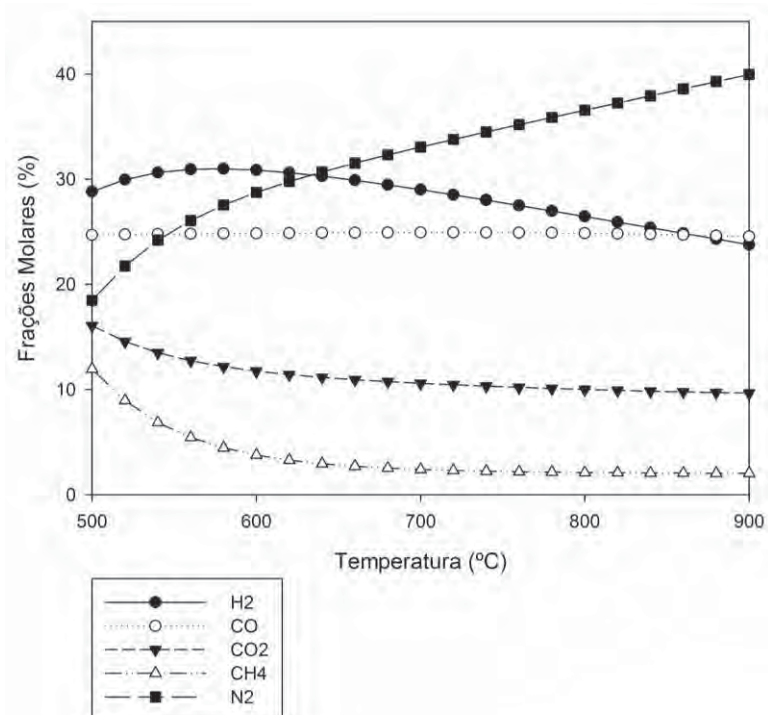


Figura 7.5. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

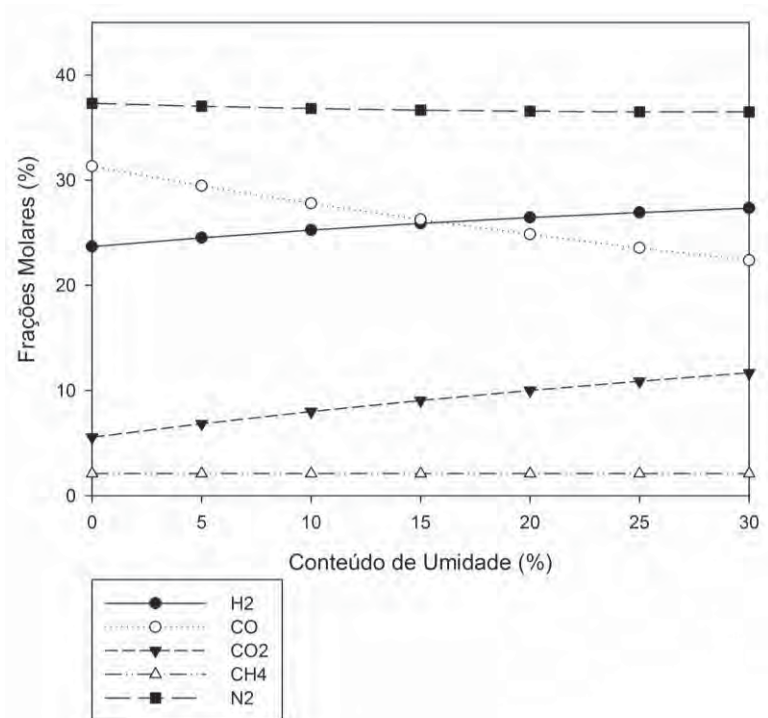


Figura 7.6. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

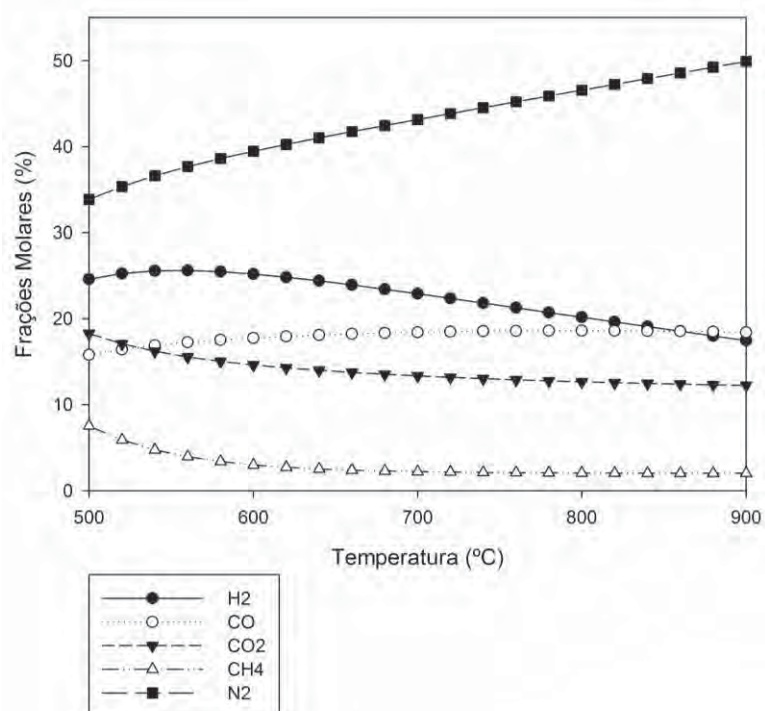


Figura 7.7. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

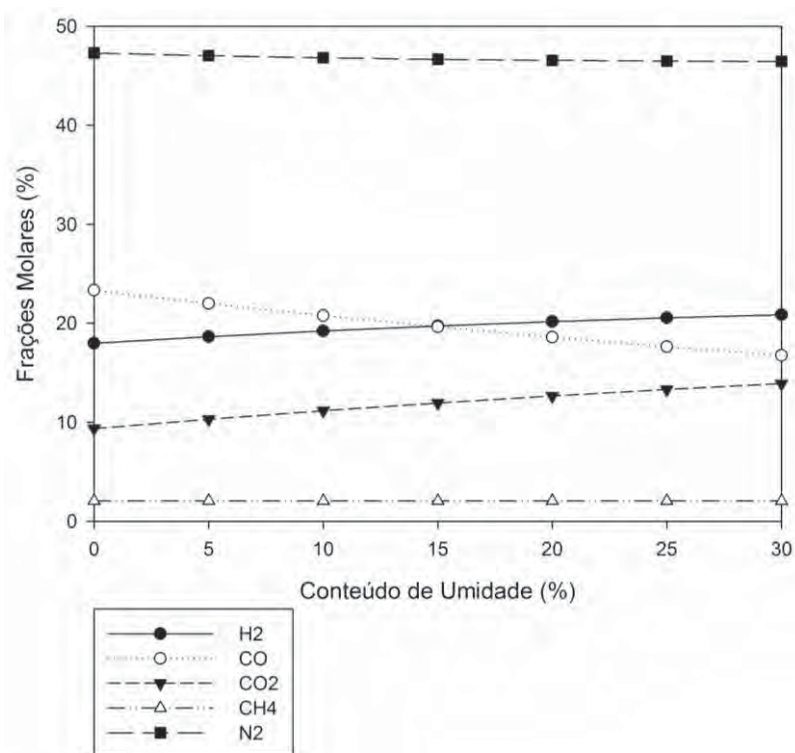


Figura 7.8. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

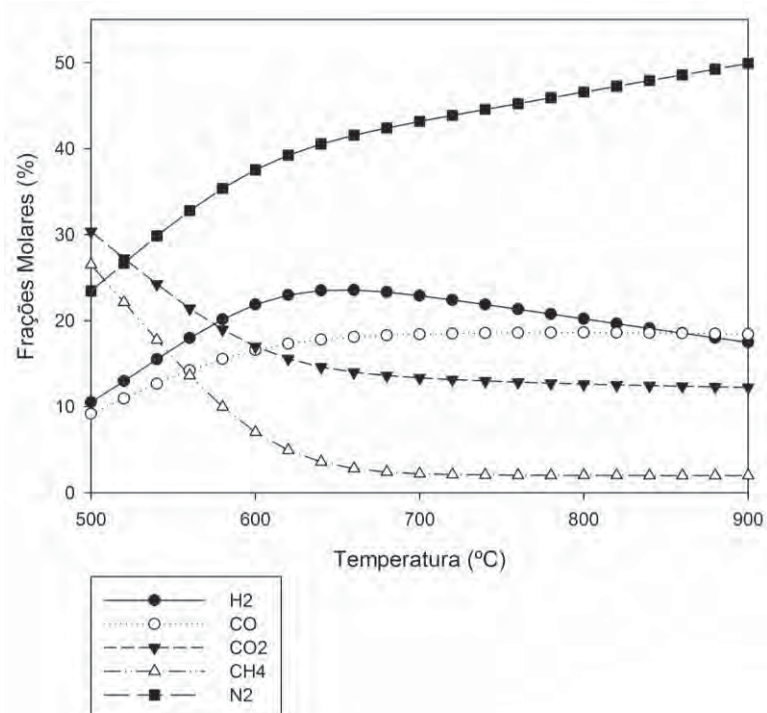


Figura 7.9. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

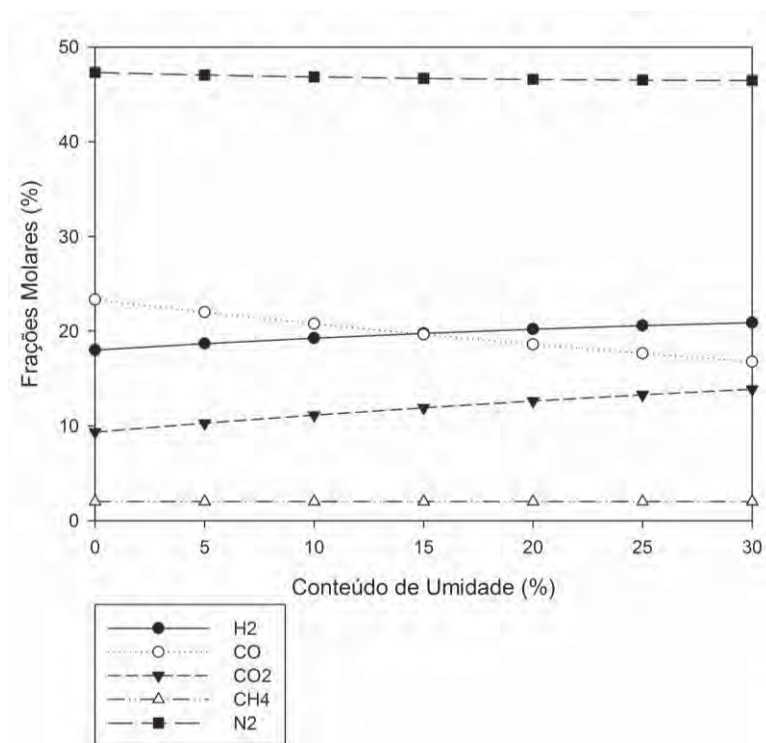


Figura 7.10. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

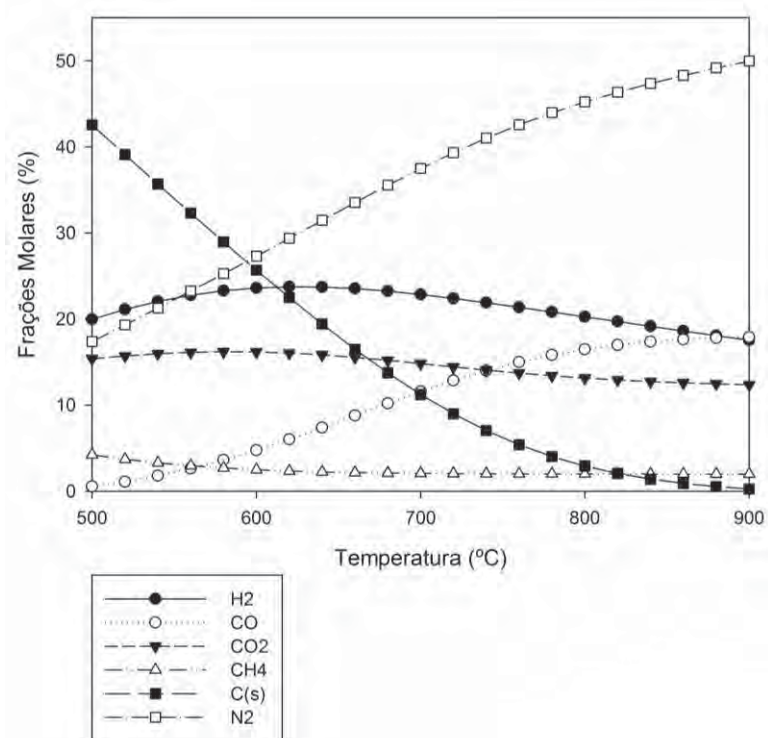


Figura 7.11. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

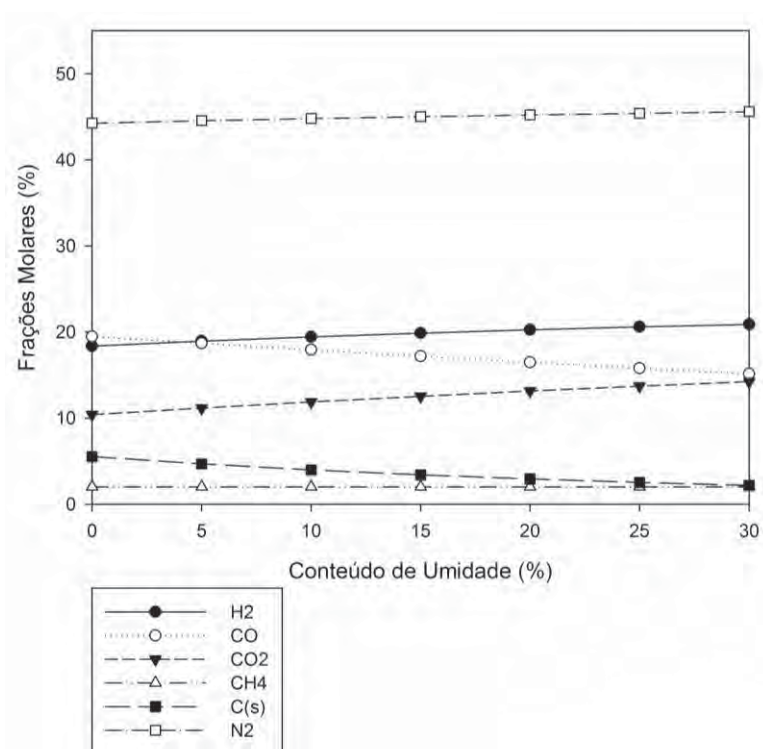


Figura 7.12. Simulação Gaseificador de Corrente Descendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

7.2 Validação e Resultados dos Modelos Aplicados a Gaseificadores de Corrente Ascendente (*Updraft*)

Nesta seção, avaliam-se os modelos M1, M2, M3 e M4 com modificações, tal como foram obtidos na seção 4.9.

7.2.1 Validação dos modelos aplicados a gaseificadores de corrente ascendente

Para validar os modelos, serão utilizados o erro e o erro relativo porcentual. Foram utilizadas as equações (7.1) e (7.2) respectivamente.

Os dados experimentais de dois trabalhos foram utilizados para a validação dos modelos. Os resultados de tais comparações são apresentados nas Tabelas 7.5 - 7.7.

Os modelos M1, M2, M3 e M4 modificados apresentam uma aproximação aceitável com os dados experimentais apresentados por Mandl et al. (2010) e Seggiani et al. (2012) para o caso de madeira peletizada. No caso de lodo de esgoto peletizado, o modelo M1 modificado não fornece dados reais e, portanto, os resultados apresentados na Tabela 7.7 correspondem aos modelos M2, M3 e M4. Os modelos apresentaram uma melhor aproximação para o caso da gaseificação de madeira peletizada que para o caso de lodo de esgoto peletizado.

7.2.2 Resultados das simulações para a composição do gás de síntese obtido em gaseificadores de corrente ascendente

Os resultados das simulações para a gaseificação de madeira peletizada e m gaseificados de corrente ascendente são apresentados nas Figuras 7.13 - 7.24. As Figuras 7.13 e 7.14 apresentam a comparação das quantidades de CH_4 , CO_2 , CO e H_2 , obtidas para os casos de temperatura variável e conteúdo de umidade variável, respectivamente. As Figuras 7.15 e 7.16 apresentam os poderes caloríficos inferiores obtidos para os mesmos dois casos mencionados linhas acima. Finalmente, as composições do gás de síntese para os casos já mencionados e para cada um dos modelos são apresentadas nas Figuras 7.17 - 7.24.

Da análise da Figura 7.13, a concentração de H_2 fornecida pelos modelos M1, M2 e M3, diminui com o aumento da temperatura. No entanto, a concentração de H_2 fornecida pelo modelo M4 aumenta até 800°C e para as temperaturas maiores que 800°C diminui. A concentração de CO fornecida pelos modelos M1, M2 e M3, aumenta até estabilizar-se aproximadamente a 700°C . A concentração de CO fornecida pelo modelo M4 aumenta até

estabilizar-se a 800° C aproximadamente. A concentração de CO₂ diminui com o aumento da temperatura para os modelos M1, M2 e M3, e aumenta para o modelo M4 até 600°C. Para temperaturas maiores que 600° C, a concentração de CO₂, determinada com o modelo M4, diminui. Finalmente, a concentração de CH₄ tende a zero e foi ajustada em 2% , como explicado no subitem 4.9 do presente trabalho.

Para o caso de umidade variável, apresentado na Figura 7.14, com o aumento da mesma, as concentrações de H₂, CO e CH₄ diminuem, no entanto, a concentração de CO₂ aumenta.

Tabela 7.5. Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Mandl et. al. (2010), para gaseificação de madeira pelletizada num gaseificador de corrente ascendente. Temperatura de gaseificação T=900°C e conteúdo de umidade MC=6%.

Espécies e PCI	M1	M2	M3	M4	Exp.	S - M1	S - M2	S - M3	S - M4	Sr - M1	Sr - M2	Sr - M3	Sr - M4
H ₂	9,68	6,76	4,77	6,45	5,98	-3,70	-0,78	1,21	-0,47	-61,82	-13,12	20,26	-7,87
CO	28,44	25,57	22,24	22,93	30,62	2,18	5,05	8,38	7,69	7,13	16,49	27,38	25,12
CO ₂	4,14	5,91	7,08	6,24	6,34	2,20	0,43	-0,74	0,10	34,64	6,78	-11,63	1,62
CH ₄	2,01	2,00	2,00	2,00	1,96	-0,05	-0,04	-0,04	-0,04	-2,30	-2,15	-2,04	-2,05
C(s)	-	-	-	1,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	55,74	59,75	63,92	60,68	55,10	-0,64	-4,65	-8,82	-5,58	-1,15	-8,44	-16,00	-10,12
PCI (MJ/Nm ³)	4,91	4,29	3,70	4,22	5,22	0,31	0,93	1,52	1,00	5,96	17,86	29,06	19,07

Tabela 7.6. Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Seggiani et. al. (2012), para gaseificação de madeira pelletizada num gaseificador de corrente ascendente. Temperatura de gaseificação T=900°C e conteúdo de umidade MC=8%.

Espécies e PCI		M1	M2	M3	M4	Exp.	S - M1	S - M2	S - M3	S - M4	Sr - M1	Sr - M2	Sr - M3	Sr - M4
H ₂		4.79	7.62	5.19	7.28	6.30	1.51	-1.32	1.11	-0.98	23.97	-20.97	17.61	-15.57
CO		22.10	26.52	22.77	23.71	30.90	8.80	4.38	8.13	7.19	28.49	14.19	26.30	23.27
CO ₂		7.16	5.47	6.81	5.80	8.60	1.44	3.13	1.79	2.80	16.79	36.40	20.81	32.54
CH ₄		2.00	2.00	2.00	2.00	1.92	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-4.23	-4.30	-4.17	-4.18
C(s)		-	-	-	2.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂		63.96	58.39	63.23	59.11	50.10	-13.86	-8.29	-13.13	-9.01	-27.66	-16.55	-26.20	-17.98
PCI (MJ/Nm ³)		3.69	4.48	3.81	4.46	5.27	1.59	0.79	1.47	0.81	30.06	15.04	27.83	15.45

Tabela 7.7. Comparação das simulações com dados experimentais, apresentados por Seggiani et. al. (2012), para gaseificação de lodo de esgoto pelletizado num gaseificador de corrente ascendente. Temperatura de gaseificação T=900°C e conteúdo de umidade MC=20%.

Espécies e PCI	M2	M3	M4	Exp.	S - M2	S - M3	S - M4	Sr - M2	Sr - M3	Sr - M4
H ₂	4,18	3,41	4,02	3,90	-0,28	0,49	-0,12	-7,19	12,51	-3,19
CO	15,89	14,42	14,19	9,90	-5,99	-4,52	-4,29	-60,51	-45,66	-43,33
CO ₂	7,20	7,48	7,33	11,80	4,60	4,32	4,47	38,97	36,63	37,92
CH ₄	2,00	2,00	1,93	0,88	-1,12	-1,12	-1,05	-127,33	-127,27	-119,06
C(s)	-	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	70,73	72,69	72,53	69,70	-1,03	-2,99	-2,83	-1,47	-4,29	-4,06
PCI (MJ/Nm ³)	2,91	2,66	2,69	1,99	-0,92	-0,68	-0,70	-46,37	-33,97	-35,09

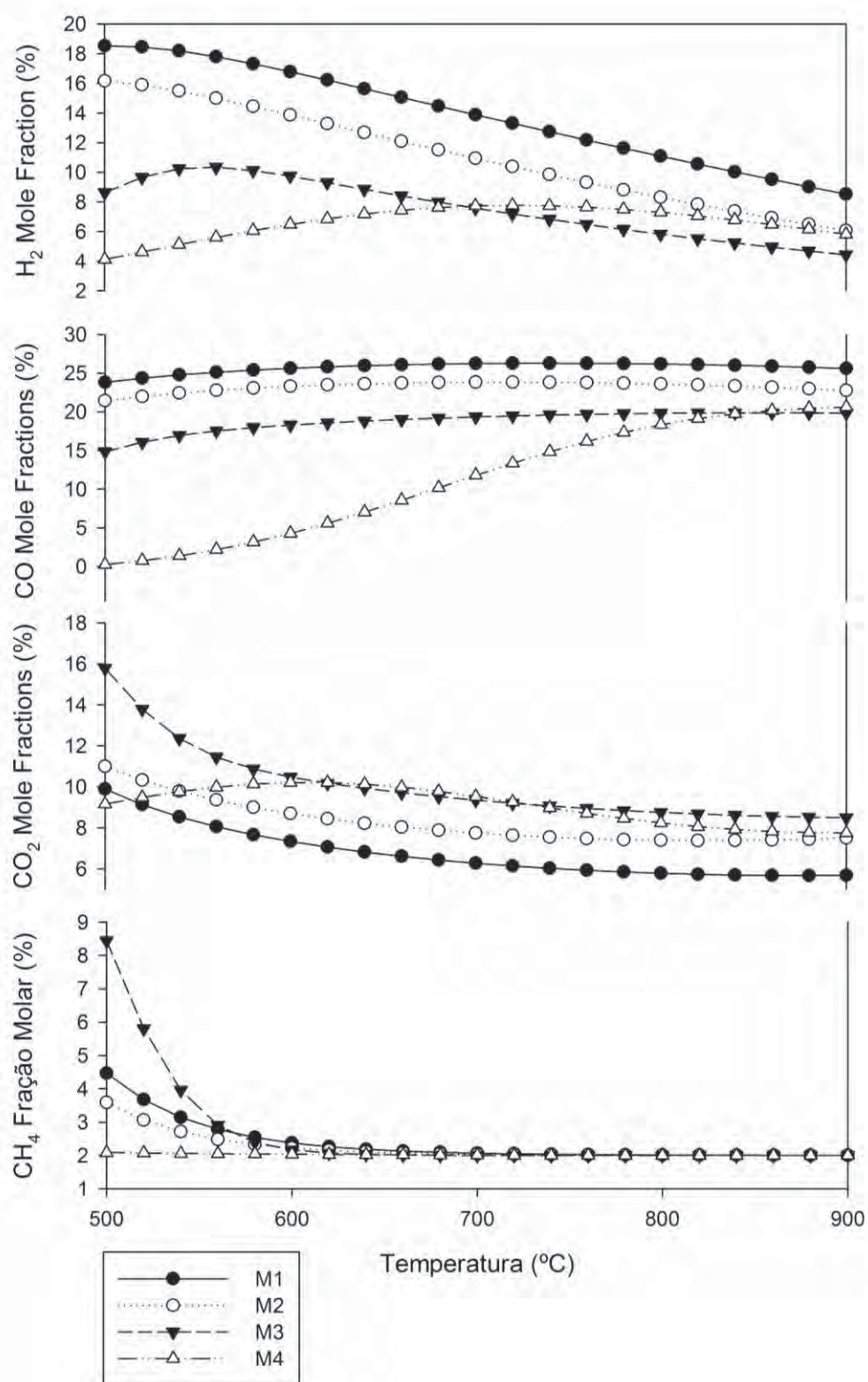


Figura 7.13. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Comparação das frações molares de CH₄, CO, CO₂ e H₂ obtidos com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

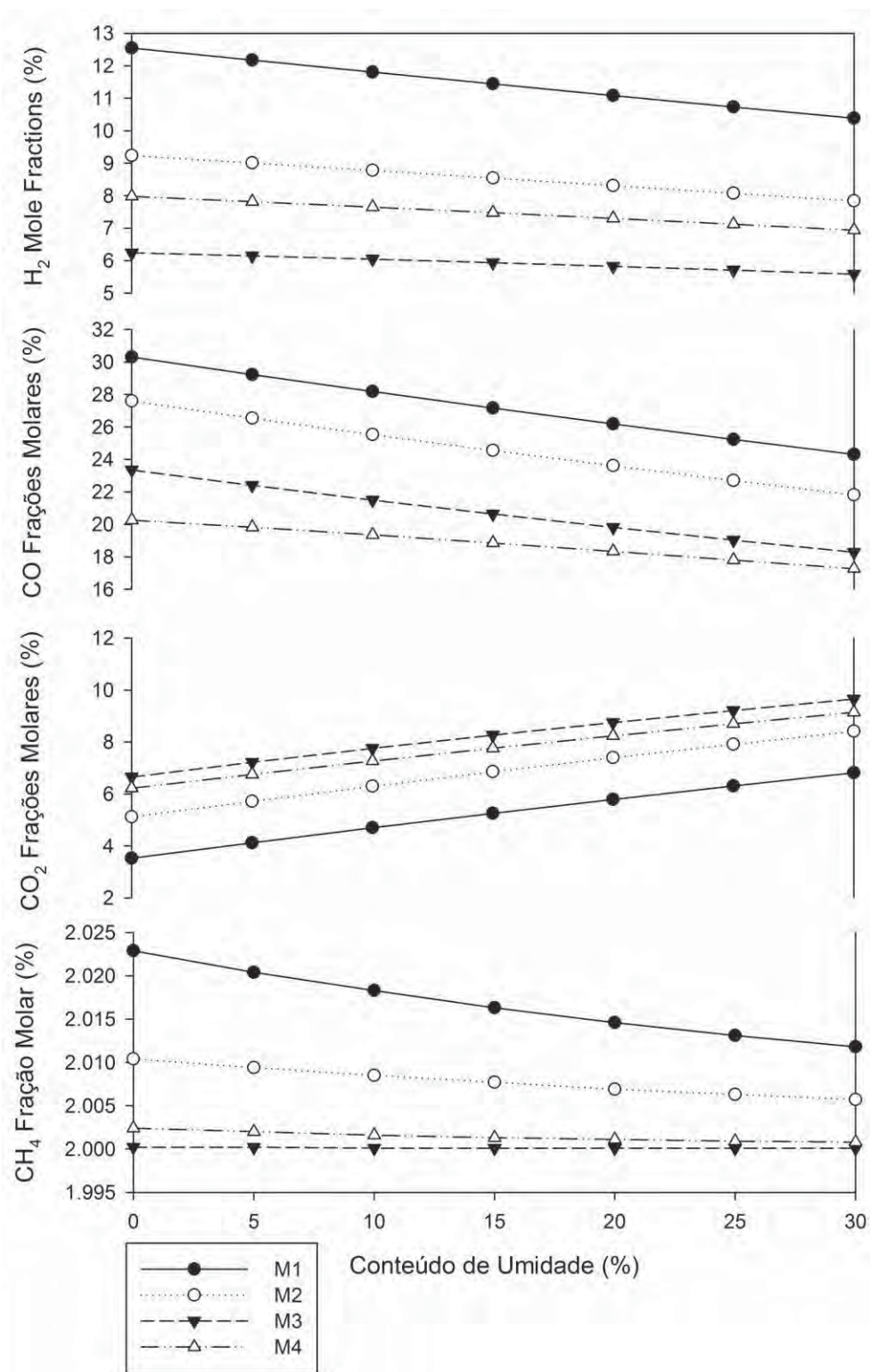


Figura 7.14. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Comparação das frações molares de CH₄, CO, CO₂ e H₂ obtidos com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

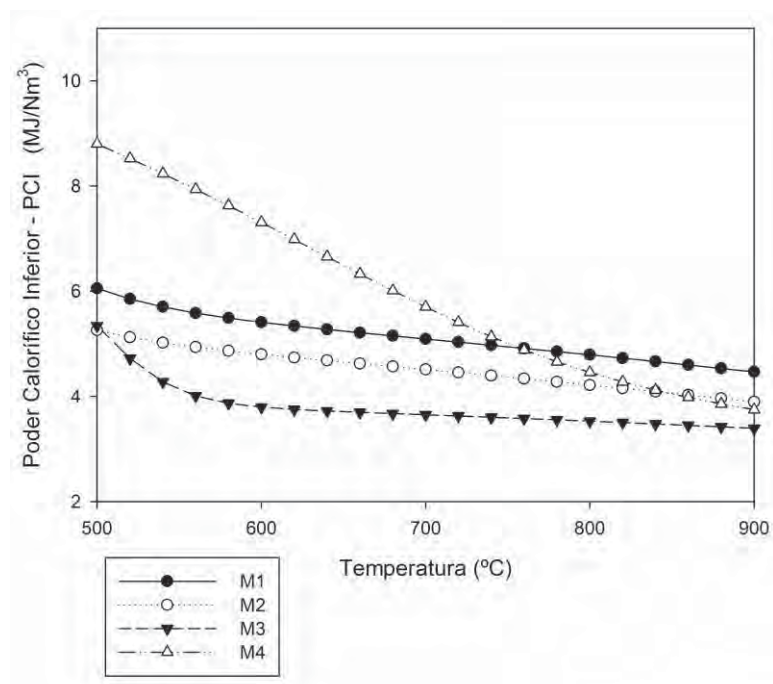


Figura 7.15. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

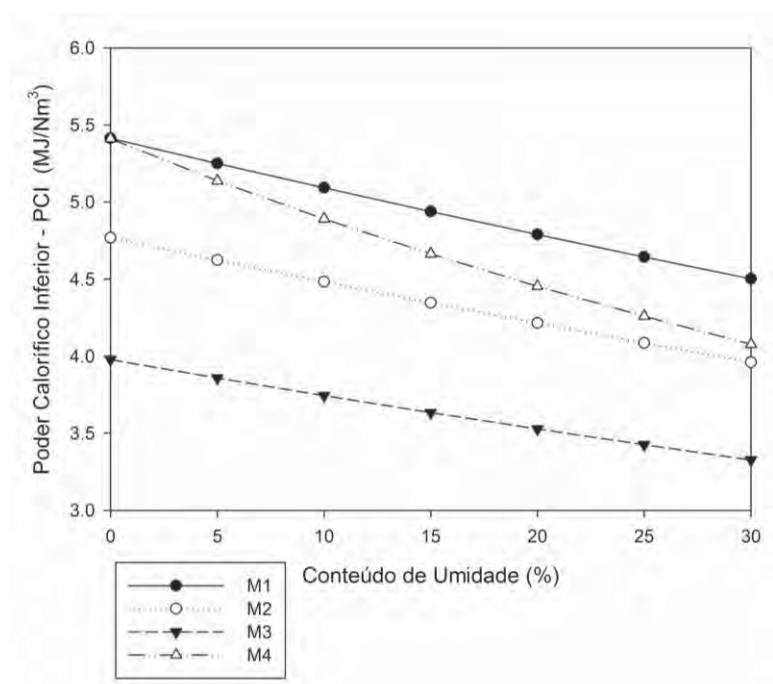


Figura 7.16. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Poder calorífico superior obtido com os quatro modelos para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

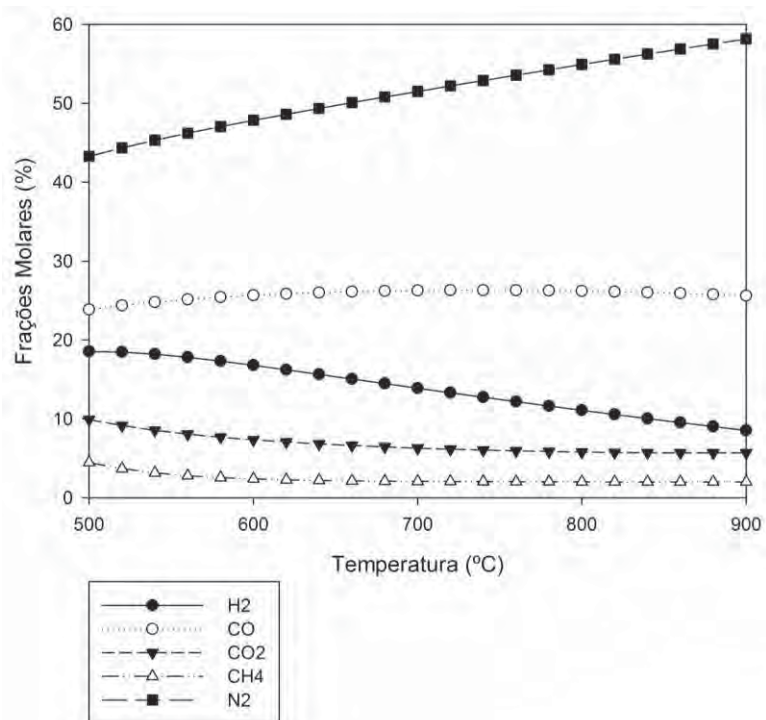


Figura 7.17. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

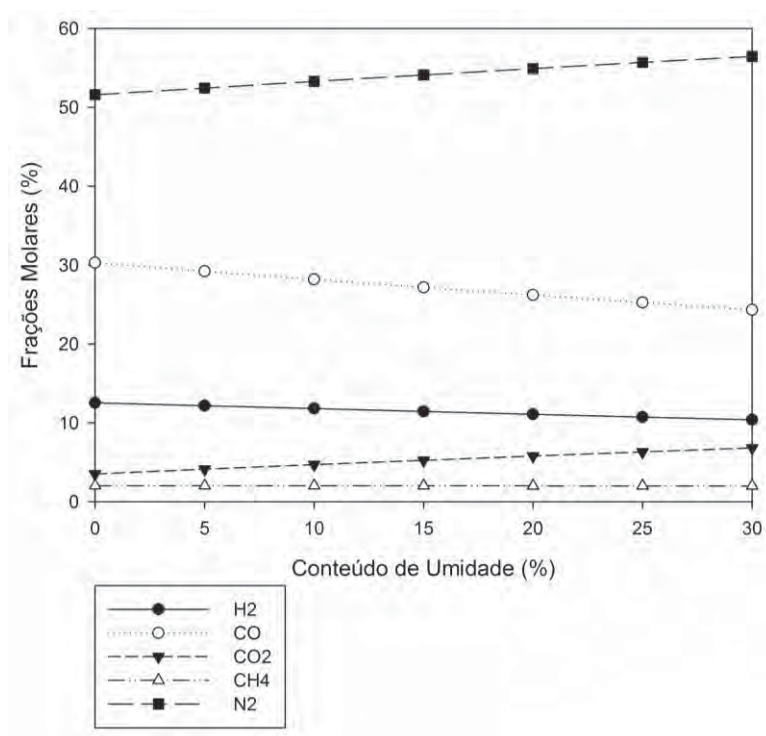


Figura 7.18. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M1 para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

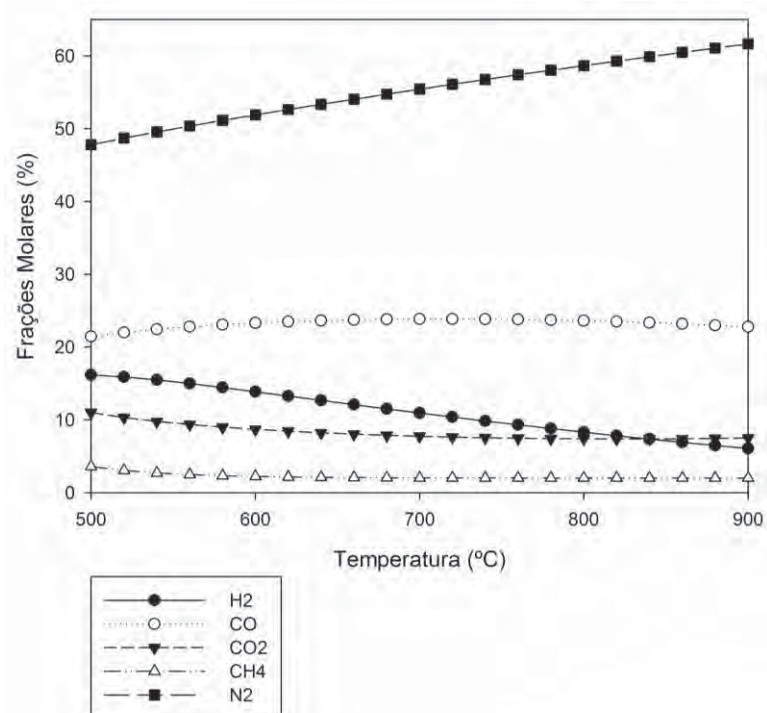


Figura 7.19. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

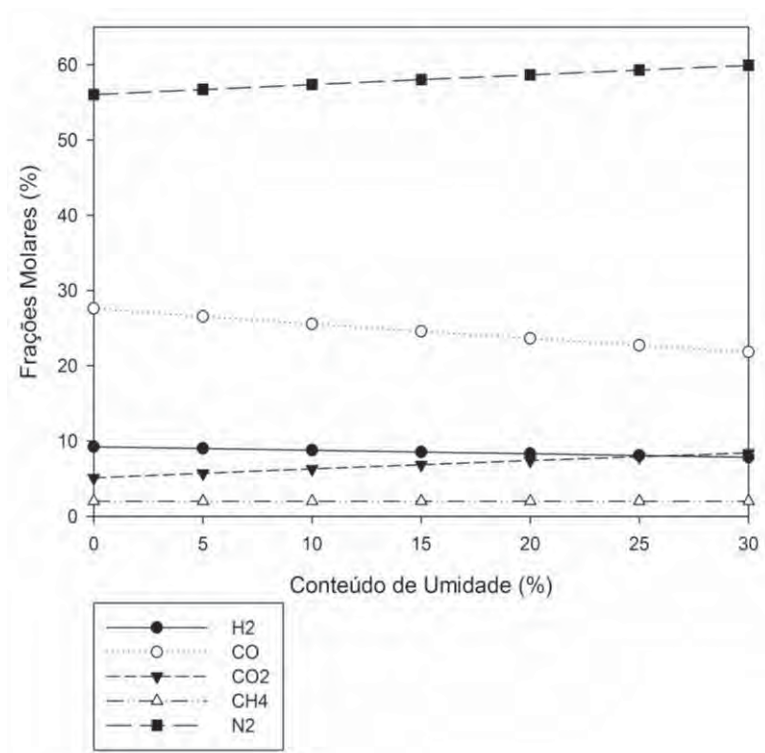


Figura 7.20. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M2 para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

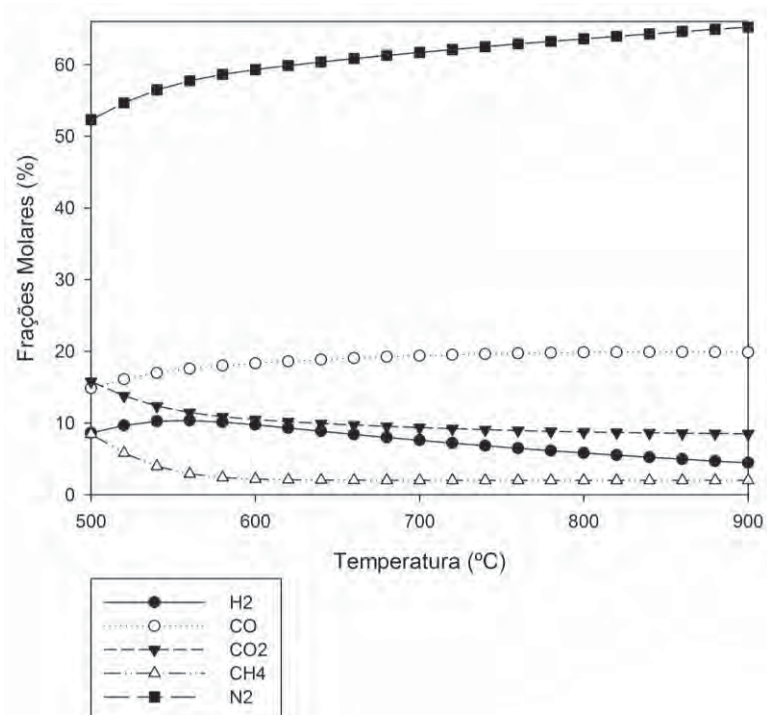


Figura 7.21. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

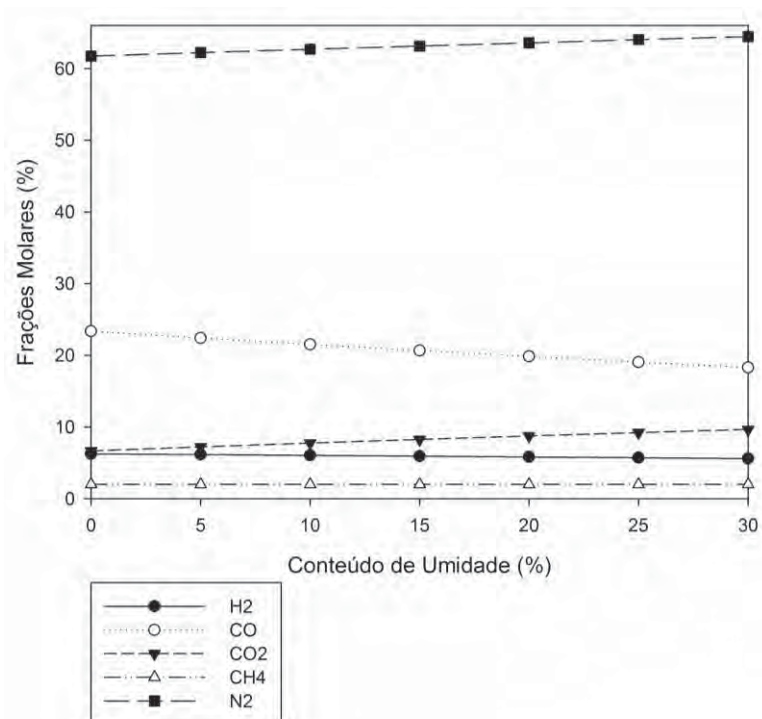


Figura 7.22. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M3 para diferentes conteúdos de umidade e $T=800^{\circ}C$.

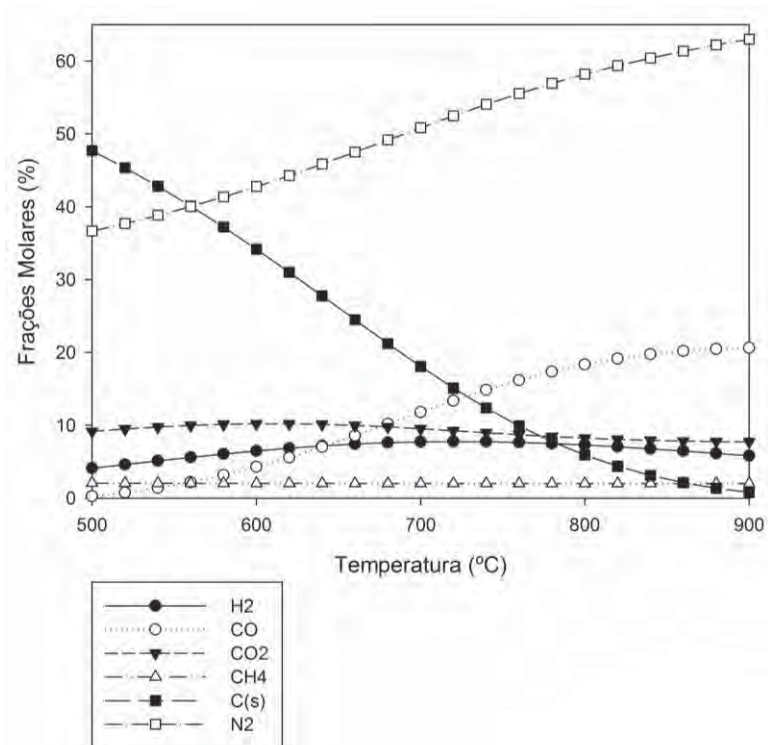


Figura 7.23. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes temperaturas e conteúdo de umidade MC=20%.

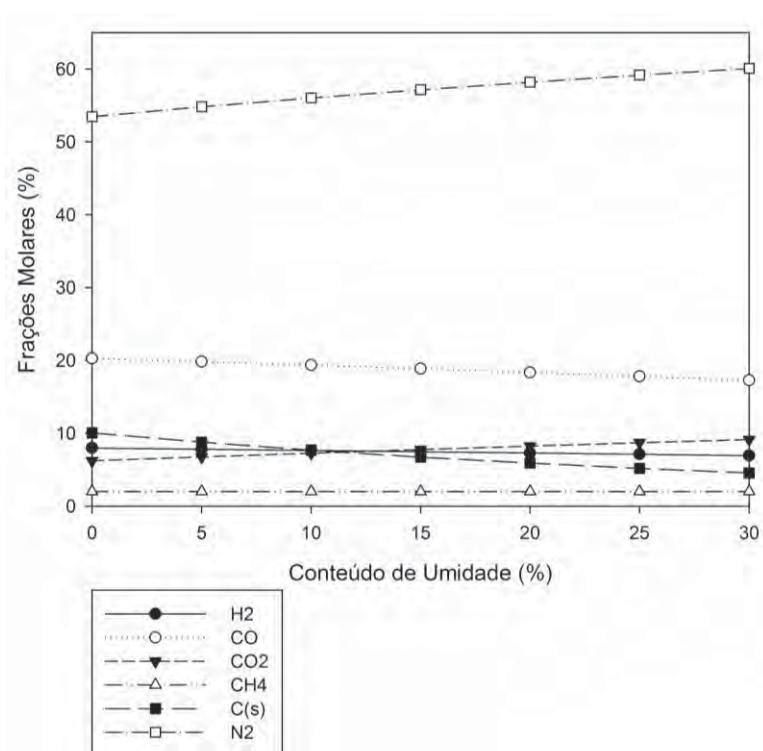


Figura 7.24. Simulação Gaseificador de Corrente Ascendente: Composição do gás de síntese obtido com o modelo M4 para diferentes conteúdos de umidade e T=800°C.

7.3 Validação e Resultados do Modelo para a Combustão de Gás de Síntese

7.3.1 Validação do Modelo

O modelo será testado com os resultados obtidos com o *software* de equilíbrio químico Gaseq, desenvolvido por Morley, o qual pode ser descarregado de forma gratuita no endereço eletrônico: <http://www.c.morley.dsl.pipex.com/>. Nas referências, o *software* é citado utilizando o nome do autor. Este software utiliza uma rotina de minimização de energias de Gibbs para estabelecer as condições de equilíbrio no processo de combustão. Na tabela 7.8, apresentam-se os resultados da combustão estequiométrica de gás de síntese à pressão constante. Como é possível observar, existe um bom ajuste dos dados obtidos neste trabalho com os dados obtidos utilizando Gaseq, exceto para o caso do NO, no qual existe um grande erro relativo. Isto pode ser devido à diferença nos métodos de solução ou aos critérios de convergência adotados.

Tabela 7.8. Frações molares do gás produto da combustão à pressão constante de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente descendente

	Modelo	Gaseq	S	Sr (%)
CO ₂	1,75*10 ⁻¹	1,76*10 ⁻¹	2,70*10 ⁻⁴	0,15
CO	2,93*10 ⁻³	2,67*10 ⁻³	-2,63*10 ⁻⁴	-9,86
H ₂ O	1,15*10 ⁻¹	1,15*10 ⁻¹	-1,42*10 ⁻⁴	-0,12
H ₂	4,59*10 ⁻⁴	4,18*10 ⁻⁴	-4,12*10 ⁻⁵	-9,87
O ₂	1,02*10 ⁻³	1,23*10 ⁻³	2,08*10 ⁻⁴	16,92
O	8,16*10 ⁻⁶	1,02*10 ⁻⁵	2,04*10 ⁻⁶	20,00
NO	1,34*10 ⁻³	4,40*10 ⁻⁴	-9,01*10 ⁻⁴	-204,67
N ₂	7,04*10 ⁻¹	7,05*10 ⁻¹	4,85*10 ⁻⁴	0,07
T(K)	1893,15	1898,5	5,35	0,28

7.3.2 Resultados das simulações para a combustão de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente descendente (*Downdraft*)

Nas Figuras 7.25 e 7.26, apresenta-se a variação das frações molares das espécies nos gases da combustão com o aumento do excesso de ar, para a combustão à pressão constante de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente descendente.

Nas Figuras 7.27 e 7.28, apresenta-se a variação das frações molares das espécies nos gases da combustão com o aumento do excesso de ar, para a combustão a volume constante de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente descendente.

Finalmente, nas Figuras 7.29 e 7.30, apresenta-se a variação da temperatura do gás produto da combustão, com o aumento do excesso de ar, para o caso de combustão à pressão constante e a volume constante, respectivamente.

A fração molar mínima de CO_2 é obtida para uma quantidade de ar de 50% do ar estequiométrico, alcançando o máximo para uma quantidade estequiométrica de ar e diminuindo para quantidades de ar maiores que o ar estequiométrico. A fração molar de CO tem um valor máximo para uma quantidade de ar de 0,5 do ar estequiométrico e diminui até alcançar um valor mínimo quando é utilizada uma quantidade estequiométrica de ar. Este valor varia pouco para quantidades de ar maiores que o ar estequiométrico. A quantidade de H_2O apresenta um valor mínimo para a maior quantidade de ar utilizada (1,5 do ar estequiométrico). A fração molar do H_2O alcança o máximo para uma quantidade de ar de aproximadamente 0,8 do ar estequiométrico e diminui até o valor mínimo. O H_2 apresenta um comportamento similar ao CO . As espécies N_2 e O_2 , como é esperado, aumentam suas frações molares com o aumento da quantidade de ar. As frações molares de NO e O_n não apresentam comportamentos regulares. Finalmente, a temperatura, em ambos casos, apresenta um valor mínimo para uma quantidade de ar de 0,5 do ar estequiométrico, alcançando o máximo para uma quantidade estequiométrica de ar e diminuindo para quantidades de ar maiores que o ar estequiométrico.

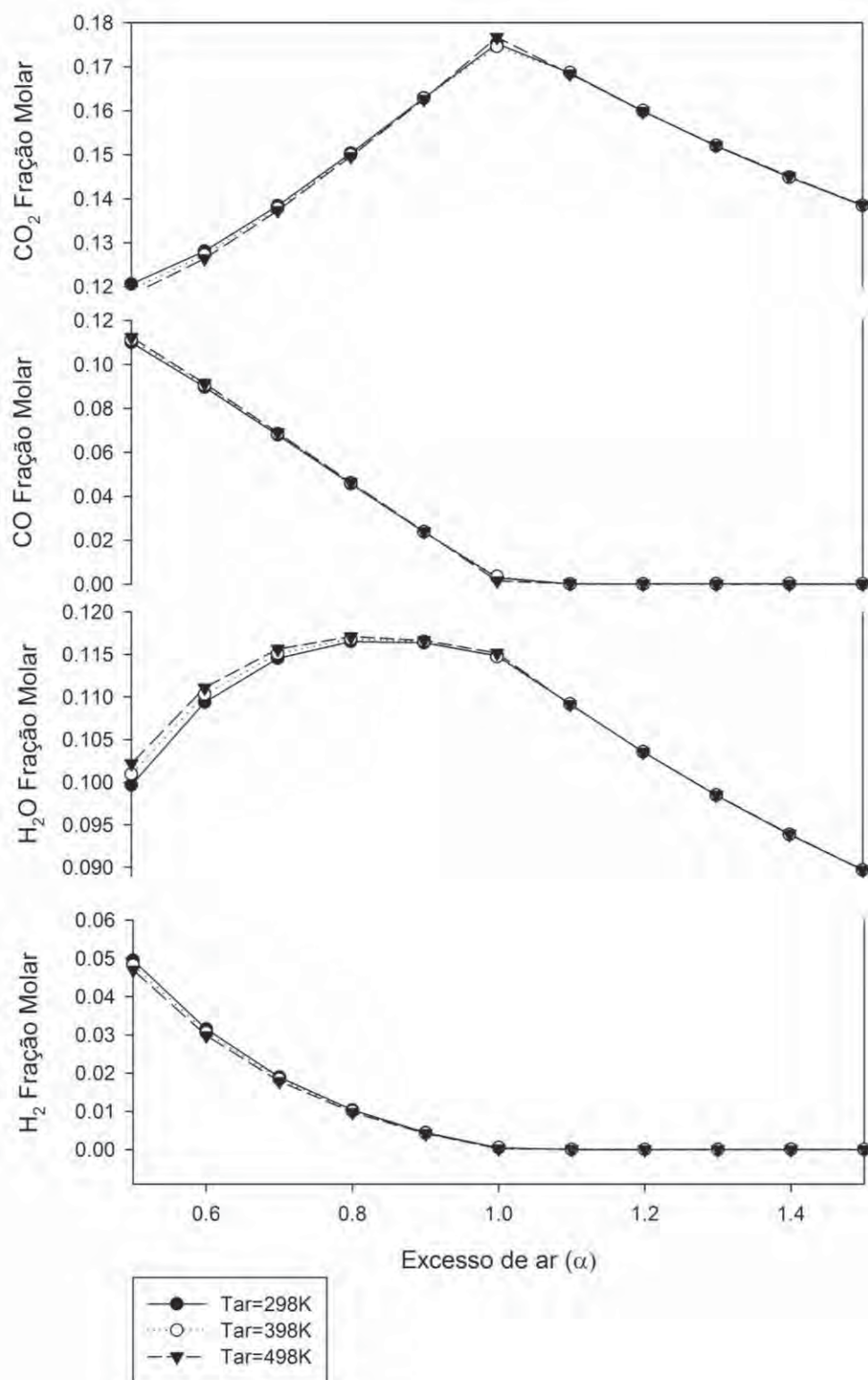


Figura 7.25. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de H₂, H₂O, CO, CO₂ no gás produto da combustão à pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

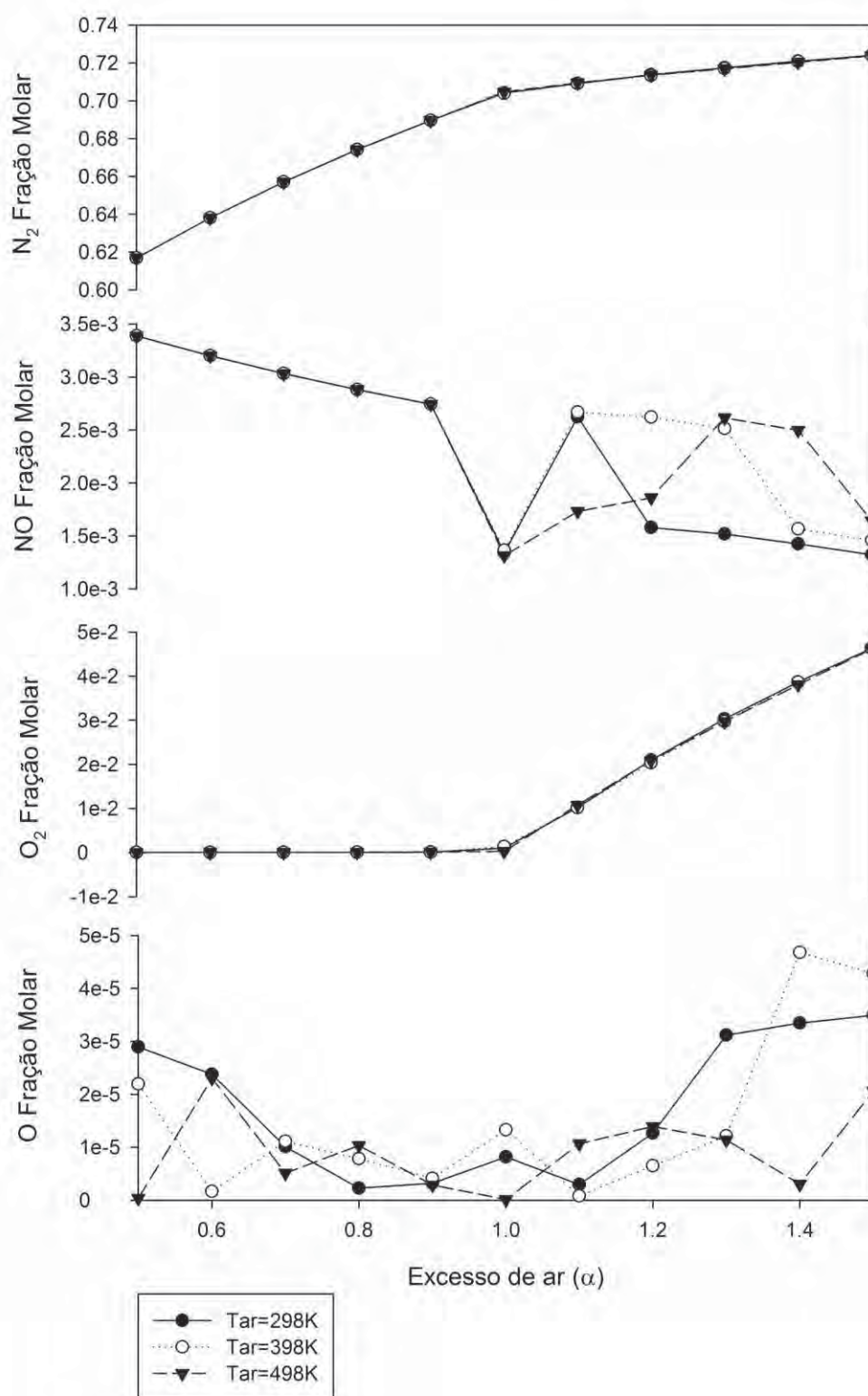


Figura 7.26. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de O, O₂, NO e N₂ no gás produto da combustão à pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

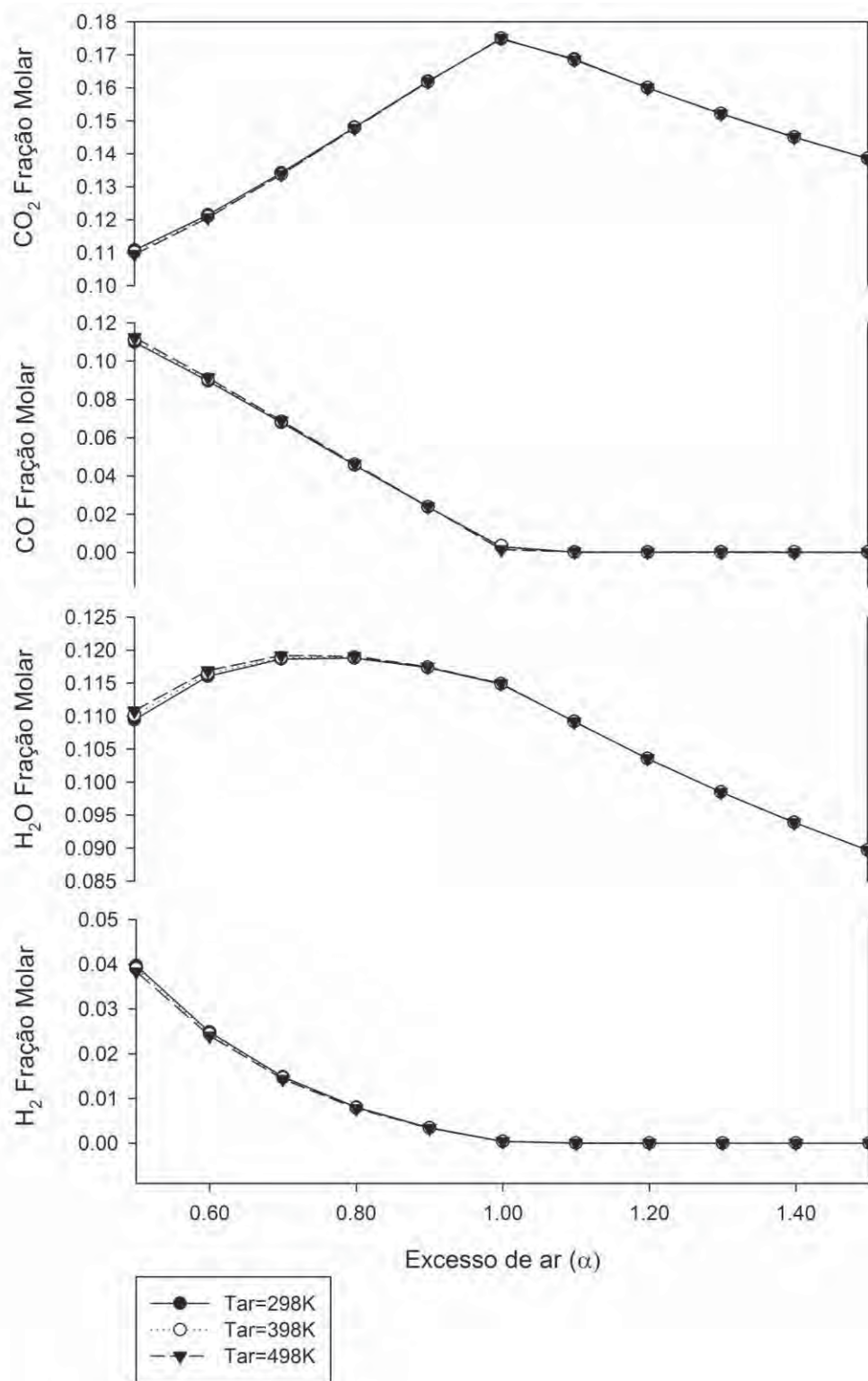


Figura 7.27. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de H_2 , H_2O , CO, CO_2 no gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

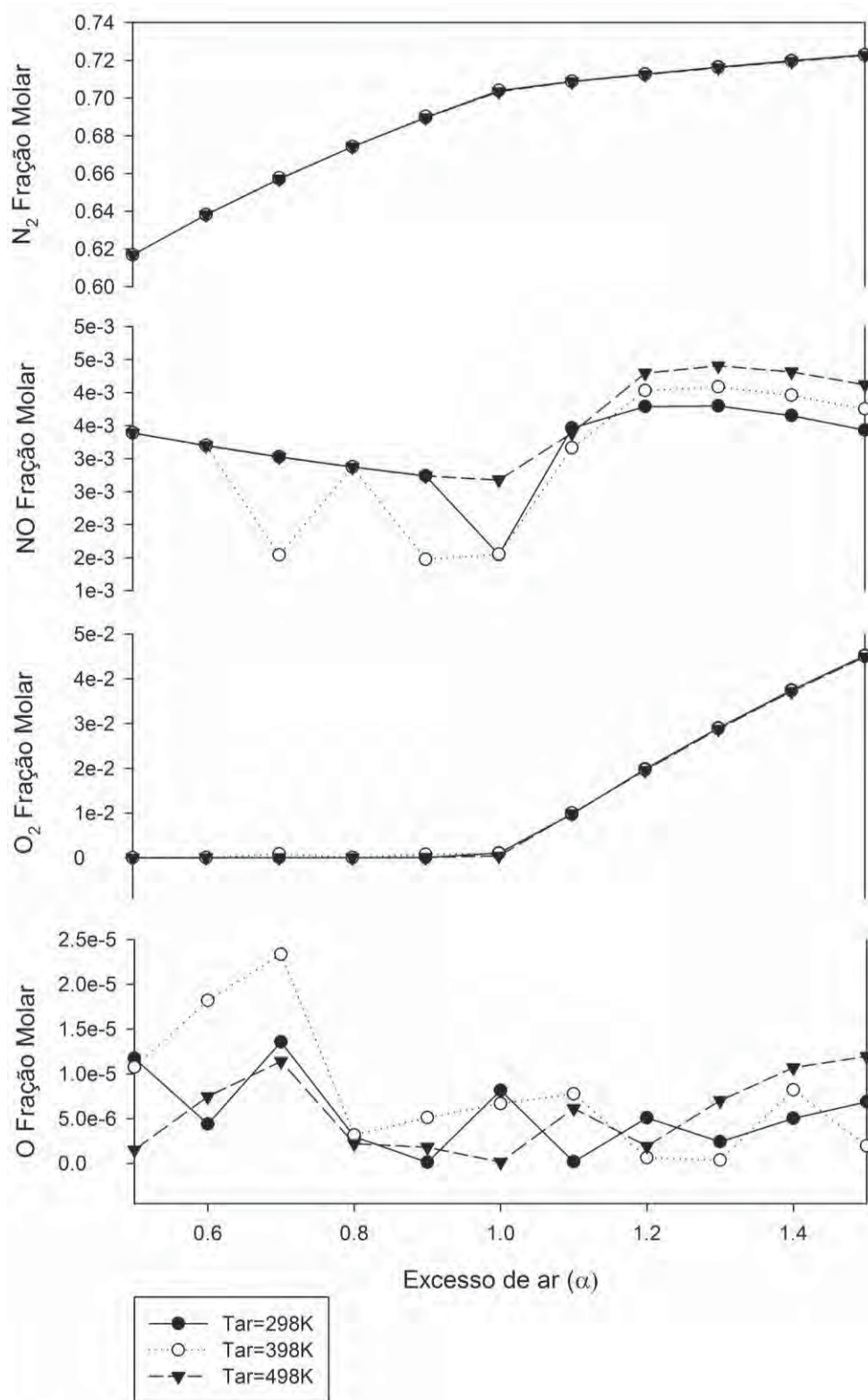


Figura 7.28. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Conteúdo de O, O₂, NO e N₂ no gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

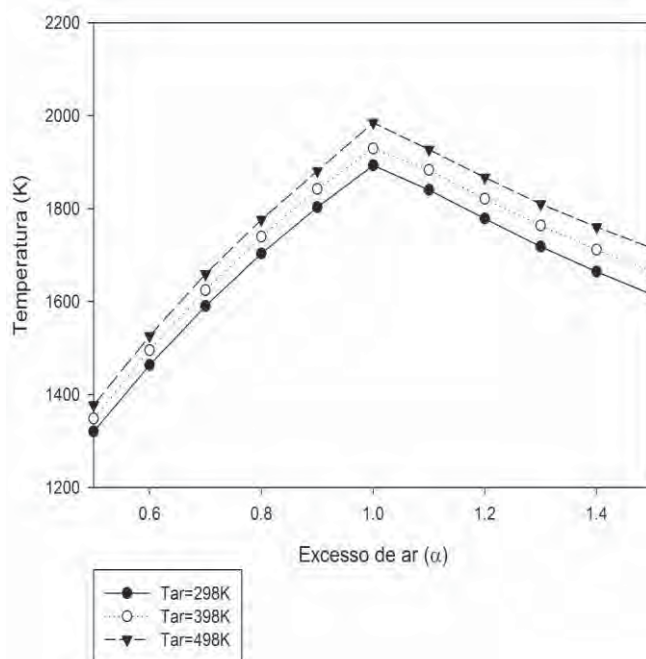


Figura 7.29. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Temperatura do gás produto da combustão a pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

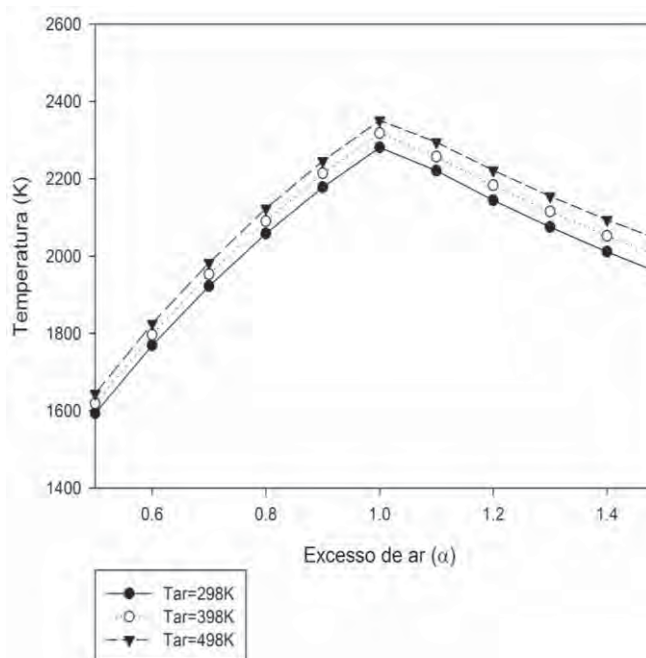


Figura 7.30. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Descendente: Temperatura do gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

7.3.3 Resultados das simulações para a combustão de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente ascendente (*Updraft*)

Nas Figuras 7.31 e 7.32, apresenta-se a variação das frações molares das espécies nos gases da combustão com o aumento do excesso de ar, para a combustão à pressão constante de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente descendente.

Nas Figuras 7.33 e 7.34, apresenta-se a variação das frações molares das espécies nos gases da combustão com o aumento do excesso de ar, para a combustão a volume constante de gás de síntese típico obtido de gaseificadores de corrente descendente.

Finalmente, nas Figuras 7.35 e 7.36, apresenta-se a variação da temperatura do gás produto da combustão, com o aumento do excesso de ar, para o caso de combustão à pressão constante e a volume constante, respectivamente.

O comportamento é o mesmo que aquele descrito na seção 7.3.2, mas com valores numéricos diferentes.

A fração molar mínima de CO_2 é obtida para uma quantidade de ar de 0,5 do ar estequiométrico, alcançando o máximo para uma quantidade estequiométrica de ar e diminuindo para quantidades de ar maiores que o ar estequiométrico. A fração molar de CO tem um valor máximo para uma quantidade de ar de 0,5 do ar estequiométrico e diminui até alcançar um valor mínimo quando é utilizada uma quantidade estequiométrica de ar. Este valor varia pouco para quantidades de ar maiores que o ar estequiométrico. A quantidade de H_2O apresenta um valor mínimo para a maior quantidade de ar utilizada (1,5 do ar estequiométrico). A fração molar do H_2O alcança o máximo para uma quantidade de ar de aproximadamente 0,8 do ar estequiométrico e diminui até o valor mínimo. O H_2 apresenta um comportamento similar ao CO. As espécies N_2 e O_2 , como é esperado, aumentam suas frações molares com o aumento da quantidade de ar. As frações molares de NO e O não apresentam comportamentos regulares. Finalmente, a temperatura, em ambos os casos, apresenta um valor mínimo para uma quantidade de ar de 0,5 do ar estequiométrico, alcançando o máximo para uma quantidade estequiométrica de ar e diminuindo para quantidades de ar maiores que o ar estequiométrico.

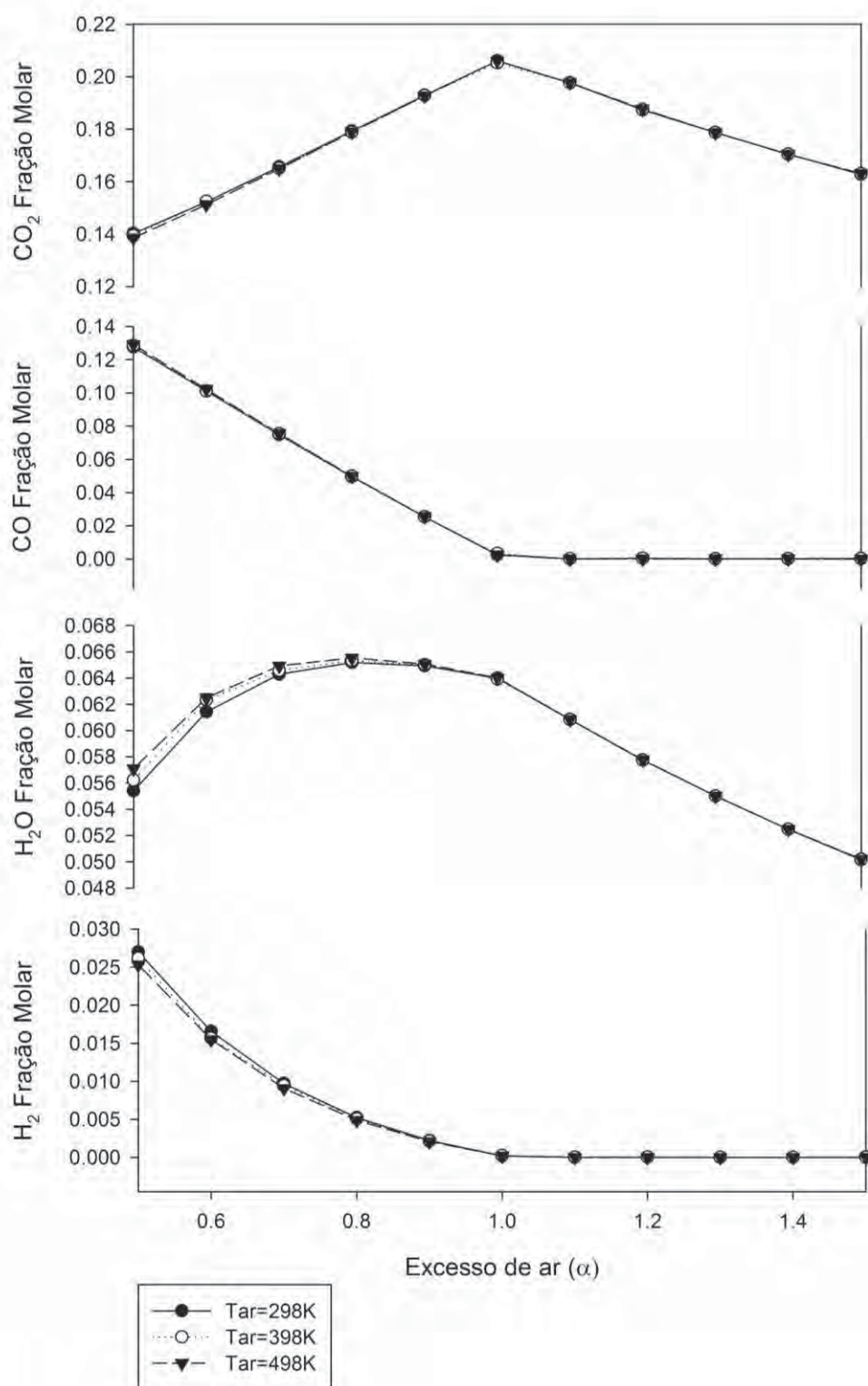


Figura 7.31. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de H₂, H₂O, CO, CO₂ no gás produto da combustão à pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

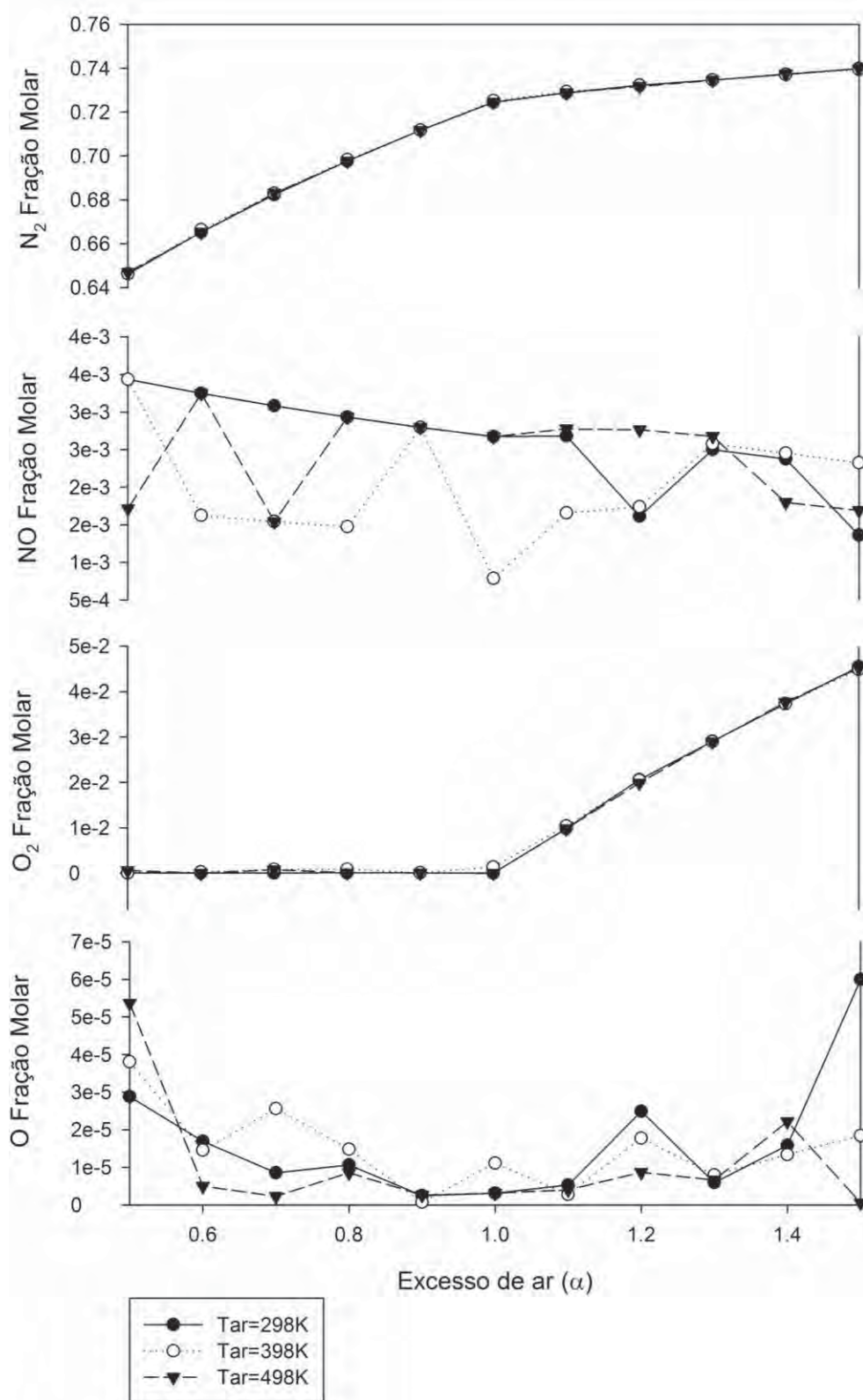


Figura 7.32. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de O, O₂, NO e N₂ no gás produto da combustão à pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

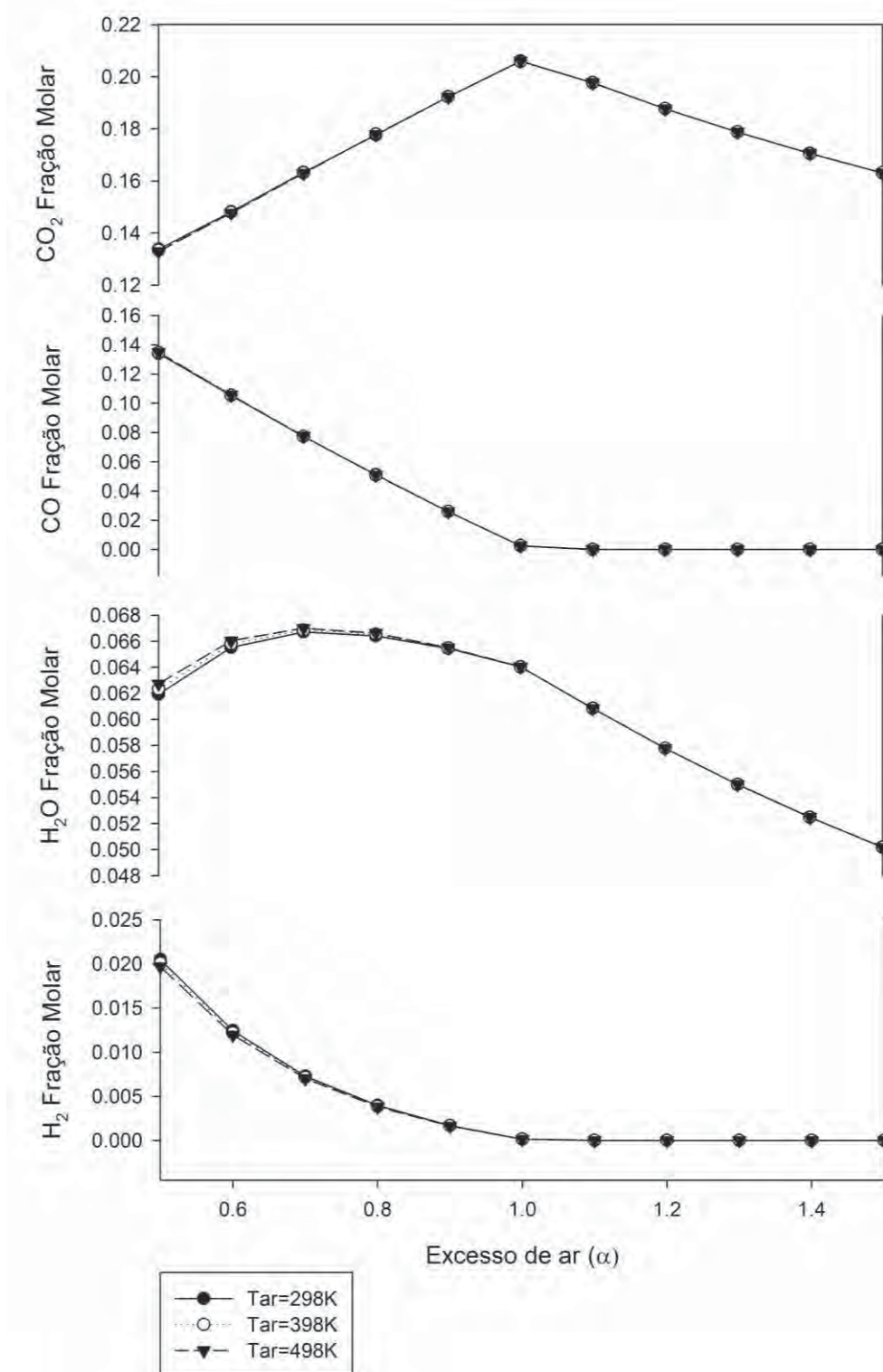


Figura 7.33. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de H₂, H₂O, CO, CO₂ no gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

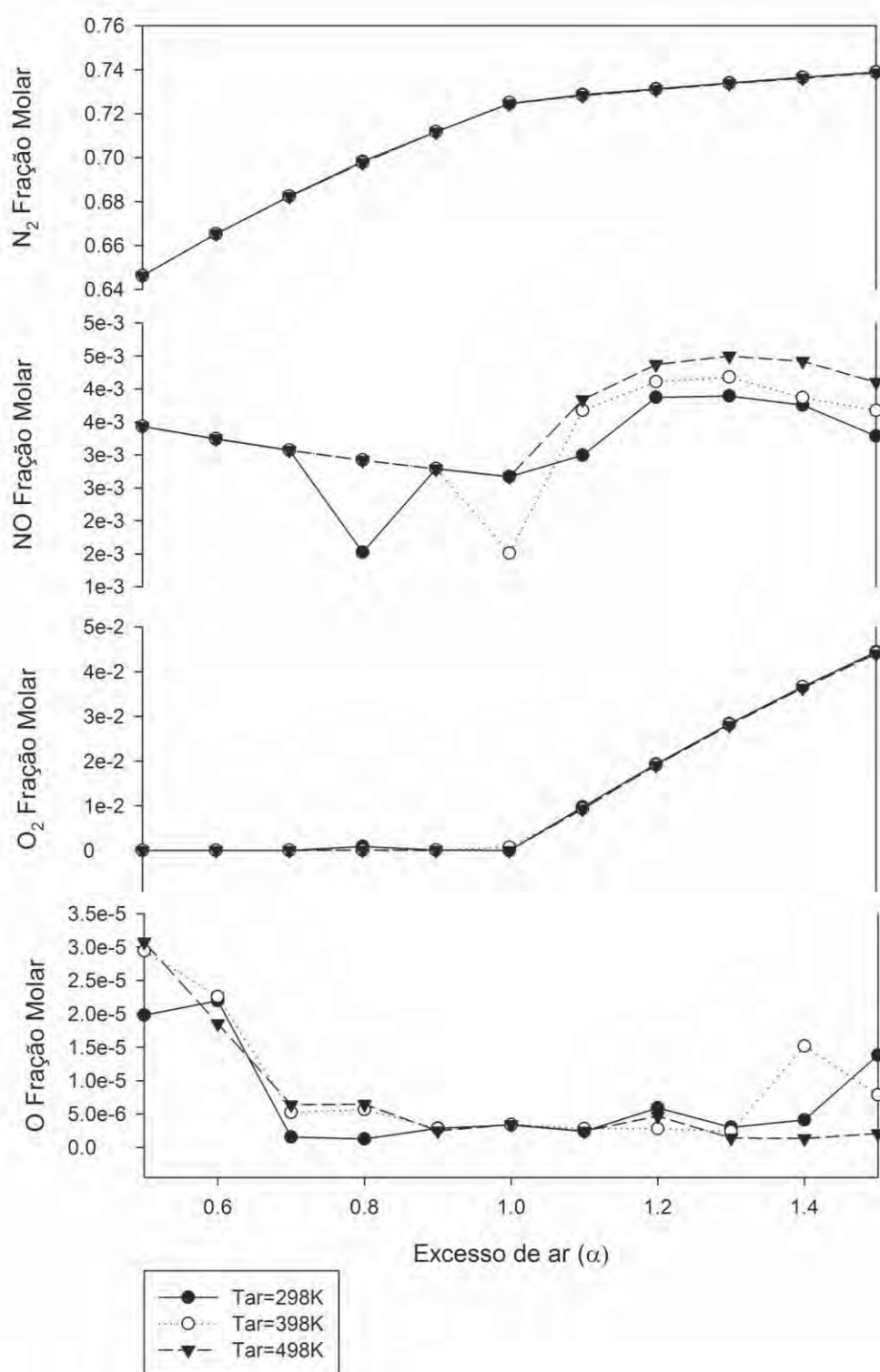


Figura 7.34. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Conteúdo de O, O₂, NO e N₂ no gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

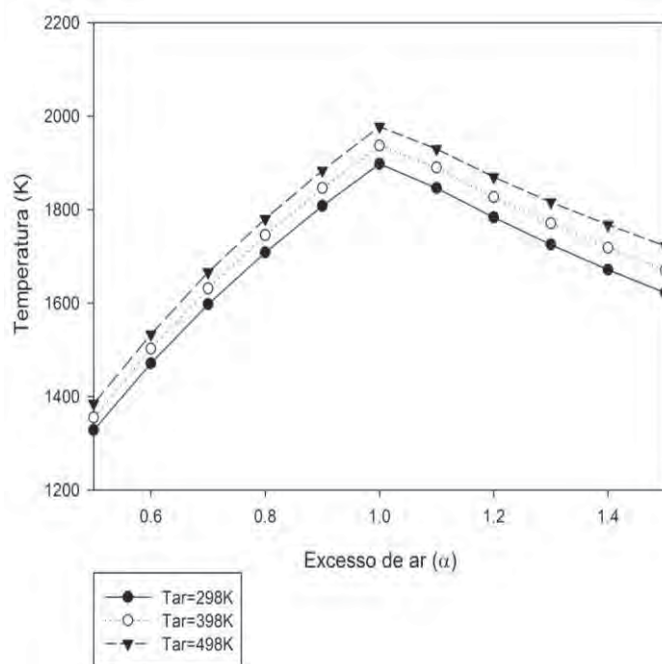


Figura 7.35. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Temperatura do gás produto da combustão à pressão constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

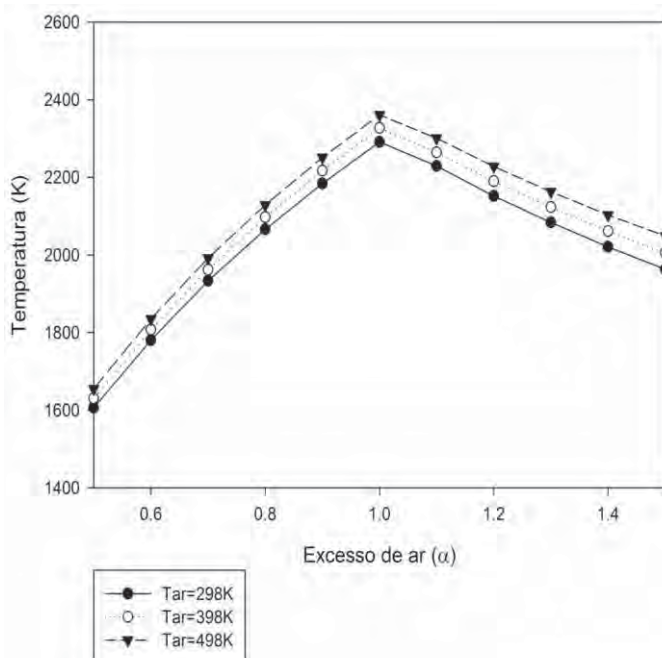


Figura 7.36. Simulação da Combustão de Gás de Síntese Típico Obtido de Gaseificadores de Corrente Ascendente: Temperatura do gás produto da combustão a volume constante para diferentes valores da temperatura do ar e do excesso de ar (α).

8 CONCLUSÕES

Os modelos desenvolvidos no presente trabalho para a gaseificação de biomassa apresentam uma boa aproximação com dados experimentais para gaseificadores de corrente descendente e temperaturas de gaseificação de 800°C e maiores. Os modelos M2, M3 e M4, para os quais o cálculo da entalpia de formação da biomassa foi realizado com a segunda aproximação, apresentaram melhores resultados que o modelo M1, para o qual a entalpia de formação foi avaliada segundo a primeira aproximação. A utilização dos quatro modelos para prever a composição do gás de síntese proporciona uma idéia geral em termos qualitativos e quantitativos do processo de gaseificação em gaseificadores de corrente descendente.

Os modelos modificados para prever a composição do gás de síntese obtido de gaseificadores de corrente ascendente apresentaram uma boa aproximação para o caso de madeira peletizada e uma aproximação aceitável para o caso de lodo de esgoto peletizado. Não existem muitos trabalhos experimentais atualizados para a gaseificação em gaseificadores de corrente ascendente, por tanto, só os trabalhos de Mandl et. al. (2010) e Seggiani et. al. (2012) foram considerados para a validação e para a modificação dos modelos desenvolvidos no presente trabalho.

Os modelos de equilíbrio publicados, estudados no item 2 do presente trabalho, foram desenvolvidos para simular a composição do gás de síntese em gaseificadores de corrente descendente. Não foi possível encontrar modelos de equilíbrio para gaseificadores de corrente ascendente na literatura consultada.

Do estudo dos modelos de equilíbrio publicados, foram identificadas duas formas de solução dos sistemas de equações: o primeiro implica assumir um valor para a temperatura de gaseificação e resolver simultaneamente o sistema de equações, enquanto o segundo implica assumir um valor da temperatura de gaseificação e resolver simultaneamente o sistema de equações sem considerar a equação de conservação da energia, a mesma que é logo utilizada para corrigir o valor da temperatura de gaseificação assumida. A primeira destas formas de solução foi adotada no presente trabalho, com a finalidade de estudar a composição do gás de síntese para diferentes temperaturas de gaseificação.

A segunda aproximação proposta para o cálculo da entalpia de formação da biomassa constitui uma modificação da equação de conservação da energia. Sendo que existem algumas divergências nos valores da entalpia de formação da biomassa utilizados nos modelos publicados, e considerando a boa aproximação com dados experimentais, esta modificação (a segunda aproximação) é aceitável sempre que os modelos que a utilizam sejam validados com dados experimentais.

A modificação das equações que conformam os modelos foi adotada também no trabalho de Jarungthammachote et. al. (2007) e Barman et. al. (2012). Em ambos os casos as modificações foram aplicadas nas equações de equilíbrio. A modificação das equações de equilíbrio foi aplicada neste trabalho para o caso dos gaseificadores de corrente ascendente.

Para o caso de combustão de gás de síntese, a validação não foi feita utilizando dados experimentais, pois nos trabalhos experimentais, geralmente, não é utilizado exclusivamente gás de síntese ou não é utilizada uma composição real do mesmo, limitando-se, como no caso de Delattin et. al. (2010), a misturas com concentrações aproximadas de 99,95% de CO e H₂. Portanto, o modelo para a combustão foi validado utilizando o programa de combustão em equilíbrio GasEq, o mesmo que utiliza uma rotina de solução baseada na minimização da energia livre de Gibbs. Foi obtida uma boa aproximação para as espécies CO₂, CO, H₂O, H₂, O₂, O, N₂. No entanto, existe um grande erro relativo para a fração molar de NO; isto pode ser devido à diferença dos métodos ou aos critérios de convergência adotados nas rotinas de solução.

As curvas correspondentes ao conteúdo de NO e O no gás de combustão apresentam um comportamento instável. Foram realizadas tentativas de estabilizar tal comportamento modificando o critério de convergência do método de Newton-Raphson, porém as instabilidades continuaram a se manifestar. A exploração de outros métodos ou de modificações do método de Newton-Raphson para a solução de equações não lineares será necessária para melhorar as soluções correspondentes ao NO e O, obtidas com o modelo de combustão proposto no presente trabalho.

O uso de polinômios, ajustados a dados tabelados, para obter os valores da entalpia sensível e da energia livre de Gibbs, utilizados no presente trabalho, foram de grande ajuda para simplificar as rotinas de solução programadas em Matlab.

Proposta para Trabalhos Futuros:

O método de minimização da energia livre de Gibbs e a solução simultânea das equações de conservação e de equilíbrio, constituem ambos métodos de equilíbrio químico ou termodinâmico, mas divergem na forma de solução. O primeiro utiliza uma rotina de minimização de uma função objetivo definida como a energia livre de Gibbs do gás produto, enquanto o segundo resolve simultaneamente um sistema de equações. A comparação de ambos os métodos constitui um trabalho interessante que deve ser realizado, tanto para o caso da gaseificação como para o caso da combustão.

REFERÊNCIAS

- ALTAFINI, C. R.; WANDER, P. R.; BARRETO, R. M. Prediction of working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. **Energy Conversion & Management**, v. 44, out. 2003.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890403000256>>.
Acesso: mai. 2012.
- AZZONE, E.; MORINI, M.; PINELLI, M. Development of an equilibrium model for the simulation of thermochemical gasification and application to agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 46, abr. 2012.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148112002042>>.
Acesso em: mai. 2012.
- BARMAN, N. S.; GHOSH, S.; DE, S. Gasification of biomass in fixed bed downdraft gasifier: a realistic model including tar. **Bioresource Technology**, v. 107, jan. 2012.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411019055>>.
Acesso em mai. 2012.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis**. United States of America: Elsevier, 2010. 364 p.
- BASU P. **Combustion and Gasification in Fluidized Beds**. United States of America: CRC Press, 2006. 460 p.
- BEERS, K. J. **Numerical methods for chemical engineering**. New York: Cambridge University Press, 2007. 474 p.
- BRUCE, E. P.; THOMSON, G. H.; FRIEND, D. G.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. MALONEY, J. Physical and chemical data. In: **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 8va ed. United States of America: McGraw Hill, 2008. v. 2. 517 p.
- BURAGOHAIR, B.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, S. Thermodynamic Optimization of Biomass Gasification for Decentralized Power Generation and Fischer-Tropsch Synthesis. **Energy**, v. 35, abr. 2010.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210001209>>.
Acesso em: mai. 2012.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, 2002.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236101001314>>.
Acesso em: mai. 2012.
- CHAPRA, S. **Applied numerical methods: with MATLAB for engineers & Scientists**. 3ra ed. New York: McGraw Hill, 2012. 653 p.
- DE SOUZA-SANTOS M. **Solid Fuels Combustion and Gasification**. 2nd ed. United States of America: CRC Press, 2010. 482 p.

DELATTIN, F.; DI LORENZO, G.; RIZZO, S.; BRAM, S.; DE RUYCK, J. Combustion of syngas in a pressurized microturbine-like combustor: experimental results. **Applied Energy**, v. 87, 2010.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909003821>>. Acesso em: mai. 2012.

FERMOSO, J.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, J. Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal-biomass blend char s. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, abr. 2010.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710003979>>. Acesso em: mai. 2012.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. **Combustion**. 4 ed. San Francisco: ELSEVIER, 2008. 773 p.

GUO, B.; LI, D.; CHENG, C.; LU, Z.; SHEN, Y. Simulation of biomass gasification with hybrid neural network model. **Bioresour Technol**, v. 76, 2001.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852400001061>>. Acesso em: mai. 2012.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. 2nd ed. San Francisco: ELSEVIER, 2008. 435 p.

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

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544207000199>>. Acesso em: mai. 2012.

JAYAH, T. H.; AYE, L.; FULLER, R. J.; STEWART, D. F. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. **Biomass & Bioenergy**, v. 25, 2003.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953403000370>>. Acesso em: mai. 2012.

KAYAL, T. K.; CHAKRAVARTY, M. Mathematical modelling of continuous updraft gasification of bundled jute stick - a low ash content woody biomass. **Bioresour Technol**, Great Britain, v. 49, 1994.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852494901740>>. Acesso em: mai. 2012.

KHUMMONGKOL, D.; ARUNLAKSADAMRONG, W. Performance of a updraft mangrove-wood gasifier. **Energy**, Great Britain, v. 15, 1990.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054429090117K>>. Acesso em: mai. 2012.

LIEUWEN, T.; Yang, V.; Yetter, R. **Synthesis Gas Combustion: Fundamentals and Applications**. London: CRC Press, 2010. 374 p.

MARKLUND, M.; RAGNAR, T.; GEBART, R. CFD modeling of black liquor gasification: identification of important parameters. **Fuel**, v. 86, jan. 2007.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236106005175>>. Acesso em: mai. 2012.

MANDL, C.; OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F. Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets. **Fuel**, v. 89, jul. 2010.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110003613>>. Acesso em: mai. 2012.

MELGAR, A.; PÉREZ, J.; LAGET, H.; HORILLO, A. Thermochemical equilibrium modeling of a gasifying process. **Energy Conversion & Management**, v. 48, 2007.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890406001646>>. Acesso em: mai. 2012.

MORLEY, C. **Gaseq: a chemical equilibrium program for windows.**

Disponível em: <http://www.c.morley.dsl.pipex.com/>. Acesso em: mai. 2012.

MOUNTOURIS, A.; VOUTSAS, E.; TASSIOS, D. Solid waste plasma gasification: equilibrium model development and exergy analysis. **Energy Conversion & Management**, v. 47, 2006.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890405002694>>. Acesso em: mai. 2012.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST-JANAF Thermochemical Tables**. Disponível em: <<http://kinetics.nist.gov/janaf/>>. Acesso em: 30 de maio de 2012.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, 2005.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236104003072>>. Acesso em: mai. 2012.

PRATIK, N.; SETHI, N.; BABU, B. V. Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier. **Bioresour. Technology**, v. 100, feb. 2009.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409000480>>. Acesso em: mai. 2012.

REED, T.; DAS, A. **Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems**. United States of America: U.S. Department of Energy, 1988. 140 p.

SARAVANAKUMAR, A.; HARIDASAN, T. M.; REED, T. B.; BAL, R. K. Experimental investigation and modelling study of long stick wood gasification in top lit updraft fixed bed gasifier. **Fuel**, v. 86, abr. 2007.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107001391>>. Acesso em: mai. 2012.

SEGGIANI, M.; VITOLO, S.; PUCCINI, M.; BELLINI, A. Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier. **Fuel**, v. 93, set. 2011.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611100528X>>. Acesso em: mai. 2012.

SHAH, A.; SRINIVASAN, R.; FILIP TO, S.; COLUMBUS, E. P. Performance and emissions of a spark-ignited engine driven generator on biomass based syngas. **Bioresource Technology**, v. 101, feb. 2010.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410001355>>. Acesso em: mai. 2012.

SHARMA A. K. Experimental study on 75 kW downdraft (biomass) gasifier system. **Renewable Energy**, v. 34, feb. 2009.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148109000068>>. Acesso em: mai. 2012.

SIMONE, M.; BARONTINI, F.; NICOLELLA, C.; TOGNOTTI, L. Gasification of Pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier. **Bioresource Technology**, IN PRESS, mar. 2012.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412005834>>. Acesso em: mai. 2012.

SONNTAG, R.; VAN WYLEN, G. **Fundamental of Thermodynamics**. 6 ta ed. United States of America: Wiley, 2003. 794 p.

URNS, S. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. 2nd ed. Singapore: McGraw Hill, 2000. 676 p.

VAEZI, M.; PASSANDIDEH-FARD, M.; MOGHIMAN, M.; CHARMCHI, M. Gasification of heavy fuel oils: a thermochemical equilibrium approach. **Fuel**, v. 90, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110005375>>. Acesso em: mai. 2012.

WEI, L. **Experimental Study on the Effects of Operational Parameters of a Downdraft Gasifier**. (Mestrado em Engenharia biológica) - Departamento de agricultura e engenharia biológica, Universidade estadual de Mississippi, 2005.

Disponível em:

<<http://cdm.unfccc.int/filestorage/W/R/B/WRBF50CAZ2MQKE9G1N6VSJL78OUCTI/Enclosure%204.pdf?t=d2h8bTR5bTZ1fDBs2whIgT3trIFuTh3XppdJ>> Acesso em: mai. 2012.

YANG, W. Y.; CAO W.; CHUNG, T.; MORRIS, J. **Applied numerical methods using MATLAB**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 509 p.

ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; LEAN, C.; SEETHARAMU, K. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass material. **Energy Conversion & Management**, V. 42, 2001.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890400000789>>. Acesso em: mai. 2012.

ANEXO A - Constantes dos Polinômios

Tabela A.1 Constantes dos polinômios ajustados para o cálculo da Energia livre de Gibbs (kJ/mol), dos compostos considerados nas simulações, a 1 atm

$$\bar{g}_T^0 = \sum_{i=1}^7 a_i T^{i-1}$$

Composto	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇
CH ₄	-6,92593480552314E+01	4,77680225894801E-02	6,47784683192043E-05	-3,14933349268923E-08	7,88569000523036E-12	-9,80918018249885E-16	4,8009438352E-20
CO	-1,12368159740348E+02	-8,17670788701435E-02	-1,19060340715293E-05	8,13888647015898E-09	-2,28980726555363E-12	3,05704651810489E-16	-1,5693837018E-20
CO ₂	-3,93189624407445E+02	-4,67299970796375E-03	2,71114821970286E-06	-9,18263472204917E-10	2,1363392033626E-13	-2,4602016686997E-17	1,120210925E-21
H ₂ O	-2,39990687272628E+02	3,24848500358712E-02	2,29030646204942E-05	-1,04840068556938E-08	2,56531456708617E-12	-3,16008285120034E-16	1,5405550011E-20
NO	8,99782972296234E+01	-1,10329444532056E-02	-1,85099974170377E-06	9,25601973593513E-10	-2,3414788610457E-13	3,0144265746136E-17	-1,528804307E-21
O	2,47524518184946E+02	-4,97723499879612E-02	-1,52125139258885E-05	6,92891681986114E-09	-1,69783179695698E-12	2,09875862244492E-16	-1,0256175071E-20

Notar que: $aE^b = a * 10^b$

Tabela A.2 Constantes dos polinômios ajustados para o cálculo da Entalpia sensível (kJ/mol), dos compostos considerados nas simulações, a 1 atm

$$\Delta h_T^0 = \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1}$$

Composto	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇
C	-1,20547077202355E+00	-1,29269004537491E-03	2,13903707695362E-05	-9,15534022075462E-09	2,16245831873568E-12	-2,59332695248571E-16	1,2368319201E-20
CH ₄	-8,80278230621479E+00	1,74964732532317E-02	3,66990883771123E-05	-7,32548352967016E-09	5,12436613883785E-13	3,2535853151055E-17	-4,639732642E-21
CO	-8,46546925848816E+00	2,7028157960558E-02	3,58118791599082E-06	-2,49407624544271E-10	-1,31578797146302E-13	3,1232180691336E-17	-2,014502501E-21
CO ₂	-9,3845044618356E+00	2,48573047965692E-02	2,59734996932437E-05	-1,01278238859651E-08	2,23292724574656E-12	-2,55761225287432E-16	1,1823304868E-20
H ₂	-8,46510890658828E+00	2,87011234274814E-02	-7,92897566270767E-07	1,62551480739279E-09	-4,74146647474799E-13	6,1638608367533E-17	-3,060604901E-21
H ₂ O	-9,68064829270588E+00	3,09570422296019E-02	3,40940353815711E-06	2,23589300633181E-09	-9,39575717830301E-13	1,39179676743843E-16	-7,376390439E-21
N ₂	-8,47914568823762E+00	2,73224119332554E-02	2,70339628771765E-06	2,30785143166129E-10	-2,5320358147498E-13	4,6017458086972E-17	-2,71193305E-21
NO	9,09330214490182E+00	3,10066925808314E-02	-3,18240178120988E-06	3,06595462169421E-09	-9,0377348602273E-13	1,19942734277917E-16	-6,039680621E-21
O ₂	-8,5192813196918E+00	2,66000906456156E-02	6,32011424261947E-06	-2,06245722540396E-09	4,52937195632523E-13	-5,3581780059631E-17	2,588153435E-21
O	-6,6983224870346E+00	2,28554816166024E-02	-2,02314824515604E-06	9,77231799171099E-10	-2,48695135957837E-13	3,2510674736099E-17	-1,670571089E-21
SO ₂	-1,05793391707703E+01	2,96823248781948E-02	2,2809778887023E-05	-9,56091538405202E-09	2,20918095426182E-12	-2,60686332687237E-16	1,2280763975E-20

Notar que: $aE^b = a * 10^b$

ANEXO B - Scripts em MATLAB

Neste anexo são apresentados alguns dos scripts utilizados nas simulações. Apresentam-se os modelos M1 e M3, utilizados para prever a composição do gás de síntese obtido de gasificadores de corrente descendente, a partir destes scripts os outros modelos podem ser obtidos aplicando as modificações indicadas na seção 4.

Para o caso da combustão, apresentam-se os scripts para a combustão de gás de síntese típico obtido de gasificadores de corrente descendente, para o caso de combustão a pressão constante.

Script A.1: Função vetorial do sistema de equações para o modelo M1.

```

-----
-----

function y = gasificationM1(x)

T=800+273;           % Temperatura de gaseificação K
Ta=298.15;           % Temperatura do ar K
Tr=298.15;           % Temperatura de referencia K
R=8.314472e3;        % constante universal dos gases perfeitos kJ/mol.K
MC=20;               % conteúdo de umidade
PCS=19.92;           % Poder calorífico superior da biomassa MJ/kg
P=101.3;             % Pressão total da mistura
P0=101.3;            % Pressão de referencia
P1=P/P0;
a = 3.76;            % Razão mol-N2/mol-O2 no ar

%Análise elemental UA = [C H O N S ASH]

UA=[48.1 5.99 45.74 0.08 0.0 0.1]; PM = [12.011 1.00794 15.9994 14.0067 32.06 60.08
18.0152];
Wtot = sum(UA)/(1-0.01*MC);
Xu1=(UA/Wtot)*100;
MCu = (MC/Wtot)*100;
Xu = [Xu1(1) Xu1(2) Xu1(3) Xu1(4) Xu1(5) Xu1(6) MCu];
RC = (Xu./PM)/(Xu(1)/PM(1));

xC = RC(1);   xH = RC(2);   xO = RC(3);   xN = RC(4);   xS = RC(5);
xA = RC(6);   xH2O = RC(7);

PMb = xC*PM(1)+xH*PM(2)+xO*PM(3)+xN*PM(4);

%Entalpias de formação [C CH4 CO CO2 H2 H2O(g) H2O(l) N2 O2 SO2 SiO2]
Hf = [0.0; -74.873; -110.527; -393.522; 0.0; -241.826; -285.830; 0.0;
0.0; -296.842; -848.167];

```

```

%constantes dos polinômios para avaliar a entalpia sensível

%constantes para C      bi(1,:) %constantes para CH4 bi(2,:)
%constantes para CO      bi(3,:) %constantes para CO2 bi(4,:)
%constantes para H2      bi(5,:) %constantes para H2O bi(6,:)
%constantes para N2      bi(7,:) %constantes para O2  bi(8,:)
%constantes para SO2     bi(9,:)

bi = [-1.205470772023550E+00 -1.292690045374910E-03  2.139037076953620E-05 -9.155340220754620E-09
      2.162458318735680E-12 -2.593326952485710E-16  1.236831920100000E-20;
      -8.802782306214790E+00  1.749647325323170E-02  3.669908837711230E-05 -7.325483529670160E-09
      5.124366138837850E-13  3.253585315105500E-17 -4.639732642000000E-21;
      -8.465469258488160E+00  2.702815796055800E-02  3.581187915990820E-06 -2.494076245442710E-10
      -1.315787971463020E-13  3.123218069133600E-17 -2.014502501000000E-21;
      -9.384504461835600E+00  2.485730479656920E-02  2.597349969324370E-05 -1.012782388596510E-08
      2.232927245746560E-12 -2.557612252874320E-16  1.182330486800000E-20;
      -8.465108906588280E+00  2.870112342748140E-02 -7.928975662707670E-07  1.625514807392790E-09
      -4.7414664747990E-13  6.163860836753300E-17 -3.060604901000000E-21;
      -9.680648292705880E+00  3.095704222960190E-02  3.409403538157110E-06  2.235893006331810E-09
      -9.395757178303010E-13  1.391796767438430E-16 -7.376390439000000E-21;
      -8.479145688237620E+00  2.732241193325540E-02  2.703396287717650E-06  2.307851431661290E-10
      -2.532035814749800E-13  4.601745808697200E-17 -2.711933050000000E-21;
      -8.519281319691800E+00  2.660009064561560E-02  6.320114242619470E-06 -2.062457225403960E-09
      4.529371956325230E-13 -5.358178005963100E-17  2.588153435000000E-21;
      -1.057933917077030E+01  2.968232487819480E-02  2.280977888702300E-05 -9.560915384052020E-09
      2.209180954261820E-12 -2.606863326872370E-16  1.228076397500000E-20];

```

%Entalpias específicas dos produtos

```

h1 = Hf(5)+bi(5,1)+bi(5,2)*(T)+bi(5,3)*(T^2)+bi(5,4)*(T^3)+bi(5,5)*(T^4)+bi(5,6)*(T^5)+bi(5,7)*(T^6);
h2 = Hf(3)+bi(3,1)+bi(3,2)*(T)+bi(3,3)*(T^2)+bi(3,4)*(T^3)+bi(3,5)*(T^4)+bi(3,6)*(T^5)+bi(3,7)*(T^6);
h3 = Hf(4)+bi(4,1)+bi(4,2)*(T)+bi(4,3)*(T^2)+bi(4,4)*(T^3)+bi(4,5)*(T^4)+bi(4,6)*(T^5)+bi(4,7)*(T^6);
h4 = Hf(2)+bi(2,1)+bi(2,2)*(T)+bi(2,3)*(T^2)+bi(2,4)*(T^3)+bi(2,5)*(T^4)+bi(2,6)*(T^5)+bi(2,7)*(T^6);
h5 = Hf(6)+bi(6,1)+bi(6,2)*(T)+bi(6,3)*(T^2)+bi(6,4)*(T^3)+bi(6,5)*(T^4)+bi(6,6)*(T^5)+bi(6,7)*(T^6);
h6 = Hf(11)+4.186e-3*(17.09*(T-Tr)+0.000454*0.5*(T^2-Tr^2)+897200*(1/T-1/Tr));
h7 = Hf(8)+bi(7,1)+bi(7,2)*(T)+bi(7,3)*(T^2)+bi(7,4)*(T^3)+bi(7,5)*(T^4)+bi(7,6)*(T^5)+bi(7,7)*(T^6);
h8 = Hf(10)+bi(9,1)+bi(9,2)*(T)+bi(9,3)*(T^2)+bi(9,4)*(T^3)+bi(9,5)*(T^4)+bi(9,6)*(T^5)+bi(9,7)*(T^6);

```

%Entalpias específicas dos reagentes

%Entalpia da biomassa

```
hfb = PCS*Pmb+Hf(4)+0.5*xH*Hf(7);
```

```
hw = Hf(6)*xH2O;
```

```
Hb = hfb+hw;
```

%Entalpia do ar

```

hO2 = Hf(9)+bi(8,1)+bi(8,2)*(Ta)+bi(8,3)*(Ta^2)+bi(8,4)*(Ta^3)+bi(8,5)*(Ta^4)+bi(8,6)*(Ta^5)+bi(8,7)*(Ta^6);
hN2 = Hf(8)+bi(7,1)+bi(7,2)*(Ta)+bi(7,3)*(Ta^2)+bi(7,4)*(Ta^3)+bi(7,5)*(Ta^4)+bi(7,6)*(Ta^5)+bi(7,7)*(Ta^6);
har = hO2+3.76*hN2;

```

%constantes dos polinômios para avaliar a energia livre de Gibbs

```
%constantes para CH4 ai(1,:) %constantes para CO ai(2,:)
```

```
%constantes para CO2 ai(3,:) %constantes para H2O ai(4,:)
```

```

ai = [-6.925934805523140E+01 4.776802258948010E-02 6.477846831920430E-05 -3.149333492689230E-08
7.885690005230360E-12 -9.809180182498850E-16 4.800943835200000E-20;

-1.123681597403480E+02 -8.176707887014350E-02 -1.190603407152930E-05 8.138886470158980E-09
-2.289807265536300E-12 3.057046518104890E-16 -1.569383701800000E-20;

-3.931896244074450E+02 -4.672999707963750E-03 2.711148219702860E-06 -9.182634722049170E-10
2.136339203362600E-13 -2.460201668699700E-17 1.120210925000000E-21;

-2.399906872726280E+02 3.248485003587120E-02 2.290306462049420E-05 -1.048400685569380E-08
2.565314567086170E-12 -3.160082851200340E-16 1.540555001100000E-20];
dail = ai(3,:)-ai(2,:)-ai(4,:);
g1 = dail(1)+dail(2)*(T)+dail(3)*(T^2)+dail(4)*(T^3)+dail(5)*(T^4)+dail(6)*(T^5)+dail(7)*(T^6);
dail2 = ai(1,:);

```

%CO+H2O=CO2+H2

%CO+H2O=CO2+H2

%C+2H2=CH4

```
g2 = dai2(1)+dai2(2)*(T)+dai2(3)*(T^2)+dai2(4)*(T^3)+dai2(5)*(T^4)+dai2(6)*(T^5)+dai2(7)*(T^6); %C+2H2=CH4
```

```
Kp1 = exp(-g1/(R*T));
Kp2 = exp(-g2/(R*T));
```

```
%Sistema de Equações
```

```
% x(1)=H2    x(2) = CO    x(3) = CO2    x(4) = CH4    x(5) = H2O    x(6) = ar
% x(7) = C
```

```
Nt = xC+0.5*xH+xH2O+xA+xS+0.5*xN+a*x(6)-2*x(4);
xN2=(a*x(6)+0.5*xN);
```

```
y(1) = xC-x(2)-x(3)-x(4);
y(2) = xH+2*xH2O-2*x(1)-2*x(5)-4*x(4);
y(3) = xO+xH2O+2*x(6)-x(2)-2*x(3)-x(5)-2*xS;
y(4) = Hb+x(6)*har-x(1)*h1-x(2)*h2-x(3)*h3-x(4)*h4-x(5)*h5-xA*h6-xN2*h7-xS*h8;
y(5) = x(3)*x(1)-Kp1*x(2)*x(5);
y(6) = Nt^2*x(4)-Kp2*x(1)^2*p1^2;
```

Script A.2: Função vetorial do sistema de equações para o modelo M3.

Devido à extensão do seguinte script, foram omitidas as partes que se repetem no Script 1. A estrutura é a mesma.

```
function y = gasificationM3(x)
.....(mesmo que no script A.1)

%Entalpias especificas dos reagentes

%Entalpia da biomassa
PESOb=sum(fm,*PM1);
Hb1=-PCS*PESOb;
Hw = Hf(6)*RC(7);

Hb = Hb1+Hw;

.....(mesmo que no script A.1)

dai1 = ai(3,:)-ai(2,:) ai(4,:);
g1 = dai1(1)+dai1(2)*(T)+dai1(3)*(T^2)+dai1(4)*(T^3)+dai1(5)*(T^4)+dai1(6)*(T^5)+dai1(7)*(T^6);
dai2 = ai(2,:)-ai(4,:)-ai(1,:);
g2 = dai2(1)+dai2(2)*(T)+dai2(3)*(T^2)+dai2(4)*(T^3)+dai2(5)*(T^4)+dai2(6)*(T^5)+dai2(7)*(T^6);

Kp1 = exp(-g1/(R*T));
Kp2 = exp(-g2/(R*T));

%Constantes das Equações
% x(1)=H2 x(2) = CO x(3) = CO2 x(4) = CH4 x(5) = H2O x(6) = ar
% x(7) = C

Nt = xC+0.5*xH+xH2O+xA+xS+0.5*xN+a*x(6)-2*x(4);
xN2=(a*x(6)+0.5*xN);

y(1) = xC-x(2)-x(3)-x(4);
y(2) = xH+2*xH2O-2*x(1)-2*x(5)-4*x(4);
y(3) = xO+xH2O+2*x(6)-x(2)-2*x(3)-x(5)-2*xS;
y(4) = Hb+x(6)*har-x(1)*h1-x(2)*h2-x(3)*h3-x(4)*h4-x(5)*h5-xA*h6-xN2*h7-xS*h8;
```

```
%CO+H2O=CO2+H2
%CO+H2O=CO2+H2
%CH4+H2O=CO+3H2
%CH4+H2O=CO+3H2
```

$$\begin{aligned}y(5) &= x(3)*x(1)-Kp1*x(2)*x(5); \\y(6) &= P1^2*x(2)*x(1)^3-Kp2*x(4)*x(5)*Nt^2;\end{aligned}$$

Script A.3: Composição em base seca do gás de síntese obtida com o modelo M1

Estes scripts são praticamente os mesmos para os modelos M1, M2 e M3, restando só adicionar o carbono não convertido para o modelo M4.

```
-----
-----

function CL = compositionM1

m0 = [0.2; 0.16; 0.1; 0.05; 0.1; 0.2];

X=newtons(@gasificationM1,m0);

MC = 20;                                     % conteúdo de umidade
a = 3.76;
UA = [48.1 5.99 45.74 0.08 0.0 0.1];         %UA = [C H O N S ASH]
PM = [12.011 1.00794 15.9994 14.0067 32.06 60.08 18.0152];
Wtot = sum(UA)/(1-0.01*MC);
Xu1 = (UA/Wtot)*100;
MCu = (MC/Wtot)*100;
Xu = [Xu1(1) Xu1(2) Xu1(3) Xu1(4) Xu1(5) Xu1(6) MCu];
RC = (Xu./PM)/(Xu(1)/PM(1));
xN = RC(4);
xN2 = 0.5*xN+a*X(6);

Ngst = xN2+X(1)+X(2)+X(3)+X(4);

C1 = [X(1); X(2); X(3); X(4); xN2];

C = 100*(C1./Ngst);

CH4PCI = 802.70;
COPCI = 283.12;
H2PCI = 241.94;
CH4PCS = 890.78;
CPCI = 393.70;
COPCS = 283.12;
H2PCS = 285.98;
CPCS = 393.70;
V = (8.314*298)/101.3;

PCI = (0.01*(C(1)-0.5)*H2PCI+0.01*(C(2)-1)*COPCI+0.01*(C(4)+2)*CH4PCI)/V; PCS =
(0.01*(C(1)-0.5)*H2PCS+0.01*(C(2)-1)*COPCS+0.01*(C(4)+2)*CH4PCS)/V;

CL = [(C(1)-0.5); (C(2)-1); C(3); (C(4)+2); (C(5)-0.5); LHV; HHV];

-----
-----
```

Script A.4: Função vetorial para a combustão de gás de síntese à pressão constante

```
-----  
-----  
  
function y = combustionC1(x)  
  
xH2  = 0.18;  
xCO  = 0.20;  
xCO2 = 0.12;  
xCH4 = 0.02;  
xN2  = 0.48;  
  
T0 = 25+273.15;  
Ta = 25+273.15;  
T  = 1620+273.15;  
  
R = 8.314e-3;  
  
a = 3.76;  
narstq = 0.5*xH2+0.5*xCO+2*xCH4;  
alfa=1.0;  
nar =alfa*narstq;  
  
%Entalpias de formação  
  
Hf = [0.0; -110.527; -393.522; -74.873; 0.0; -241.826;  
      38.987; 217.999; 0.0; 249.173; 90.291];
```

```

%Polinômios Entalpias sensíveis
%[H2(1); CO(2); CO2(3); CH4(4); N2(5); H2O(6); O2(7); O(8); NO(9)]

bi = [-8.465108906588280E+00  2.870112342748140E-02  -7.928975662707670E-07  1.625514807392790E-09
      -4.741466474747990E-13  6.163860836753300E-17  -3.060604901000000E-21;

      -8.465469258488160E+00  2.702815796055800E-02  3.581187915990820E-06  -2.494076245442710E-10
      -1.315787971463020E-13  3.123218069133600E-17  -2.014502501000000E-21;

      -9.384504461835600E+00  2.485730479656920E-02  2.597349969324370E-05  -1.012782388596510E-08
      2.232927245746560E-12  -2.557612252874320E-16  1.182330486800000E-20;

      -8.802782306214790E+00  1.749647325323170E-02  3.669908837711230E-05  -7.325483529670160E-09
      5.124366138837850E-13  3.253585315105500E-17  -4.639732642000000E-21;

      -8.479145688237620E+00  2.732241193325540E-02  2.703396287717650E-06  2.307851431661290E-10
      -2.532035814749800E-13  4.601745808697200E-17  -2.711933050000000E-21;

      -6.197267328709130E+00  2.078548684824000E-02  5.307412287436360E-10  -2.514312542889470E-13
      6.97034002074000E-17  -1.039920480100000E-20  6.216200000000000E-25;

      -8.519281319691800E+00  2.660009064561560E-02  6.320114242619470E-06  -2.062457225403960E-09
      4.529371956325230E-13  -5.358178005963100E-17  2.588153435000000E-21;

      -6.698322487034600E+00  2.285548161660240E-02  -2.023148245156040E-06  9.772317991710990E-10
      -2.486951359578370E-13  3.251067473609900E-17  -1.670571089000000E-21;

      9.093302144901820E+00  3.100669258083140E-02  -3.182401781209880E-06  3.065954621694210E-09
      -9.037734860227300E-13  1.199427342779170E-16  -6.039680621000000E-21];

%Entalpia do gás de síntese

hH2gs = bi(1,1)+bi(1,2)*T0+bi(1,3)*T0^2+bi(1,4)*T0^3+bi(1,5)*T0^4+bi(1,6)*T0^5+bi(1,7)*T0^6;
hCOgs = bi(2,1)+bi(2,2)*T0+bi(2,3)*T0^2+bi(2,4)*T0^3+bi(2,5)*T0^4+bi(2,6)*T0^5+bi(2,7)*T0^6;
hCO2gs = bi(3,1)+bi(3,2)*T0+bi(3,3)*T0^2+bi(3,4)*T0^3+bi(3,5)*T0^4+bi(3,6)*T0^5+bi(3,7)*T0^6;
hCH4gs = bi(4,1)+bi(4,2)*T0+bi(4,3)*T0^2+bi(4,4)*T0^3+bi(4,5)*T0^4+bi(4,6)*T0^5+bi(4,7)*T0^6;
hN2gs = bi(5,1)+bi(5,2)*T0+bi(5,3)*T0^2+bi(5,4)*T0^3+bi(5,5)*T0^4+bi(5,6)*T0^5+bi(5,7)*T0^6;

Hgs = xH2*(Hf(1)+hH2gs)+xCO*(Hf(2)+hCOgs)+xCO2*(Hf(3)+hCO2gs)+xCH4*(Hf(4)+hCH4gs)+xN2*(Hf(5)+hN2gs);

```

```

%Entalpia do Ar
hO2a = bi(9,1)+bi(9,2)*Ta+bi(9,3)*Ta^2+bi(9,4)*Ta^3+bi(9,5)*Ta^4+bi(9,6)*Ta^5+bi(9,7)*Ta^6;
hN2a = bi(5,1)+bi(5,2)*Ta+bi(5,3)*Ta^2+bi(5,4)*Ta^3+bi(5,5)*Ta^4+bi(5,6)*Ta^5+bi(5,7)*Ta^6;
Har = nar*(Hf(9)+hO2a)+a*nar*(Hf(5)+hN2a);

%Entalpias dos produtos
hCO2 = Hf(3)+bi(3,1)+bi(3,2)*T+bi(3,3)*T^2+bi(3,4)*T^3+bi(3,5)*T^4+bi(3,6)*T^5+bi(3,7)*T^6;
hCO = Hf(2)+bi(2,1)+bi(2,2)*T+bi(2,3)*T^2+bi(2,4)*T^3+bi(2,5)*T^4+bi(2,6)*T^5+bi(2,7)*T^6;
hH2O = Hf(6)+bi(6,1)+bi(6,2)*T+bi(6,3)*T^2+bi(6,4)*T^3+bi(6,5)*T^4+bi(6,6)*T^5+bi(6,7)*T^6;
hH2 = Hf(1)+bi(1,1)+bi(1,2)*T+bi(1,3)*T^2+bi(1,4)*T^3+bi(1,5)*T^4+bi(1,6)*T^5+bi(1,7)*T^6;
hO2 = Hf(7)+bi(7,1)+bi(7,2)*T+bi(7,3)*T^2+bi(7,4)*T^3+bi(7,5)*T^4+bi(7,6)*T^5+bi(7,7)*T^6;
hO = Hf(8)+bi(8,1)+bi(8,2)*T+bi(8,3)*T^2+bi(8,4)*T^3+bi(8,5)*T^4+bi(8,6)*T^5+bi(8,7)*T^6;
hNO = Hf(9)+bi(9,1)+bi(9,2)*T+bi(9,3)*T^2+bi(9,4)*T^3+bi(9,5)*T^4+bi(9,6)*T^5+bi(9,7)*T^6;
hN2 = Hf(5)+bi(5,1)+bi(5,2)*T+bi(5,3)*T^2+bi(5,4)*T^3+bi(5,5)*T^4+bi(5,6)*T^5+bi(5,7)*T^6;

%Energia livre de Gibbs
%[H2(1); CO(2); CO2(3); CH4(4); N2(5); H2O(6); O2(7); O(8); NO(9)]

ai = [ 0 0 0 0 0 0 0;

-1.123681597403480E+02 -8.176707887014350E-02 -1.190603407152930E-05 8.138886470158980E-09
-2.289807265536300E-12 3.057046518104890E-16 -1.569383701800000E-20;

-3.931896244074450E+02 -4.672999707963750E-03 2.711148219702860E-06 -9.182634722049170E-10
2.136339203362600E-13 -2.460201668699700E-17 1.120210925000000E-21;

-6.925934805523140E+01 4.776802258948010E-02 6.477846831920430E-05 -3.149333492689230E-08
7.885690005230360E-12 -9.809180182498850E-16 4.800943835200000E-20;

0 0 0 0 0 0 0;

-2.399906872726280E+02 3.248485003587120E-02 2.290306462049420E-05 -1.048400685569380E-08
2.565314567086170E-12 -3.160082851200340E-16 1.540555001100000E-20;

0 0 0 0 0 0 0;

2.475245181849460E+02 -4.977234998796120E-02 -1.521251392588850E-05 6.928916819861140E-09
-1.697831796956980E-12 2.098758622444920E-16 -1.025617507100000E-20;

8.997829722962340E+01 -1.103294445320560E-02 -1.850999741703770E-06 9.256019735935130E-10
-2.341478861045700E-13 3.014426574613600E-17 -1.528804307000000E-21];

```

```
%Constantes de equilibrio
```

```
dai1 = ai(3,:)+ai(1,:)-ai(2,:)-ai(6,:);
dai2 = ai(9,:)+ai(9,:)-ai(5,:)-ai(7,:);
dai3 = ai(6,:)+ai(8,:)-ai(1,:)-ai(7,:);
```

```
%CO+H2O=CO2+H2
%N2+O2=2NO
%H2+O2=H2O+O
```

```
g1 = dai1(1)+dai1(2)*T+dai1(3)*T^2+dai1(4)*T^3+dai1(5)*T^4+dai1(6)*T^5+dai1(7)*T^6;
g2 = dai2(1)+dai2(2)*T+dai2(3)*T^2+dai2(4)*T^3+dai2(5)*T^4+dai2(6)*T^5+dai2(7)*T^6;
g3 = dai3(1)+dai3(2)*T+dai3(3)*T^2+dai3(4)*T^3+dai3(5)*T^4+dai3(6)*T^5+dai3(7)*T^6;
```

```
Kp1 = exp(-g1/(R*T));
Kp2 = exp(-g2/(R*T));
Kp3 = exp(-g3/(R*T));
```

```
%nCO2=x(1); nCO=x(2); nH2O=x(3); nH2=x(4);
%nO2=x(5); nO=x(6); nNO=x(7); nN2=x(8)
```

```
y(1) = xCO+xCO2+xCH4-x(1)-x(2);
y(2) = xH2+2*xCH4-x(3)-x(4);
y(3) = xCO+2*xCO2+2*nar-2*x(1)-x(2)-x(3)-2*x(5)-x(6)-x(7);
y(4) = xN2+a*nar-0.5*x(7)-x(8);
y(5) = Hgs+Har-x(1)*hCO2-x(2)*hCO-x(3)*hH2O-x(4)*hH2-x(5)*hO2-x(6)*hO-x(7)*hNO-x(8)*hN2;
y(6) = x(1)*x(4)-Kp1*x(2)*x(3);
y(7) = x(7)^2-Kp2*x(8)*x(5);
y(8) = x(3)*x(6)-Kp3*x(4)*x(5);
```

Script A.5: Rotina do Método de Newton

```

-----
-----

function [x,fx,xx] = newtons(f,x0,TolX,MaxIter,varargin)

h=1e-4; TolFun = eps; EPS = 1e-6;

fx = feval(f,x0,varargin{:});
Nf = length(fx); Nx = length(x0);
if Nf ~= Nx, error('Incompatible dimensions of f and x0!');
end
if nargin < 4, MaxIter = 100;
end
if nargin < 3, TolX = EPS;
end
xx(1,:) = x0(:).'; %Initialize the solution as the initial row vector
%fx0 = norm(fx); % (1)

for k = 1: MaxIter
dx = -jacobian(f,xx(k,:),h,varargin{:})\fx(:);
%-(df/dx)^-1*fx;

%for l = 1: 6 % (2)
%dx = dx/2; % (3)
xx(k + 1,:) = xx(k,:) + dx.';
fx = feval(f,xx(k + 1,:),varargin{:}); fxn = norm(fx);
%if fxn < fx0, break;
%end % (4)
%end % (5)
if fxn < TolFun || norm(dx) < TolX, break; end
%end
%fx0 = fxn; % (6)
end
x = xx(k + 1,:);
if k == MaxIter, fprintf('The best in %d iterations\n',MaxIter);
end

```

Script A.6: Rotina do Jacobiano

```

-----
-----

function [g] = jacobian(f,x,h,varargin) %Jacobian of f(x)

if nargin < 3, h = 1e-4;
end

h2 = 2*h; N = length(x); x = x(:).'; I = eye(N);

for n = 1:N
    g(:,n) = (feval(f,x + I(n,:)*h,varargin{:}) ...
        -feval(f,x - I(n,:)*h,varargin{:}))/h2;
end

```