

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de Guaratinguetá - SP

JORDAN AMARO GUTIERREZ

**MODELAGEM DA COMPOSIÇÃO DO SYNGAS OBTIDO DE
GASEIFICADORES DE LEITO FLUIDIZADO UTILIZANDO
OS MULTIPLICADORES DE KUHN-TUCKER**

GUARATINGUETÁ

2018

JORDAN AMARO GUTIERREZ

**MODELAGEM DA COMPOSIÇÃO DO SYNGAS OBTIDO DE
GASEIFICADORES DE LEITO FLUIDIZADO UTILIZANDO
OS MULTIPLICADORES DE KUHN-TUCKER**

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 Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Ivonete Ávila

Co-orientador: Dr. Andrés Mendiburu Zevallos

GUARATINGUETÁ

2018

Gutierrez, Jordan Amaro
G984m Modelagem da composição do syngas obtido de gaseificadores de leito fluidizado utilizando os multiplicadores de Kuhn-Tucker / Jordan Amaro Gutierrez – Guaratinguetá, 2018.
119 f : il.
Bibliografia: f. 92-96

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientadora: Profª. Drª. Ivonete Ávila
Co-Orientador: Prof. Dr. Andrés Mendiburu Zevallos

1. Gaseificação de biomassa. 2. Gaseificadores. 3. Equilíbrio químico. I. Título.

CDU 621.6.02(043)

JORDAN AMARO GUTIERREZ

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

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. IVONETE ÁVILA
Orientadora / UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO PERRELLA BALESTIERI
FEG/UNESP


Prof. Dr. FERNANDO EDUARDO MILIOLI
EESC/USP

Fevereiro de 2018

DADOS CURRICULARES

JORDAN AMARO GUTIERREZ

NASCIMENTO	14.03.1993 – TRUJILLO / LA LIBERTAD – PERU
FILIAÇÃO	Rosario Amaro Mamani Florcelita Gutiérrez Florian
2010/2014	Curso de graduação Engenharia Mecânica – Universidad Nacional de Trujillo
2016/2018	Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, nível de mestrado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico a todos que em algum determinado momento da minha vida tenham me ajudado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por dar-me o prazer de permitir-me realizar até agora, uma das maiores satisfações que encontrei, que é o estudar.

À professora Dra. Ivonete Ávila pelo apoio constante para culminar o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Dr. Andrés Mendiburu, coorientador desta pesquisa, e o MSc. Alexander Rodriguez Gamboa, pelas frutíferas conversações mantidas.

Aos professores da FEG-UNESP por sua contribuição em minha formação acadêmica.

A meu mestre o Dr. José Olivencia Quiñones pelas longas conversações mantidas durante muitos anos as quais convergiram em ajudar-me em perceber a vida e o conhecimento de uma maneira diferente.

Ao professor MSc. Guillermo Quevedo Novoa por ajudar-me a entender e desfrutar do conhecimento e poder realizar uma de minhas metas acadêmicas que foi de realizar meu mestrado.

A meus pais por ter me ajudado em minha formação como pessoa e a ensinar-me a lutar por meus sonhos.

A meus irmãos e amigos pela compreensão e as palavras de alento para seguir com meus sonhos.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado (134366/2015-8) e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Penso 99 vezes e nada descubro. Deixo de pensar, mergulho no silêncio e a verdade me é revelada.”

Albert Einstein.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo de equilíbrio químico modificado para determinar a composição do *syngas* (gás de síntese), obtida a partir da gaseificação da biomassa em gaseificadores de leito fluidizado. Para este estudo, foi aplicado um processo de otimização para determinar os fatores de correção (que modificam as constantes de equilíbrio químico), a eficiência de conversão de carbono e a entalpia da reação. Os agentes de gaseificação considerados foram ar, vapor, ar-vapor e ar-vapor-oxigênio. No método de otimização foram utilizados os multiplicadores de Kuhn–Tucker para obter pequenos erros RMS. Foram selecionadas 76 composições experimentais de *syngas*. Entre estas composições, 60 foram utilizadas para obter correlações para o fator de correção, a eficiência de conversão do carbono e a entalpia da reação. Em seguida, um modelo de equilíbrio químico modificado foi elaborado selecionando estas correlações. O modelo de equilíbrio químico modificado foi validado mostrando uma boa precisão para a determinação da composição do *syngas*, obtendo-se erros RMS entre 0,94 e 4,84.

PALAVRAS-CHAVE: Gaseificação. Leito fluidizado. Modelagem.

ABSTRACT

This work aims to develop a modified chemical equilibrium model to accurately determine the syngas (synthesis gas) composition, as obtained from fluidized bed gasifiers. In order to do so, an optimization process was applied to determine the correction factors (which modify the chemical equilibrium constants), the carbon conversion efficiency and the enthalpy of the reaction. The gasification agents considered were air, steam, air–steam, and air–steam–oxygen. The optimization method used the Kuhn–Tucker multipliers in order to obtain small RMS errors. A total of 76 experimental compositions of syngas were selected. Among these data, 60 were used to obtain correlations for the correction factor, the carbon conversion efficiency and the enthalpy of the reaction. Then, a modified chemical equilibrium model was developed by selecting these correlations. The modified chemical equilibrium model was validated showing very good accuracy for the determination of the syngas composition, the RMS error was found to be in the between 0.94 and 4.84.

KEYWORDS: Gasification. Fluidized bed. Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma simplificado do método aplicado.....	39
Figura 2. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).....	62
Figura 3. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).....	63
Figura 4. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).....	64
Figura 5. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).	66
Figura 6. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).....	66
Figura 7. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).....	67
Figura 8. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).....	69
Figura 9. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).	69
Figura 10. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).	70
Figura 11. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).	72
Figura 12. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).	72

Figura 13. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).	73
Figura 14. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).	75
Figura 15. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).	75
Figura 16. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).	77
Figura 17. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).	77
Figura 18. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Vecchione et al. (2013) avaliadas à temperatura de gaseificação de 830 °C.....	79
Figura 19. Entalpias da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Vecchione et al. (2013) avaliadas à temperatura de gaseificação de 830 °C.....	79
Figura 20. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER e S/B, utilizando as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).....	82
Figura 21. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).	82
Figura 22. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).	83
Figura 23. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação, utilizando as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014) avaliadas a ER=0,18 e S/B=0,30.....	84
Figura 24. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014) avaliadas a ER=0,18 e S/B=0,30.....	85

Figura 25. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014) avaliadas a ER=0,18 e S/B=0,30.....	85
Figura 26. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER e S/B, utilizando as composições experimentais de Campoy et al. (2009).	87
Figura 27. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).	87
Figura 28. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).	88
Figura 29. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).	89
Figura 30. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição dos dados experimentais selecionados.....	57
Tabela 2 – Coeficientes das equações (77) e (78).	58
Tabela 3 – Coeficientes das equações (79) e (80).	59
Tabela 4 – Características das composições selecionadas para a otimização.	61
Tabela 5 – Composições experimentais de Karmakar et al. (2013).	64
Tabela 6 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação da casca de arroz. .	65
Tabela 7 – Composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).	68
Tabela 8 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação de madeira de faia com ar.	68
Tabela 9 – Composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).	71
Tabela 10 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação de bagaço da cana de açúcar e casca de arroz com ar.....	71
Tabela 11 – Composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).....	73
Tabela 12 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação de <i>pellets</i> de alfalfa com ar.	74
Tabela 13 – Composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).	76
Tabela 14 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação da casca de arroz com vapor.	76
Tabela 15 – Composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).	78
Tabela 16 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação da casca de arroz com vapor.	78
Tabela 17 – Composições experimentais de Vecchione et al. (2013).	80
Tabela 18 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação de madeira de pinho preto com vapor.	80
Tabela 19 – Composições experimentais de Campoy et al. (2008).....	81

Tabela 20 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação de <i>pellets</i> de madeira com ar e vapor.	81
Tabela 21 – Composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).	83
Tabela 22 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação da casca de arroz com ar e vapor.	84
Tabela 23 – Composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014).	86
Tabela 24 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação da casca de amendoim com ar e vapor.	86
Tabela 25 – Composições experimentais de Campoy et al. (2009).....	88
Tabela 26 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação de <i>pellets</i> de madeira com ar e vapor.	89
Tabela 27 – Composições experimentais de Campoy et al. (2009).....	91
Tabela 28 – Modelagem da composição do <i>syngas</i> obtido da gaseificação de <i>pellets</i> de madeira com ar, vapor e oxigênio.	91
Tabela 29 – Validação para as gaseificações da casca de arroz e de madeira de faia com ar. .	92
Tabela 30 – Validação para as gaseificações do bagaço da cana de açúcar, casca de arroz e de <i>pellets</i> de alfalfa com ar.....	93
Tabela 31 – Validação para as gaseificações da casca de arroz com vapor.	94
Tabela 32 – Validação para as gasificações da casca de arroz e de madeira de pinho preto com vapor.	95
Tabela 33 – Validação para as gasificações de <i>pellets</i> de madeira e de casca de arroz com ar e vapor.	96
Tabela 34 – Validação para as gasificações da casca de amendoim e de <i>pellets</i> de madeira com ar e vapor.	97
Tabela 35 – Validação para as gasificações de <i>pellets</i> de madeira com ar, vapor e oxigênio..	98
Tabela 36 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).....	120
Tabela 37 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).	120

Tabela 38 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).....	120
Tabela 39 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).	121
Tabela 40 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).	122
Tabela 41 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).	122
Tabela 42 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Vecchione et al. (2013).	122
Tabela 43 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Campoy et al. (2008).	123
Tabela 44 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).	123
Tabela 45 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014).	123
Tabela 46 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).	123
Tabela 47 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).	124
Tabela 48 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Karmakar et al. (2013).	125
Tabela 49 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).	125
Tabela 50 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Arteaga-Pérez et al. (2013).	125
Tabela 51 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).	126
Tabela 52 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Karmakar e Datta (2011).	127

Tabela 53 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).	127
Tabela 54 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Vecchione et al. (2013).	127
Tabela 55 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Campoy et al. (2008).	128
Tabela 56 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).	128
Tabela 57 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Sethupathy Subbaiah et al. (2014).	128
Tabela 58 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Campoy et al. (2009).	128
Tabela 59 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Campoy et al. (2009).	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPS	Medida da partícula de biomassa
BS	Base seca da biomassa
BSCC	Base seca com cinza
BSCN	Base seca com nitrogênio
BSSC	Base seca sem cinza
BSSN	Base seca sem nitrogênio
BUCC	Base úmida com cinza
ER	Razão de equivalência para a gaseificação
MT_{BSCC}	Massa total da biomassa em base seca com cinza
MT_{BUCC}	Massa total da biomassa em base úmida com cinza
O/B	Razão em massa entre o oxigênio e biomassa
PE_i	Porcentagem experimental do componente “i” na composição do <i>syngas</i>
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RMS	Erro quadrático médio
S/B	Razão em massa entre o vapor e biomassa

LISTA DE SÍMBOLOS

$\bar{c}_p^o$	Calor específico molar a pressão constante	kJ/K·mol
f_{RFM}	Fator de correção da reação de formação de metano	
f_{RAGHO}	Fator de correção da reação água-gás homogênea	
f_{RRM}	Fator de correção da reação de reforma de metano	
f_i	Número de mols do elemento ou do composto químico “i”	mol
$\bar{g}^o$	Energia livre de Gibbs molar	kJ/mol
G_s	Razão de circulação de material sólido	
$\bar{h}^o$	Entalpia molar	kJ/mol
K_{RAGHO}	Constante de equilíbrio químico da reação água-gás homogênea	
K_{RFM}	Constante de equilíbrio químico da reação formação de metano	
K_{RRM}	Constante de equilíbrio químico da reação de reforma de metano	
η_{CC}	Eficiência de conversão do carbono	%
P_{Gas}	Pressão de gaseificação	atm
$(P_i)_{\text{BUCC}}$	Percentagem experimental em massa do componente “i” do <i>syngas</i> em base úmida com cinza	
$(P_i)_{\text{BSCC}}$	Percentagem experimental em massa do componente “i” do <i>syngas</i> em base seca com cinza	
PM	Massa molar	g/mol
P_o	Pressão atmosférica	atm
$\bar{R}$	Constante universal dos gases ideais	kJ/K·mol
$\bar{s}^o$	Entropia molar	kJ/K·mol
T	Temperatura	K
T_{Gas}	Temperatura de gaseificação	K

x_{Ar}	Coeficiente de ar para a gaseificação	
x_i	Número de mols do elemento ou composto químico “i”	mol
x_T	Número de mols totais dos gases nos produtos da gaseificação	mol
x_{Syn}	Número de mols do <i>syngas</i>	mol

Símbolo Grego

ρ_{atm}	Razão da porcentagem de nitrogênio e a porcentagem de oxigênio contidos no ar
μ_1	Multiplicador de Kuhn–Tucker

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	21
1.2	SELEÇÃO DA BIOMASSA PARA A CONVERSÃO TERMOQUÍMICA.....	21
1.3	MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	25
1.4	OBJETIVO GERAL	25
1.4.1	Objetivos Específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3	MATERIAL E MÉTODO	39
3.1	ETAPAS ADOTADAS NO DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO.....	39
3.2	REPRESENTAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA	40
3.2.1	Transformações de expressão de base da biomassa.....	41
3.2.2	Cálculo do poder calorífico superior da biomassa (PCS_{Bio}).....	42
3.2.3	Cálculo da entalpia de formação da biomassa e a entalpia total da biomassa	43
3.3	REAÇÃO GLOBAL DE GASEIFICAÇÃO	44
3.4	NÚMERO DE MOLS DOS AGENTES GASEIFICANTES	45
3.5	APLICAÇÃO DA LEI DE CONSERVAÇÃO DA MASSA	46
3.6	APLICAÇÃO DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA.....	47
3.7	APLICAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	48
3.8	MINIMIZAÇÃO DO ERRO RMS	49
3.8.1	Aplicação das condições de Karush–Kuhn–Tucker.....	51
3.8.2	Solução ótima utilizando a função objetivo em BSCN	53
3.8.3	Solução ótima utilizando a função objetivo em BSSN	54
3.9	FATORES DE CORREÇÃO	54
3.10	MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO MODIFICADO	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	APLICAÇÃO DO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO	60
4.1.1	Gaseificação com ar	61
4.1.2	Gaseificação com vapor	74
4.1.3	Gaseificação com ar e vapor.....	80
4.1.4	Gaseificação com mistura de ar, vapor e oxigênio	89
4.2	VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO MODIFICADOS	91

4.2.1 Gaseificação com ar	92
4.2.2 Gaseificação com vapor	93
4.2.3 Gaseificação com ar e vapor.....	95
4.2.4 Gaseificação com mistura de ar, vapor e oxigênio	97
5 CONCLUSÕES	99
REFERENCIAS	101
APÊNDICE A - COEFICIENTES E CONSTANTES DE INTEGRAÇÃO DO MANUAL MCBRIDE, ZEHE E GORDON (2002)	107
APÊNDICE B - MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO UTILIZANDO AS CONDIÇÕES DE KARUSH-KUHN-TUCKER.....	113
APÊNDICE C – DEMONSTRAÇÃO DA CONVEXIDADE DAS FUNÇÕES OBJETIVOS	115
APÊNDICE D – NÚMERO DE MOLS OBTIDOS PELO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO	120
APÊNDICE E – NÚMERO DE MOLS OBTIDOS PELO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO	

1 INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Nos anos de 1973 e 1979 ocorreram duas crises energéticas mundiais pelo desabastecimento e elevação do preço do petróleo. A crise de 1973 foi a primeira crise do petróleo. Esta crise começou quando foi decidido pelos países membros da OAPEC (Organização de Países Árabes Exportadores de Petróleo) e alguns membros da OPEP (Organização de Países Exportadores de Petróleo) não exportar petróleo aos países que haviam apoiado Israel na guerra Yom Kipur. Entre esses países se encontravam os Estados Unidos e alguns países de Europa ocidental. Esta crise originou uma redução da atividade econômica dos países afetados devido ao aumento do preço do petróleo (BLINDER, 1979; HELLEMA; WIEBES; WITTE, 2004; RYBCZYNSKI, 1976; STORK, 1975).

A crise de 1979 aconteceu pela combinação de dois eventos consecutivos, a revolução iraniana e a guerra Irã-Iraque. Esta revolução iraniana pode ser resumida pela luta do povo iraniano para a mudança de uma monarquia pró-ocidental por uma teocracia republicana antiocidental. Devido a tal revolução foi gerada a desorganização no setor de produção do petróleo no Irã e, posteriormente, soma-se a esta a guerra Irã-Iraque, desencadeando a segunda crise do petróleo a nível mundial (GORELICK, 2010; THOMPSON, 2017; VENN, 2002).

Após essas duas crises, ficou em evidência a instabilidade da geopolítica petroleira oriental e, conseqüentemente, o efeito negativo do aumento do preço do petróleo, causando danos devastadores às economias dos diferentes países importadores. Como resultado dessas crises, foram estabelecidas políticas de estado em muitos países (como por exemplo o Brasil) pela busca de fontes de energias renováveis. Dentre estas fontes de energias renováveis, a biomassa foi uma opção muito viável devido à grande quantidade que existe em muitos países.

1.2 SELEÇÃO DA BIOMASSA PARA A CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

Não há um consenso na definição da biomassa e, por isso, diferentes autores estabelecem diversos conceitos. O termo biomassa, em sentido amplo, refere-se a qualquer tipo de matéria orgânica obtido de animais ou de plantas (BASU, 2010). São coleções complexas de polímeros orgânicos constituídos principalmente por cadeias aromáticas

combinadas por hidrocarbonetos e outros átomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre, potássio e sódio (SOUZA-SANTOS, 2010). O termo biomassa abrange uma ampla gama de materiais que se oferecem como combustíveis ou matérias-primas e que têm em comum o fato de serem derivados de organismos de vida recente (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003). Este conceito exclui claramente os combustíveis fósseis tradicionais embora derivem da vida vegetal (carvão) ou animal (óleo e gás) e tenham sido necessários milhões de anos para convertê-los à sua forma atual (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003).

A gaseificação é a conversão de matéria-prima sólida ou líquida em combustível gasoso, também chamado como gás de síntese (*syngas* no termo em inglês). Este combustível é uma mistura química que pode ser queimada para aproveitar sua energia ou também pode ser usado para a produção de produtos químicos de valor agregado (BASU, 2010). A gaseificação e a combustão são dois processos termoquímicos estreitamente relacionados, mas há uma diferença importante entre eles. A gaseificação engloba a energia em ligações químicas no *syngas* e a combustão quebra essas ligações para liberar a energia (BASU, 2010).

Na gaseificação o combustível (biomassa) é submetido aos processos de secagem, pirólise, combustão e redução. A secagem é a primeira etapa que ocorre durante o aquecimento de um combustível sólido. À pressão atmosférica, a secagem ocorre desde a temperatura ambiente até cerca de 107 °C (SOUZA-SANTOS, 2010). Para a produção de um *syngas* com elevado poder calorífico, a maioria dos sistemas de gaseificação utiliza biomassa relativamente seca com um teor de umidade de 10% a 20% (BASU, 2010). Não é recomendado utilizar uma biomassa com elevado teor de umidade, devido que esta leva à produção de um grande escoamento de vapor a elevada temperatura. Consequentemente, ocorre uma grande absorção de energia térmica fornecida pelo leito do gaseificador, reduzindo a energia disponível para a reação das reações endotérmicas da gaseificação. Assim, causa uma diminuição na produção de gases como H_2 e CO , que são os responsáveis por um maior valor do poder calorífico do *syngas*.

A pirólise, ou devolatilização, é a decomposição térmica da biomassa em ausência de oxigênio (BROWN, 2011). Este processo é muito complexo, envolvendo várias reações, incluindo transferência de calor e massa, produzindo o *char* (material sólido devolatilizado) com a liberação de misturas de gases (orgânicos e inorgânicos) e líquidos. Esta liberação é basicamente provocada pelo aumento da temperatura das partículas do combustível (SOUZA-SANTOS, 2010). Considerando-se o diagrama ternário do carbono (C-H-O), na pirólise lenta

o produto sólido move-se em direção ao vértice de carbono formando maior quantidade de *char*. Na pirólise rápida, o processo move-se em direção ao eixo C-H oposto ao vértice do oxigênio (BASU, 2010).

A pirólise é seguida pelas reações gás-sólido entre o carvão residual e o oxigênio e vapor admitidos no gaseificador e os gases e vapores liberados durante a pirólise (BROWN, 2011). Existem quatro reações principais pelas quais o carbono sólido é convertido em produtos gasosos (BROWN, 2011), sendo elas a reação de combustão, reação Boudouard (RB), reação água-gás heterogênea (RAGHE) e reação de formação de metano (RFM), as quais são apresentadas nas equações (1) a (4), respectivamente.



Os voláteis libertados durante a pirólise participam em reações em fase gasosa (BROWN, 2011). Duas reações das mais importantes, em termos da determinação da composição final do *syngas*, são a reação água-gás homogênea (RAGHO) e a reação de reforma do metano (RRM) sendo estas reações apresentadas nas equações (5) e (6), respectivamente.



Dependendo de como o *syngas* e o combustível estão em contato, os gaseificadores podem ser classificados como: gaseificador de leito fixo ou em movimento, gaseificador de leito fluidizado e gaseificador de leito arrastado (*entrained bed gasifier*) (BASU, 2006).

Em um gaseificador de leito fixo ou em movimento, o meio de gaseificação flui ao interior do gaseificador entrando em contato com um leito fixo de partículas sólidas quentes (BASU, 2006). Dependendo da direção do escoamento do meio de gaseificação através do leito, este tipo de gaseificador pode ser de três tipos: gaseificador de corrente ascendente (*updraft*), de corrente descendente (*downdraft*) e de corrente lateral (*sidedraft*). O gaseificador de corrente ascendente (*updraft*) consiste em um gaseificador no qual a biomassa é alimentada pela parte superior do gaseificador com retirada do *syngas* pela parte superior do gaseificador. O gaseificador de corrente descendente (*downdraft*) consiste em um gaseificador no qual a biomassa é alimentada pela parte superior do gaseificador com retirada do *syngas* pela parte inferior do gaseificador. O gaseificador de corrente lateral (*sidedraft*) consiste em um gaseificador no qual a biomassa é alimentada pela parte superior do gaseificador com retirada do *syngas* pela parte lateral do gaseificador (BASU, 2010).

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser classificados em dois grupos: leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante. Uma vantagem característica destes gaseificadores é a ótima mistura entre o combustível sólido e o agente gaseificante, originando assim uma temperatura homogênea e uma excelente transferência de calor e massa. Um dos problemas desses gaseificadores consiste na presença de partículas de carbono não convertido no *syngas* que ocorre devido à mistura homogênea entre partículas gaseificadas e partículas parcialmente gaseificadas (BASU, 2010). Em um dos melhores processos de gaseificação em leito fluidizado foi encontrada uma eficiência de conversão do carbono igual a 97% (CAMPOY et al., 2009).

Os gaseificadores de leito arrastado geralmente são utilizados para gaseificar o carvão (SPLIETHOFF, 2010) e são pouco utilizados para a gaseificação da biomassa. Este tipo de gaseificador utiliza como matéria-prima combustíveis sólidos e líquidos atomizados, sendo o agente gaseificante o vapor ou o oxigênio puro. Também pode-se utilizar o ar, embora seja pouco utilizado (BASU, 2010). A temperatura de gaseificação encontra-se na faixa de 1300 °C até 1400 °C, sendo este intervalo de temperatura suficientemente alto para a decomposição dos alcatrões produzindo que a composição do *syngas* alcance uma composição em equilíbrio químico, tendo um nível muito pequeno de metano e outros hidrocarbonetos leves (BROWN, 2011). Neste gaseificador, a cinza do carvão é removida como um líquido de escoria (BASU, 2006).

1.3 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os gaseificadores de leito fluidizado são tema atual de pesquisa pela sua versatilidade com respeito ao combustível sólido que pode ser gaseificado. Estes gaseificadores têm excelente mistura entre a biomassa e os agentes gaseificantes, moderada produção de alcatrões, alta conversão do carbono e alto valor do poder calorífico inferior (PCI) do *syngas*.

A possibilidade de utilizar vapor como agente da gaseificação para se obter um *syngas* com alto teor de hidrogênio e monóxido de carbono e um teor de nitrogênio próximo de zero (ou muito baixo) são as vantagens dos gaseificadores de leito fluidizado. O alto valor do PCI do *syngas*, que dependendo do agente gaseificante utilizado varia entre 5 até 10 MJ/Nm³, pode ser utilizado em diferentes máquinas térmicas como por exemplo motores de combustão interna (ciclos Diesel e Otto) e turbinas a gás.

Em muitas pesquisas são utilizados modelos de equilíbrio químico (uso da constante de equilíbrio químico) para a modelagem da composição do *syngas* obtido de gaseificadores em leito fluidizado. Estes modelos são modificados multiplicando-se as constantes de equilíbrio químico por determinados fatores, denominados fatores de ajuste ou, como na presente pesquisa, fatores de correção os quais são atualmente obtidos empiricamente. Estas modificações são realizadas para melhorar a aproximação da composição teórica do *syngas* com respeito à composição experimental do *syngas* e, assim obter um valor do PCI do *syngas* teórico muito mais próximo ao valor experimental. Desta forma, podem-se estabelecer modelos de equilíbrio químico modificados (que utilizam fatores de ajuste) para obter a composição do *syngas* sob determinadas condições de gaseificação para qualquer biomassa.

Um dos principais objetivos deste estudo é calcular de maneira analítica e simples os fatores de correção das constantes de equilíbrio químico. Outro objetivo desta pesquisa é calcular uma composição teórica do *syngas* muito próxima da experimental para obter um valor muito baixo do erro RMS. Além disso, pretende-se considerar o carvão, representado por C_(s), como um produto do processo de gaseificação na reação global de gaseificação. Assim, estabelecendo um modelo de equilíbrio químico modificado mais próximo ao processo real de gaseificação.

1.4 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta pesquisa é estudar a gaseificação de diferentes biomassas,

considerando-se diferentes agentes gaseificantes, em gaseificadores de leito fluidizado, para modelar a composição do *syngas* utilizando conhecimentos de termodinâmica de equilíbrio químico.

1.4.1 Objetivos Específicos

1. Fazer busca de literatura para a obtenção de dados experimentais da gaseificação de diferentes biomassas e condições de operação do gaseificador.
2. Identificar quais são os agentes gaseificantes (ou combinações destes) mais comuns utilizados na gaseificação e quais são os parâmetros que mais influenciam a gaseificação da biomassa em gaseificadores de leito fluidizado.
3. Utilizar a teoria de equilíbrio químico e a teoria de otimização de sistemas de equações para determinar uma composição do *syngas* muito próxima à produzida experimentalmente.
4. Estabelecer correlações para algumas variáveis em função dos parâmetros que mais influenciam na gaseificação, para assim predizer a composição do *syngas* utilizando diferentes agentes gaseificantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma das primeiras pesquisas que empregou um modelo de equilíbrio químico para a obtenção da composição do *syngas* em um gaseificador *downdraft* foi o trabalho de Zainal et al. (2001). Seu método é muitas vezes empregado para pesquisas de obtenção da composição do *syngas* não só para gaseificadores de leito fixo (MENDIBURU; CARVALHO JR.; CORONADO, 2014), como também para gaseificadores de leito fluidizado (KARMAKAR et al., 2013). Os autores propuseram a obtenção da concentração molar dos componentes do *syngas*, composto por H_2 , CO , CO_2 e CH_4 , da gaseificação da madeira, resíduos urbanos, papel e casca de arroz. Nos produtos formados, os números de mols são variáveis no modelo proposto. A gaseificação da biomassa gera uma quantidade de vapor nos produtos da gaseificação e, por isso, o número de mols de vapor é outra variável do modelo. Além disso, o modelo estabelece que a quantidade de mols de oxigênio contida no ar é outra variável, obtendo-se assim um conjunto de 6 variáveis.

O método proposto por Zainal et al. (2001) propõe calcular estas 6 variáveis utilizando as equações de balanço de massa (do carbono, hidrogênio e oxigênio), a aplicação da primeira lei da Termodinâmica e duas equações de equilíbrio químico obtidas das reações de formação de metano e da reação água-gás homogênea. Os autores concluíram que as concentrações de H_2 e CH_4 aumentam quase linearmente em função do aumento da umidade da biomassa e que a concentração de CO e o PCI diminuem quase linearmente com o aumento da umidade da biomassa. Deve-se dizer que o método empregado por Zainal et al. (2001) claramente não fixa um número de mols do agente gaseificante (ar). Por outro lado, os autores cometeram um erro no cálculo da entalpia de formação da biomassa por utilizar a entalpia de formação do vapor quando deveriam ter utilizado a entalpia de formação da água líquida, devido a que utilizaram como dado o poder calorífico superior da biomassa para o cálculo da entalpia de formação. Este erro foi também notado por outros autores (MOUNTOURIS; VOUTSAS; TASSIOS, 2006).

O trabalho de Barman, Ghosh e De (2012) consiste na gaseificação da biomassa em leito fixo em um gaseificador *downdraft* com ar como agente gaseificante. Nesta pesquisa, os autores utilizaram uma reação de gaseificação na qual o alcatrão foi expressada pela fórmula química $CH_{1,003}O_{0,33}$ presente na gaseificação da biomassa. Inicialmente, o modelo original foi desenvolvido empregando as equações de conservação da massa e de energia, e três reações de equilíbrio químico (reação de água-gás homogênea, reação de formação do metano

e a reação de reforma do metano). Este modelo de equilíbrio químico foi modificado pela comparação da composição dos valores do *syngas* obtidos teoricamente no modelo original com relação às composições do modelo de Jarungthammachote e Dutta (2007) e às composições experimentais de Jayah et al. (2003). O modelo de equilíbrio químico modificado emprega as mesmas equações do modelo de equilíbrio químico original, porém utiliza um fator de correção que multiplica a constante de equilíbrio químico da reação de formação do metano, obtendo resultados mais próximos às composições experimentais utilizadas. Este modelo de equilíbrio químico modificado foi utilizado para comparar também a composição do *syngas* com a composição obtida dos modelos de Ptasiński, Prins e Pierik (2007), Roy, Datta e Chakraborty (2010) e às composições experimentais de Dogru, Midilli e Howarth (2002) e Pedroso et al. (2005). Os autores ressaltaram a importância do modelo de equilíbrio químico modificado proposto utilizando um fator de correção. A crítica feita a esta pesquisa é que não estabelece um método rigoroso para a determinação do fator de correção. Os autores somente comentam que o fator de correção deve ser inicialmente considerado um valor unitário e posteriormente ser incrementado em 0,5 até chegar a um valor que possa aproximar-se à composição do *syngas* utilizada como referência.

Li et al. (2004) realizaram experimentalmente a gaseificação de 6 tipos de biomassa com mistura de ar e vapor em um gaseificador em escala piloto de leito fluidizado circulante e compararam com modelos de simulação. Os autores utilizaram um método de minimização da energia livre de Gibbs com 42 espécies gasosas e 2 espécies sólidas. Para otimizar o modelo de equilíbrio químico, eles utilizaram a otimização (minimização) de uma função objetivo para obter a temperatura de gaseificação ótima e compararam com resultados. Desta otimização, eles observaram que a quantidade de nitrogênio obtida pelo modelo com respeito à porcentagem de N_2 foi similar à quantidade experimental, mas para os demais componentes do gás (H_2 , CO , CO_2 e CH_4 e H_2O) as percentagens foram bastante diferentes. Os autores concluíram que parte dos desvios nos resultados foram devido ao considerar que todo o carbono não convertido era transformado em carbono puro (grafite), quando em processos reais se transforma em coque (CH_x , $0 < x < 1$) diminuindo assim a disponibilidade de carbono e hidrogênio. Deve-se também ponderar que talvez o desvio foi devido ao modelo considerar a água na função objetivo para a otimização, produzindo mais um termo ao quadrado para minimizar. Por outro lado, os autores comprovaram que a injeção de vapor melhorou a qualidade do *syngas* em função do PCI. A eficiência de gaseificação foi otimizada para uma faixa de 0,25 a 0,33 para o parâmetro de razão de equivalência (ER – *equivalence ratio*) para

a gaseificação. A concentração de alcatrão diminuiu exponencialmente com o aumento da temperatura de operação. O modelo de equilíbrio químico não estequiométrico depende fundamentalmente do parâmetro ER. A produção de um *syngas* abundante de CO tem que ter um parâmetro ER na faixa de 0,2 até 0,3 e para a produção abundante de H₂ deve operar entre 827 °C até 1027 °C com o parâmetro ER variando entre 0,15 até 0,25. Os autores comprovaram que as composições experimentais não atingem um estado de equilíbrio químico, de tal maneira que foi necessário utilizar os fatores de correção. Além disso, o modelo de equilíbrio químico modificado pode prever as composições de *syngas*, o valor de PCI e a eficiência de gás frio (*Cold gas efficiency*) em boa concordância com as composições experimentais.

Lv et al. (2004) desenvolveram um estudo experimental de gaseificação da biomassa utilizando como agentes gaseificantes a mistura de ar e vapor. Estes autores avaliaram os efeitos das mudanças de parâmetros tradicionais que possam mudar a composição do *syngas* obtido na gaseificação, tais como a temperatura de gaseificação, ER, a razão vapor-biomassa (S/B – *steam/biomass*) e o tamanho médio das partículas de biomassa. O analisador de gases era configurado para a detecção de H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e C₂H₂. Nas faixas de condições de operações avaliadas, o volume total do *syngas* obtido variou de 1,43 até 2,57 Nm³ por kg de biomassa, o PCI variou de 6471 até 9143 kJ/Nm³ e a eficiência de conversão de carbono variou de 68,67% até 95,10%. A temperatura de gaseificação foi o parâmetro mais importante no processo, provocando as mudanças das porcentagens dos gases mais importantes (H₂, CO, CO₂, CH₄) na composição do *syngas*. Assim, uma alta temperatura no processo favorece a produção de H₂ e o aumento no volume total do *syngas*, mas nem sempre favorece ao PCI. O valor ER=0,23 foi melhor valor obtido para a produção de hidrogênio a uma temperatura de 800 °C e com uma razão de fluxo de vapor de 0,8 kg/h. Os autores também concluíram que o aumento do parâmetro S/B melhorou a eficiência de conversão do carbono até um determinado valor (92,09%) e, acima deste valor, ocorre a diminuição na eficiência de conversão do carbono.

Uma investigação empírica e de modelagem da gaseificação de madeira de faia em um gaseificador de leito borbulhante foi realizada por Radmanesh, Chaouki e Guy (2006). A diferença de temperatura entre a parte superior e inferior do leito não foi maior que 10 °C, demonstrando uma boa mistura dos gases no gaseificador. O tempo de residência no *freeboard* foi de 2 a 4 s. Os autores avaliaram dois modelos cinéticos para a modelagem da pirólise. O primeiro modelo cinético utilizou uma reação de primeira ordem proposta por Nunn et al.

(1985) para estimar a composição e PCI do *syngas*. O segundo modelo foi formulado pelos autores deste trabalho e também estimou a composição e PCI do *syngas*. Foram realizados 7 experimentos para obter o *syngas*, sendo a temperatura de gaseificação desde 800 °C a 815 °C e o parâmetro ER variou de 0,13 à 0,66. Os resultados para o *syngas* avaliado, obtidos a diferentes alturas do gaseificador na temperatura de gaseificação de 800 °C e ER=0,32 foram utilizados para comparar com os dois modelos cinéticos aplicados. Observou-se que o segundo modelo não teve boas estimativas para as concentrações de CO e CH₄, subestimando os valores com respeito às composições experimentais. Considerando as concentrações de H₂ e CO₂, ambos modelos avaliados apresentaram estimativas satisfatórias, sendo que as composições experimentais estavam entre os valores estimados pelos dois modelos. No segundo caso, para o *syngas* obtido à temperatura de gaseificação de 800 °C para uma faixa de ER entre 0,1 à 0,5, os valores estimados pelo primeiro modelo apresentaram uma ótima estimativa. Na avaliação do PCI do *syngas* estimado pelos modelos, foi observado que o primeiro modelo estima melhor os valores de PCI alto e o segundo modelo estima melhor os baixos valores de PCI.

A gaseificação de *pellets* de madeira em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante foi feita por Campoy et al. (2008). O gaseificador foi operado em condições adiabáticas, estabelecendo uma mistura de ar e vapor a 400 °C como agente gaseificante para os diferentes testes. Esta temperatura foi atingida pela transferência de calor em um trocador entre o fluxo de *syngas* do gaseificador e a mistura do agente gaseificante. As faixas selecionadas para o ER e S/B foram de 0,19 a 0,35 e de 0 a 0,45, respectivamente. Nos experimentos foi comprovado que os valores constantes de ER e incrementos no parâmetro S/B levaram a uma redução da temperatura no leito e da concentração de CO. Por outro lado, foi verificado o aumento das concentrações de H₂ e CO₂ e da relação de H₂/CO. Para os valores de ER baixos e intermediários foi observada uma redução no PCI do *syngas* em função do aumento da relação S/B. Foi atingido um valor máximo de PCI (~ 5 MJ/Nm³) para alto valor ER e S/B aproximadamente igual a 0,2. Foram obtidas altas eficiências de conversão do carbono, maiores ou iguais a 87%, para uma faixa de temperatura de gaseificação entre 740 °C e 820 °C nas concentrações de S/B avaliadas. O incremento nos valores de ER leva a um aumento da eficiência de gás frio até atingir uma estabilidade em torno de 65%, para valores de S/B maiores ou iguais a 0,25.

Tan e Zhong (2010) simularam a gaseificação de serragem, utilizando para isto um modelo de gaseificação simulado no software ASPEN PLUS. O programa realizado pelos

autores utiliza 7 reações químicas. No programa foram realizadas algumas suposições, sendo algumas delas que o *syngas* foi obtido de um estado estacionário no gaseificador, o carvão devolatilizado foi desprezível e todas as reações químicas atingiram o equilíbrio químico. As condições de gaseificação selecionadas para o programa foram: a pressão de gaseificação de 1 atm, a temperatura de gaseificação de 700 °C, a temperatura do vapor de entrada de 400 °C e S/B=1. Para estas condições, o *syngas* obtido tinha a seguinte composição: 61,17%, 18,86%, 19,42%, 0,49% e 0,04% para o H₂, CO, CO₂, CH₄ e N₂, respectivamente. Outras condições foram simuladas e os autores obtiveram distintas composições do *syngas* e da relação CO/CO₂ presente no *syngas*. Para uma faixa de 600 °C até 900 °C as concentrações de H₂ e CH₄ foram quase constantes, sendo o conteúdo de H₂ e CH₄ no *syngas* de aproximadamente 60% e 0%, respectivamente, e as concentrações de CO e CO₂ foram em torno de 20%. Verificou-se um aumento na relação CO/CO₂ em torno de 0,5 a 1,7 em função do aumento da temperatura de gaseificação. O aumento na pressão de gaseificação levou à diminuição nas concentrações de H₂ e CO e ao aumento de CO₂ e CH₄. Também foi observada uma tendência quase constante na concentração para o H₂ (em torno de 60%), um decaimento na concentração de CO e CH₄ e um aumento na concentração de CO₂ em função do aumento do parâmetro S/B.

Karmakar e Datta (2011) realizaram a gaseificação da casca de arroz em leito fluidizado utilizando o vapor como agente gaseificante para estudar a obtenção do *syngas* com alto teor de H₂. Os autores desenvolveram um modelo de equilíbrio químico para calcular a composição do *syngas* para diversas mudanças nos parâmetros de gaseificação, tais como a temperatura de gaseificação e a razão S/B. O modelo proposto pelos autores não incluía a presença do alcatrão nos produtos da reação de gaseificação. Os resultados obtidos do modelo proposto foram validados com os dados experimentais de Rapagnà et al. (2000) e também comparados com os dados próprios obtidos experimentalmente para 8 composições do *syngas*. Eles utilizaram o erro médio quadrado (RMS, *root-mean-square*) para comparar as composições do *syngas* experimental com os resultados do modelo proposto, sendo que a faixa do erro RMS foi de 1,44 a 3,62 e a faixa de temperatura de gaseificação para os testes foi de 650 °C até 770 °C. Para esta faixa de temperatura e uma razão de S/B=1,32 as composições experimentais e simuladas tiveram excelente concordância, de tal maneira que pode-se dizer que o *syngas* experimental atingiu um estado próximo ao equilíbrio químico para as condições de gaseificação especificadas. Na predição do modelo de equilíbrio químico para o *syngas*, nas condições de gaseificação com S/B desde 0,6 até 1,7 e uma temperatura de

gaseificação de 750 °C, verificou-se uma ótima estimativa para a concentração de H₂. Entretanto, foram encontradas diferenças significativas para as concentrações de CO, CO₂ e CH₄, concluindo que o equilíbrio químico não foi atingido para estas espécies. Verificou-se também que a eficiência de conversão do carbono e a eficiência de gás frio foram encontrados na faixa de 84 até 90% e 63% até 66%, respectivamente.

Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011) realizaram a gaseificação em leito fluidizado da casca de arroz utilizando o vapor como agente gaseificante para obter maior escoamento volumétrico de H₂. Os autores compararam as composições do *syngas* experimental com as composições do *syngas* teórico obtido por um modelo de equilíbrio químico, sem modificação alguma da constante de equilíbrio químico, ou seja, sem calibração do modelo, formado pela reação de formação de metano e a reação água-gás homogênea. Das comparações realizadas os autores obtiveram uma média do erro RMS aproximado de 3,34. Vale ressaltar que a equação de conservação da energia é também utilizada. Na avaliação do *syngas*, foram variados nos experimentos os valores da temperatura de gaseificação e a razão mássica S/B. Os autores melhoraram o modelo de equilíbrio químico utilizando fatores de correção. Os fatores de correção foram 0,93 e 0,71 os quais foram multiplicados pelas constantes de equilíbrio da reação de formação de metano e da reação água-gás homogênea, respectivamente. No modelo melhorado, novas comparações foram realizadas entre os resultados da composição do *syngas* simulado com os resultados experimentais, sendo obtida uma média do erro RMS aproximado de 2,62. Além disso, os autores utilizaram o modelo de equilíbrio químico modificado para calcular a composição do *syngas* utilizando como biomassas o bagaço de cana de açúcar, palha de arroz, casca de amendoim e carvão. Entretanto, as composições do *syngas* a partir destas biomassas não foram comparadas com composições experimentais.

A gaseificação da casca de arroz em um gaseificador de leito fluidizado utilizando o ar como agente fluidizante foi estudado por Karmakar et al. (2013). Assim como Zainal et al. (2001) e Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2011), os autores também propuseram um modelo de equilíbrio químico para estimar a composição do *syngas*. O modelo de equilíbrio químico desenvolvido pelos autores utiliza a reação de formação de metano e a reação água-gás homogênea. Neste modelo, os valores da temperatura de gaseificação e do parâmetro ER foram variadas para o estudo da composição do *syngas*. Os autores concluíram que o modelo de equilíbrio químico prediz uma concentração de CH₄ ligeiramente menor que a concentração calculada experimentalmente. Possivelmente, isto foi devido ao fato de não se

ter atingido o equilíbrio químico, uma vez que não foi atingida a temperatura adequada no leito do gaseificador. Os autores também afirmaram que a concentração de H_2 e CO aumentou em função do aumento da temperatura de gaseificação e diminuiu com o aumento do valor de ER. A concentração de H_2 foi de 8,92% até 18,49% e a concentração de CO foi de 11,72% até 26,59%. No estudo, foi concluído que o valor do PCS diminuiu com o aumento do valor de ER, produzindo assim também o aumento do volume de *syngas*, e a conversão de carbono aumentou com o aumento da temperatura de gaseificação e o valor de ER.

A pesquisa de Campoy et al. (2009) consistiu na gaseificação de *pellets* de madeira em um gaseificador de leito borbulhante, no qual utilizaram o ar, vapor e oxigênio como agentes gaseificantes. Foi necessário um tempo de 3 até 4 horas para atingir um estado contínuo de gaseificação utilizando todos agentes gaseificantes, sendo a temperatura de entrada da mistura dos agentes igual a 400 °C. Os autores realizaram 20 testes, sendo 5 testes de gaseificação feita com ar e vapor e os outros 15 testes com os três agentes gaseificantes. A faixa da temperatura de gaseificação foi de 755 °C até 840 °C, com valores de ER entre 0,24 até 0,38 e valores de S/B entre 0 até 0,63. O uso de oxigênio levou ao aumento da temperatura de gaseificação. A combinação apropriada da temperatura de gaseificação e o escoamento de vapor produziram altas concentrações de CO e H_2 , elevado valor de PCI do *syngas*, alta eficiência de conversão do carbono (90% até 97%) e elevada eficiência do gaseificador (54% até 69%). O maior valor de PCI para o *syngas* produzido foi de 9,28 MJ/Nm³, com valores de ER=0,26, S/B=0,30 e temperatura de gaseificação de 803 °C.

Uma importante contribuição para a modelagem da gaseificação em leito fluidizado para os modelos que utilizam a termodinâmica de equilíbrio químico foi realizada por Lim e Lee (2014). Esta pesquisa foi a primeira tentativa analítica por calcular os fatores de correção. Esta tentativa consistiu em estabelecer um modelo mais realista da gaseificação da biomassa (utilizando o ar e o vapor como agentes gaseificantes), considerando no modelo proposto uma eficiência de conversão do carbono e dois fatores de correção que corrigem a constante de equilíbrio químico da reação de formação de metano e a constante de equilíbrio químico da reação água-gás homogênea. Desta forma, foram encontrados resultados teóricos mais próximos aos resultados experimentais utilizados. Os autores encontraram que a faixa do fator de correção da reação de formação do metano foi entre 20 e 33 e a faixa do fator de correção da reação de água-gás homogênea foi menor de 0,5. Algumas críticas próprias foram feitas em relação a este trabalho: a primeira foi que não considera o número de mols de nitrogênio no número de mols de gases totais presentes no modelo de equilíbrio químico. A segunda foi

que não utilizam a temperatura de gaseificação fornecida nas pesquisas experimentais utilizadas. A terceira foi que a função que estabeleceram os autores para prever a eficiência de conversão do carbono apresenta um coeficiente de correlação muito baixo (0,5584), não produzindo assim um modelo de equilíbrio químico confiável para prever composições do *syngas*. A última crítica feita é que na otimização realizada os autores utilizaram como restrições de igualdade as equações de equilíbrio químico, quando deveriam utilizar as equações modificadas pelos fatores de correção.

A gaseificação de *pellets* de madeira num gaseificador de leito fluidizado borbulhante foi realizada por Kim et al. (2013). Os autores colocaram termopares no gaseificador para medir as temperaturas a diferentes distâncias verticais para identificar as diferentes zonas de reação (secagem, pirólise, redução e combustão). O material do leito empregado foi sílica. Ao iniciar os experimentos, o calor proveniente da queima do GLP (gás liquefeito de petróleo) no tambor de pré-aquecimento foi usado para aquecer o ar. Posteriormente, a biomassa foi introduzida no gaseificador, produzindo a combustão espontânea, causando o rápido aumento da temperatura do gaseificador para logo interromper o uso do GLP. A razão do ar foi reduzida para mudar o ER quando a temperatura do leito fosse suficientemente grande. Por outro lado, o calor de combustão da queima da biomassa foi usado para aquecer a sílica e para as reações endotérmicas de pirólise e de redução. Foi observada a distribuição vertical de temperatura do gaseificador em função do número de fluidização, verificando que existe uma região na qual a temperatura foi constante. Tal região foi designada como gaseificação propriamente dita, sendo a região superior àquela onde ocorre a secagem e pirólise, e a região inferior foi designada como a região da combustão propriamente dita. Foi percebido que a altura da região de gaseificação aumenta em função do aumento da velocidade de fluidização, originando dessa maneira a redução da região de secagem e pirólise. Com respeito à composição do *syngas*, o volume total do gás diminui em relação à redução do valor de ER. Em relação à composição do gás, foram observados aumentos nas concentrações de H_2 (de 14,5% até 16,5%), do CO (de 13,8% até 16,1%) e do CH_4 (de 4,0% até 5,3%), sendo para cada valor de ER avaliado, o PCI do *syngas* foi sempre maior que 4,7 MJ/Nm³. Também foi notável o alto conteúdo de H_2 em relação a outros estudos. Isto ocorreu devido ao longo tempo de residência dos gases reagentes e produtos devido à configuração do gaseificador e ao sistema de alimentação da biomassa.

No estudo realizado por Maglinao, Capareda e Nam (2015), foi utilizado um gaseificador borbulhante de leito fluidizado para a gaseificação de diferentes biomassas, tais

como sorgo de elevada tonelagem (HTS), resíduos de algodão (CGT), esterco bovino (BCM). As condições experimentais para a obtenção do *syngas* foram a temperatura de gaseificação igual a 730 °C e o valor de ER igual a 0,35. Esta condição de gaseificação foi selecionada para minimizar a aglomeração durante os experimentos, levando a uma maior produção de H₂ na gaseificação de CGT e a maior produção de CO na gaseificação de HTS. Nos testes notou-se que a mínima eficiência de conversão do carbono foi de 81,92%, sendo considerada como uma eficiência de conversão do carbono aceitável. Por outro lado, a eficiência do gaseificador foi pequena sendo a máxima eficiência de 52,17%. O valor máximo do PCI do *syngas* obtido dos experimentos foi de 4,28 MJ/Nm³. Na gaseificação de HTS a máxima produção de gás ocorreu quando a temperatura de gaseificação foi de 780 °C e o valor de ER foi igual a 0,40. Observou-se que a produção de H₂ não foi afetada consideravelmente pela faixa da temperatura de gaseificação, que foi de 730 °C até 800 °C. Devido à presença de grande quantidade de cinza no BCM observou-se a problemas de sujidade.

A produção de H₂ a partir da gaseificação de bagaço de cana de açúcar em leito fluidizado, utilizando o ar e o vapor como agentes gaseificantes, foi estudado por Sahoo e Ram (2015). Foram realizados diferentes mudanças nos parâmetros das principais variáveis da gaseificação, como a temperatura de gaseificação, valores de ER e de S/B e o material do leito utilizado. Em tal pesquisa foram obtidos resultados de alta relevância com relação à produção de H₂ utilizando diferentes materiais para o leito. A mistura de lama vermelha e areia foi o melhor material utilizado para a maior produção de H₂, sendo obtidas concentrações em torno de 38% até 42% no *syngas*, correspondentes para uma variação da temperatura de 500 °C até 800 °C. Isto possivelmente ocorreu devido à grande presença de Fe₂O₃ na lama vermelha. Foram realizados diferentes testes empregando um fluxo de biomassa de 10 kg/h, com valores de ER=0,25 e S/B=0,5 e utilizando a areia como o material do leito. Foi observado nos testes que o aumento na temperatura de gaseificação levou ao aumento na produção de H₂ e, simultaneamente, à diminuição nas concentrações de CO, CH₄ e CO₂. Além disso, a produção ótima de H₂ foi de 37,98% (base percentual livre de N₂) obtida para valores de ER=0,25 e de S/B=0,5 e a temperatura de gaseificação igual a 700 °C. Foi também escolhida uma razão de massa entre a lama vermelha e a areia igual a 1.

Simanjuntak e Zainal (2015) obtiveram uma composição do *syngas* com alto valor do PCI na a gaseificação da serragem, utilizando um novo tipo de gaseificador (ICAFB - *Internally circulating aerated fluidized bed*) e ar como agente gaseificante. Este novo gaseificador possui dois compartimentos: uma zona de gaseificação, localizada em um tubo

anular, e outra zona de combustão, localizada em um tubo central denominado tubo de aspiração. A razão de circulação de material sólido (G_S) entre as duas zonas do gaseificador foi um importante parâmetro para a transferência de calor e controle da temperatura de gaseificação. Os autores utilizaram a razão de fluidização (R_Q), razão entre os fluxos de ar na zona de gaseificação e na zona de combustão, para que junto com o parâmetro ER, pudessem controlar a temperatura de gaseificação. A faixa do parâmetro ER selecionado foi de 0,148 até 0,203 (considerado muito baixo). Os autores produziram um *syngas* com alto teor de CH_4 comparado com outras pesquisas, sendo a melhor composição com respeito ao valor do PCI ($6,96 \text{ MJ/m}^3$) a seguinte: 3,13%, 2,28%, 25,8%, 8,2% e 22,48% para o H_2 , O_2 , CO , CH_4 e CO_2 , respectivamente. Esta composição foi obtida para o valor de ER igual a 0,185 e uma temperatura de gaseificação de $806 \text{ }^\circ\text{C}$.

A aplicação do *syngas* não é somente a queima direta em equipamentos de geração de energia elétrica. O trabalho realizado por Liu et al. (2016) consistiu na produção de etanol obtido do *syngas* utilizando um modelo de simulação desenvolvido no programa ASPEN PLUS. Os autores utilizaram os dados experimentais de Campoy et al. (2009) para comparar os resultados obtidos do modelo proposto para a composição do *syngas*. O valor máximo do erro RMS para a comparação das composições do *syngas* foi de 1,58 - sendo considerado aceitável, validando assim um modelo de gaseificação. Parâmetros como a altura do gaseificador, valores de S/B e de ER, temperatura de gaseificação (T_{Gas}), medidas do tamanho da partícula da biomassa (BPS) e da partícula de Al_2O_3 foram os parâmetros avaliados pelos autores para a produção de metanol. O Al_2O_3 foi utilizado como catalisador para a produção de metanol e para resolver o problema da umidade da biomassa na reforma do alcatrão. Este catalisador foi utilizado em nanopartículas de tamanho que variaram entre 70 até 100 nm. Foi comprovado que o tamanho de 70 nm das partículas de Al_2O_3 produziram a maior quantidade de metanol. Assim, obtiveram a máxima produção de metanol (mol/kg de biomassa seca e livre de cinza) para um valor de $S/B=0,6$ ($T_{Gas}=550 \text{ }^\circ\text{C}$, $ER=0,35$ e $BPS=0,5 \text{ mm}$), $T_{Gas}=700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($S/B=0,6$, $ER=0,35$ e $BPS=0,5 \text{ mm}$), $ER=0,3$ ($S/B=0,6$, $T_{Gas}=700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $BPS=0,5 \text{ mm}$) e $BPS=3 \text{ mm}$ ($S/B=0,6$, $T_{Gas}=700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $ER=0,3$).

Uma pesquisa inovadora com respeito à reciclagem de plásticos que contém PET (politereftalato de etileno) foi realizada por Robinson et al. (2016). Os autores compararam a composição do *syngas* obtido da gaseificação de *pellets* de madeira com o *syngas* obtido da gaseificação dos *pellets* de madeira-PET. Todos os *pellets* possuíam um diâmetro de 6 mm e o gaseificador possuía 0,15 m de diâmetro interno e 4,5 m de altura. O material do leito foi areia

sintética (olivina) com 600 μm de diâmetro. Nos experimentos foi utilizado um escoamento de ar de 0,0038 kg/s e temperatura de gaseificação de 725 °C, 800 °C e 875 °C. Na gaseificação da mistura de *pellets* de madeira com PET foi observado uma alta produção de coque no leito. Quando foi utilizado os *pellets* de madeira e PET, não foi encontrado a formação de coque durante a gaseificação. Possivelmente, o contato íntimo entre a madeira e o PET nos *pellets* previniu a formação de coque acima do leito. A gaseificação dos *pellets* de madeira-PET produziu o *syngas* com alto teor de alcatrão em comparação da gaseificação com os *pellets* de madeira. Consequentemente, o *syngas* da gaseificação dos *pellets* madeira-PET teve menor eficiência de gás frio em comparação ao *syngas* da gaseificação dos *pellets* de madeira. Foi pesquisado também que a adição de ar secundário na razão de 0,0022 kg/s ao interior do gaseificador reduz o conteúdo de alcatrão do gás produzido, sendo a concentração ainda significativa para ser aplicado em motores de combustão. Foi concluído que a concentração do alcatrão no *syngas* produzido representa um obstáculo significativo para o uso do *syngas*.

No trabalho de Ismail et al. (2016) foi desenvolvido um modelo bidimensional para descrever a gaseificação da casca de café em um gaseificador de leito fluidizado, utilizando o ar como agente gaseificante. O modelo proposto utilizou o código COMMET (*Combustion Mathematics and Energy Transport*) para resolver as equações de conservação da massa, momento e de energia. Para validar o modelo bidimensional, foram utilizados três experimentos, nos quais foram obtidos composições similares ao *syngas*. Foi estudada a mudança do valor do parâmetro ER na faixa de 0,1 até 0,5, originando assim um aumento de CO_2 e N_2 e uma diminuição de H_2 , CH_4 e CO . O aumento do valor de ER produziu também o aumento da temperatura de gaseificação e a diminuição do valor de PCI do *syngas*. Com respeito à eficiência do gaseificador foi observado que tem um comportamento côncavo, sendo a máxima eficiência em torno de 75%, quando o valor de ER foi igual a 0,3. Por outro lado, os autores avaliaram a composição do *syngas* mudando a porcentagem da umidade em uma faixa de 5% até 40% de concentração, encontrando que tanto o CO_2 como o CH_4 aumentaram com o aumento da umidade. Da mesma forma, ocorreu o aumento do hidrogênio até uma porcentagem de 35% para depois começar a diminuir. Com respeito ao conteúdo de CO , foi observado que teve um comportamento convexo, sendo o valor mínimo (em torno de 30%) foi obtido quando a umidade foi em torno de 22%.

No trabalho de Pala et al. (2017) foi desenvolvido um modelo de gaseificação no

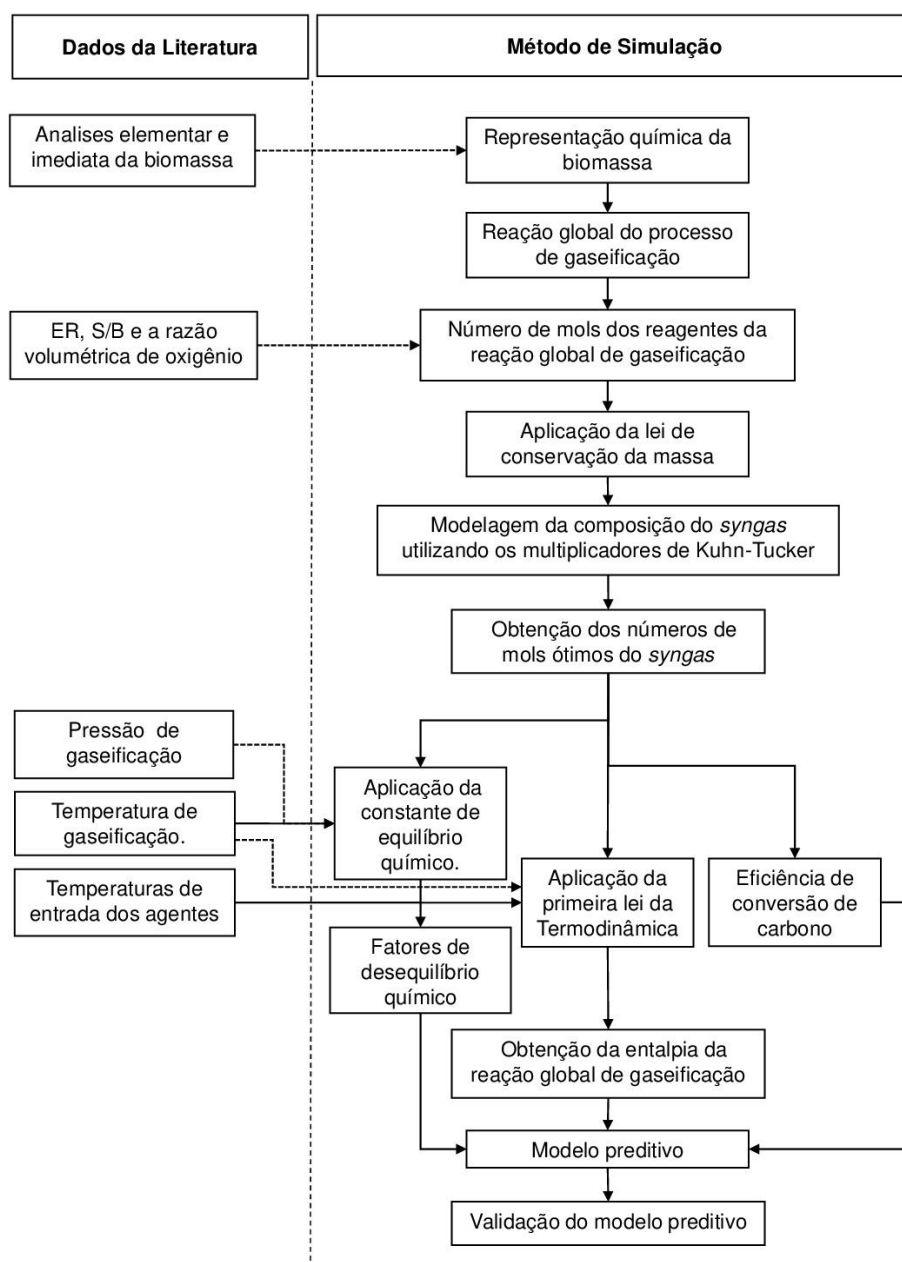
programa ASPEN PLUS, considerando o vapor como agente gaseificante e sete tipos de biomassas. Esta pesquisa consistiu em estudar o efeito dos parâmetros da gaseificação, tais como, a temperatura de gaseificação, o valor de S/B, temperatura da reação água-gás homogênea. Foram realizadas diferentes simulações para estudar a composição do *syngas*. As concentrações de H₂ e CO foram alteradas para que a relação H₂/CO fosse o mais próximo de 2,15. Para ajustar a relação H₂/CO os autores variaram a temperatura e a composição de alimentação do gaseificador. Para a validação dos resultados do modelo, foram comparados com resultados experimentais. Desta comparação foi concluído que o modelo prediz uma maior concentração de H₂ que o observado experimentalmente. A possível razão disto foi porque no modelo não foi considerada a presença de alcatrão e de gases leves (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, entre outros). Validando assim o modelo proposto, os autores estudaram a variação da relação H₂/CO em função da temperatura de gaseificação e da relação de S/B, obtendo a mesma composição do *syngas* para uma faixa de S/B de 0,2 até 1. Para as condições de gaseificação de S/B=0,2 e a temperatura de gaseificação de 900 °C, foi encontrado que a máxima produção de H₂ ocorreu para a gaseificação da casca de café com 68,64% de presença no *syngas*. A máxima produção de CO ocorreu para a gaseificação de resíduos de madeira com uma presença de 40,76% no *syngas*.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 ETAPAS ADOTADAS NO DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO

Para o melhor entendimento do desenvolvimento deste estudo, apresenta-se na Figura 1 o fluxograma simplificado do método aplicado.

Figura 1 – Fluxograma simplificado do método aplicado.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 1 apresenta-se o método realizado para o desenvolvimento desta pesquisa. Inicialmente foram selecionadas as análises elementar e imediata da biomassa para realizar uma aproximada representação química da biomassa mediante algumas transformações de expressão da biomassa (as quais são explicadas em detalhe na seção 3.2). Logo é estabelecida uma reação global de gaseificação (apresentada na seção 3.3) que represente o processo de gaseificação, para posteriormente definir o cálculo dos números de mols dos reagentes da reação de gaseificação (apresentado na seção 3.4). Depois é aplicada a lei da conservação da massa (apresentado na seção 3.5) na reação global de gaseificação para expressar alguns números de mols presentes nos produtos em função dos outros como por exemplo de n_{CC} , CO_2 e CH_4 . Na seção 3.6 e 3.7 são apresentadas a aplicação da primeira lei da termodinâmica e o equilíbrio químico, respectivamente, as quais foram aplicadas na reação global de gaseificação. Na seção 3.8 é apresentada a maneira pela qual vai ser reduzido o erro RMS da composição teórica do syngas. Nesta seção são apresentadas as funções objetivo baseadas na definição do erro RMS para ser minimizadas pelo método de otimização que utiliza os multiplicadores de Kuhn–Tucker. Da aplicação do método de otimização é obtido os números de mols ótimos para modelar a composição do syngas. Depois de obter a composição ótima do syngas foram obtidos os fatores de correção mais adequados os quais são expressos a maneira de cálculo na seção 3.9. Na seção 3.10 é apresentado o modelo de equilíbrio químico modificado o qual incorpora correlações para a eficiência de conversão de carbono, fator de correção e a entalpia da reação global de gaseificação.

Uma das etapas importante foi a escolha do método de simulação utilizado e, posteriormente, a busca por dados na literatura. Ressalta-se também que a etapa mais crítica foi a obtenção dos número de mols do *syngas* presentes na reação global de gaseificação.

3.2 REPRESENTAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

Neste trabalho foram utilizados as expressões fornecidas por McBride, Zehe e Gordon (2002) para calcular o calor específico molar a pressão constante ($\bar{c}_p^\circ$), entalpia molar ($\bar{h}^\circ$), entropia molar ($\bar{s}^\circ$). A massa molar (PM) dos diferentes elementos e substâncias químicas utilizadas foram obtidas também do manual de McBride, Zehe e Gordon (2002). Estas propriedades termodinâmicas são avaliadas à pressão de 1 atm, representando-se pelo sobrescrito o nas propriedades termodinâmicas. As propriedades termodinâmicas tais como $\bar{c}_p^\circ$, $\bar{h}^\circ$ e $\bar{s}^\circ$ são expressas nas equações (7) a (9). Os valores dos coeficientes nas equações

(7) a (9), são apresentados no Apêndice A.

$$\bar{c}_p^o = \left(a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \right) \bar{R} \quad (7)$$

$$\bar{h}^o = \left(-a_1 T^{-1} + a_2 \ln T + a_3 T + \frac{a_4}{2} T^2 + \frac{a_5}{3} T^3 + \frac{a_6}{4} T^4 + \frac{a_7}{5} T^5 + b_1 \right) \bar{R} \quad (8)$$

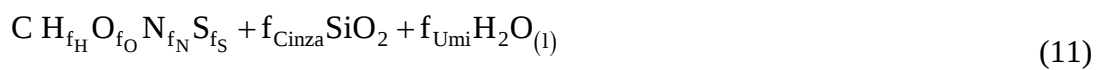
$$\bar{s}^o = \left(-\frac{a_1}{2} T^{-2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + \frac{a_5}{2} T^2 + \frac{a_6}{3} T^3 + \frac{a_7}{4} T^4 + b_2 \right) \bar{R} \quad (9)$$

As propriedades anteriormente apresentadas tem por unidades J/K-mol , kJ/mol , J/K-mol, respectivamente. A equação (10) foi utilizada para o cálculo da energia livre de Gibbs.

$$\bar{g}^o = \bar{h}^o - T \bar{s}^o \quad (10)$$

3.2.1 Transformações de expressão de base da biomassa

A análise elementar e imediata da biomassa são necessárias para representar a biomassa como uma somatória de fórmulas químicas. A análise elementar fornece as concentrações em massa de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre na biomassa, e pode ser expressa em base seca sem cinza (BSSC) ou em base seca com cinza (BSCC). A análise imediata fornece as concentrações em massa de carbono fixo, voláteis, umidade e cinza na biomassa, e geralmente é expressa em base úmida com cinza (BUCC). A cinza é composta por diversos compostos inorgânicos que impossibilitam a elaboração de uma fórmula química invariável. Entretanto, para este trabalho foi assumida como constituída unicamente por dióxido de silício (SiO₂). Esta suposição também foi feita por autores como Mendiburu, Carvalho e Coronado (2014), Mendiburu et al. (2014) e Souza-Santos (2004). Neste trabalho, a BUCC foi utilizada para expressar o número de moles de elementos químicos na biomassa. Portanto, foi necessário converter de BSSC ou BSCC para BUCC. Uma representação química da biomassa é mostrada na equação (11).



Quando a análise elementar foi dada em BSCC, as equações (12) e (13) foram utilizadas para converter em BUCC. Por outro lado, quando a análise elementar foi dada em

BSSC, as equações (14) – (16) foram utilizadas para converter em BUCC. Nas equações (12) – (16), os elementos são representados por “i”.

$$f_i = \frac{(P_i)_{BSCC} PM_C}{(P_C)_{BSCC} PM_i} \quad (12)$$

$$f_{Umi} = \frac{(P_{Umi})_{BUCC} PM_C}{(P_C)_{BSCC} \left[1 - \frac{(P_{Umi})_{BUCC}}{100} \right] PM_{H_2O}} \quad (13)$$

$$f_i = \frac{(P_i)_{BSCC} PM_C}{(P_C)_{BSCC} PM_i} \quad (14)$$

$$f_{Cinza} = \frac{(P_{Cinza})_{BUCC} PM_C}{(P_C)_{BSCC} \left[1 - \frac{(P_{Cinza})_{BUCC} + (P_{Umi})_{BUCC}}{100} \right] PM_{SiO_2}} \quad (15)$$

$$f_{Umi} = \frac{(P_{Umi})_{BUCC} PM_C}{(P_C)_{BSCC} \left[1 - \frac{(P_{Cinza})_{BUCC} + (P_{Umi})_{BUCC}}{100} \right] PM_{H_2O}} \quad (16)$$

Assim, para converter a BUCC em BSCC, as equações (17) e (18) foram utilizadas.

$$MT_{BSCC} = PM_C + f_H PM_H + f_O PM_O + f_N PM_N + f_S PM_S + f_{Cinza} PM_{SiO_2} \quad (17)$$

$$(P_i)_{BSCC} \% = \frac{100 f_i PM_i}{MT_{BSCC}} \% \quad (18)$$

3.2.2 Cálculo do poder calorífico superior da biomassa (PCS_{Bio})

Outro motivo importante para expressar a biomassa em BSCC é para utilizar a correlação proposta por Channiwala e Parikh (2002) apresentada na equação (19). Esta

correção foi utilizada quando não foi fornecida o poder calorífico superior da biomassa (PCS_{Bio}) nas pesquisas experimentais selecionadas. A equação (19) é expressa em MJ/kg.

$$PCS_{Bio} = 0,3491(P_C)_{BSCC} + 1,1783(P_H)_{BSCC} + 0,1005(P_S)_{BSCC} - 0,1034(P_O)_{BSCC} - 0,0151(P_N)_{BSCC} - 0,0211(P_{Cinza})_{BSCC} \quad (19)$$

Para:

$$\begin{aligned} 0,00\% \leq (P_C)_{BSCC} \% \leq 92,25\% & \quad ; \quad 0,43\% \leq (P_H)_{BSCC} \% \leq 25,15\% \quad ; \\ 0,00\% \leq (P_O)_{BSCC} \% \leq 50,00\% & \quad ; \quad 0,00\% \leq (P_N)_{BSCC} \% \leq 5,60\% \quad ; \\ 0,00\% \leq (P_S)_{BSCC} \% \leq 94,08\% & \quad ; \quad 0,00\% \leq (P_{Cinza})_{BSCC} \% \leq 71,40\% \\ & ; \end{aligned}$$

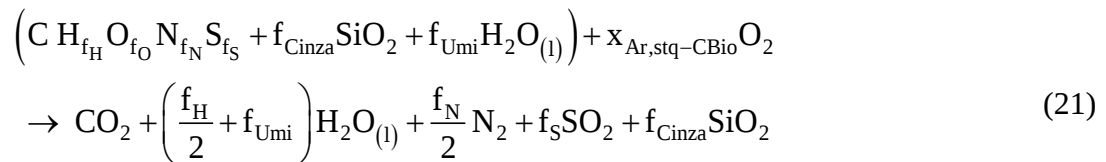
$$4,745 \text{ MJ/kg} \leq PCS_{Bio} \leq 55,345 \text{ MJ/kg}$$

3.2.3 Cálculo da entalpia de formação da biomassa e a entalpia total da biomassa

Para o cálculo da entalpia de formação da biomassa, primeiro foi definido na equação (20) a massa molar da biomassa propriamente dita (PM_{Bio}) livre de cinza e umidade.

$$PM_{Bio} = PM_C + f_H PM_H + f_O PM_O + f_N PM_N + f_S PM_S \quad (20)$$

Na equação (21) foi estabelecida a reação química de combustão estequiométrica da biomassa em BUCC.



sendo $x_{Ar, stq-CBio}$ o coeficiente estequiométrico do ar para a combustão da biomassa definido na equação (22).

$$x_{Ar, stj-CBio} = 1 + f_S + \frac{f_H}{4} - \frac{f_O}{2} \quad (22)$$

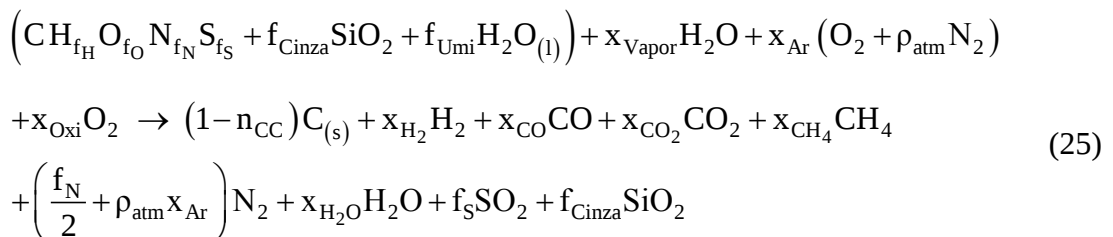
Na equação (23) é apresentada a entalpia de formação da biomassa, $(\bar{h}_{f-298}^o)_{Bio}$, expressa em kJ por mol de biomassa. Finalmente, na equação (24) apresenta-se a entalpia total da biomassa, H_{Bio}^o , assumindo que a temperatura de entrada da biomassa ao gaseificador é igual a 25 °C.

$$\begin{aligned} (\bar{h}_{f-298}^o)_{Bio} = & PCS_{Bio} PM_{Bio} + \left(\frac{1 \text{ mol}_{CO_2}}{1 \text{ mol}_{Bio}} \right) (\bar{h}_{f-298}^o)_{CO_2} + \left(\frac{f_H}{2 \text{ mol}_{Bio}} \right) (\bar{h}_{f-298}^o)_{H_2O(l)} \\ & + \left(\frac{f_S}{1 \text{ mol}_{Bio}} \right) (\bar{h}_{f-298}^o)_{SO_2} \end{aligned} \quad (23)$$

$$H_{Bio}^o = 1 \text{ mol}_{Bio} (\bar{h}_{f-298}^o)_{Bio} + f_{Cinza} (\bar{h}_{f-298}^o)_{SiO_2} + f_{Umi} (\bar{h}_{f-298}^o)_{H_2O(l)} \quad (24)$$

3.3 REAÇÃO GLOBAL DE GASEIFICAÇÃO

Na reação global de gaseificação proposta neste trabalho apresentada na equação (25) na qual consideram-se ar, vapor e oxigênio como agentes da gaseificação. Isto se estabeleceu para poder abranger a maior quantidade dos estudos publicados relacionados à gaseificação em leito fluidizado. Assim, diversas pesquisas foram consideradas utilizando como agente gaseificante o vapor (RAPAGNÀ et al., 2000; VECCHIONE et al., 2013), o ar (KARMAKAR et al., 2013; NATARAJAN; BASKARA SETHUPATHY, 2015; SERRANO et al., 2016), o oxigênio, ou uma mistura de agentes gaseificantes (CAMPOY et al., 2009; LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE, 2013; SETHUPATHY SUBBAIAH et al., 2014).



O termo ρ_{atm} é definido como a razão da porcentagem de nitrogênio e oxigênio presentes no ar. O valor de ρ_{atm} pode mudar por diversos motivos (fumaça das fábricas, veículos ou erupções vulcânicas) de acordo com o lugar onde aconteça a gaseificação. Neste trabalho foi assumido o ar como ar atmosférico, assim, o ar livre de gases contaminantes e de umidade, originando uma composição de 79% e 21% de nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Desta maneira, o valor para ρ_{atm} é de 3,76.

Além disso, na reação global apresenta-se uma concentração de carbono referente aos resíduos carbonosos não convertidos, originando assim uma eficiência de conversão do carbono (n_{CC}) também considerado nos trabalhos de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2011) e Mendiburu et al. (2014). Na reação global de gaseificação proposta não foi considerada a presença de alcatrão nos produtos.

3.4 NÚMERO DE MOLS DOS AGENTES GASEIFICANTES

A vazão em massa da biomassa e dos agentes gaseificantes são fornecidas de maneira implícita utilizando alguns parâmetros que são definidos nesta seção. Os parâmetros de massa para os agentes gaseificantes utilizados na gaseificação são apresentados nas equações (26) – (28). Nas equações (26), (27) e (28) são apresentados o parâmetro ER (razão de equivalência) para a gaseificação com ar, S/B (razão vapor-biomassa) para a gaseificação com vapor, e O/B (razão oxigênio-biomassa) para a gaseificação com oxigênio.

$$ER = \frac{AC_{\text{Exp}}}{AC_{\text{Stq}}} \quad (26)$$

$$S/B = \frac{x_{\text{Vapor}} PM_{\text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{Bio}}} \quad (27)$$

$$O/B = \frac{PM_{\text{O}_2} (\dot{V}_{\text{Oxi}} / 22.4)}{\dot{m}_{\text{Bio}}} \quad (28)$$

O ER é definido como a razão da relação gás-combustível experimental (AC_{Exp}) com a relação estequiométrica ar-combustível (AC_{Stq}). Sendo $\dot{V}_{\text{Oxi}}$ e $\dot{m}_{\text{Bio}}$ a razão volumétrica de oxigênio e a razão de massa da biomassa (livre de cinza e umidade), respectivamente. A

vazão volumétrica $\dot{V}_{\text{Oxi}}$ é expresso em Nm^3/h e a vazão em massa $\dot{m}_{\text{Bio}}$ é expressa em kg/h .

O coeficiente de ar (x_{Ar}), o número de mols de vapor (x_{Vapor}) e o número de mols de oxigênio (x_{Oxi}) usados na reação global de gaseificação são apresentados nas equações (29) – (31), respectivamente.

$$x_{\text{Ar}} = \text{ER} \left(1 + f_{\text{S}} + \frac{f_{\text{H}}}{4} - \frac{f_{\text{O}}}{2} \right) \quad (29)$$

$$x_{\text{Vapor}} = \frac{(S/B) \text{PM}_{\text{Bio}}}{\text{PM}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (30)$$

$$x_{\text{Oxi}} = \frac{(O/B) \text{PM}_{\text{Bio}}}{\text{PM}_{\text{O}_2}} \quad (31)$$

Uma vez conhecidos todos os números de mols dos reagentes, procede-se a aplicação da: a) Lei de conservação da massa, b) Primeira lei da Termodinâmica e c) Equilíbrio químico dos produtos da gaseificação.

3.5 APLICAÇÃO DA LEI DE CONSERVAÇÃO DA MASSA

Na reação global de gaseificação foi aplicada a lei de conservação da massa para os elementos químicos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Assim, são expressos nas equações (32) – (35) o número de mols de CO (x_{CO}), H_2 (x_{H_2}), H_2O ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) e mols totais de gases (x_{T}) presentes nos produtos, respectivamente.

$$x_{\text{CO}} = n_{\text{CC}} - x_{\text{CO}_2} - x_{\text{CH}_4} \quad (32)$$

$$x_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2} + n_{\text{CC}} + x_{\text{CO}_2} - 3x_{\text{CH}_4} \quad (33)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{CC}} - x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4} \quad (34)$$

$$x_T = C_T + n_{CC} - 2x_{CH_4} \quad (35)$$

sendo:

$$C_{H_2} = \frac{f_H}{2} - f_O - 2x_{Oxi} - 2x_{Ar} + 2f_S \quad (36)$$

$$C_{H_2O} = f_O + f_{Umi} + 2x_{Oxi} + x_{Vapor} + 2x_{Ar} - 2f_S \quad (37)$$

$$C_T = \frac{f_H}{2} + f_{Umi} + x_{Vapor} + \frac{f_N}{2} + \rho_{atm} x_{Ar} + f_S \quad (38)$$

Notar que nas equações (36) – (38) as únicas variáveis independentes são n_{CC} , x_{CO_2} e x_{CH_4} .

3.6 APLICAÇÃO DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Na reação global de gaseificação foi aplicada a primeira lei da termodinâmica apresentada na equação (39). Na aplicação desta lei não há trabalho cruzando os limites do sistema, e as mudanças na energia cinética e potencial são insignificantes.

$$1\text{mol}_{\text{Bio}} \Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^o = H_P^o - H_R^o \quad (39)$$

sendo:

$$H_P^o = (1 - n_{CC}) \bar{h}_C^o + x_{H_2} \bar{h}_{H_2}^o + x_{CO} \bar{h}_{CO}^o + x_{CO_2} \bar{h}_{CO_2}^o + x_{CH_4} \bar{h}_{CH_4}^o + x_{H_2O} \bar{h}_{H_2O}^o + \left(\frac{f_N}{2} + \rho_{atm} x_{Ar} \right) \bar{h}_{N_2}^o + f_S \bar{h}_{SO_2}^o + f_{Cinza} \bar{h}_{SiO_2}^o \quad (40)$$

$$H_R^o = H_{\text{Bio}}^o + x_{Vapor} \bar{h}_{H_2O}^o + x_{Ar} \bar{h}_{O_2}^o + x_{Ar} \rho_{atm} \bar{h}_{N_2}^o + x_{Oxi} \bar{h}_{O_2}^o \quad (41)$$

A temperatura de entrada do ar, vapor e oxigênio no gaseificador é representada por T_{Ar} , T_{Vap} e T_{Oxi} , respectivamente. A temperatura de gaseificação é representada por T_{Gas} .

Todas as temperaturas antes mencionadas foram fornecidas nos artigos científicos experimentais utilizados nesta pesquisa (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2013; CAMPOY et al., 2008, 2009; KARMAKAR et al., 2013; KARMAKAR; DATTA, 2011; LOHA; CHATTERJEE; CHATTOPADHYAY, 2011; LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE, 2013; RADMANESH; CHAOUKI; GUY, 2006; SARKER; ARAUZO; NIELSEN, 2015; SETHUPATHY SUBBAIAH et al., 2014; VECCHIONE et al., 2013).

3.7 APLICAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

Na equação (42) é definida a constante de equilíbrio químico.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}^0}{RT_{\text{Gas}}}\right) = \left(\prod_{i=1}^p x_i^{v_i}\right)_P \left(\prod_{j=1}^r x_j^{-v_j}\right)_R \left(\frac{P_{\text{Gas}}}{x_T P_o}\right)^{\Delta v} \quad (42)$$

sendo:

$$\Delta\bar{G}^0 = \left[\sum_{i=1}^p v_i \bar{g}_i^0\right]_P - \left[\sum_{j=1}^r v_j \bar{g}_j^0\right]_R \quad (43)$$

$$\Delta v = \left(\sum_{i=1}^p v_i\right)_P - \left(\sum_{j=1}^r v_j\right)_R \quad (44)$$

Na reação global de gaseificação foi aplicado o equilíbrio químico mediante as equações (45) – (47). Foram selecionadas somente a RFM, RAGHO e RRM para representar o equilíbrio químico dos produtos da reação global de gaseificação devido a que são as mais utilizadas na modelagem da composição do *syngas*. No caso da RAGHO é obtida da soma da RB invertida e a RAGHE. No caso da RRM é obtida da soma da RFM invertida e a RAGHE. Nas equações (45) – (47) são apresentadas as constantes de equilíbrio químico para a RFM, RAGHO e RRM, respectivamente.

$$K_{\text{RFM}} = \frac{x_{\text{CH}_4} x_T}{(x_{\text{H}_2})^2} \left(\frac{P_{\text{Gas}}}{P_o}\right)^{-1} \quad (45)$$

$$K_{\text{RAGHO}} = \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (46)$$

$$K_{\text{RRM}} = \frac{x_{\text{CO}} (x_{\text{H}_2})^3}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2\text{O}} (x_{\text{T}})^2} \left(\frac{P_{\text{Gas}}}{P_o} \right)^2 \quad (47)$$

Geralmente, a pressão de gaseificação (P_{Gas}) na gaseificação de leito fluidizado é igual à pressão normal (P_o), portanto, a razão da pressão de gaseificação e a pressão normal não tem efeito nas equações (45) – (47).

3.8 MINIMIZAÇÃO DO ERRO RMS

A modelagem da composição do *syngas* foi realizada mediante o cálculo de uma composição teórica muito próxima à composição experimental do *syngas*. Esta composição teórica do *syngas* foi obtida mediante a otimização (minimização) do erro RMS (DEVORE; BERK, 2012), para assim calcular a melhor composição teórica do *syngas* que tenha menor erro RMS. Utilizando os números de mols obtidos pela otimização, estes foram usados para o cálculo dos fatores de correção para as constantes de equilíbrio químico. Assim, para a redução do erro RMS, o primeiro que foi realizado é o estabelecimento de uma função objetivo (deriva-se do cálculo do erro RMS), para logo estabelecer uma expressão lagrangiana incorporando algumas restrições. Depois ter estabelecido a expressão lagrangiana foram aplicadas as condições de Karush–Kuhn–Tucker. Uma breve apresentação destas condições são apresentadas no Apêndice B. Para maior conhecimento da teoria matemática empregada para a otimização, pode-se consultar a literatura (FORST; HOFFMANN, 2010; JAHN, 2007; LANGE, 2004; RAO, 2009; SUN; YUAN, 2006).

Para desenvolver a otimização é indispensável calcular o número de mols do *syngas* (x_{Syn}). Esta quantidade é definida como a soma dos números de mols de cada um dos gases componentes do *syngas* (x_{Syn}). Geralmente, a base volumétrica utilizada para expressar o *syngas* tem duas possibilidades: base volumétrica seca com nitrogênio (BSCN) e base volumétrica seca sem nitrogênio (BSSN). A BSCN é possível de ser encontrada quando um dos agentes gaseificantes é o ar. A BSSN é muito comum nos casos em que um dos agentes

gaseificantes não é o ar, sendo o agente gaseificante o vapor ou o oxigênio.

A definição da porcentagem experimental do componente “i” (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 ou N_2) no *syngas* é apresentada na equação (48).

$$PE_i \% = \frac{100x_i}{x_{Syn}} \% \quad (48)$$

O número de mols do *syngas* em BSCN e em BSSN são apresentados nas equações (49) e (50), respectivamente.

$$x_{Syn} = \frac{100 \left(\frac{f_N}{2} + \rho_{atm} x_{Ar} \right)}{PE_{N_2}} \quad (49)$$

$$x_{Syn} = C_{H_2} + 2n_{CC} + x_{CO_2} - 3x_{CH_4} \quad (50)$$

A definição do erro RMS é apresentado na equação (51) sendo “n” o número de componentes do *syngas*.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (PE_i x_{Syn} - 100x_i)^2 x_{Syn}^{-2}}{n}} \quad (51)$$

A função objetivo (F_{Obj}) em BSCN e em BSSN são apresentadas na equação (52) e (53), respectivamente.

$$F_{Obj}(n_{CC}, x_{CO_2}, x_{CH_4}) =: F_{Obj} := \sum_{i=H_2, CO, CO_2, CH_4, N_2} (PE_i x_{Syn} - 100x_i)^2 \quad (52)$$

$$F_{Obj}(n_{CC}, x_{CO_2}, x_{CH_4}) =: F_{Obj} := \sum_{i=H_2, CO, CO_2, CH_4} (PE_i x_{Syn} - 100x_i)^2 x_{Syn}^{-2} \quad (53)$$

Os domínios das variáveis independentes (n_{CC} , x_{CO_2} e x_{CH_4}) é $[0,1]$ e a faixa do codomínio das funções objetivo é R (conjunto dos números reais). A convexidade da função objetivo forma parte da condição de suficiência para uma solução ótima, sendo a função objetivo

apresentada na equação (52) e (53) uma função estritamente convexa e convexa, respectivamente (ver Apêndice C).

3.8.1 Aplicação das condições de Karush–Kuhn–Tucker

As condições de Karush–Kuhn–Tucker conformam a condição necessária para uma solução ótima. A expressão Lagrangiana (L) que utiliza restrições de desigualdade obtidas dos domínios das variáveis independentes é apresentada na equação (54).

$$L = F_{\text{Obj}} + \mu_1 (n_{\text{CC}} - 1) + \mu_2 (x_{\text{CO}_2} - 1) + \mu_3 (x_{\text{CH}_4} - 1) - \mu_4 n_{\text{CC}} - \mu_5 x_{\text{CO}_2} - \mu_6 x_{\text{CH}_4} \quad (54)$$

Na equação (54), os números μ são denominados multiplicadores de Kuhn–Tucker. Da expressão Lagrangiana foi estabelecido o sistema de equações apresentado na equação (55).

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{\text{Obj}}}{\partial n_{\text{CC}}} + \mu_1 - \mu_4 &= 0 \\ \frac{\partial F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CO}_2}} + \mu_2 - \mu_5 &= 0 \\ \frac{\partial F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CH}_4}} + \mu_3 - \mu_6 &= 0 \\ \mu_1 (n_{\text{CC}} - 1) &= 0 \\ \mu_2 (x_{\text{CO}_2} - 1) &= 0 \\ \mu_3 (x_{\text{CH}_4} - 1) &= 0 \\ \mu_4 n_{\text{CC}} &= 0 \\ \mu_5 x_{\text{CO}_2} &= 0 \\ \mu_6 x_{\text{CH}_4} &= 0 \end{aligned} \quad (55)$$

Este sistema de equações encontra-se sob as seguintes restrições de desigualdades:

$$n_{\text{CC}} \leq 1, x_{\text{CO}_2} \leq 1, x_{\text{CH}_4} \leq 1, n_{\text{CC}} \geq 0, x_{\text{CO}_2} \geq 0, x_{\text{CH}_4} \geq 0, \mu_i \geq 0, \text{ para } i = 2 \text{ até } 6$$

A seguir são apresentadas algumas possibilidades que serviram para simplificar tal

sistema de equações acima apresentado:

$$n_{CC} = 0 \wedge \mu_4 \neq 0 \quad (56)$$

$$x_{CO_2} = 0 \wedge \mu_5 \neq 0 \quad (57)$$

$$x_{CH_4} = 0 \wedge \mu_6 \neq 0 \quad (58)$$

$$x_{CO_2} = 1 \wedge \mu_2 \neq 0 \quad (59)$$

$$x_{CH_4} = 1 \wedge \mu_3 \neq 0 \quad (60)$$

As possibilidades apresentadas nas equações (56) – (60) não são factíveis de assumir devido a que sempre se obtém CO_2 , CO ou CH_4 . Assim, é originado a seguinte conclusão:

$$\mu_i = 0 \text{ para } i = 2 \text{ até } 6 \quad (61)$$

Substituindo os valores dos multiplicadores de Kuhn–Tucker apresentados na equação (61), no sistema de equações inicial apresentado na equação (55) fica reduzido da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{Obj}}{\partial n_{CC}} + \mu_1 &= 0 \\ \frac{\partial F_{Obj}}{\partial x_{CO_2}} &= 0 \\ \frac{\partial F_{Obj}}{\partial x_{CH_4}} &= 0 \\ \mu_1 (n_{CC} - 1) &= 0 \end{aligned} \quad (62)$$

O sistema de equações (62) encontra-se sob as seguintes restrições de desigualdade:

$$n_{CC} \leq 1, x_{CO_2} \leq 1, x_{CH_4} \leq 1, n_{CC} \geq 0, x_{CO_2} \geq 0, x_{CH_4} \geq 0, \mu_1 \geq 0$$

3.8.2 Solução ótima utilizando a função objetivo em BSCN

Nesta seção são apresentadas as soluções do sistema de equações obtido da substituição da função objetivo para a BSCN no sistema de equações apresentado na equação (62). Este sistema de equações obtido é um sistema de equações linear pelo qual pudo ser resolvido manualmente. A seguir são apresentadas as soluções encontradas:

Solução 1:

$$\mu_1 = 0 \quad (63)$$

$$n_{CC} = \frac{(PE_{H_2} + 9PE_{CO} + 8PE_{CO_2} + 12PE_{CH_4})x_{N_2}PE_{N_2}^{-1} - C_{H_2}}{10} \quad (64)$$

$$x_{CO_2} = \frac{8n_{CC} - 5C_{H_2} + (5PE_{H_2} + 11PE_{CO_2} + 2PE_{CH_4} - 13PE_{CO})x_{N_2}PE_{N_2}^{-1}}{29} \quad (65)$$

$$x_{CH_4} = \frac{12n_{CC} + 7C_{H_2} + (2PE_{CO_2} + 3PE_{CH_4} - 7PE_{H_2} - 5PE_{CO})x_{N_2}PE_{N_2}^{-1}}{29} \quad (66)$$

$$x_{CO} = \frac{9n_{CC} - 2C_{H_2} + (2PE_{H_2} + 18PE_{CO} - 13PE_{CO_2} - 5PE_{CH_4})x_{N_2}PE_{N_2}^{-1}}{29} \quad (67)$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{CC} + 3C_{H_2} + (26PE_{H_2} + 5PE_{CO_2} + 2PE_{CO} - 7PE_{CH_4})x_{N_2}PE_{N_2}^{-1}}{29} \quad (68)$$

$$x_{H_2O} = \frac{-25n_{CC} + 29C_{H_2O} + 12C_{H_2} + (8PE_{CO} + PE_{CH_4} - 12PE_{H_2} - 9PE_{CO_2})x_{N_2}PE_{N_2}^{-1}}{29} \quad (69)$$

$$x_T = \frac{5n_{CC} + 29C_T - 14C_{H_2} + (14PE_{H_2} + 10PE_{CO} - 4PE_{CO_2} - 6PE_{CH_4})x_{N_2}PE_{N_2}^{-1}}{29} \quad (70)$$

Sendo: $x_{N_2} = \frac{f_N}{2} + \rho_{atm}x_{Ar}$. Dos valores obtidos para as variáveis independentes (n_{CC} ,

x_{CO_2} e x_{CH_4}) foram calculadas as outras variáveis apresentadas nas equações (67) a (69), e na equação (70) foi apresentada o número de mols totais.

Solução 2:

$$\mu_1 = \frac{20000 \left[\left(\text{PE}_{\text{H}_2} + 9\text{PE}_{\text{CO}} + 8\text{PE}_{\text{CO}_2} + 12\text{PE}_{\text{CH}_4} \right) x_{\text{N}_2} \text{PE}_{\text{N}_2}^{-1} - C_{\text{H}_2} \right] - 200000}{29} \quad (71)$$

$$n_{\text{CC}} = 1 \quad (72)$$

Para o cálculo dos demais números de mols das substâncias químicas e do número total de mols deve-se substituir o valor de $n_{\text{CC}} = 1$ nas equações (65) a (70).

É preferido o uso da solução 1 antes que a solução 2, devido a que na solução 1 não é restringido o valor de n_{CC} . Em caso que algum número de mols da solução 1 não encontre-se no domínio da variável, será optado pela solução 2.

3.8.3 Solução ótima utilizando a função objetivo em BSSN

Devido que o sistema de equações apresentado na equação (62) obtido da substituição da função objetivo em BSSN é um sistema de equações não linear, não pudo ser resolvido manualmente. Por este motivo, para obter a solução do sistema de equações foi utilizado o comando *fsolve* do programa Matlab. Com os valores das variáveis independentes (n_{CC} , x_{CO_2} e x_{CH_4}) foram substituídos nas equações (32) a (35) para o cálculo dos números de mols de H_2 , CO e H_2O .

3.9 FATORES DE CORREÇÃO

Na gaseificação em leito fluidizado e em leito fixo, os produtos nunca atingem um estado de equilíbrio químico por diversos motivos tais como: mistura não homogênea dos produtos, tempo de gaseificação, perda de calor do gaseificador, dentre outros. Devido a isto, muitos autores (LOHA; CHATTERJEE; CHATTOPADHYAY, 2011; MENDIBURU; CARVALHO JR.; CORONADO, 2014) corrigem seus modelos de equilíbrio químico multiplicando fatores de correção à constante de equilíbrio químico, sendo estes fatores calculados empiricamente (ensaio e erro). Estes fatores que são multiplicados às constantes de

equilíbrio, originam um novo modelo denominado modelo de equilíbrio químico modificado, capaz de prever melhor a composição do *syngas*. Assim, consegue-se um menor erro RMS (tipo de erro mais utilizado pelos autores para comparar a composição teórica do *syngas* com a composição experimental). Considerando as diversas pesquisas consultadas, não existe um método analítico para o cálculo de tais fatores de correção. Neste trabalho é proposto um método que determina tais fatores de correção de maneira analítica, fornecendo assim um erro RMS muito pequeno e, conseqüentemente, originando um melhor modelo para prever a composição do *syngas*.

Pelo fato da reação global do processo de gaseificação não atingir o estado de equilíbrio, os modelos de equilíbrio químico testados por diferentes autores tiveram, relativamente, grandes erros RMS. Assim, foi decidido calcular os diferentes fatores de correção das três reações de equilíbrio químico mais utilizadas na modelagem da composição do *syngas*. Foi utilizada para isto a substituição dos números de mols dos gases calculados pelo método de otimização mostrado anteriormente. Estas reações são a RFM (KARMAKAR; DATTA, 2011; LIU et al., 2016; LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE, 2011; RODRIGUEZ-ALEJANDRO et al., 2016; TAN; ZHONG, 2010), a RAGHO (KARMAKAR et al., 2013; KARMAKAR; DATTA, 2011; LOHA; CHATTERJEE; CHATTOPADHYAY, 2011; LV et al., 2004; MAGLINAO JR.; CAPAREDA; NAM, 2015) e a RRM (KARMAKAR; DATTA, 2011; LV et al., 2004; TAN; ZHONG, 2010).

Nas equações (73) a (75) são definidos os fatores de correção.

$$f_{\text{RFM}} = \frac{x_{\text{CH}_4} x_{\text{T}} \left(\frac{P_{\text{Gas}}}{P_o} \right)^{-1}}{K_{\text{RFM}} x_{\text{H}_2}^2} \quad (73)$$

$$f_{\text{RAGHO}} = \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{K_{\text{RAGHO}} x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (74)$$

$$f_{\text{RRM}} = \frac{x_{\text{CO}} (x_{\text{H}_2})^3 \left(\frac{P_{\text{Gas}}}{P_o} \right)^2}{K_{\text{RRM}} x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{T}}^2} \quad (75)$$

O fator f_{RFM} , f_{RAGHO} e f_{RRM} são os fatores de correção da RFM, da RAGHO e da RRM, respectivamente. Nas equações (73) a (75) foi utilizada a temperatura de gaseificação (T_{Gas}) fornecida nos artigos científicos experimentais considerados para este estudo (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2013; CAMPOY et al., 2008, 2009; KARMAKAR et al., 2013; KARMAKAR; DATTA, 2011; LOHA; CHATTERJEE; CHATTOPADHYAY, 2011; LOHA; CHATTOPADHYAY; CHATTERJEE, 2013; RADMANESH; CHAOUKI; GUY, 2006; SARKER; ARAUZO; NIELSEN, 2015; SETHUPATHY SUBBAIAH et al., 2014; VECCHIONE et al., 2013).

3.10 MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO MODIFICADO

Nesta seção é estabelecido um modelo de equilíbrio químico modificado para a predição da composição do *syngas* baseado em três modelos de regressão linear que são para os parâmetros: eficiência de conversão de carbono (n_{CC}), fator de correção (f_{RAGHO}) e a entalpia da reação global de gaseificação ($\Delta \bar{h}_{Reação}^o$).

Para o cálculo da composição do *syngas* utilizando o modelo de equilíbrio químico modificado, os valores obtidos pelo modelo devem ser substituídos no sistema de duas equações conformadas pela aplicação da primeira lei da termodinâmica e a equação de equilíbrio químico modificado para a reação homogênea água-gás, apresentada esta última na equação (76). A solução deste sistema de equações calculará o número de mols de metano e dióxido de carbono. Finalmente, procederemos ao cálculo das outras substâncias químicas utilizando as equações de conservação da massa apresentadas nas equações (32) a (35).

$$f_{RAGHO} K_{RAGHO} = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} \quad (76)$$

Existem três opções (f_{RFM} , f_{RAGHO} e f_{RRM}) para estabelecer a correlação do fator de correção mais adequado. Destas opções, foi escolhida o fator de correção f_{RAGHO} , devido o seu valor estar em torno de 1, sendo que o valor unitário representa o equilíbrio químico dos componentes do *syngas*. Por outro lado, os valores do fator de correção f_{RFM} são geralmente muito grandes (maiores a 10) e os valores do fator de correção f_{RRM} são geralmente muito pequenos (menores a 0,01).

Para este estudo foram selecionados 11 artigos, nos quais foram avaliados diferentes tipos de agentes gaseificantes. Foram disponibilizados pelos autores desses artigos 76 composições experimentais do *syngas*, e destes, 60 composições foram utilizados para estabelecer o modelo de equilíbrio químico modificado (formado pelas correlações de n_{CC} , f_{RAGHO} e $\Delta \bar{h}_{Reação}^0$) e o número de composições restantes (16) foram utilizados para a validação do modelo proposto. Na Tabela 1 apresenta-se a distribuição das composições experimentais utilizadas classificadas pelos diferentes agentes gaseificantes utilizados.

Tabela 1 – Distribuição dos dados experimentais selecionados.

Agente gaseificante	Número de artigos selecionados	Número de composições experimentais	Número de composições experimentais para a validação
Ar	4	28	5
Vapor	3	17	4
Ar e vapor	4	20	5
Ar, vapor e oxigênio	1	11	2

Fonte: Produção do próprio autor.

O modelo de equilíbrio químico modificado para a gaseificação com ar, com vapor, com ar e vapor, com ar, vapor e oxigênio são apresentados nas equações (77) a (80), respectivamente.

$$Z = I + C_1 f_{Cinza} + C_2 f_{Umi} + C_3 e^x + C_4 \left(\frac{f_{Umi}}{f_{Cinza}} \right) + C_5 ER + C_6 ER^2 + C_7 T_{Gas} \quad (77)$$

$$Z = I + C_1 \left(\frac{f_{Umi}}{f_{Cinza}} \right) + C_2 (S/B) + C_3 (S/B)^2 + C_4 (S/B)^3 + C_5 \left(\frac{T_{Vap}}{T_{Gas}} \right) + C_6 T_{Gas} \quad (78)$$

$$Z = I + C_1 f_{Cinza} + C_2 f_{Umi} + C_3 ER + C_4 (S/B) + C_5 \left(\frac{T_{Ar}}{T_{Gas}} \right) + C_6 \left(\frac{T_{Vap}}{T_{Gas}} \right) \quad (79)$$

$$Z = I + C_1 ER + C_2 ER (S/B) + C_3 [ER (S/B)]^2 + C_4 (O/B) + C_5 (O/B)^2 + C_6 T_{Gas} \quad (80)$$

Os coeficientes das equações (77) e (78) são apresentados na Tabela 2, e os coeficientes das equações (79) e (80) são apresentados na Tabela 3. As expressões para os modelos de equilíbrio químico modificado foram os resultados de avaliar diferentes combinações entre os parâmetros de gaseificação (ER, S/B, O/B, T_{Gas} , entre outras) fornecidas nos diferentes trabalhos experimentais de gaseificação. Assim não foram escolhidas outras variáveis na gaseificação (tais como a porosidade, tamanho da partícula da biomassa, entre outras) devido a que não foram proporcionadas em todas as pesquisas selecionadas para este estudo. Foram escolhidas as expressões apresentadas nas equações (77) – (80) devido a que seus coeficientes de determinação foram os maiores encontrados para as diferentes avaliações. As avaliações do coeficiente de determinação para as distintas expressões foram realizadas em um *script M-File* no programa Matlab.

Tabela 2 – Coeficientes das equações (77) e (78).

Coef.	Agente gaseificante					
	Ar			Vapor		
	Z = Equação (77)			Z = Equação (78)		
	n_{CC} (%)	f_{RAGHO}	$\Delta \bar{h}_{Reação}^o$ (kJ/mol)	n_{CC} (%)	f_{RAGHO}	$\Delta \bar{h}_{Reação}^o$ (kJ/mol)
x	f_{Umi}	f_{Cinza}	f_{Umi}	-	-	-
I	-2979.4090	-522.3036	-2241.0450	100	7.3278	-143.3802
C_1	402.3987	-550.5976	84.4509	0	0.0104	-0.7079
C_2	-3391.6953	0.5249	-1903.5383	0	-20.7697	39.8212
C_3	3042.3198	519.8738	2139.1648	0	18.4715	-6.5110
C_4	-10.8580	-0.0124	-11.5510	0	-5.1779	0.0000
C_5	76.2600	14.7958	-303.1547	0	2.4434	0.0000
C_6	0.0000	-16.3996	0.0000	0	0.0000	0.3416
C_7	-0.0212	0.0004	0.1789	-	-	-
R^2	0.9662	0.9030	0.9877	1	0.9700	0.9862

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 3 – Coeficientes das equações (79) e (80).

Coef.	Agente gaseificante					
	Ar e vapor			Ar, vapor e oxigênio		
	Z = Equação (79)			Z = Equação (80)		
	n_{CC} (%)	f_{RAGHO}	$\Delta \bar{h}_{Reação}^o$ (kJ/mol)	n_{CC} (%)	f_{RAGHO}	$\Delta \bar{h}_{Reação}^o$ (kJ/mol)
X	-	-	-	-	-	-
I	111.4569	-6.7994	124.7102	100	0.6108	117.0359
C ₁	13.2464	-21.4213	-1038.5164	0	0.0000	-468.2000
C ₂	-537.7031	48.2313	765.7268	0	0.7189	0.0000
C ₃	157.4910	1.4444	-277.8947	0	0.0530	0.0000
C ₄	24.1496	0.1007	49.2069	0	-15.5142	-229.5642
C ₅	-115.0108	8.5565	65.7674	0	37.9479	0.0000
C ₆	44.0283	-3.6423	-354.1102	0	0.0016	0.0205
C ₇	-	-	-	-	-	-
R ²	0.9643	0.8843	0.9978	1	0.6676	0.9833

Fonte: Produção do próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi dividida em duas partes, a primeira consiste na aplicação do método de otimização para a modelagem da composição do *syngas* e a segunda consiste na validação do modelo de equilíbrio químico modificado.

Em alguns dos trabalhos selecionados, tais como aqueles pesquisados por Sarker, Arauzo e Nielsen (2015), Campoy et al. (2008) e Sethupathy Subbaiah et al. (2014), foram considerados a porcentagem de nitrogênio pela diferença entre 100% e os percentuais dos outros gases contidos no *syngas*, desprezando-se o conteúdo dos outros gases leves (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , entre outros) devido ao seu baixo teor no *syngas* (entre 2% e 3% geralmente). Nos demais trabalhos consultados foram fornecidas as quantidades percentuais de nitrogênio no *syngas*.

4.1 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO

Nesta seção são apresentadas, em distintas figuras, os parâmetros tais como a eficiência de conversão de carbono, fator de correção escolhido (f_{RAGHO}) e a entalpia da reação de gaseificação. Todos os valores dos parâmetros anteriormente mencionados são apresentados no Apêndice D, no qual também são apresentados os valores dos fatores de correção, tais como f_{RFM} e f_{RRM} . No Apêndice E são apresentados os números de mols de alguns produtos da reação global de gaseificação obtidos pelo método de otimização.

Na Tabela 4 apresentam-se os estudos experimentais de gaseificação utilizados para esta pesquisa. Observa-se na Tabela 4 que a biomassa mais utilizada foi a casca de arroz. Observa-se também que a faixa da temperatura entre 600 °C e 900 °C. A temperatura de gaseificação maior a 600 °C evita a geração de muito resíduo carbonoso e a temperatura de gaseificação menor a 900 °C evita a geração de muitos óxidos de nitrogênio.

Tabela 4 – Características das composições selecionadas para a otimização.

Referência	Biomassa	Faixa de ER	Faixa de S/B	Faixa de O/B	Faixa de T_{Gas} (°C)
Karmakar et al. (2013)	Casca de arroz	0,25-0,45	-	-	600 - 800
Radmanesh, Chaouki e Guy (2006)	Madeira de faia	0,22-0,66	-	-	800 - 815
Arteaga-Pérez et al. (2013)	Bagaço da cana de açúcar/ Casca de arroz	0,31-0,34/ 0,31	-	-	784 - 803,5/ 794
Sarker, Arauzo e Nielsen (2015)	<i>Pellets</i> de alfafa	0,30-0,35	-	-	868,8-876
Karmakar e Datta (2011)	Casca de arroz	-	0,60-1,70	-	690 - 770
Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011)	Casca de arroz	-	1,32-1,70	-	690-770
Vecchione et al. (2013)	Madeira de pinho preto	-	0,50-1,00	-	830
Campoy et al. (2008)	<i>Pellets</i> de madeira	0,23	0,18	-	752
Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013)	Casca de arroz	0,30-0,40	0,20-0,80	-	800-850
Sethupathy Subbaiah et al. (2014)	Casca de amendoim	0,18	0,30	-	650 - 900
Campoy et al. (2009)	<i>Pellets</i> de madeira	0,27-0,33	0,22-0,45	-	755 - 804
Campoy et al. (2009)	<i>Pellets</i> de madeira	0,24-0,38	0,10-0,63	0,17- 0,24	757 - 840

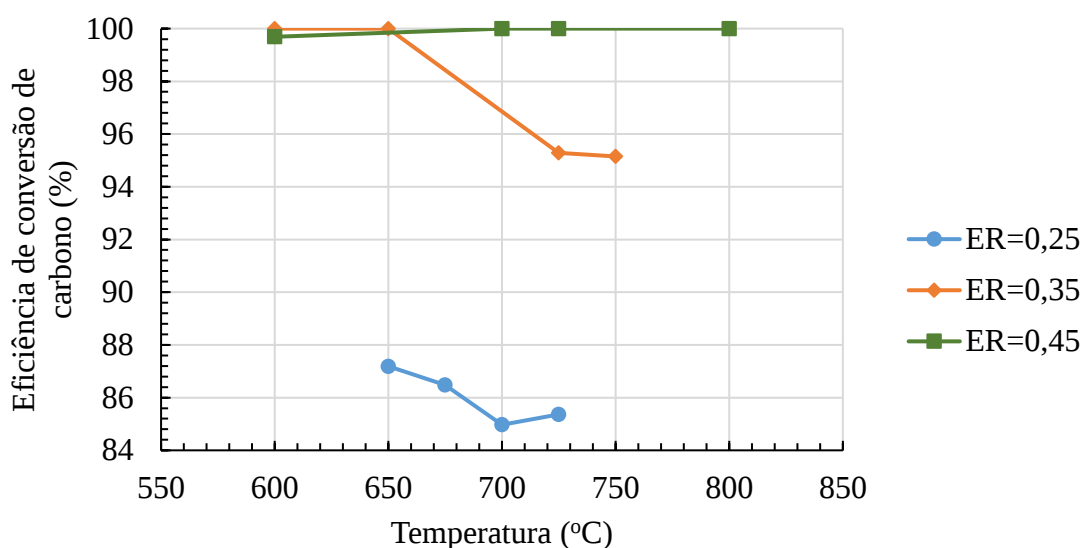
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.1 Gaseificação com ar

Na Figura 2 apresenta-se o comportamento da eficiência de conversão do carbono para os valores de ER estudados. Observa-se que para ER=0,25 a eficiência de conversão do carbono está entre 84% e 88%, com tendência descendente em função do aumento da temperatura de gaseificação. Para ER=0,35 e ER=0,45 a eficiência de conversão atinge valores maiores a 94%, sendo no caso de ER=0,45 a eficiência de conversão foi praticamente de 100% para todas as temperaturas de gaseificação. Assim, verifica-se que o aumento do

parâmetro ER leva ao aumento da eficiência de conversão do carbono. Isto acontece devido ao aumento de oxigênio disponível para as reações de combustão do carbono presente na biomassa.

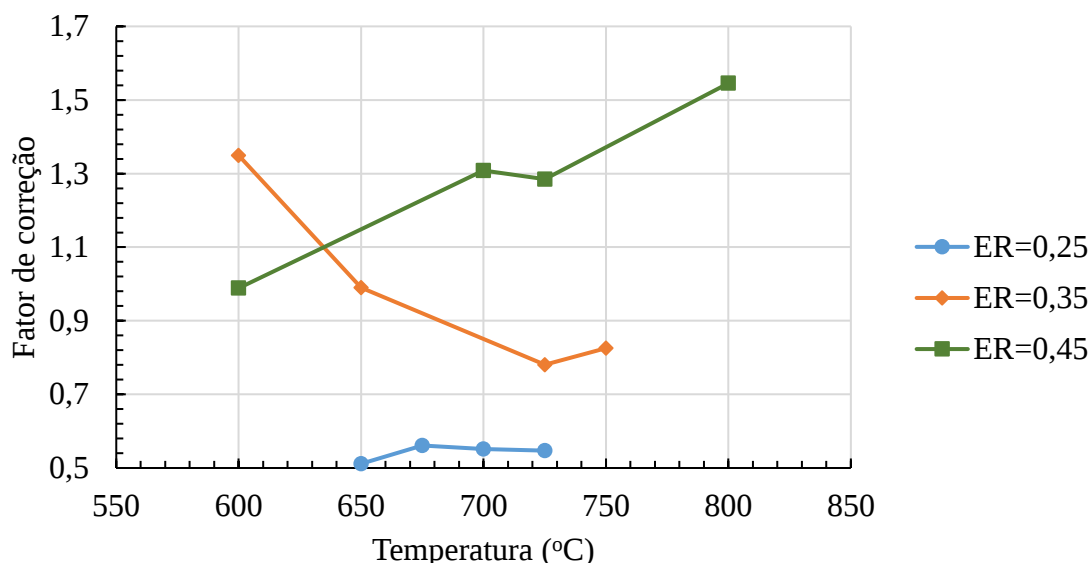
Figura 2. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Apresenta-se na Figura 3 os valores do fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação, sendo possível observar comportamentos diferenciados para os valores de ER estudados. Para o caso de ER=0,25 os valores de f_{RAGHO} foram quase constantes, em torno de 0,52. Para o caso de ER=0,35 nota-se um comportamento descendente, variando desde aproximadamente 1,40 até 0,80, sendo contrário ao observado para o caso de ER=0,45 em que o comportamento foi ascendente, variando em torno de 1,00 até 1,60.

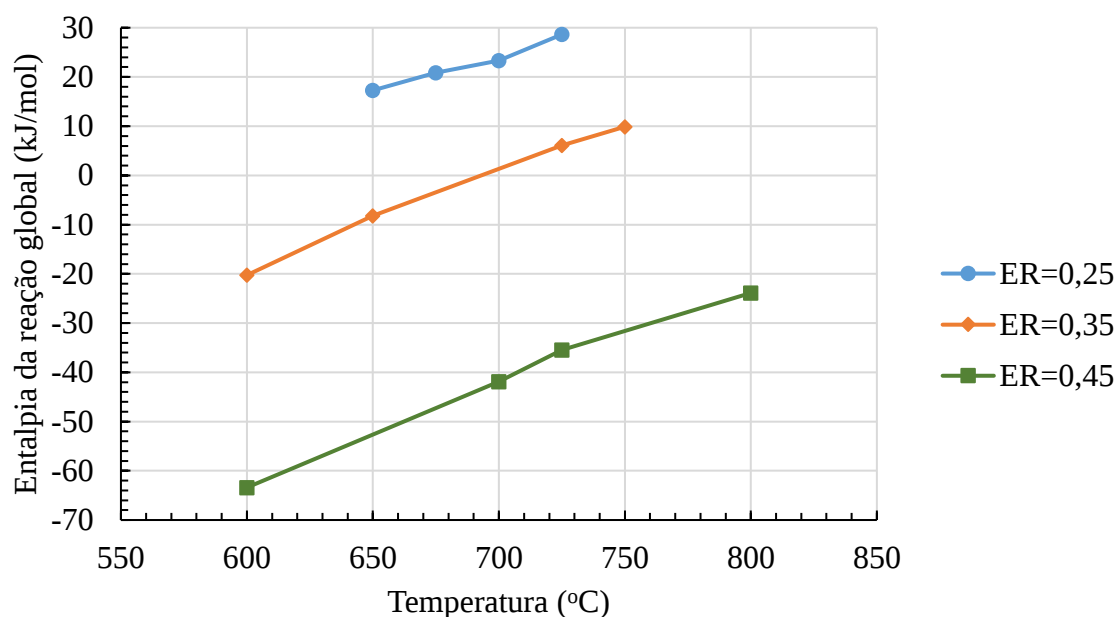
Figura 3. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4 apresentam-se os valores da entalpia da reação global, sendo observado comportamentos similares para os diferentes valores de ER avaliados, os quais foram crescentes com respeito ao aumento da temperatura de gaseificação. Os maiores valores da entalpia da reação obtidos foram para ER=0,25. A faixa da entalpia da reação tem um valor mínimo e máximo aproximadamente de -65 kJ/mol e 30 kJ/mol, respectivamente. É observado que a reação de gaseificação segundo a entalpia da reação para o caso ER=0,25 e ER=0,45 é uma reação endotérmica e exotérmica, respectivamente. Isto acontece devido a que no caso de ER=0,25 existe uma prevalência das reações endotérmicas sobre às reações exotérmicas. No caso de ER=0,45 acontece um efeito contrário que no caso de ER=0,25, nesta gaseificação às reações exotérmicas prevalecem sobre às reações endotérmicas. Para o caso de ER=0,35 existe uma prevalência das reações exotérmicas até aproximadamente 700 °C, sendo para uma temperatura maior, a prevalência das reações endotérmicas.

Figura 4. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 5 apresentam-se as composições experimentais para a gaseificação da casca de arroz realizadas por Karmakar et al. (2013). Observa-se na Tabela 5 que foram mantidos três valores para o parâmetro ER que são 0,25, 0,35 e 0,45. Nota-se também que o aumento do parâmetro ER leva à diminuição do conteúdo dos gases H_2 e CO , aumentando o conteúdo de N_2 desde, aproximadamente, 40% até 55%.

Tabela 5 – Composições experimentais de Karmakar et al. (2013).

Exp.	ER	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)
1	0,25	650	17,22	24,84	14,92	2,62	40,40
2		675	17,93	25,06	14,26	2,46	40,29
3		700	18,12	25,31	13,56	2,38	40,63
4		725	18,49	26,59	12,61	1,96	40,35
5	0,35	600	14,13	17,48	19,93	2,79	45,67
6		650	14,22	20,63	17,64	1,92	45,59
7		725	15,88	22,89	14,21	0,84	46,18
8		750	16,08	23,24	13,83	0,73	46,12
9	0,45	600	8,92	11,72	22,93	2,28	54,15
10		700	10,15	15,13	21,42	1,21	52,09
11		725	10,27	16,61	21,07	0,89	51,16
12		800	10,22	17,78	20,90	0,77	50,33

Fonte: Adaptado de Karmakar et al. (2013).

Na Tabela 6 é observado um ótimo ajuste ao modelo com relação à composição do *syngas*, sendo em muitos casos obtido conteúdo de nitrogênio teórico igual ao experimental. Nota-se também que as estimativas das composições são melhores quando o parâmetro ER é menor (0,25 ou 0,35). A faixa do erro RMS varia desde 1,10 (para um caso de ER=0,25) até 3,27 (para um caso de ER=0,45).

Tabela 6 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação da casca de arroz.

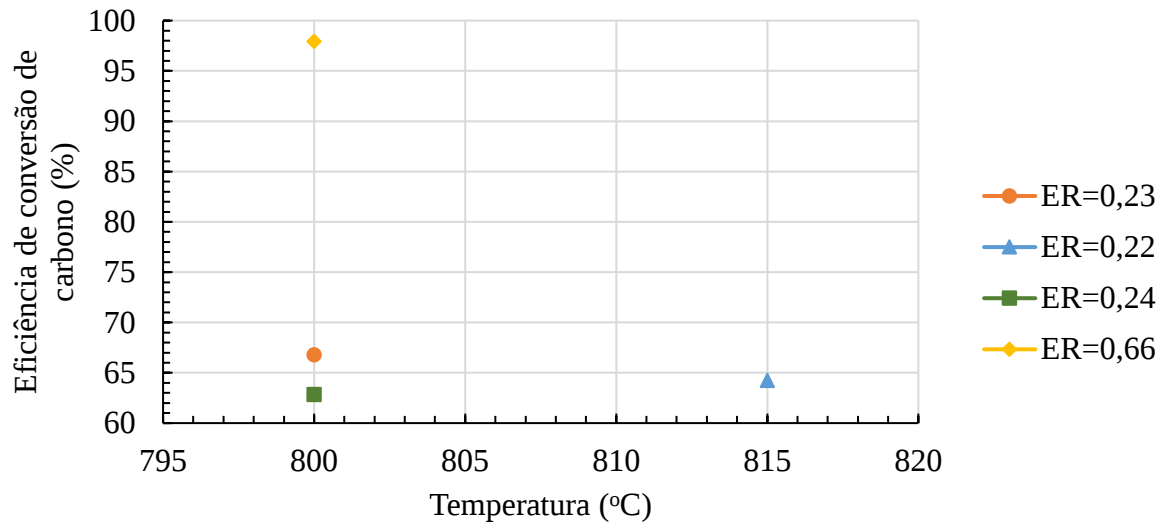
Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	RMS	RMS*
1	0,25	650	17,10	24,96	15,17	2,37	40,40	0,18	1,10
2		675	17,67	25,32	14,79	1,93	40,29	0,37	1,33
3		700	17,71	25,72	14,38	1,56	40,63	0,58	1,64
4		725	18,09	26,99	13,41	1,16	40,35	0,57	1,34
5	0,35	600	14,54	17,06	19,17	3,37	45,86	0,51	1,70
6		650	14,66	20,19	16,81	2,54	45,79	0,55	1,66
7		725	15,82	22,95	14,33	0,72	46,18	0,08	1,37
8		750	15,99	23,33	14,02	0,54	46,12	0,13	1,32
9	0,45	600	9,56	11,08	21,66	3,55	54,15	0,90	1,21
10		700	11,21	13,91	19,47	2,32	53,09	1,32	2,13
11		725	11,64	15,03	18,60	1,89	52,84	1,69	2,72
12		800	11,88	15,87	17,96	1,59	52,69	2,06	3,27

*Dados fornecidos por Karmakar et al. (2013).

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 5 observa-se que para a gaseificação com ER=0,22, ER=0,23 e ER=0,24, a eficiência de conversão do carbono está em torno de 65% com pequenas diferenças devido às pequenas mudanças do valor de ER. É também notável que para o valor de ER=0,66, a eficiência de conversão do carbono é muito próxima a 100%. Assim, percebe-se da Figura 5 que o aumento do valor de ER leva ao aumento da eficiência de conversão do carbono como ocorreu também nas modelagens utilizando as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).

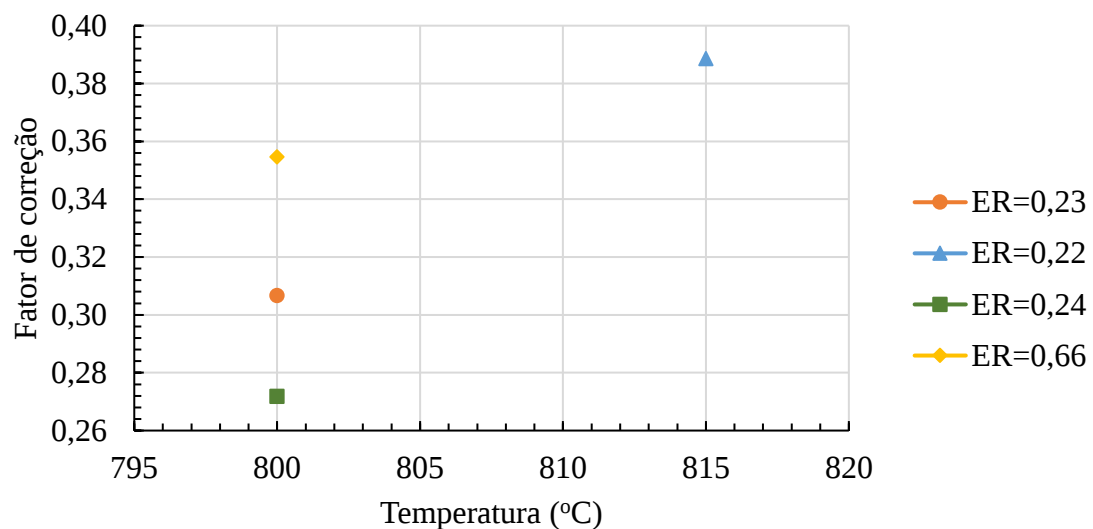
Figura 5. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).



Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se na Figura 6 que para a gaseificação a 800 °C o comportamento do fator de correção é instável. É observado também que o fator de correção aumenta com respeito à temperatura de gaseificação.

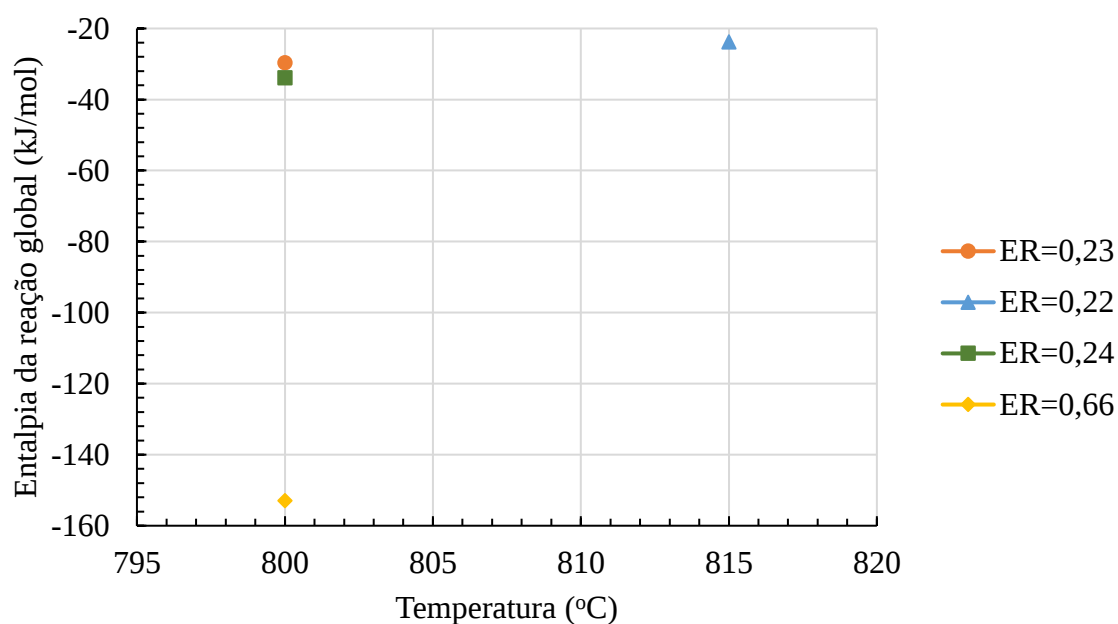
Figura 6. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na Figura 7 é observado que as entalpias da reação são próximas em torno de -30 kJ/mol para a gaseificação com $ER=0,22$, $ER=0,23$ e $ER=0,24$, e que para a gaseificação com $ER=0,66$ a entalpia da reação possui o valor mais negativo, aproximadamente -150 kJ/mol, ou seja, a gaseificação mais exotérmica dentre os casos estudados.

Figura 7. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 7 apresenta-se as composições experimentais da gaseificação de madeira de faia realizadas por Radmanesh, Chaouki e Guy (2006). Observa-se que não foram realizadas mudanças significativas na temperatura de gaseificação, sendo avaliadas somente duas temperaturas (800 °C e 815 °C). Observa-se que o aumento significativo do parâmetro ER de 0,22 até 0,66 levou ao aumento de N_2 de 49% até 69. Para os diferentes valores utilizados de ER, o conteúdo de CO_2 variou em torno de 13%. O aumento do conteúdo de N_2 no *syngas* leva ao decréscimo do conteúdo de outros componentes (H_2 , CO e CH_4) no *syngas*.

Tabela 7 – Composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)
1	0,23	800	11,50	20,50	12,90	4,10	50,00
2	0,22	815	14,70	20,20	11,80	4,40	49,00
3	0,24	800	11,70	20,00	12,40	3,30	53,00
4	0,66	800	4,80	11,00	14,00	0,93	69,00

Fonte: Adaptado de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).

Nota-se na Tabela 8, comparado aos valores apresentados na Tabela 7, que as estimativas para cada um dos componentes do *syngas* é sempre menor a 1%. Os valores do erro RMS são menores ou iguais a 0,67, indicando que as estimativas da composição do *syngas* foram ótimas.

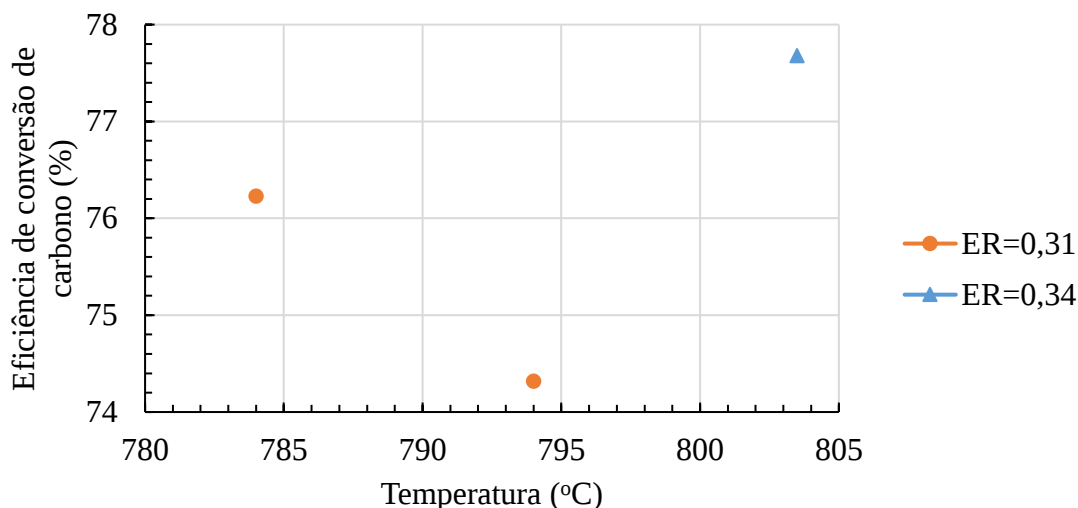
Tabela 8 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação de madeira de faia com ar.

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	RMS
1	0,23	800	12,08	20,24	12,10	5,07	50,51	0,67
2	0,22	815	14,58	20,29	12,00	4,18	48,95	0,15
3	0,24	800	11,95	19,63	11,76	3,88	52,79	0,44
4	0,66	800	4,60	11,25	14,47	0,50	69,19	0,33

Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na Figura 8 que para os casos das gaseificações com ER=0,31 o aumento da temperatura de gaseificação na faixa estudada, levou a uma ligeira diminuição da eficiência de conversão do carbono em torno de 76% até 74%. Para o caso da gaseificação com ER=0,34 a eficiência de conversão do carbono é um pouco maior (78%).

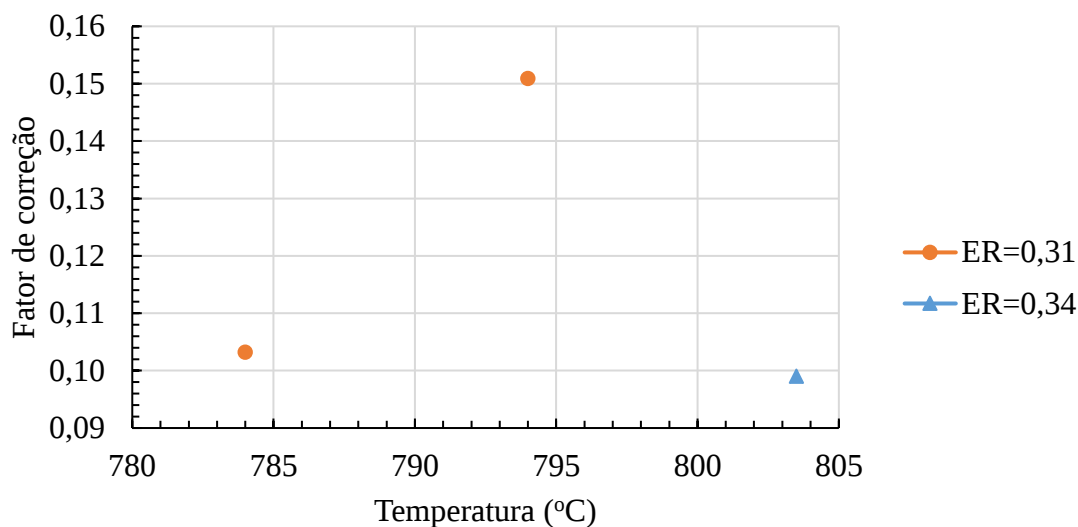
Figura 8. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Percebe-se na Figura 9 que não é admissível estabelecer um comportamento para o fator de correção devido ao número pequeno de amostras utilizadas. É percebido também que os valores dos fatores de correção para os casos de ER=0,31 e ER=0,34 são pequenos originando que as composições do syngas não se aproximem ao equilíbrio químico.

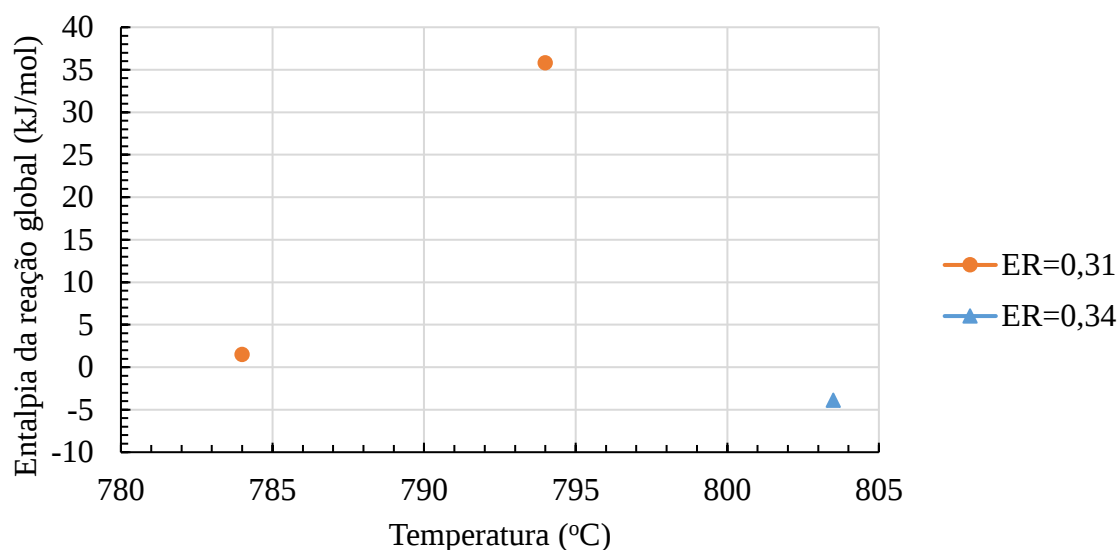
Figura 9. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 10 observa-se que a entalpia da reação para o caso de $ER=0,34$ é negativo. Nos casos em que a gaseificação ocorre com $ER=0,31$, um deles a entalpia é muito próxima a zero, e de maneira excepcional, o outro caso ocorre com a entalpia da reação que é significativamente positiva.

Figura 10. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 9 são apresentadas as composições experimentais de gaseificação de bagaço de cana de açúcar e casca de arroz realizadas por Arteaga-Pérez et al. (2013). Observa-se que não foram realizadas significativas mudanças nas condições de gaseificação (valores de ER e T_{Gas}). Por esta razão não foram produzidas grandes mudanças no conteúdo dos componentes do *syngas*, sendo uma composição média do *syngas* de 6% de H_2 , 16% de CO , 16% de CO_2 , 4% de CH_4 e de 58% de N_2 . Assim, pode-se concluir que as condições de gaseificação não foram as mais adequadas para produzir um *syngas* com alto valor do PCI devido ao alto conteúdo de nitrogênio (maior a 50%) no *syngas*.

Tabela 9 – Composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)
1	0,31	784	5,64	16,23	16,34	3,99	57,23
2	0,34	803,5	5,05	15,94	15,62	3,56	59,38
3	0,31	794	5,68	16,38	15,81	3,74	58,15

Fonte: Adaptado de Arteaga-Pérez et al. (2013).

Comparado à Tabela 9, verifica-se na Tabela 10 que as composições teóricas obtidas são relativamente próximas às composições experimentais, sendo que as estimativas do conteúdo de CH₄ e H₂ são maiores, em torno de 2% e 1%, respectivamente, do CO₂ é quase constante, aproximadamente 14%, e do CO é menor, em torno de 1%. A estimativa do N₂ é mais próxima à experimental em comparação às estimativas dos demais componentes do *syngas*. Nota-se que o valor do RMS é ainda pequeno, estando na faixa entre 1,08 e 1,32.

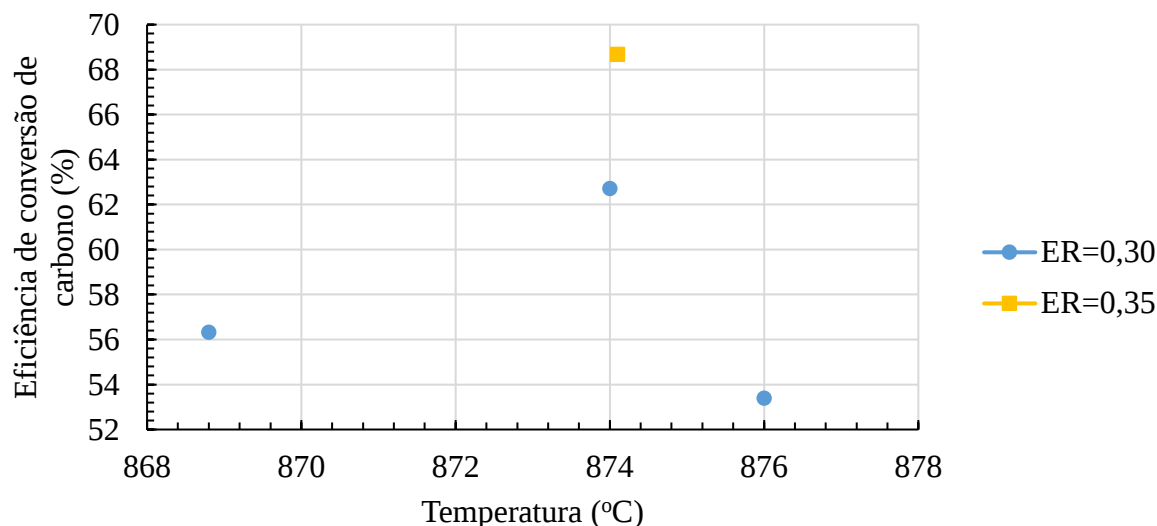
Tabela 10 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação de bagaço da cana de açúcar e casca de arroz com ar.

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	RMS
1	0,31	784	6,62	15,38	14,54	5,90	57,56	1,32
2	0,34	803,5	5,85	15,23	14,14	5,13	59,65	1,08
3	0,31	794	6,55	15,57	14,14	5,46	58,29	1,20

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 11 verifica-se que para a gaseificação com ER=0,30, a eficiência de conversão do carbono não tem mudanças significativas com respeito à temperatura de gaseificação, sendo obtida a eficiência de conversão do carbono em torno de 60%. É também observado que para o caso de ER=0,35 a eficiência de conversão do carbono possui um valor em torno de 70%, o qual é um pouco maior que nas gaseificações com ER=0,30.

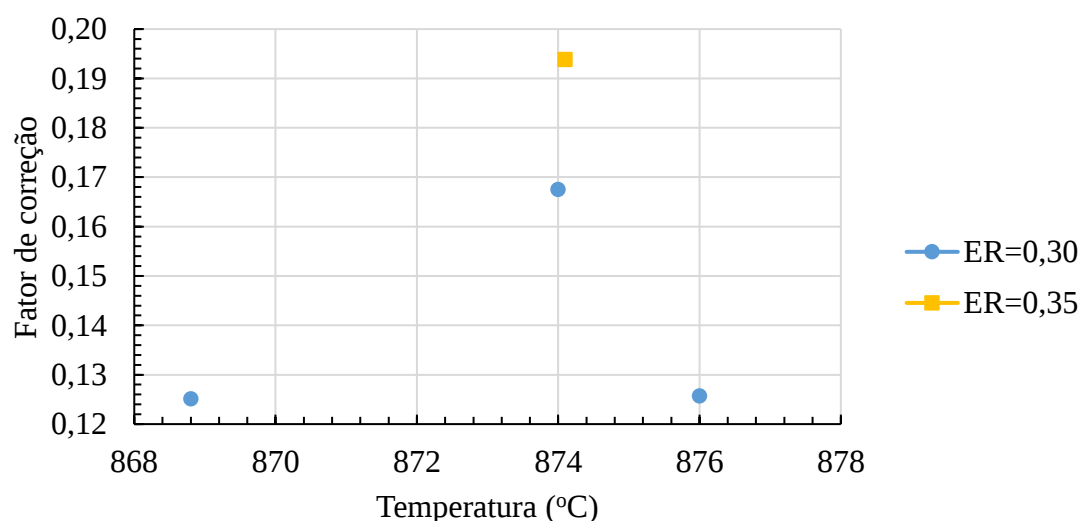
Figura 11. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER, utilizando as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 12 observa-se que o fator de correção não tem um comportamento estável para a gaseificação com ER=0,30. Os fatores de correção para a gaseificação com ER=0,30 está entre 0,12 e 0,17. Também é observado que para a gaseificação com ER=0,35 o fator de correção tem o valor mais alto que é próximo a 0,20.

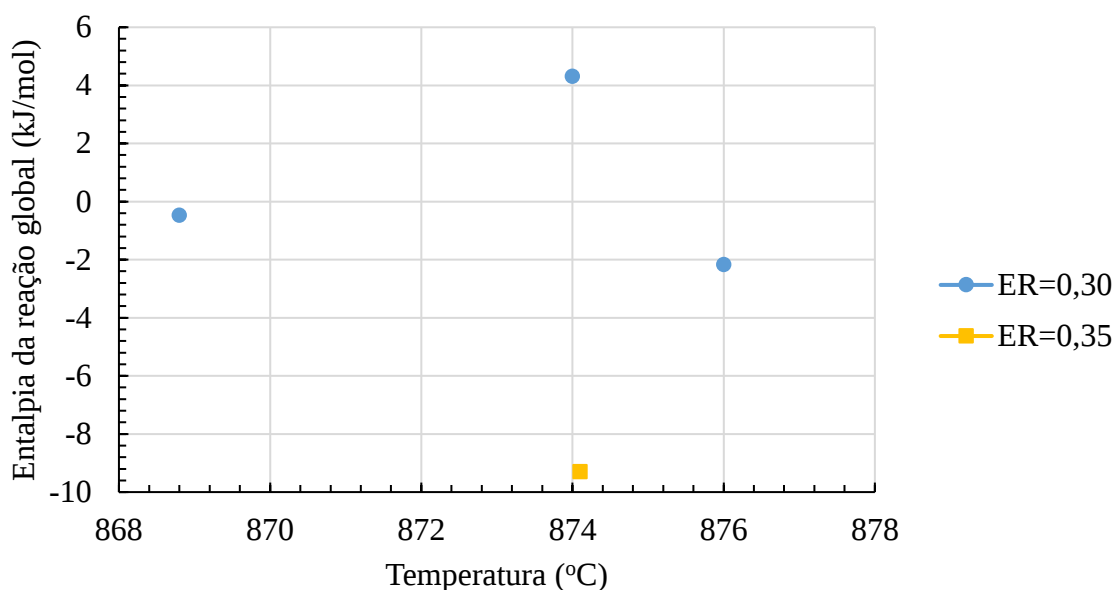
Figura 12. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 13 nota-se que a entalpia da reação possui valores ligeiramente negativos, ou seja, as reações de gaseificação são exotérmicas. No caso da temperatura de gaseificação próxima a 874 °C para ER=0,30 o valor da entalpia da reação possui um valor positivo, próximo de 4 kJ/mol.

Figura 13. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 11 observa-se as composições experimentais para a gaseificação de *pellets* de alfafa feitas por Sarker, Arauzo e Nielsen (2015). Como as condições de gaseificação não mudarem significativamente, as composições experimentais do *syngas* também não variam significativamente. Pode-se estabelecer uma composição média do *syngas* como 4% de H₂, 15% de CO, 14% de CO₂, 2% de CH₄ e 65% de N₂.

Tabela 11 – Composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)
1	0,30	876	3,20	13,77	14,47	1,90	66,66
2	0,30	874	4,12	16,28	14,78	2,36	62,46
3	0,30	868,8	3,31	15,03	14,46	1,84	65,36
4	0,35	874,1	3,71	14,48	15,03	2,57	64,21

Fonte: Adaptado de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).

Comparando com os valores da Tabela 11, nota-se na Tabela 12 pode-se observar que a estimativa do conteúdo de N_2 é exata. A estimativa é maior para o CH_4 (em torno de 2%) e H_2 (em torno de 1%), e menor para o CO e CO_2 (em torno de 1%). Como as estimativas dos componentes do syngas são muito próximas, verifica-se que os valores do erro RMS são baixos, sendo estes menores ou iguais a 1,32.

Tabela 12 – Modelagem da composição do syngas obtido da gaseificação de *pellets* de alfalfa com ar.

Exp.	ER	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)	RMS
1	0,30	876	3,82	13,15	13,23	3,14	66,66	0,88
2	0,30	874	5,05	15,35	12,91	4,23	62,46	1,32
3	0,30	868,8	4,11	14,23	12,85	3,45	65,36	1,14
4	0,35	874,1	4,36	13,83	13,74	3,86	64,21	0,91

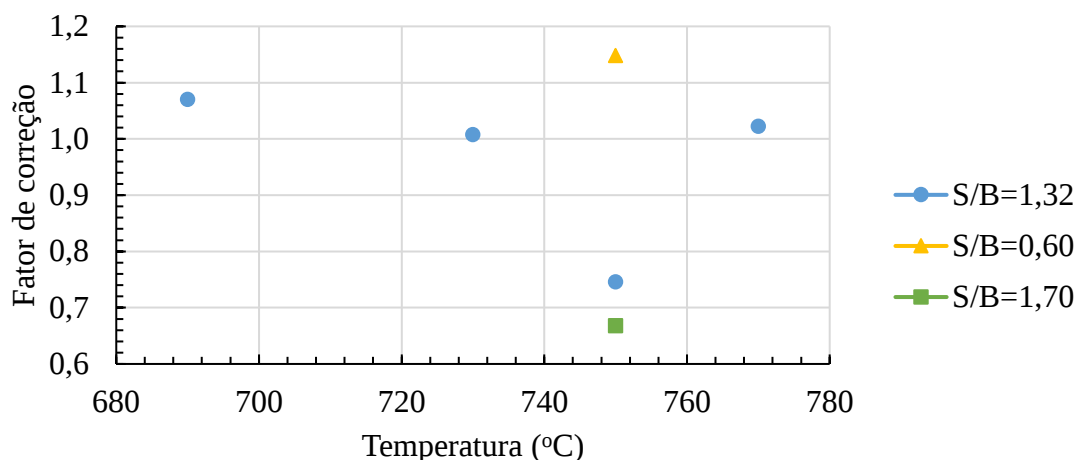
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.2 Gaseificação com vapor

Para todas as aplicações do método de otimização na gaseificação com vapor, o valor da eficiência de conversão do carbono obtida foi sempre de 100%.

Nota-se na Figura 14 que, excetuando o caso para a temperatura próxima a 750 °C, para a gaseificação com $S/B=1,32$ o fator de correção tem um valor muito próximo a 1. Desta maneira pode-se estabelecer que a mistura de gases componentes do syngas alcançam o equilíbrio químico. Para a gaseificação com $S/B=0,60$ o fator de correção é próximo a 1,20 e para o caso da gaseificação com $S/B=1,70$ o fator de correção é próximo a 0,70. Assim, pode-se estabelecer que o fator de correção aumenta correspondentemente à diminuição do valor de S/B .

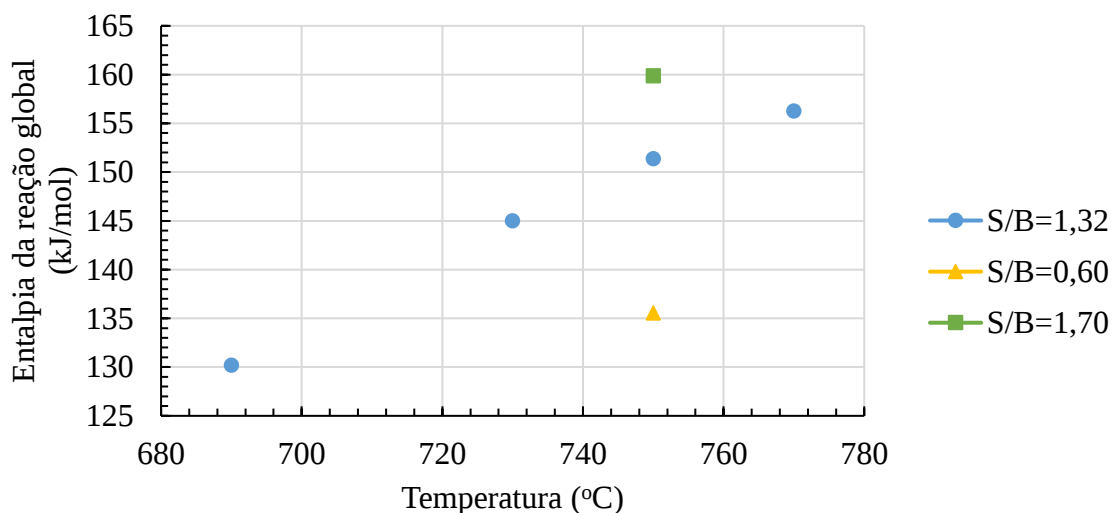
Figura 14. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).



Fonte: Produção do próprio autor.

Verifica-se na Figura 15 que a entalpia da reação para a gaseificação com $S/B=1,32$ tem um comportamento linear crescente, considerando a faixa em torno de 130 kJ/mol a 157 kJ/mol. Para a temperatura de gaseificação próxima de 750 °C, nos casos de S/B iguais a 0,60 e 1,70 as entalpias da reação foram em torno de 135 kJ/mol e 160 kJ/mol, respectivamente. Nota-se também que, considerando uma temperatura de gaseificação constante em torno de 750 °C, o aumento do valor de S/B de 0,60 para 1,70 leva ao aumento da entalpia de reação em torno de 135 a 160 kJ/mol.

Figura 15. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 13 observa-se as composições experimentais para a gaseificação da casca de arroz feitas por Karmakar e Datta (2011). Para o caso de um valor constante de S/B, o efeito do aumento de T_{Gas} leva ao aumento de H_2 e CO e à redução do conteúdo de CO_2 e CH_4 . Para o caso de um valor constante de T_{Gas} , o efeito do aumento de S/B origina um ligeiro aumento de H_2 e CO_2 , e uma ligeira diminuição de CH_4 , com significativa redução de CO.

Tabela 13 – Composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).

Exp.	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)
1	1,32	690	50,50	12,83	28,51	8,16
2	1,32	730	52,20	15,90	25,65	6,25
3	1,32	770	53,08	17,85	23,90	5,17
4	0,60	750	47,81	27,48	18,09	6,62
5	1,32	750	51,17	19,65	23,15	6,03
6	1,70	750	51,89	17,38	24,81	5,92

Fonte: Adaptado de Karmakar e Datta (2011).

Nota-se na Tabela 14 que, comparado com os valores da Tabela 13, a estimativa foi menor para H_2 e CH_4 , em torno de 1% e 2%, respectivamente. Para o CO e CO_2 a estimativa foi maior, em torno de 1% e 2%, respectivamente. Devido a estas ótimas estimativas para os componentes do *syngas*, o erro RMS para as estimativas estão em torno de 1,5, considerando-se admissível.

Tabela 14 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação da casca de arroz com vapor.

Exp.	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	RMS	RMS*
1	1,32	690	49,71	13,74	30,39	6,16	1,50	1,80
2	1,32	730	51,40	16,82	27,55	4,22	1,52	2,04
3	1,32	770	52,28	18,77	25,81	3,14	1,52	1,91
4	0,60	750	46,93	28,49	20,19	4,38	1,67	1,90
5	1,32	750	50,37	20,58	25,06	4,00	1,52	3,27
6	1,70	750	51,15	18,23	26,57	4,04	1,41	3,62

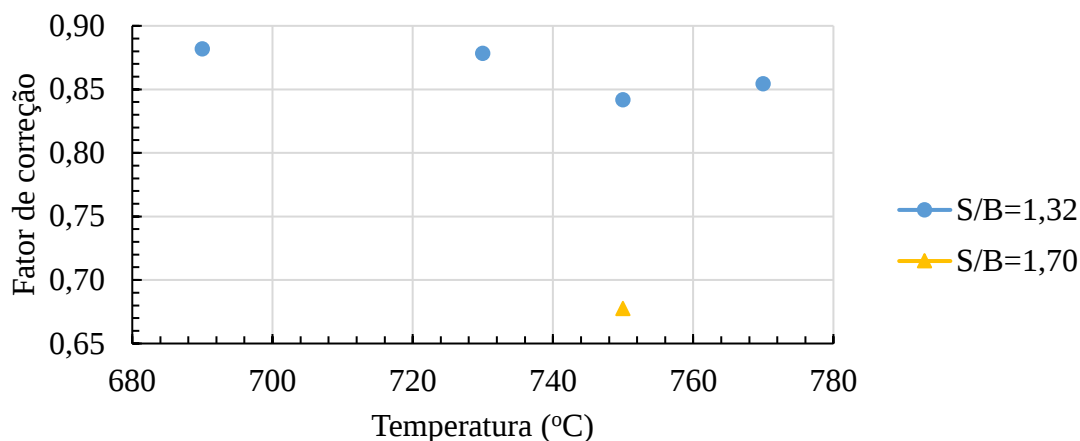
*Dados fornecidos por Karmakar e Datta (2011).

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 16 mostra-se que para a gaseificação com S/B=1,32, o fator de correção tem um valor quase constante de aproximadamente 0,90 para toda a faixa de temperatura de gaseificação. O fator de correção para o caso da gaseificação com S/B=1,70 tem um valor

aproximado de 0,70, sendo este valor ligeiramente menor para as gaseificações com $S/B=1,32$.

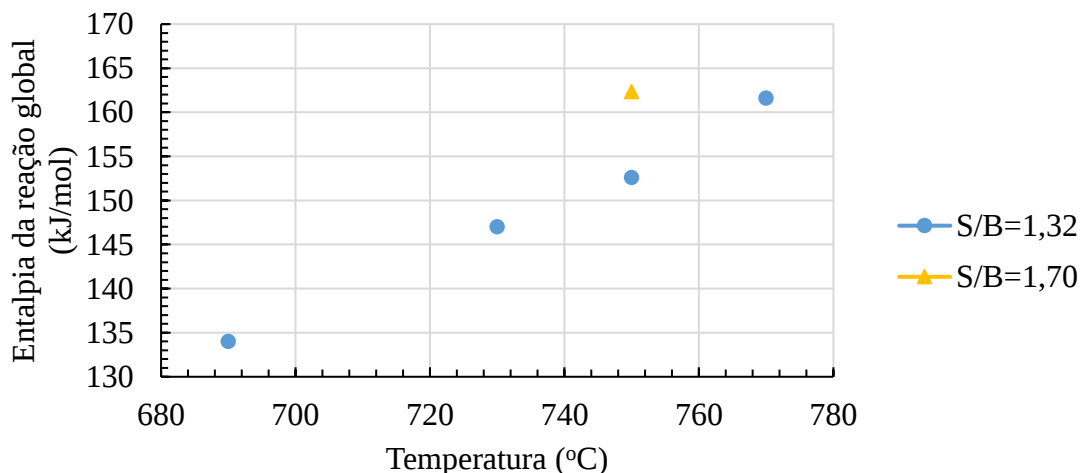
Figura 16. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).



Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se na Figura 17 observa-se que a entalpia da reação tem um comportamento linear crescente correspondente à temperatura de gaseificação, sendo o valor mínimo e máximo próximo de 135 kJ/mol e 162 kJ/mol, respectivamente. Assim pode-se concluir que o aumento da temperatura de gaseificação aumenta a entalpia da reação. Por outro lado, para a gaseificação com $S/B=1,70$ tem um valor em torno a 163 kJ/mol.

Figura 17. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 15 foram apresentadas as composições experimentais da gaseificação da casca de arroz realizadas por Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011). Nesta tabela foi observado que para um valor constante de S/B, o aumento de T_{Gas} levou a um maior conteúdo de H_2 e CO , e menor conteúdo de CO_2 e CH_4 .

Tabela 15 – Composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).

Exp.	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)
1	1,32	690	50,50	14,30	26,60	8,60
2	1,32	730	52,20	16,40	23,50	7,90
3	1,32	750	52,30	17,75	22,25	7,40
4	1,70	750	52,90	16,40	22,90	7,80
5	1,32	770	54,40	18,50	19,40	7,70

Fonte: Adaptado de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).

Verifica-se na Tabela 16 que, comparado aos valores apresentados na Tabela 15, as estimativas para o H_2 e CH_4 é menor, em torno de 1% e 4%, respectivamente, e para o CO e CO_2 a estimativa é maior, em torno de 2% e 3%, respectivamente. As composições teóricas obtidas têm erros RMS admissíveis e menores ou iguais a 3,86.

Tabela 16 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação da casca de arroz com vapor.

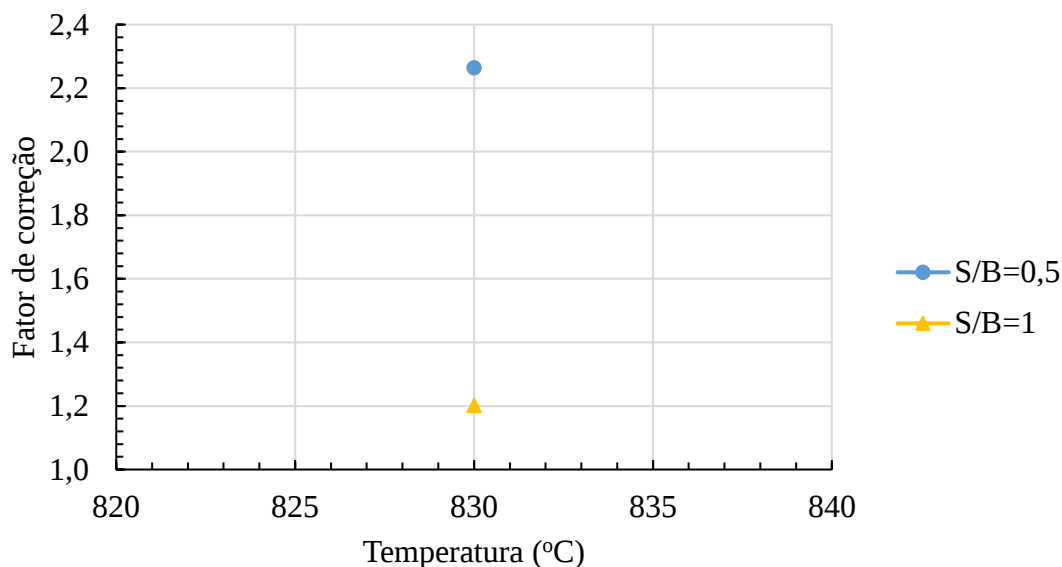
Exp.	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	RMS	RMS*
1	1,32	690	49,43	15,53	29,14	5,90	2,02	2,123064
2	1,32	730	50,80	18,02	26,85	4,34	2,67	2,720023
3	1,32	750	50,95	19,47	25,71	3,87	2,70	2,711706
4	1,70	750	51,37	18,17	26,55	3,91	2,91	3,015817
5	1,32	770	52,37	20,84	24,24	2,55	3,86	3,900173

*Dados fornecidos por Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).

Fonte: Produção do próprio autor.

Os dados apresentados na Figura 18 indicam que para uma temperatura de gaseificação constante o aumento de S/B leva a uma diminuição o fator de correção. Nota-se que os valores dos fatores são aproximadamente de 1,20 e 2,30.

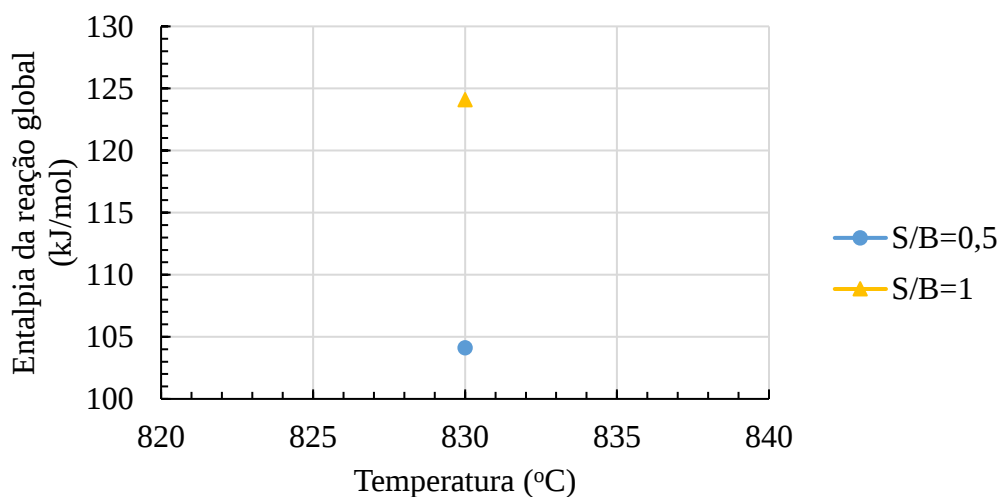
Figura 18. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Vecchione et al. (2013) avaliadas à temperatura de gaseificação de 830 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 19 observa-se que para uma temperatura constante de gaseificação, o aumento de S/B originou o aumento da entalpia da reação. Para os valores de S/B próximo a 0,50 e 1,00, levou aos valores de entalpia da reação em torno de 105 kJ/mol e 125 kJ/mol, respectivamente.

Figura 19. Entalpias da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Vecchione et al. (2013) avaliadas à temperatura de gaseificação de 830 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 17 apresentam-se as composições das gaseificações de madeira de pinho preto feitas por Vecchione et al. (2013). Para um valor constante de T_{Gas} , o aumento do parâmetro S/B leva ao aumento notável de H_2 e ligeiro de CO_2 , e a redução notável de CO e ligeiro de CH_4 .

Tabela 17 – Composições experimentais de Vecchione et al. (2013).

Exp.	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)
1	0,5	830	44,4323	23,3874	23,0027	9,1777
2	1		48,3720	19,9323	23,6447	8,0509

Fonte: Adaptado de Vecchione et al. (2013).

Na Tabela 18 foram observadas ótimas estimativas, comparado aos dados da Tabela 17, sendo obtido maior conteúdo de H_2 , em torno de 1%, e menores conteúdos de CO e CO_2 , em torno de 1% e 2%, respectivamente. A estimativa do CH_4 não tem uma tendência clara com respeito às composições experimentais. Os erros RMS das estimativas tem valores admissíveis devido a que são menores ou iguais a 1,85.

Tabela 18 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação de madeira de pinho preto com vapor.

Exp.	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	RMS
1	0,5	830	45,68	22,20	20,65	11,47	1,85
2	1		49,17	19,17	22,13	9,53	1,19

Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.3 Gaseificação com ar e vapor

Nesta seção as diferentes análises da eficiência de conversão do carbono, fator de correção e a entalpia da reação global não são tão simples de entender devido a que tem três variáveis independentes (ER, S/B e T_{gas}) com as quais mudam. Mas além disto foi tentado realizar análises destas variáveis ao respeito.

Para a única composição experimental do *syngas* selecionada de Campoy (2008), avaliada à temperatura de gaseificação de 752 °C, ER=0,23 e S/B=0,18, a eficiência de conversão do carbono foi de 65,91%, o fator de correção de 0,4464 e a entalpia da reação de -14,1601 kJ/mol.

Na Tabela 19 apresenta-se a única composição experimental da gaseificação de pellets de madeira realizadas por Campoy et al. (2008). O uso de vapor como agente gasificante produz o aumento no conteúdo de H_2 e CH_4 no *syngas*, com respeito às gaseificações com ar realizadas por Radmanesh, Chaouki e Guy (2006), Arteaga-Pérez et al. (2013) e Sarker, Arauzo e Nielsen (2015). Mas ainda assim o conteúdo de nitrogênio no *syngas* é alto sendo nesta única gaseificação de 49,5%.

Tabela 19 – Composições experimentais de Campoy et al. (2008).

Exp.	ER	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)
1	0,23	0,18	752	14,6	13,8	16,9	5,2	49,5

Fonte: Adaptado de Campoy et al. (2008).

Na Tabela 20 pode-se observar que a modelagem da composição do *syngas* foi ótima devido a que o erro RMS da estimativa foi exata para todos os componentes do *syngas*.

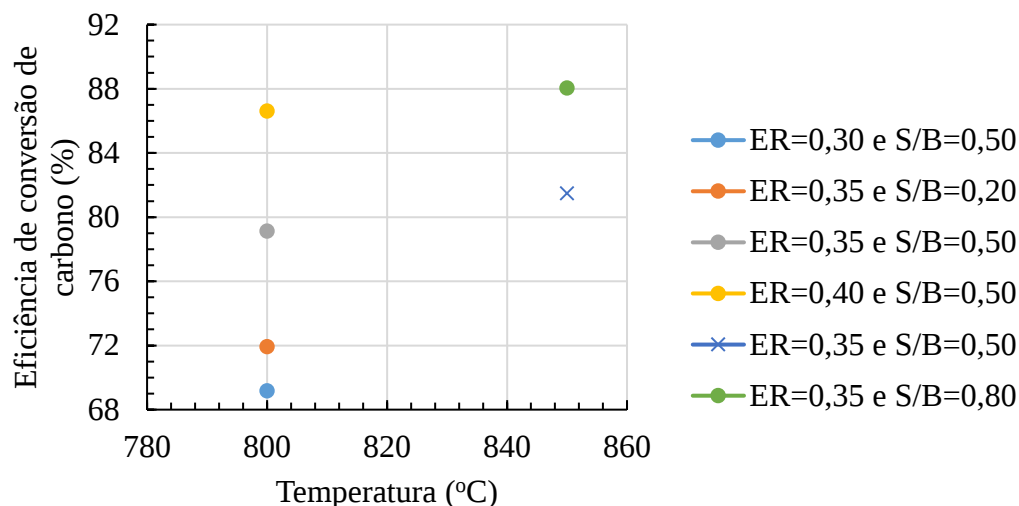
Tabela 20 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação de *pellets* de madeira com ar e vapor.

Exp.	ER	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	RMS
1	0,23	0,18	752	14,6	13,8	16,9	5,2	49,5	0,00

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 20 observa-se que para $S/B=0,50$ e a temperatura de gaseificação de 800 °C, a eficiência de conversão do carbono aumenta com respeito a ER, uma conclusão já obtida para a gaseificação com ar. Para as gaseificações nas quais mantém-se constante o valor de ER e a temperatura de gaseificação, a eficiência de conversão do carbono aumenta com respeito a S/B. Esta última conclusão é devido a que o aumento de S/B permite a disponibilidade de maior oxigênio para a gaseificação ajudando desta maneira às reações exotérmicas para que possam reagir.

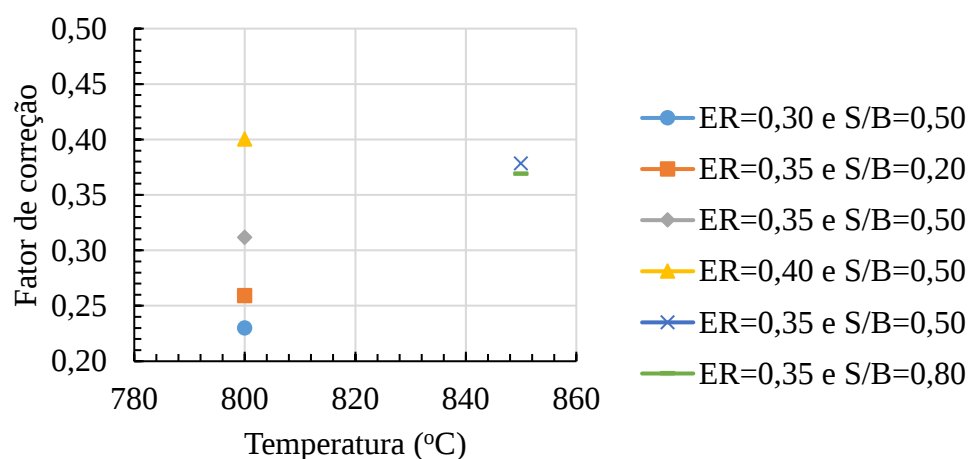
Figura 20. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER e S/B, utilizando as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 21 observa-se que o valor do fator de correção aumenta com o aumento do valor de ER, mantendo-se constante o valor de S/B e a temperatura de gaseificação. Por outro lado, é notável que o valor do fator de correção tem um aumento pouco significativo com respeito a S/B, mantendo-se constante o valor de ER e a temperatura de gaseificação. Para todos os casos de gaseificação a mistura de gases do *syngas* não estão próximas a alcançar o equilíbrio químico.

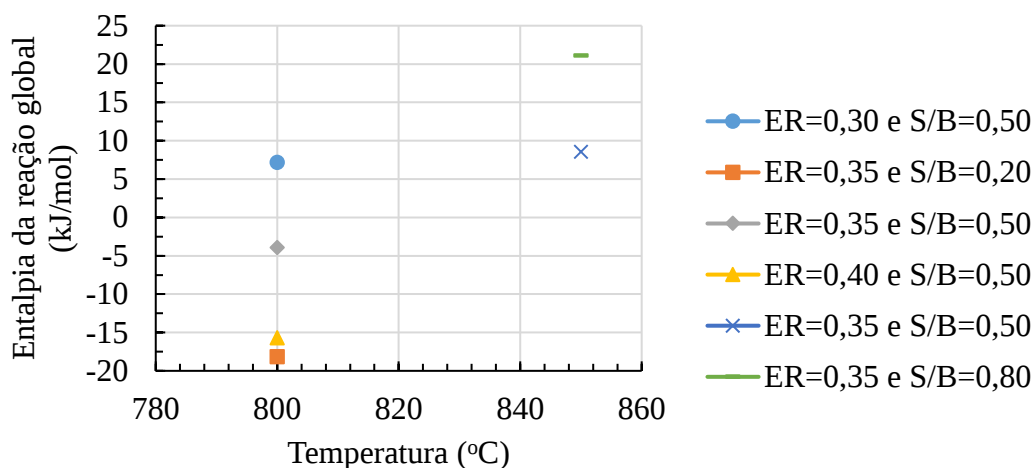
Figura 21. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 22 observa-se que há ocorrência de valores negativos e positivos, concluindo-se assim que há casos com prevalência das reações exotérmicas e outros com endotérmicas. Nota-se também que o aumento de S/B aumenta positivamente o valor da entalpia da reação mantendo-se constante o valor de ER e a temperatura de gaseificação. De maneira similar, é observado que o aumento de ER aumenta negativamente o valor da entalpia da reação mantendo-se constante o valor de S/B e a temperatura de gaseificação. Estas conclusões são similares as obtidas nos casos de gaseificação com ar e gaseificação com vapor.

Figura 22. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 21 apresenta-se as composições experimentais da gaseificação da casca de arroz realizadas por Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013). Para um valor constante de T_{Gas} e S/B, o aumento de ER produz a redução de H_2 , CO e CH_4 , e o aumento de CO_2 e N_2 .

Tabela 21 – Composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).

Exp.	ER	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)
1	0,30	0,50	800	11,6	14,7	18,4	2,8	52,5
2	0,35	0,20	800	7,6	13,7	18,6	2,8	57,3
3	0,35	0,50	800	10,4	13,4	20,3	2,6	53,3
4	0,40	0,50	800	9,6	12,2	21,5	2,2	54,5
5	0,35	0,50	850	12,3	14,5	18,4	3,0	51,8
6	0,35	0,80	850	13,1	14,2	20,4	2,9	49,4

Fonte: Adaptado de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).

Na Tabela 22 pode-se observar que para todas as estimativas da composição do *syngas*, a estimativa do N_2 é a mesma. As estimativas para os gases H_2 e CH_4 são ligeiramente menores e as estimativas dos gases CO e CO_2 são ligeiramente maiores. Para todas as estimativas pode-se observar também que tem um erro RMS muito pequeno sendo sempre menor a 1.

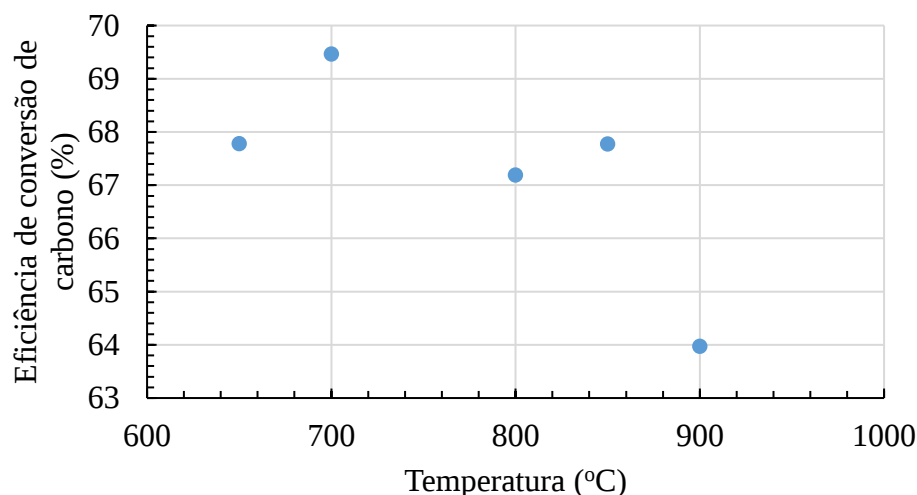
Tabela 22 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação da casca de arroz com ar e vapor.

Exp.	ER	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)	RMS
1	0,30	0,50	800	10,9	15,4	19,7	1,5	52,5	0,93
2	0,35	0,20	800	7,1	14,2	19,6	1,8	57,3	0,71
3	0,35	0,50	800	10,3	13,5	20,6	2,3	53,3	0,20
4	0,40	0,50	800	9,8	12,0	21,1	2,6	54,5	0,28
5	0,35	0,50	850	11,7	15,1	19,5	1,9	51,8	0,79
6	0,35	0,80	850	13,0	14,3	20,5	2,8	49,4	0,09

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 23 observa-se que a eficiência de conversão do carbono com respeito à temperatura de gaseificação tem um comportamento aleatório. As eficiências de conversão do carbono estão entre 64% e 70%, considerando-se assim relativamente baixas. Para estas composições experimentais não tem mudanças nos valores de ER e S/B.

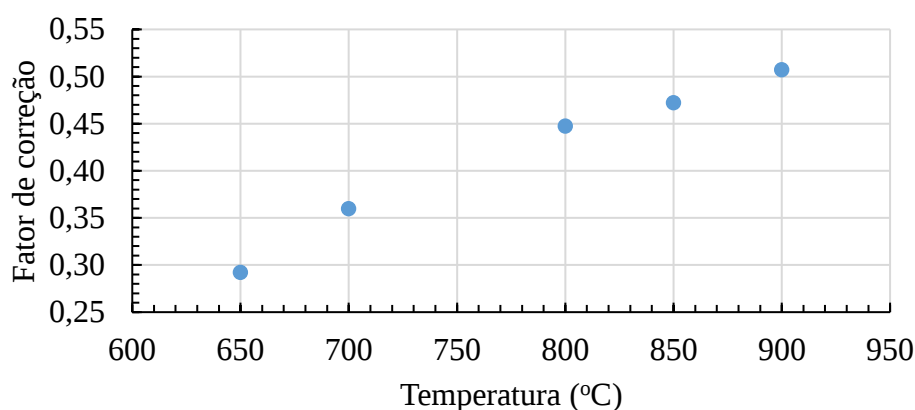
Figura 23. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação, utilizando as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014) avaliadas a $ER=0,18$ e $S/B=0,30$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 24 nota-se que o fator de correção tem um notável comportamento linear crescente, que está entre aproximadamente 0,29 e 0,51. Desta maneira é concluído que as diferentes composições experimentais não alcançam o equilíbrio químico.

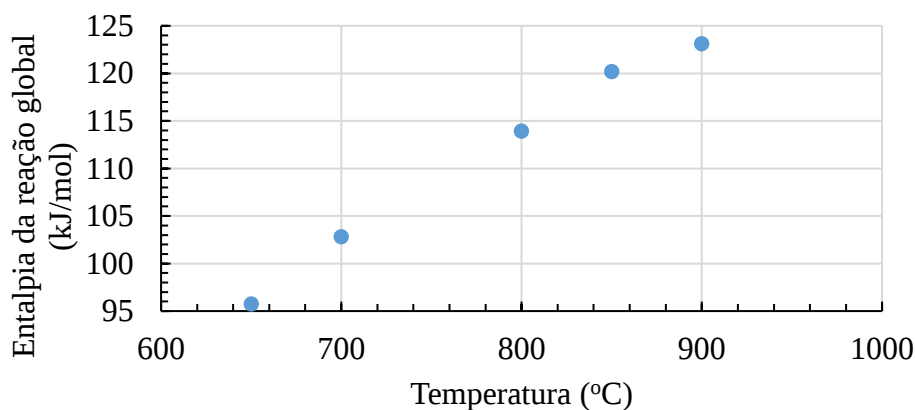
Figura 24. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014) avaliadas a $ER=0,18$ e $S/B=0,30$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 25 observa-se que a entalpia da reação tem um notável comportamento linear crescente, que está entre aproximadamente 96 kJ/mol e 124 kJ/mol. Assim, é observado que existe muita prevalência das reações endotérmicas em todas estas gaseificações realizadas nas quais só existe variação da temperatura de gaseificação.

Figura 25. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014) avaliadas a $ER=0,18$ e $S/B=0,30$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 23 são apresentadas as composições experimentais da gaseificação da casca de amendoim realizadas por Sethupathy Subbaiah et al. (2014). Nestas composições pode-se observar que o aumento de T_{Gas} , produz o aumento de CO e N_2 , e a redução de CO_2 e CH_4 . O conteúdo de H_2 é quase constante no *syngas*.

Tabela 23 – Composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014).

Exp.	ER	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)
1			650	20,55	16,45	17,30	4,92	40,78
2			700	20,70	17,25	17,00	4,85	40,20
3	0,18	0,30	800	20,75	18,32	16,17	3,98	40,78
4			850	20,40	19,21	15,60	4,00	40,79
5			900	20,31	18,65	15,20	3,80	42,04

Fonte: Adaptado de Sethupathy Subbaiah et al. (2014).

Na Tabela 24 pode-se observar que a estimativa para o N_2 é ótima devido a que a quantidade obtida é a mesma. Com o aumento de T_{Gas} produz que a estimativa de H_2 e CH_4 seja maior em torno de 1% e 2%, respectivamente. Também o aumento de T_{Gas} produz que a estimativa de CO e CO_2 sejam menores em torno de 1%. O erro RMS tem valores admissíveis menores ou iguais a 1,14 para as distintas estimativas.

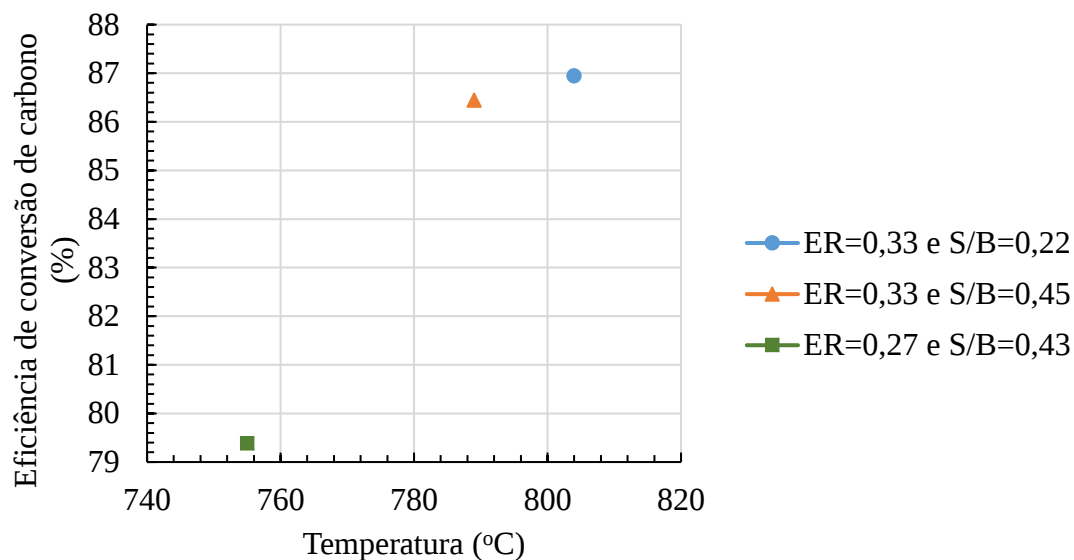
Tabela 24 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação da casca de amendoim com ar e vapor.

Exp.	ER	S/B	T_{Gas} (°C)	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)	RMS
1			650	21,22	15,78	15,96	6,26	40,78	0,95
2			700	21,41	16,54	15,58	6,27	40,20	1,00
3	0,18	0,30	800	21,55	17,52	14,57	5,58	40,78	1,13
4			850	21,20	18,41	13,99	5,61	40,79	1,14
5			900	20,99	17,97	13,85	5,15	42,04	0,96

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 26 observa-se que a eficiência de conversão do carbono tem altos valores, sendo para a gaseificação com o valor de $ER=0,33$ as maiores eficiências de conversão do carbono obtidas. Das gaseificações anteriormente mencionadas o aumento de S/B origina uma ligeira diminuição da eficiência de conversão do carbono. A faixa da eficiência de conversão do carbono para estas composições do *syngas* estão entre 79% e 87%.

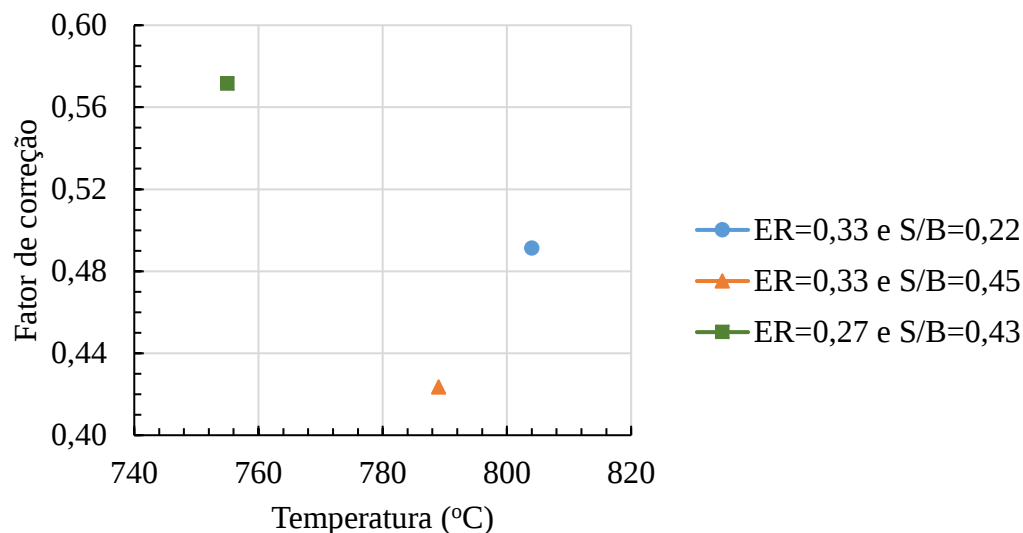
Figura 26. Modelagem da eficiência de conversão do carbono em função da temperatura de gaseificação para diferentes valores de ER e S/B, utilizando as composições experimentais de Campoy et al. (2009).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 27 observa-se valores baixos (0,42 e 0,58) para o fator de correção. Nesta faixa do fator de correção é concluído que as composições do *syngas* não alcançam o equilíbrio químico.

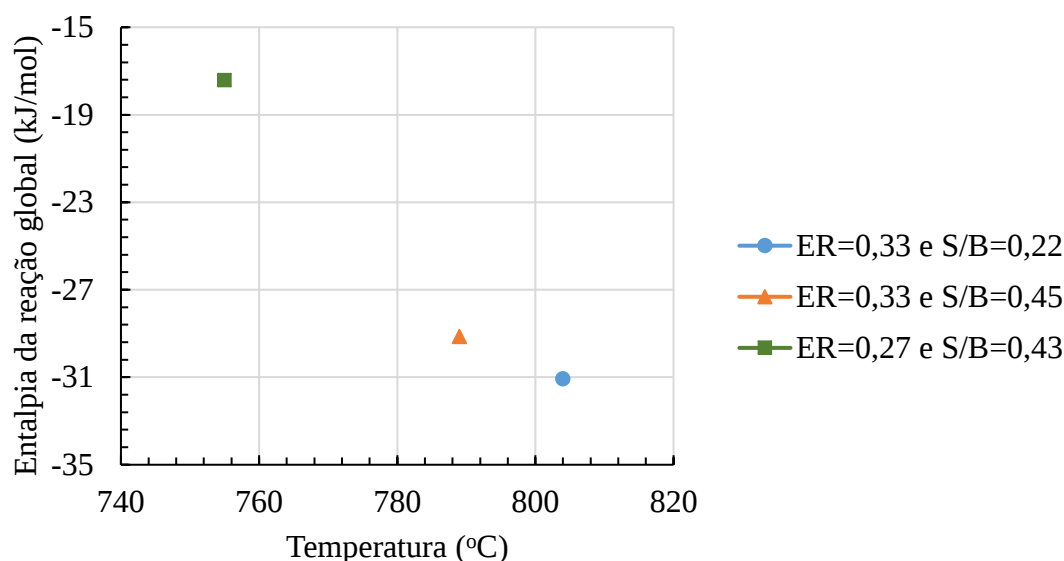
Figura 27. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 28 nota-se que a entalpia da reação tem um comportamento linear decrescente com respeito à temperatura de gaseificação além dos valores de ER e S/B. Sempre foram obtidos valores negativos para a entalpia da reação considerando-se assim que existem prevalência das reações exotérmicas nas gaseificações.

Figura 28. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 25 são apresentadas as composições experimentais da gaseificação dos *pellets* de madeira feitas por Campoy et al. (2009). Nestes testes pode-se observar mudanças significativas nos conteúdos de H_2 e CO , sendo o aumento de H_2 quando aumenta o valor de S/B e diminui o valor de ER. O conteúdo de CO aumenta com a redução do valor de S/B e o aumento do valor de ER. Para a produção de CO_2 e CH_4 , seus conteúdos são quase constantes sendo estes em torno de 35% e 10%, respectivamente.

Tabela 25 – Composições experimentais de Campoy et al. (2009).

Exp.	ER	SB	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
1	0,33	0,22	804	24,8	32,1	33,1	10,0
2	0,33	0,45	789	27,3	28,3	34,9	9,4
3	0,27	0,43	755	31,2	22,9	35,8	10,2

Fonte: Adaptado de Campoy et al. (2009).

Na Tabela 26 são apresentadas todas as estimativas das composições experimentais do *syngas*. Nestas estimativas pode-se observar que todas têm os mesmos valores experimentais para os compostos do *syngas*. Devido a estas ótimas estimativas são obtidos erros RMS de um valor igual a 0.

Tabela 26 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação de *pellets* de madeira com ar e vapor.

Exp.	ER	SB	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	RMS
1	0,33	0,22	804	24,8	32,1	33,1	10,0	0,00
2	0,33	0,45	789	27,3	28,3	34,9	9,4	0,00
3	0,27	0,43	755	31,2	22,9	35,8	10,2	0,00

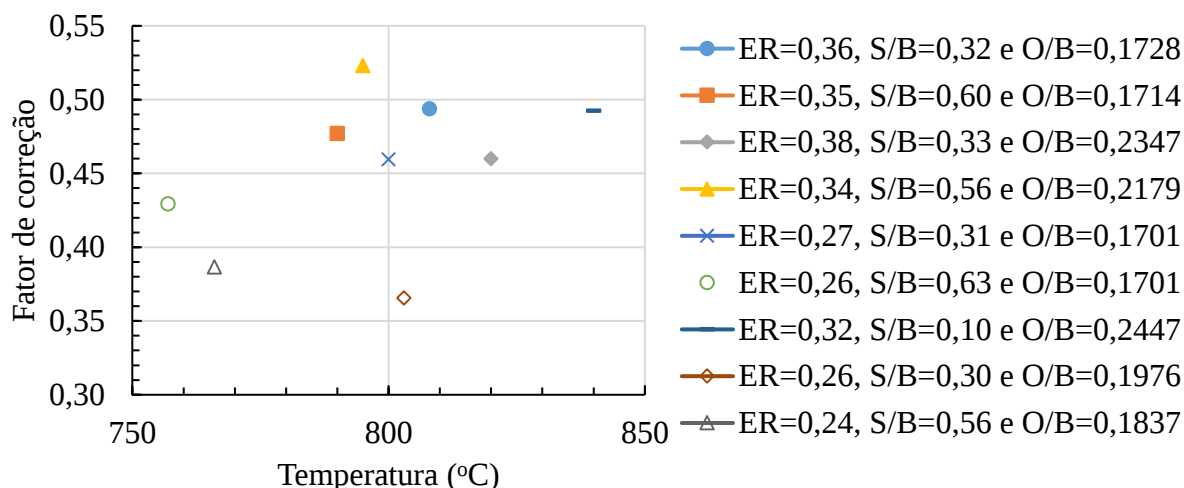
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.4 Gaseificação com mistura de ar, vapor e oxigênio

Para todas as aplicações do método de otimização na gaseificação com ar, vapor e oxigênio, a eficiência de conversão do carbono sempre foi obtida o valor de 100%.

Na Figura 29 observa-se que os fatores de correção se encontram entre 0,36 e 0,58 para as diferentes condições de gaseificação. Devido à diversidade dos valores dos parâmetros ER, S/B e O/B não foi possível realizar uma análise detalhada do comportamento do fator de correção em função destes parâmetros.

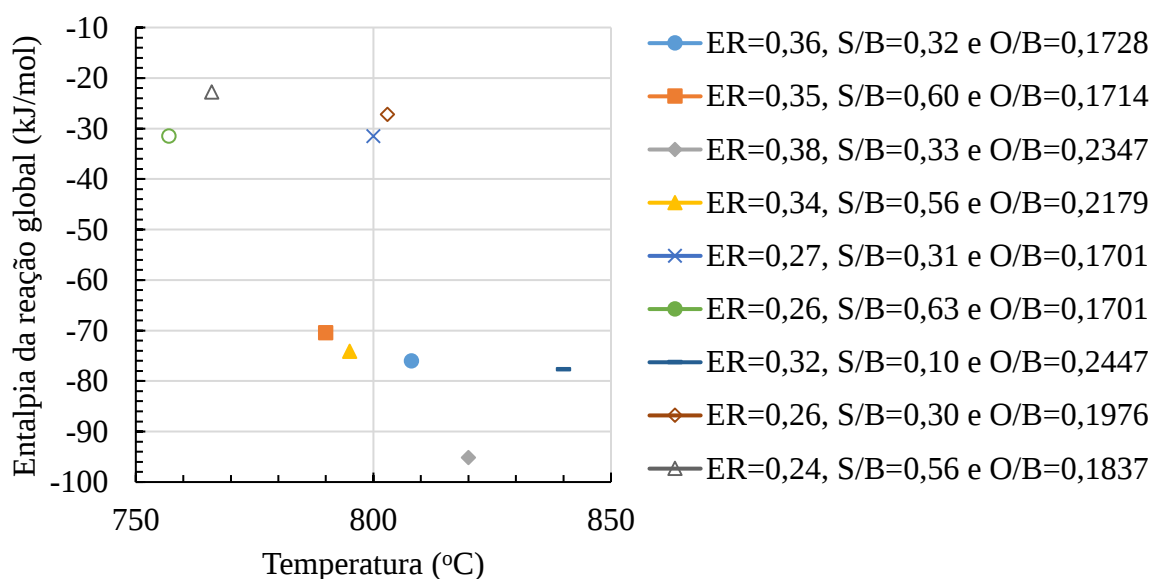
Figura 29. Fator de correção (f_{RAGHO}) em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 30 observa-se que a entalpia da reação tem sempre valores negativos para as diferentes gaseificações. A faixa da entalpia da reação é de aproximadamente entre -20 kJ/mol e -100 kJ/mol. Assim, verifica-se que o maior valor negativo para a entalpia ocorre nestes casos de gaseificações, os quais ingressa o oxigênio (como agente de gaseificação) fornecendo maior oxigênio para as reações exotérmicas de combustão.

Figura 30. Entalpia da reação global em função da temperatura de gaseificação para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 27 são apresentadas as composições experimentais da gaseificação de *pellets* de madeira realizadas por Campoy et al. (2009). Nestas composições pode-se observar a notável produção de H_2 , sendo maior à produção da gaseificação com ar e vapor. Com respeito aos demais compostos do *syngas*, notam-se significativos conteúdos para os quais não se pode realizar uma estimativa da meia de produção para cada um devido à variação dos parâmetros tais como ER, S/B, OB e T_{Gas} .

Tabela 27 – Composições experimentais de Campoy et al. (2009).

Exp.	ER	SB	Escoamento O ₂ (Nm ³ /h)	O/B	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
1	0,36	0,32	1,5	0,1728	808	28,1	32,3	30,2	9,4
2	0,35	0,60	1,2	0,1714	790	31,2	26,9	32,2	9,7
3	0,38	0,33	2,3	0,2347	820	29,2	33,4	28,0	9,4
4	0,34	0,56	1,8	0,2179	795	34,4	27,6	28,4	9,6
5	0,27	0,31	2,0	0,1701	800	33,9	36,1	19,0	11,0
6	0,26	0,63	1,5	0,1701	757	36,9	28,4	23,8	10,9
7	0,32	0,10	3,7	0,2447	840	26,5	39,6	23,4	10,5
8	0,26	0,30	2,6	0,1976	803	36,0	39,8	12,9	11,3
9	0,24	0,56	1,8	0,1837	766	37,5	32,1	19,9	10,5

Fonte: Adaptado de Campoy et al. (2009).

Na Tabela 28 verifica-se que as estimativas para o conteúdo de CH₄ é significativamente menor que o conteúdo experimental. Com respeito às estimativas dos gases CO e CO₂ são maiores que os conteúdos experimentais. Com respeito ao conteúdo de H₂ tem um conteúdo ligeiramente menor que o conteúdo experimental. Os diferentes erros RMS obtidos para cada modelagem tem alguns valores maiores a 5 sendo nestes casos o erro considerável.

Tabela 28 – Modelagem da composição do *syngas* obtido da gaseificação de *pellets* de madeira com ar, vapor e oxigênio.

Exp.	ER	SB	Escoamento O ₂ (Nm ³ /h)	O/B	T _{Gas} (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	RMS
1	0,36	0,32	1,5	0,1728	808	27,4	34,2	34,6	3,8	3,70
2	0,35	0,60	1,2	0,1714	790	30,4	28,9	36,7	4,0	3,79
3	0,38	0,33	2,3	0,2347	820	28,4	36,3	34,9	0,4	5,87
4	0,34	0,56	1,8	0,2179	795	33,4	30,4	35,0	1,2	5,54
5	0,27	0,31	2,0	0,1701	800	32,4	39,0	25,4	3,3	5,27
6	0,26	0,63	1,5	0,1701	757	35,4	31,0	29,6	3,9	4,79
7	0,32	0,10	3,7	0,2447	840	25,5	42,4	29,8	2,3	5,41
8	0,26	0,30	2,6	0,1976	803	34,0	43,6	21,5	0,9	7,08
9	0,24	0,56	1,8	0,1837	766	35,9	34,9	26,2	3,0	5,16

Fonte: Produção do próprio autor.

4.2 VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO MODIFICADOS

Nesta seção apresenta-se a avaliação de correlações para as variáveis de eficiência de conversão do carbono, fator de correção e a entalpia da reação apresentados na seção 3.4.

4.2.1 Gaseificação com ar

Na Tabela 29 observa-se que o modelo de equilíbrio químico modificado prediz de maneira aceitável as composições das amostras selecionadas da gaseificação com ar. Nesta tabela pode-se observar que para a amostra de *syngas* de Karmakar et al. (2013) para ER=0,35, não existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo esta diferença de ao redor de 12%. As estimativas das porcentagens dos gases de H₂, CO₂ e CH₄ são muito próximas, e para as estimativas das porcentagens de CO e N₂ são um pouco mais significativas as variações ao redor de 3,5% para o caso de CO e de 2% para o caso de N₂. Para a amostra de *syngas* de Karmakar et al. (2013) para ER=0,45, também não existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo está ao redor de 20%. As estimativas das porcentagens dos gases de CO, CH₄ e N₂ são muito próximas e, para as estimativas das porcentagens de H₂ e CO₂, são um pouco mais significativas as variações ao redor de 3% para o caso de H₂ e de 4% para o caso de CO₂. Para a amostra de *syngas* de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006), o modelo obtém uma eficiência de conversão de carbono admissível de 71,58%, sendo a estimativa de CH₄ muito próxima e as estimativas para os demais gases são um pouco mais significativas sobre todo para os gases de H₂ e N₂.

Tabela 29 – Validação para as gaseificações da casca de arroz e de madeira de faia com ar.

Parâmetros/ Composição	Karmakar et al. (2013)	Modelo	Karmakar et al. (2013)	Modelo	Radmanesh, Chaouki e Guy (2006)	Modelo
ER	0,35	0,35	0,45	0,45	0,32	0,32
T _{Gas} (°C)	700	700	650	650	805	805
n _{CC} (%)	82,68	94,32	80,20	100	NF*	71,58
H ₂ (%)	14,63	15,09	9,32	12,47	9,20	13,56
CO (%)	22,47	19,31	13,47	14,15	16,20	14,01
CO ₂ (%)	16,67	17,05	21,99	19,22	12,70	15,00
CH ₄ (%)	1,32	1,75	1,81	1,82	2,50	2,40
N ₂ (%)	44,91	46,8	53,41	52,34	59,60	55,03
RMS		1,68		1,96		3,16

*NF: Dado não fornecido pelo estudo

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 30 observa-se que o modelo de equilíbrio químico modificado prediz de

maneira aceitável as composições das amostras selecionadas da gaseificação com ar. Nesta tabela pode-se observar que para a amostra de *syngas* de Arteaga-Pérez et al. (2013) a eficiência de conversão de carbono é admissível. As estimativas das porcentagens de CO₂, CH₄ e N₂ são boas (em torno de 3%), mas para as estimativas dos gases de H₂ e CO são mais significativas as diferenças. Para a amostra selecionada de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015) se observa que a eficiência de conversão de carbono calculada é admissível. As estimativas para os gases de CO₂, CH₄ e N₂ são ótimas (em torno de 1%) sendo as diferenças das estimativas menores a 1% e para as estimativas dos gases tais como H₂ e CO a diferença é mais significativa ao redor de 3%.

Tabela 30 – Validação para as gaseificações do bagaço da cana de açúcar, casca de arroz e de *pellets* de alfalfa com ar.

Parâmetros/ Composição	Arteaga-Pérez et al. (2013)	Modelo	Sarker, Arauzo e Nielsen (2015)	Modelo
ER	0,34	0,34	0,35	0,35
T _{Gas} (°C)	801,5	801,5	874	874
n _{CC} (%)	NF*	76,43	NF*	63,11
H ₂ (%)	5,40	8,31	3,84	5,69
CO (%)	16,18	12,99	14,31	11,26
CO ₂ (%)	13,67	15,63	14,98	15,01
CH ₄ (%)	3,54	4,53	2,67	2,99
N ₂ (%)	60,49	58,55	64,20	65,04
RMS		2,33		1,65

*NF: Dado não fornecido pelo estudo

Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.2 Gaseificação com vapor

Na Tabela 31 observa-se que o modelo de equilíbrio químico modificado prediz de maneira aceitável as composições das amostras selecionadas da gaseificação com vapor. Nesta tabela pode-se observar que para a amostra de *syngas* de Karmakar e Datta (2011) para S/B=1,32, não existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo esta diferença ao redor de 15%. As estimativas das porcentagens dos gases de CO e CO₂ são muito próximas e, para as estimativas das porcentagens de H₂ e CH₄, são um pouco mais

significativas as variações ao redor de 1,5% para o caso de H_2 e de 2% para o caso de CH_4 . Para a amostra de *syngas* de Karmakar e Datta (2011) para $S/B=1$, também não existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo está ao redor de 14%. As estimativas das porcentagens dos gases de H_2 e CO_2 são muito próximas e, para as estimativas das porcentagens de CO e CH_4 , são um pouco mais significativas as variações, ao redor de 4% para o caso de CO e de 2% para o caso de CH_4 .

Tabela 31 – Validação para as gaseificações da casca de arroz com vapor.

Parâmetros/ Composição	Karmakar e Datta (2011)	Modelo	Karmakar e Datta (2011)	Modelo
S/B	1,32	1,32	1	1
T_{Gas} (°C)	650	650	750	750
n_{CC} (%)	84,10	100	86,25	100
H_2 (%)	47,25	48,49	48,88	47,55
CO (%)	11,25	11,69	22,70	26,50
CO_2 (%)	31,90	32,31	22,20	21,50
CH_4 (%)	9,60	7,51	6,22	4,46
RMS		1,25		2,22

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 32 observa-se que o modelo de equilíbrio químico modificado prediz de maneira aceitável as composições das amostras selecionadas da gaseificação com vapor. Nesta tabela pode-se observar que para a amostra de *syngas* de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011) para $S/B=1$, não existe uma comparação da eficiência de conversão do carbono devido a que os autores não fornecem a eficiência de conversão de carbono experimental. As estimativas das porcentagens dos gases de CO_2 e CH_4 são muito próximas e, as estimativas das porcentagens de H_2 e CO são um pouco mais significativas as variações em torno de 3% para o caso de H_2 e de 4% para o caso de CO . Para a amostra de *syngas* de Vecchione et al. (2013) para $S/B=0,7$, também não existe uma comparação da eficiência de conversão do carbono devido a que os autores não fornecem a eficiência de conversão de carbono experimental. As estimativas das porcentagens dos gases de H_2 , CO e CO_2 são muito próximas e, para a estimativa da porcentagem de N_2 , é um pouco mais significativa sendo a variação ao redor de 2%.

Tabela 32 – Validação para as gasificações da casca de arroz e de madeira de pinho preto com vapor.

Parâmetros/ Composição	Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011)	Modelo	Vecchione et al. (2013)	Modelo
S/B	1	1	0,7	0,7
T _{Gas} (°C)	750	750	830	830
n _{CC} (%)	NF*	100	NF*	100
H ₂ (%)	49,50	46,71	47,9298	46,91
CO (%)	23,70	27,87	21,1130	21,84
CO ₂ (%)	21,20	20,73	22,8083	20,64
CH ₄ (%)	5,60	4,69	8,1488	10,61
RMS		2,56		1,76

*NF: Dado não fornecido pelo estudo
Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.3 Gaseificação com ar e vapor

Na Tabela 33 observa-se que o modelo de equilíbrio químico modificado prediz de maneira aceitável as composições das amostras selecionadas da gaseificação com ar e vapor. Nesta tabela pode-se observar que para a amostra de *syngas* de Campoy et al. (2008), não existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo esta diferença ao redor de 29%. As estimativas das porcentagens dos gases de H₂, CO, CO₂ e CH₄ são muito próximas e, para a estimativa da porcentagem de N₂, é um pouco mais significativa sendo esta diferença ao redor de 2%. Para a amostra de *syngas* de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013) para ER=0,35 e S/B=0,50, existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo a diferença ao redor de 8%. As estimativas das porcentagens dos gases de CO₂ e CH₄ são muito próximas e as estimativas das porcentagens de H₂, CO e N₂ são um pouco mais significativas as variações ao redor de 2% para o caso de H₂ e CO e de 3% para o caso de N₂. Para a amostra de *syngas* de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013) para ER=0,35 e S/B=0,80, existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo a diferença ao redor de 7%. As estimativas das porcentagens dos gases de CO₂ e CH₄ são muito próximas, e as diferenças das estimativas das porcentagens de H₂, CO e N₂ são um pouco mais significativas sendo de 2% para o caso de H₂, 1% para o caso de CO e de ao redor de 2% para o caso de N₂.

Tabela 33 – Validação para as gasificações de *pellets* de madeira e de casca de arroz com ar e vapor.

Parâmetros/ Composição	Campoy et al. (2008)	Modelo	Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013)	Modelo	Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013)	Modelo
ER	0,19	0,19	0,35	0,35	0,35	0,35
S/B	0,28	0,28	0,50	0,50	0,80	0,80
T _{Gas} (°C)	727	727	750	750	800	800
n _{CC} (%)	89,00	60,57	71,90	79,61	79,60	86,69
H ₂ (%)	16,20	16,60	9,20	10,90	11,80	13,80
CO (%)	11,50	11,00	12,80	14,30	12,70	13,70
CO ₂ (%)	18,60	19,60	20,80	20,40	21,10	20,80
CH ₄ (%)	5,90	6,60	2,10	1,70	2,50	2,40
N ₂ (%)	47,80	46,20	55,10	52,70	51,90	49,30
RMS		0,94		1,50		1,54

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 34 observa-se que o modelo de equilíbrio químico modificado prediz de maneira aceitável as composições das amostras selecionadas da gaseificação com ar e vapor. Nesta tabela pode-se observar que para a amostra de *syngas* de Sethupathy Subbaiah et al. (2014), não existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo esta diferença ao redor de 14%. As estimativas das porcentagens dos gases de H₂, CO, CH₄ e N₂ são muito próximas, e para a estimativa da porcentagem de CO₂ é ligeiramente mais significativa sendo esta diferença ao redor de 1,5%. Para a amostra de *syngas* de Campoy et al. (2009), não existe uma boa proximidade na estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo a diferença entre o valor experimental e o estimado ao redor de 15%. As estimativas das porcentagens dos gases de CO e CO₂ são muito próximas, e as diferenças das estimativas das porcentagens de H₂ e CH₄ são um pouco mais significativas sendo de 2,5% e de ao redor de 1,5%, respectivamente.

Tabela 34 – Validação para as gasificações da casca de amendoim e de *pellets* de madeira com ar e vapor.

Parâmetros/ Composição	Sethupathy Subbaiah et al. (2014)	Modelo	Campoy et al. (2009)	Modelo
ER	0,18	0,18	0,27	0,27
S/B	0,30	0,30	0,23	0,23
T _{Gas} (°C)	750	750	786	786
n _{CC} (%)	81,37	67,43	90,00	74,89
H ₂ (%)	20,92	21,93	28,10	25,60
CO (%)	17,56	17,20	30,10	30,10
CO ₂ (%)	16,41	14,83	32,50	33,30
CH ₄ (%)	4,50	5,52	9,40	11,00
N ₂ (%)	40,61	40,51	0	0
RMS		0,97		1,54

Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.4 Gaseificação com mistura de ar, vapor e oxigênio

Na Tabela 35 observa-se que o modelo de equilíbrio químico modificado prediz de maneira aceitável as composições das amostras selecionadas da gaseificação com ar, vapor e oxigênio. Nesta tabela pode-se observar que para a amostra de *syngas* de Campoy et al. (2009) para ER=0,25 e S/B=0,31, existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo a diferença entre o valor experimental e o estimado de 4%. A estimativa da porcentagem do gás CO₂ é muito próxima. As estimativas das porcentagens de H₂ e CO são relativamente aceitáveis, mas para a estimativa da porcentagem de CH₄ é mais significativa a diferença sendo ao redor de 6%. Para a amostra de *syngas* de Campoy et al. (2009) para ER=0,24 e S/B=0,58, existe uma boa estimativa da eficiência de conversão do carbono sendo a diferença entre o valor experimental e o estimado ao redor de 4%. As estimativas das porcentagens dos gases de H₂, CO e CO₂ são relativamente aceitáveis, e a diferença da estimativa da porcentagem de CH₄ é mais significativa a diferença sendo ao redor de 6%.

Tabela 35 – Validação para as gasificações de *pellets* de madeira com ar, vapor e oxigênio.

Parâmetros/ Composição	Campoy et al. (2009)	Modelo	Campoy et al. (2009)	Modelo
ER	0,25	0,25	0,24	0,24
S/B	0,31	0,31	0,58	0,58
Escoamento de O ₂ (Nm ³ /h)	1,40	1,40	1,00	1,00
O/B	0,1235	0,1235	0,1190	0,1190
T _{Gas} (°C)	781	781	765	765
n _{CC} (%)	96,00	100,00	96,00	100,00
H ₂ (%)	31,60	34,70	34,30	38,40
CO (%)	32,90	36,30	23,50	28,80
CO ₂ (%)	24,90	24,60	31,30	28,30
CH ₄ (%)	10,60	4,50	10,90	4,60
RMS		3,82		4,84

Fonte: Produção do próprio autor.

5 CONCLUSÕES

O método de otimização aplicado para a modelagem da composição do *syngas* é simples e ótimo para conseguir uma composição próxima à composição experimental do *syngas*. A característica fundamental da otimização consiste em que pode calcular uma estimativa da eficiência de conversão do carbono para cada modelagem da composição do *syngas* com respeito aos agentes gaseificantes utilizados. Ou seja, a eficiência de conversão do carbono não é um dado assumido (usualmente de 100%) inicialmente para a modelagem da composição do *syngas*, permitindo assim que a otimização possa estimar melhor as porcentagens teóricas dos componentes do *syngas* com respeito às porcentagens experimentais. Assim, é possível obter composições teóricas do *syngas* que tenham erros RMS muito pequenos até zero.

Foi observado que o fator de correção para a constante de equilíbrio químico da reação de formação do metano e da reação de reforma do metano foi muito grande (até maior a 10) e muito pequeno (até menor a 0,01), respectivamente. Ambos fatores de correção têm um comportamento muito instável na maioria das modelagens, por esta razão não são convenientes para ser utilizados em uma correlação que sirva para os cálculos dos números de mols de x_{CO_2} e x_{CH_4} . Assim, o fator de correção para a constante de equilíbrio químico da reação água-gás homogênea é o mais adequado, devido a que sua faixa de variação foi de 0,0990 até 2,2639.

Na gaseificação com só ar foi utilizada uma relação para ER que oscila entre 0,22 até 0,66, e a temperatura de gaseificação que oscila entre 600 °C até 876 °C. Nesta gaseificação, foi obtida pela otimização a eficiência de conversão do carbono que varia entre 53,40% e 100%. Na gaseificação com só vapor foram utilizados valores de S/B que oscila entre 0,5 e 1,7, e a temperatura de gaseificação que oscila entre 690°C e 830°C. Na gaseificação com ar e vapor foram utilizados valores de ER que oscilam entre 0,18 e 0,40, e para S/B que oscilam entre 0,18 e 0,80, e uma temperatura de gaseificação que oscila entre 650°C e 900°C. Nesta gaseificação, foi obtida pela otimização a eficiência de conversão do carbono que varia entre 63,97% e 88,06%. Na gaseificação com ar, vapor e oxigênio foram utilizados valores de ER que oscilam entre 0,24 e 0,38, para S/B valores que oscilam entre 0,10 e 0,63, para O/B valores que oscilam entre 0,1701 e 0,2447, e a temperatura de gaseificação que oscila entre 757 °C e 840 °C. Tanto na gaseificação com vapor e na gaseificação com ar, vapor e oxigênio foi obtida pela otimização a eficiência de conversão do carbono igual a 100%.

Foi observada uma notável quantidade positiva (em torno de 140 kJ/mol) da entalpia da reação global de gaseificação ($\Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^0$) para a gaseificação com vapor. Isto é compatível com o afirmado por Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2011) e Karmakar e Datta (2011) que estabelecem um calor de entrada para que aconteça a gaseificação, o que se traduz em uma entalpia positiva da reação global de gaseificação.

Foi observado muita importância nas correlações de n_{CC} , f_{RAGHO} e $\Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^0$ (para as diferentes gaseificações) o conteúdo de cinza e de umidade presente na biomassa. Dos resultados do modelos de equilíbrio químico modificados para as predições das composições do *syngas*, foram obtidos erros RMS com valores admissíveis, originando as validações dos modelos de equilíbrio químico modificados propostos para futuras predições.

ESTUDOS FUTUROS

A presente investigação é relevante para os seguintes estudos futuros:

1. Estudo da viabilidade econômica do uso do *syngas* em sistemas de geração de energia (motores de combustão interna, turbinas a gás ou turbinas a vapor).
2. Estudo termodinâmico da combustão do *syngas* em sistemas de geração de energia.
3. Estudo da viabilidade energética para a seleção de uma biomassa em relação ao PCI do *syngas* obtido de um gaseificador de leito fluidizado.
4. Estudo das condições ótimas de gaseificação para a obtenção de maiores concentrações dos componentes do *syngas* obtido de um gasificador de leito fluidizado.

Cada um dos estudos anteriores propostos pode ser realizado usando o modelo de equilíbrio químico modificado proposto para: a) Gasificação com ar, b) Gasificação com vapor, c) Gasificação com ar e vapor e d) Gasificação com ar, vapor e oxigênio.

REFERENCIAS

ARTEAGA-PÉREZ, L. E. et al. Energy and exergy analysis of a sugar cane bagasse gasifier integrated to a solid oxide fuel cell based on a quasi-equilibrium approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1121–1132, 2013.

BARATIERI, M. et al. Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7063–7073, 2008.

BARMAN, N. S.; GHOSH, S.; DE, S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier - A realistic model including tar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 505–511, 2012.

BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized beds**. First edit ed. Estados Unidos: Taylor & Francis, 2006.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis**. First edit ed. New York: Elsevier, 2010.

BLINDER, A. S. **Economic policy and the great stagflation**. First edit ed. New York: Academic Press, 1979.

BROWN, R. C. (ED.). **Thermochemical Processing of Biomass**. First edit ed. Great Britain: John Wiley & Sons, 2011.

CAMPOY, M. et al. Air-Steam Gasification of Biomass in a Fluidized Bed under Simulated Autothermal and Adiabatic Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 47, p. 5957–5965, 2008.

CAMPOY, M. et al. Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 677–685, 2009.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, p. 1051–1063, 2002.

COTTLE, R. W. William Karush and the KKT Theorem. **Documenta Mathematica**, v. I, p. 255–269, 2012.

DEVORE, J. L.; BERK, K. N. **Modern Mathematical Statistics with Applications**. Second ed. New York: Springer, 2012.

DOGRU, M.; MIDILLI, A.; HOWARTH, C. R. Gasification of sewage sludge using a

throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 75, p. 55–82, 2002.

FORST, W.; HOFFMANN, D. **Optimization—Theory and Practice**. First edit ed. [s.l.] Springer-Verlag New York, 2010.

GORELICK, S. M. **Oil Panic and the Global Crisis**. First edit ed. Malaysia: John Wiley & Sons, 2010.

HELLEMA, D.; WIEBES, C.; WITTE, T. **The Netherlands and the Oil Crisis**. First edit ed. Amsterdam: Amsterdam University Press, 2004.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. Second edi ed. New York: Elsevier, 2003.

ISMAIL, T. M. et al. Eulerian - Eulerian CFD model on fluidized bed gasifier using coffee husks as fuel. **Applied Thermal Engineering**, v. 106, p. 1391–1402, 2016.

JAHN, J. **Introduction to the Theory of Nonlinear Optimization**. Third edit ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

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

JAYAH, T. H. et al. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 459–469, 2003.

KARMAKAR, M. K. et al. Investigation of fuel gas generation in a pilot scale fluidized bed autothermal gasifier using rice husk. **Fuel**, v. 111, p. 584–591, 2013.

KARMAKAR, M. K.; DATTA, A. B. Generation of hydrogen rich gas through fluidized bed gasification of biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1907–1913, 2011.

KIM, Y. D. et al. Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier. **Applied Energy**, v. 112, p. 414–420, 2013.

LANGE, K. **Optimization**. First edit ed. [s.l.] Springer-Verlag New York, 2004.

LI, X. T. et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p. 171–193, 2004.

LIM, Y.; LEE, U.-D. Quasi-equilibrium thermodynamic model with empirical equations for air–steam biomass gasification in fluidized-beds. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 199–210, 2014.

LIU, Z. et al. Circulating fluidized bed gasification of biomass for flexible end-use of syngas: a micro and nano scale study for production of bio-methanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 249–255, 2016.

LOHA, C.; CHATTERJEE, P. K.; CHATTOPADHYAY, H. Performance of fluidized bed steam gasification of biomass - Modeling and experiment. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1583–1588, 2011.

LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P. K. Thermodynamic analysis of hydrogen rich synthetic gas generation from fluidized bed gasification of rice husk. **Energy**, v. 36, p. 4063–4071, 2011.

LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P. K. Energy generation from fluidized bed gasification of rice husk. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 4, 2013.

LV, P. M. et al. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. **Bioresource Technology**, v. 95, p. 95–101, 2004.

MAGLINAO JR., A. L.; CAPAREDA, S. C.; NAM, H. Fluidized bed gasification of high tonnage sorghum, cotton gin trash and beef cattle manure: Evaluation of synthesis gas production. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 578–587, 2015.

MCBRIDE, B. J.; ZEHE, M. J.; GORDON, S. **NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species** Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2002.

MENDIBURU, A. Z. et al. Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models. **Energy**, v. 71, p. 624–637, 2014.

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO JR., J. A.; CORONADO, C. J. R. Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier: Stoichiometric models. **Energy**, v. 66, p. 189–201, 2014.

MOUNTOURIS, A.; VOUTSAS, E.; TASSIOS, D. Solid waste plasma gasification:

Equilibrium model development and exergy analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 1723–1737, 2006.

NATARAJAN, E.; BASKARA SETHUPATHY, S. Gasification of Groundnut Shells. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 37, p. 980–986, 2015.

NUNN, T. R. et al. Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 836–844, 1985.

PEDROSO, D. T. et al. Biomass gasification on a new really tar free downdraft gasifier. **Journal of Exact Sciences**, v. 11, n. 1, p. 59–62, 2005.

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

RADMANESH, R.; CHAOUKI, J.; GUY, C. Biomass Gasification in a Bubbling Fluidized Bed Reactor: Experiments and Modeling. **AIChE Journal**, v. 52, n. 12, p. 4258–4272, 2006.

RAO, S. S. **Engineering Optimization**. Fourth edi ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009.

RAO PALA, L. P. et al. Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model. **Renewable Energy**, v. 101, p. 484–492, 2017.

RAPAGNÀ, S. et al. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, p. 187–197, 2000.

ROBINSON, T. et al. Comparison of the air-blown bubbling fluidized bed gasification of wood and wood-PET pellets. **Fuel**, v. 178, p. 263–271, 2016.

RODRIGUEZ-ALEJANDRO, D. A. et al. Development of a modified equilibrium model for biomass pilot-scale fluidized bed gasifier performance predictions. **Energy**, v. 115, p. 1092–1108, 2016.

ROY, P. C.; DATTA, A.; CHAKRABORTY, N. Assessment of cow dung as a supplementary fuel in a downdraft biomass gasifier. **Renewable Energy**, v. 35, p. 379–386, 2010.

RYBCZYNSKI, T. M. **The Economics of the Oil Crisis**. First edit ed. London: Palgrave Macmillan UK, 1976.

SAHOO, A.; RAM, D. K. Gasifier performance and energy analysis for fluidized bed gasification of sugarcane bagasse. **Energy**, v. 90, p. 1420–1425, 2015.

SARKER, S.; ARAUZO, J.; NIELSEN, H. K. Semi-continuous feeding and gasification of alfalfa and wheat straw pellets in a lab-scale fluidized bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 99, p. 50–61, 2015.

SERRANO, D. et al. Cynara cardunculus L. gasification in a bubbling fluidized bed: The effect of magnesite and olivine on product gas, tar and gasification performance. **Fuel**, v. 173, p. 247–259, 2016.

SETHUPATHY SUBBAIAH, B. et al. Gasification of Biomass Using Fluidized Bed. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 3, n. 2, p. 8995–9002, 2014.

SIMANJUNTAK, J. P.; ZAINAL, Z. A. Experimental study and characterization of a two-compartment cylindrical internally circulating fluidized bed gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 77, p. 147–154, 2015.

SOUZA-SANTOS, M. L. D. **Solid fuels combustion and gasification**. Second edi ed. New York: CRC Press, 2010.

SPLIETHOFF, H. **Power Generation from Solid Fuels**. First edit ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

STORK, J. **Middle East Oil and the Energy Crisis**. First edit ed. U.S.A: Monthly Review Press, 1975.

SUN, W.; YUAN, Y.-X. **Optimization Theory and Methods**. First edit ed. United States of America: Springer US, 2006.

TAN, W.; ZHONG, Q. Simulation of hydrogen production in biomass gasifier by ASPEN PLUS. **Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), 2010 Asia-Pacific**, 2010.

THOMPSON, H. **Oil and the Western Economic Crisis**. First edit ed. Cambridge - United Kingdom: Palgrave Macmillan, 2017.

VECCHIONE, L. et al. Parametric experimental tests of steam gasification of pine wood in a fluidized bed reactor. **Journal of Agricultural Engineering**, v. 44, p. 587–590, 2013.

VENN, F. **The Oil Crisis**. First edit ed. Great Britain: Longman, 2002.

ZAINAL, Z. A. et al. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1499–1515, 2001.

APÊNDICE A – COEFICIENTES E CONSTANTES DE INTEGRAÇÃO DO MANUAL MCBRIDE, ZEHE E GORDON (2002)

Coeficientes do carbono não convertido de 200 K a 600 K

$a1C=1.132856760E+05$
 $a2C=-1.980421677E+03$
 $a3C=1.365384188E+01$
 $a4C=-4.636096440E-02$
 $a5C=1.021333011E-04$
 $a6C=-1.082893179E-07$
 $a7C=4.472258860E-11$
 $b1C=8.943859760E+03$
 $b2C=-7.295824740E+01$

Coeficientes do oxido de sílice de 848 K a 1200 K - BETA QUARTZ (HEXAGONAL)

$a1SiO2=2.317635074E+04$
 $a2SiO2=0.000000000E+00$
 $a3SiO2=7.026511484E+00$
 $a4SiO2=1.241925261E-03$
 $a5SiO2=0.000000000E+00$
 $a6SiO2=0.000000000E+00$
 $a7SiO2=0.000000000E+00$
 $b1SiO2=-1.117012474E+05$
 $b2SiO2=-3.580751356E+01$

Coeficientes dos gases de 200 K a 1000 K

$a1H2=4.078323210E+04$
 $a2H2=-8.009186040E+02$
 $a3H2=8.214702010E+00$
 $a4H2=-1.269714457E-02$
 $a5H2=1.753605076E-05$
 $a6H2=-1.202860270E-08$
 $a7H2=3.368093490E-12$
 $b1H2=2.682484665E+03$
 $b2H2=-3.043788844E+01$

$a1CO=1.489045326E+04$
 $a2CO=-2.922285939E+02$
 $a3CO=5.724527170E+00$
 $a4CO=-8.176235030E-03$
 $a5CO=1.456903469E-05$
 $a6CO=-1.087746302E-08$
 $a7CO=3.027941827E-12$
 $b1CO=-1.303131878E+04$
 $b2CO=-7.859241350E+00$

$a1CO2=4.943650540E+04$
 $a2CO2=-6.264116010E+02$

a3CO2=5.301725240E+00
a4CO2=2.503813816E-03
a5CO2=-2.127308728E-07
a6CO2=-7.689988780E-10
a7CO2=2.849677801E-13
b1CO2=-4.528198460E+04
b2CO2=-7.048279440E+00

a1CH4=-1.766850998E+05
a2CH4=2.786181020E+03
a3CH4=-1.202577850E+01
a4CH4=3.917619290E-02
a5CH4=-3.619054430E-05
a6CH4=2.026853043E-08
a7CH4=-4.976705490E-12
b1CH4=-2.331314360E+04
b2CH4=8.904322750E+01

a1O2=-3.425563420E+04
a2O2=4.847000970E+02
a3O2=1.119010961E+00
a4O2=4.293889240E-03
a5O2=-6.836300520E-07
a6O2=-2.023372700E-09
a7O2=1.039040018E-12
b1O2=-3.391454870E+03
b2O2=1.849699470E+01

a1N2=2.210371497E+04
a2N2=-3.818461820E+02
a3N2=6.082738360E+00
a4N2=-8.530914410E-03
a5N2=1.384646189E-05
a6N2=-9.625793620E-09
a7N2=2.519705809E-12
b1N2=7.108460860E+02
b2N2=-1.076003744E+01

a1H2O=-3.947960830E+04
a2H2O=5.755731020E+02
a3H2O=9.317826530E-01
a4H2O=7.222712860E-03
a5H2O=-7.342557370E-06
a6H2O=4.955043490E-09
a7H2O=-1.336933246E-12
b1H2O=-3.303974310E+04
b2H2O=1.724205775E+01

a1SO2=-5.310842140E+04
a2SO2=9.090311670E+02
a3SO2=-2.356891244E+00

$a_4\text{SO}_2=2.204449885\text{E}-02$
 $a_5\text{SO}_2=-2.510781471\text{E}-05$
 $a_6\text{SO}_2=1.446300484\text{E}-08$
 $a_7\text{SO}_2=-3.369070940\text{E}-12$
 $b_1\text{SO}_2=-4.113752080\text{E}+04$
 $b_2\text{SO}_2=4.045512519\text{E}+01$

$a_1\text{C}_2\text{H}_4=-1.163605836\text{E}+05$
 $a_2\text{C}_2\text{H}_4=2.554851510\text{E}+03$
 $a_3\text{C}_2\text{H}_4=-1.609746428\text{E}+01$
 $a_4\text{C}_2\text{H}_4=6.625779320\text{E}-02$
 $a_5\text{C}_2\text{H}_4=-7.885081860\text{E}-05$
 $a_6\text{C}_2\text{H}_4=5.125224820\text{E}-08$
 $a_7\text{C}_2\text{H}_4=-1.370340031\text{E}-11$
 $b_1\text{C}_2\text{H}_4=-6.176191070\text{E}+03$
 $b_2\text{C}_2\text{H}_4=1.093338343\text{E}+02$

$a_1\text{H}_2\text{S}=9.543808810\text{E}+03$
 $a_2\text{H}_2\text{S}=-6.875175080\text{E}+01$
 $a_3\text{H}_2\text{S}=4.054921960\text{E}+00$
 $a_4\text{H}_2\text{S}=-3.014557336\text{E}-04$
 $a_5\text{H}_2\text{S}=3.768497750\text{E}-06$
 $a_6\text{H}_2\text{S}=-2.239358925\text{E}-09$
 $a_7\text{H}_2\text{S}=3.086859108\text{E}-13$
 $b_1\text{H}_2\text{S}=-3.278457280\text{E}+03$
 $b_2\text{H}_2\text{S}=1.415194691\text{E}+00$

Coeficientes do carbono não convertido de 600 K a 2000 K

$a_1\text{C}=3.356004410\text{E}+05$
 $a_2\text{C}=-2.596528368\text{E}+03$
 $a_3\text{C}=6.948841910\text{E}+00$
 $a_4\text{C}=-3.484836090\text{E}-03$
 $a_5\text{C}=1.844192445\text{E}-06$
 $a_6\text{C}=-5.055205960\text{E}-10$
 $a_7\text{C}=5.750639010\text{E}-14$
 $b_1\text{C}=1.398412456\text{E}+04$
 $b_2\text{C}=-4.477183040\text{E}+01$

Coeficientes do oxido de sílice de 1200 K a 1996 K - BETA CRISTOBALITE (CUBICO)

$a_1\text{SiO}_2=-5.356419079\text{E}+05$
 $a_2\text{SiO}_2=0.000000000\text{E}+00$
 $a_3\text{SiO}_2=9.331036946\text{E}+00$
 $a_4\text{SiO}_2=-7.306503931\text{E}-04$
 $a_5\text{SiO}_2=3.339944266\text{E}-07$
 $a_6\text{SiO}_2=0.000000000\text{E}+00$
 $a_7\text{SiO}_2=0.000000000\text{E}+00$
 $b_1\text{SiO}_2=-1.134326721\text{E}+05$
 $b_2\text{SiO}_2=-4.998768383\text{E}+01$

Coeficientes dos gases de 1000 K a 6000 K

a1H2=5.608128010E+05
a2H2=-8.371504740E+02
a3H2=2.975364532E+00
a4H2=1.252249124E-03
a5H2=-3.740716190E-07
a6H2=5.936625200E-11
a7H2=-3.606994100E-15
b1H2=5.339824410E+03
b2H2=-2.202774769E+00

a1CO=4.619197250E+05
a2CO=-1.944704863E+03
a3CO=5.916714180E+00
a4CO=-5.664282830E-04
a5CO=1.398814540E-07
a6CO=-1.787680361E-11
a7CO=9.620935570E-16
b1CO=-2.466261084E+03
b2CO=-1.387413108E+01

a1CO2=1.176962419E+05
a2CO2=-1.788791477E+03
a3CO2=8.291523190E+00
a4CO2=-9.223156780E-05
a5CO2=4.863676880E-09
a6CO2=-1.891053312E-12
a7CO2=6.330036590E-16
b1CO2=-3.908350590E+04
b2CO2=-2.652669281E+01

a1CH4=3.730042760E+06
a2CH4=-1.383501485E+04
a3CH4=2.049107091E+01
a4CH4=-1.961974759E-03
a5CH4=4.727313040E-07
a6CH4=-3.728814690E-11
a7CH4=1.623737207E-15
b1CH4=7.532066910E+04
b2CH4=-1.219124889E+02

a1O2=-1.037939022E+06
a2O2=2.344830282E+03
a3O2=1.819732036E+00
a4O2=1.267847582E-03
a5O2=-2.188067988E-07
a6O2=2.053719572E-11
a7O2=-8.193467050E-16
b1O2=-1.689010929E+04
b2O2=1.738716506E+01

a1N2=5.877124060E+05
a2N2=-2.239249073E+03
a3N2=6.066949220E+00
a4N2=-6.139685500E-04
a5N2=1.491806679E-07
a6N2=-1.923105485E-11
a7N2=1.061954386E-15
b1N2=1.283210415E+04
b2N2=-1.586640027E+01

a1H2O=1.034972096E+06
a2H2O=-2.412698562E+03
a3H2O=4.646110780E+00
a4H2O=2.291998307E-03
a5H2O=-6.836830480E-07
a6H2O=9.426468930E-11
a7H2O=-4.822380530E-15
b1H2O=-1.384286509E+04
b2H2O=-7.978148510E+00

a1SO2=-1.127640116E+05
a2SO2=-8.252261380E+02
a3SO2=7.616178630E+00
a4SO2=-1.999327610E-04
a5SO2=5.655631430E-08
a6SO2=-5.454316610E-12
a7SO2=2.918294102E-16
b1SO2=-3.351308690E+04
b2SO2=-1.655776085E+01

a1C2H4=3.408763670E+06
a2C2H4=-1.374847903E+04
a3C2H4=2.365898074E+01
a4C2H4=-2.423804419E-03
a5C2H4=4.431395660E-07
a6C2H4=-4.352683390E-11
a7C2H4=1.775410633E-15
b1C2H4=8.820429380E+04
b2C2H4=-1.371278108E+02

a1H2S=1.430040220E+06
a2H2S=-5.284028650E+03
a3H2S=1.016182124E+01
a4H2S=-9.703849960E-04
a5H2S=2.154003405E-07
a6H2S=-2.169695700E-11
a7H2S=9.318163070E-16
b1H2S=2.908696214E+04
b2H2S=-4.349160391E+01

Coeficientes do carbono não convertido de 2000 K a 6000 K

a1C=2.023105106E+05
a2C=-1.138235908E+03
a3C=3.700279500E+00
a4C=-1.833807727E-04
a5C=6.343683250E-08
a6C=-7.068589480E-12
a7C=3.335435980E-16
b1C=5.848134850E+03
b2C=-2.350925275E+01

Coeficientes do oxido de sílice de 1996 K a 6000 K - ESTADO LIQUIDO

a1SiO2=0.0E+00
a2SiO2=0.0E+00
a3SiO2=1.004268442E+01
a4SiO2=0.0E+00
a5SiO2=0.0E+00
a6SiO2=0.0E+00
a7SiO2=0.0E+00
b1SiO2=-1.140002976E+05
b2SiO2=-5.554279592E+01

Coeficientes do oxido de sílice de 200 K a 848 K - ESTADO SOLIDO - ALPHA QUARTZ (HEXAGONAL)

a1SiO2=-5.776895500E+05
a2SiO2=7.214661110E+03
a3SiO2=-3.145730294E+01
a4SiO2=7.412177150E-02
a5SiO2=-8.670077820E-06
a6SiO2=-1.080461312E-07
a7SiO2=8.316324910E-11
b1SiO2=-1.462398375E+05
b2SiO2=1.842424399E+02

APÊNDICE B – MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO UTILIZANDO AS CONDIÇÕES DE KARUSH–KUHN–TUCKER

Antes de começar a desenvolver o método de otimização vale aclarar que a otimização restringida por desigualdades foi desenvolvida de maneira separa por William Karush em sua dissertação de mestrado intitulada “*Minima of Functions of Several Variables with Inequalities as Side Conditions*” publicada no ano 1939, e por outra parte desenvolvida por Harold W. Kuhn e Albert W. Tucker em seu artigo intitulado “*Nonlinear programming*” publicado em *Proceedings of the Second Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability* publicado no ano 1951. Inicialmente as agora chamadas condições de Karush–Kuhn–Tucker foram inicialmente denominadas condições de Kuhn–Tucker ou teorema de Kuhn–Tucker devido a que o trabalho de William Karush nunca foi elaborado como um artigo para sua publicação. Foi por esta razão que não foi difundido os resultados de William, o que não aconteceu com o trabalho de Kuhn–Tucker, o qual foi muito divulgado e assim ser referenciado inicialmente só estes dois autores (Harold W. Kuhn e Albert W. Tucker). Depois de ter conhecimento Harold W. Kuhn e Albert W. Tucker do trabalho de William Karush, estes conversaram para poder denominar o teorema de Kuhn–Tucker como condições ou teorema de Karush–Kuhn–Tucker. Hoje em dia, tais condições são denominadas dessa maneira, mas é também amplamente denominado nas diferentes pesquisas nas diferentes áreas (Matemática, engenharia e economia) os multiplicadores que são utilizados neste teorema por simplesmente: multiplicadores de Kuhn–Tucker. Para maior referência recomenda-se ler o artigo de Cottle (2012) intitulado “*William Karush and the KKT Theorem*”.

Este método de otimização consiste em estabelecer uma função objetivo (F_{Obj}) a qual se precisa seja minimizada (ou maximizada) e que está restrita às restrições de igualdade ($\bar{I}$) e desigualdade ($\bar{D}$).

Seja $\bar{x} \in \mathbb{R}^m$, $\bar{I}: \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^n$, $\bar{D}: \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^p$ e $F_{\text{Obj}}: \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$, sendo $\bar{I}$, $\bar{D}$ e F_{Obj} funções continuamente diferenciáveis em uma região factível $R_f = \{\bar{x} / \bar{I}(\bar{x}) = 0 \wedge \bar{D}(\bar{x}) \leq 0\}$ dadas pelas equações (A.1) e (A.2):

$$\bar{I}(\bar{x}) = (I_1(\bar{x}), I_2(\bar{x}), I_3(\bar{x}), \dots, I_n(\bar{x})) \quad (\text{A.1})$$

$$\bar{D}(\bar{x}) = (D_1(\bar{x}), D_2(\bar{x}), D_3(\bar{x}), \dots, D_n(\bar{x})) \quad (\text{A.2})$$

A expressão de Lagrange, $L(\bar{x}, \bar{\lambda}, \bar{\mu})$, constituída pela função objetivo e as diferentes restrições é apresentada na equação (A.3), sendo os vetores $\bar{\lambda} \in \mathbb{R}^n$ e $\bar{\mu} \in \mathbb{R}^p$ os multiplicadores de Kuhn–Tucker.

$$L(\bar{x}, \bar{\lambda}, \bar{\mu}) := F_{\text{Obj}}(\bar{x}) + \bar{\lambda} \cdot \bar{I}(\bar{x}) + \bar{\mu} \cdot \bar{D}(\bar{x}) \quad (\text{A.3})$$

Para a existência de uma solução factível para a otimização, devem ser satisfeitas as condições de Karush–Kuhn–Tucker, equações (A.4) a (A.8), que consistem na existência de um par de vetores $\bar{\lambda}$ e $\bar{\mu}$ tais que:

$$\nabla_{\bar{x}} L(\bar{x}, \bar{\lambda}, \bar{\mu}) = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\nabla_{\bar{\lambda}} L(\bar{x}, \bar{\lambda}, \bar{\mu}) = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\nabla_{\bar{\mu}} L(\bar{x}, \bar{\lambda}, \bar{\mu}) \leq 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\bar{\mu} \cdot \nabla_{\bar{\mu}} L(\bar{x}, \bar{\lambda}, \bar{\mu}) = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\bar{\mu} \geq 0 \quad (\text{A.8})$$

APÊNDICE C – DEMONSTRAÇÃO DA CONVEXIDADE DAS FUNÇÕES OBJETIVOS

DEMONSTRAÇÃO QUE A FUNÇÃO OBJETIVO EM BSCN É UMA FUNÇÃO ESTRITAMENTE CONVEXA

A seguir é apresentada a função objetivo:

$$F_{Obj} = \left[100(C_{H_2} + n_{CC} + x_{CO_2} - 3x_{CH_4}) - PE_{H_2} x_{TR} \right]^2 + \left[100(n_{CC} - x_{CO_2} - x_{CH_4}) - PE_{CO} x_{TR} \right]^2 \\ + \left[100x_{CO_2} - PE_{CO_2} x_{TR} \right]^2 + \left[100x_{CH_4} - PE_{CH_4} x_{TR} \right]^2$$

A seguir se apresenta as derivadas parciais de primeira ordem:

$$\frac{\partial F_{Obj}}{\partial n_{CC}} = 200 \left[100(C_{H_2} + 2n_{CC} - 4x_{CH_4}) - (PE_{H_2} + PE_{CO}) x_{TR} \right] \\ \frac{\partial F_{Obj}}{\partial x_{CO_2}} = 60000x_{CO_2} - 40000x_{CH_4} + 20000C_{H_2} - 200(PE_{H_2} - PE_{CO} + PE_{CO_2}) x_{TR}$$

$$\frac{\partial F_{Obj}}{\partial x_{CH_4}} = -80000n_{CC} - 40000x_{CO_2} + 220000x_{CH_4} - 60000C_{H_2} + 200(3PE_{H_2} + PE_{CO} - PE_{CH_4}) x_{TR}$$

A seguir se define as derivadas parciais de segunda ordem:

$$\frac{\partial^2 F_{Obj}}{\partial n_{CC}^2} = 40000$$

$$\frac{\partial^2 F_{Obj}}{\partial n_{CC} \partial x_{CO_2}} = \frac{\partial^2 F_{Obj}}{\partial x_{CO_2} \partial n_{CC}} = 0$$

$$\frac{\partial^2 F_{Obj}}{\partial x_{CO_2}^2} = 60000$$

$$\frac{\partial^2 F_{Obj}}{\partial x_{CH_4} \partial x_{CO_2}} = \frac{\partial^2 F_{Obj}}{\partial x_{CO_2} \partial x_{CH_4}} = -40000$$

$$\frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CH}_4}^2} = 220000$$

$$\frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial n_{\text{CC}} \partial x_{\text{CH}_4}} = \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CH}_4} \partial n_{\text{CC}}} = -80000$$

A seguir é apresentada a matriz hessiana:

$$\text{Hess}_{F_{\text{Obj}}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial n_{\text{CC}}^2} & \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial n_{\text{CC}} \partial x_{\text{CO}_2}} & \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial n_{\text{CC}} \partial x_{\text{CH}_4}} \\ \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CO}_2} \partial n_{\text{CC}}} & \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CO}_2}^2} & \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CO}_2} \partial x_{\text{CH}_4}} \\ \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CH}_4} \partial n_{\text{CC}}} & \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CH}_4} \partial x_{\text{CO}_2}} & \frac{\partial^2 F_{\text{Obj}}}{\partial x_{\text{CH}_4}^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 40000 & 0 & -80000 \\ 0 & 60000 & -40000 \\ -80000 & -40000 & 220000 \end{bmatrix}$$

A seguir se apresenta os valores dos menores principais da matriz hessiana:

$$\text{MP}_{F_{\text{Obj}}, 1 \times 1} = 40000$$

$$\text{MP}_{F_{\text{Obj}}, 2 \times 2} = \begin{vmatrix} 40000 & 0 \\ 0 & 60000 \end{vmatrix} = 24 \times 10^8$$

$$\text{MP}_{F_{\text{Obj}}, 3 \times 3} = \begin{vmatrix} 40000 & 0 & -80000 \\ 0 & 60000 & -40000 \\ -80000 & -40000 & 220000 \end{vmatrix}$$

$$\text{MP}_{F_{\text{Obj}}, 3 \times 3} = 40000 \begin{vmatrix} 60000 & -40000 \\ -40000 & 220000 \end{vmatrix} - 0 \begin{vmatrix} 0 & -40000 \\ -80000 & 220000 \end{vmatrix} + (-80000) \begin{vmatrix} 0 & 60000 \\ -80000 & -40000 \end{vmatrix}$$

$$\text{MP}_{F_{\text{Obj}}, 3 \times 3} = 464 \times 10^{12} - 384 \times 10^{12} = 8 \times 10^{13}$$

Uma vez que todos os menores principais são maiores que 0, demonstra-se então que a função objetivo em BSCN é uma função estritamente convexa.

DEMONSTRAÇÃO QUE A FUNÇÃO OBJETIVO EM BSSN É UMA FUNÇÃO CONVEXA

A seguir é definida a função objetivo:

$$F_{\text{Obj}} = (P_1 + P_2 + P_3 + P_4) x_{\text{TR}}^{-2}$$

sendo:

$$P_1 = \left[(2PE_{\text{H}_2} - 100)n_{\text{CC}} + (PE_{\text{H}_2} - 100)x_{\text{CO}_2} + (300 - 3PE_{\text{H}_2})x_{\text{CH}_4} + (PE_{\text{H}_2} - 100)C_{\text{H}_2} \right]^2$$

$$P_2 = \left[(2PE_{\text{CO}} - 100)n_{\text{CC}} + (100 + PE_{\text{CO}})x_{\text{CO}_2} + (100 - 3PE_{\text{CO}})x_{\text{CH}_4} + PE_{\text{CO}}C_{\text{H}_2} \right]^2$$

$$P_3 = \left[2PE_{\text{CO}_2}n_{\text{CC}} + (PE_{\text{CO}_2} - 100)x_{\text{CO}_2} - 3PE_{\text{CO}_2}x_{\text{CH}_4} + PE_{\text{CO}_2}C_{\text{H}_2} \right]^2$$

$$P_4 = \left[2PE_{\text{CH}_4}n_{\text{CC}} + PE_{\text{CH}_4}x_{\text{CO}_2} - (3PE_{\text{CH}_4} + 100)x_{\text{CH}_4} + PE_{\text{CH}_4}C_{\text{H}_2} \right]^2$$

$$x_{\text{TR}} = 2n_{\text{CC}} + x_{\text{CO}_2} - 3x_{\text{CH}_4} + C_{\text{H}_2}$$

Para demonstrar que a função objetivo é uma função convexa, apresenta-se o teorema:

Teorema

Seja a função contínua diferenciável G definida da seguinte maneira:

$$G: D_1 \times D_2 \times D_3 \subset \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$$

$$(x, y, z) \rightarrow G(x, y, z) := (ax + by + cz + d)^n$$

Sendo $a, b, c, n \in \mathbb{R}$, se estabelece que a função G é uma função convexa.

Demonstração:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = na(ax + by + cz + d)^{n-1}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = n(n-1)a^2(ax + by + cz + d)^{n-2}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial y \partial x} = n(n-1)ab(ax + by + cz + d)^{n-2}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial z \partial x} = n(n-1)ac(ax+by+cz+d)^{n-2}$$

A seguir mostra-se uma mudança de variável conveniente:

$$m = n(n-1)(ax+by+cz+d)^{n-2}$$

Nota-se que quando “n” é um múltiplo de 2, obtém-se $m \geq 0$. Substituindo-se nas derivadas parciais da função G, tem-se os seguintes resultados:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = ma^2$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial y \partial x} = mab$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial z \partial x} = mac$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = mb^2$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial z \partial y} = mbc$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = mc^2$$

A seguir é apresentada a matriz hessiana:

$$\text{Hess}_G = \begin{bmatrix} ma^2 & mab & mac \\ mab & mb^2 & mbc \\ mac & mbc & mc^2 \end{bmatrix} = m \begin{bmatrix} a^2 & ab & ac \\ ab & b^2 & bc \\ ac & bc & c^2 \end{bmatrix}$$

A seguir apresenta-se os valores dos menores principais da matriz hessiana

$$\text{MP}_{G,1 \times 1} = ma^2$$

$$\text{MP}_{G,2 \times 2} = m \left[a^2 b^2 - (ab)^2 \right] = 0$$

$$\mathbf{MP}_{G,3 \times 3} = \mathbf{m} \left\{ a^2 \left[b^2 c^2 - (bc)^2 \right] - ab \left[(ab)c^2 - (ac)(bc) \right] + ac \left[(ab)(bc) - (ac)b^2 \right] \right\} = 0$$

Uma vez que todos os menores principais são maiores ou iguais que 0, demonstra-se então que a função G é uma função convexa. Aplicando este teorema na função objetivo em BSSN, pode-se obter que a função objetivo é também uma função convexa.

APÊNDICE D – NÚMERO DE MOLS OBTIDOS PELO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO

FATORES DE CORREÇÃO E A ENTALPIA DA REAÇÃO GLOBAL PARA A GASEIFICAÇÃO COM AR

Tabela 36 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Karmakar et al. (2013).

Exp.	ER*	T _{Gas} (°C)	$\Delta \bar{h}^{\circ}_{\text{Reação}}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0,25	650	17,2752	3,8192	0,5115	0,1578
2		675	20,8808	3,9567	0,5611	0,0977
3		700	23,3304	4,2817	0,5515	0,0535
4		725	28,6376	4,0148	0,5476	0,0393
5	0,35	600	-20,2598	3,6970	1,3492	0,6015
6		650	-8,1942	5,3637	0,9899	0,1331
7		725	6,1188	3,1867	0,7807	0,0489
8		750	9,8848	3,0518	0,8256	0,0345
9	0,45	600	-63,3960	9,2389	0,9887	0,0643
10		700	-41,9012	15,3427	1,3080	0,0079
11		725	-35,4797	15,3285	1,2851	0,0056
12		800	-23,8799	26,4498	1,5454	0,0011

*Dados fornecidos por Karmakar et al. (2013).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 37 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).

Exp.	ER*	T _{Gas} (°C)	$\Delta \bar{h}^{\circ}_{\text{Reação}}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0,23	800	-29,6520	91,5426	0,3067	1,3123*10 ⁻⁰⁴
2	0,22	815	-23,8329	59,4994	0,3886	1,9952*10 ⁻⁰⁴
3	0,24	800	-33,9525	73,1035	0,2718	1,3790*10 ⁻⁰⁴
4	0,66	800	-152,9959	59,1777	0,3546	6,3911*10 ⁻⁰⁵

*Dados fornecidos por Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 38 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Arteaga-Pérez et al. (2013).

Exp.	ER*	T _{Gas} (°C)	$\Delta \bar{h}^{\circ}_{\text{Reação}}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0.31	784	1,5037	383,1756	0,1032	5,3840*10 ⁻⁰⁶
2	0.34	803,5	-3,8716	507,1488	0,0990	2,8054*10 ⁻⁰⁶
3	0.31	794	35,8300	353,2136	0,1509	8,4626*10 ⁻⁰⁶

*Dados fornecidos por Arteaga-Pérez et al. (2013).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 39 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).

Exp.	ER*	T _{Gas} (°C)	$\Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^{\circ}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0,30	876	-2,1688	1236,3325	0,1257	3,9033*10 ⁻⁰⁷
2	0,30	874	4,3136	892,0797	0,1675	1,0881*10 ⁻⁰⁶
3	0,30	868,8	-0,4664	1088,2133	0,1251	6,0259*10 ⁻⁰⁷
4	0,35	874,1	-9,2950	1067,0883	0,1938	8,2588*10 ⁻⁰⁷

*Dados fornecidos por Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).

Fonte: Produção do próprio autor.

FATORES DE CORREÇÃO E A ENTALPIA DA REAÇÃO GLOBAL PARA A GASEIFICAÇÃO COM VAPOR

Tabela 40 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Karmakar e Datta (2011).

Exp.	S/B*	T _{Gas} [*] (°C)	$\Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^{\circ}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}	μ ₁
1	1,32	690	130,1976	2,7769	1,0702	0,0185	190,6729
2	1,32	730	145,0134	2,7410	1,0076	0,0126	206,5429
3	1,32	770	156,2780	2,9475	1,0226	0,0073	215,3654
4	0,60	750	135,5501	3,2336	1,1480	0,0417	191,3062
5	1,32	750	151,3787	3,4126	0,7456	0,0081	198,7924
6	1,70	750	159,9004	3,8081	0,6681	0,0042	189,3160

*Dados fornecidos por Karmakar e Datta (2011).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 41 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).

Exp.	S/B*	T _{Gas} [*] (°C)	$\Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^{\circ}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}	μ ₁
1	1,32	690	134,0139	2,7140	0,8819	0,0206	254,6695
2	1,32	730	146,9979	2,9164	0,8783	0,0121	354,4928
3	1,32	750	152,6052	3,1937	0,8418	0,0086	361,2413
4	1,70	750	162,3478	3,6391	0,6777	0,0045	396,4427
5	1,32	770	161,6278	2,4044	0,8544	0,0097	547,0605

*Dados fornecidos por Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 42 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Vecchione et al. (2013).

Exp.	S/B*	T _{Gas} [*] (°C)	$\Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^{\circ}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}	μ ₁
1	0,5	830	104,1309	18,6567	2,2639	0,0020	74,4171
2	1		124,1170	16,6378	1,2020	0,0007	54,6747

*Dados fornecidos por Vecchione et al. (2013).

Fonte: Produção do próprio autor.

FATORES DE CORREÇÃO E A ENTALPIA DA REAÇÃO GLOBAL PARA A GASEIFICAÇÃO COM AR E VAPOR

Tabela 43 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Campoy et al. (2008).

Exp.	ER*	S/B*	T _{Gas} [*] (°C)	$\Delta \bar{h}^{\circ}_{\text{Reação}}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0,23	0,18	752	-14,1601	43,3909	0,4464	3,0448*10 ⁻⁰⁴

*Dados fornecidos por Campoy et al. (2008).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 44 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).

Exp.	ER*	S/B*	T _{Gas} [*] (°C)	$\Delta \bar{h}^{\circ}_{\text{Reação}}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0,30	0,50	800	7,1593	41,8764	0,2298	5,9092*10 ⁻⁰⁵
2	0,35	0,20	800	-18,1507	104,9605	0,2591	2,6486*10 ⁻⁰⁵
3	0,35	0,50	800	-3,9211	70,4901	0,3115	3,7861*10 ⁻⁰⁵
4	0,40	0,50	800	-15,7179	82,3705	0,4003	3,3377*10 ⁻⁰⁵
5	0,35	0,50	850	8,5615	66,9342	0,3782	2,7519*10 ⁻⁰⁵
6	0,35	0,80	850	21,1305	85,9400	0,3690	1,6515*10 ⁻⁰⁵

*Dados fornecidos por Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 45 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Sethupathy Subbaiah et al. (2014).

Exp.	ER*	S/B*	T _{Gas} [*] (°C)	$\Delta \bar{h}^{\circ}_{\text{Reação}}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0,18	0,30	650	95,7479	8,0929	0,2923	1,3100*10 ⁻⁰²
2			700	102,8030	14,2797	0,3598	3,3000*10 ⁻⁰³
3			800	113,9231	35,6415	0,4474	2,7165*10 ⁻⁰⁴
4			850	120,1868	58,0542	0,4725	8,6623*10 ⁻⁰⁵
5			900	123,1242	84,0256	0,5073	2,7938*10 ⁻⁰⁵

*Dados fornecidos por Sethupathy Subbaiah et al. (2014).

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 46 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).

Exp.	ER*	S/B*	T _{Gas} [*] (°C)	$\Delta \bar{h}^{\circ}_{\text{Reação}}$ (kJ/mol)	f _{RFM}	f _{RAGHO}	f _{RRM}
1	0,33	0,22	804	-31,0616	95,3257	0,4914	8,0687*10 ⁻⁰⁵
2	0,33	0,45	789	-29,1364	68,8668	0,4236	8,6670*10 ⁻⁰⁵
3	0,27	0,43	755	-17,4143	37,8271	0,5716	2,7702*10 ⁻⁰⁴

*Dados fornecidos por Campoy et al. (2009).

Fonte: Produção do próprio autor.

FATORES DE CORREÇÃO E A ENTALPIA DA REAÇÃO GLOBAL PARA A GASEIFICAÇÃO COM AR, VAPOR E OXIGÊNIO

Tabela 47 – Fatores de correção e a entalpia da reação global para as composições experimentais de Campoy et al. (2009).

Exp.	ER*	S/B*	O/B*	$\Delta \bar{h}_{\text{Reação}}^{\circ}$ (kJ/mol)	f_{RFM}	f_{RAGHO}	f_{RRM} ($\times 10^{-4}$)	μ_1
1	0,36	0,32	0,1728	-75,9620	30,5924	0,4940	2,6103	887,1533
2	0,35	0,60	0,1714	-70,4224	22,8635	0,4771	2,9775	968,2701
3	0,38	0,33	0,2347	-95,0978	3,0794	0,4601	21,1400	1672,7407
4	0,34	0,56	0,2179	-74,0725	5,9000	0,5232	14,152	1624,6166
5	0,27	0,31	0,1701	-31,5094	14,5678	0,4596	12,3930	1157,5104
6	0,26	0,63	0,1701	-31,5337	10,0146	0,4295	19,0460	1129,2003
7	0,32	0,10	0,2447	-77,6165	25,3283	0,4925	3,5805	1276,9972
8	0,26	0,30	0,1976	-27,1651	3,4675	0,3657	59,2740	1687,7465
9	0,24	0,56	0,1837	-22,7506	7,8329	0,3867	27,8020	1193,3621

*Dados fornecidos por Campoy et al. (2009).

Fonte: Produção do próprio autor.

APÊNDICE E – NÚMERO DE MOLS OBTIDOS PELO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO

NÚMERO DE MOLS PARA A GASEIFICAÇÃO COM AR:

Tabela 48 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Karmakar et al. (2013).

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	x _{H₂}	x _{CO}	x _{CO₂}	x _{CH₄}	x _{N₂}	x _{H₂O}
1	0,25	650	0,8719	0,3507	0,5121	0,3111	0,0487	0,8287	0,2041
2		675	0,8648	0,3634	0,5209	0,3042	0,0397	0,8287	0,2093
3		700	0,8497	0,3612	0,5246	0,2933	0,0318	0,8287	0,2273
4		725	0,8536	0,3715	0,5544	0,2755	0,0238	0,8287	0,2332
5	0,35	600	1,0000	0,3672	0,4308	0,4840	0,0851	1,1580	0,1147
6		650	1,0000	0,3708	0,5106	0,4251	0,0643	1,1580	0,1528
7		725	0,9529	0,3967	0,5755	0,3594	0,0180	1,1580	0,2194
8		750	0,9515	0,4014	0,5859	0,3520	0,0136	1,1580	0,2237
9	0,45	600	0,9969	0,2625	0,3044	0,5949	0,0975	1,4873	0,1946
10		700	1,0000	0,3140	0,3898	0,5453	0,0649	1,4873	0,2084
11		725	1,0000	0,3276	0,4231	0,5237	0,0532	1,4873	0,2182
12		800	1,0000	0,3352	0,4480	0,5070	0,0450	1,4873	0,2268

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 49 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Radmanesh, Chaouki e Guy (2006).

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	x _{H₂}	x _{CO}	x _{CO₂}	x _{CH₄}	x _{N₂}	x _{H₂O}
1	0,23	800	0,6679	0,2156	0,3613	0,2160	0,0905	0,9015	0,3884
2	0,22	815	0,6425	0,2568	0,3574	0,2114	0,0737	0,8624	0,3808
3	0,24	800	0,6284	0,2129	0,3497	0,2095	0,0691	0,9407	0,4339
4	0,66	800	0,9794	0,1717	0,4201	0,5406	0,0187	2,5847	0,5759

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 50 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Arteaga-Pérez et al. (2013).

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	x _{H₂}	x _{CO}	x _{CO₂}	x _{CH₄}	x _{N₂}	x _{H₂O}
1	0,31	784	0,7623	0,1408	0,3272	0,3095	0,1256	1,2248	1,1254
2	0,34	803,5	0,7768	0,1317	0,3430	0,3183	0,1155	1,3430	1,1548
3	0,31	794	0,7432	0,1384	0,3290	0,2988	0,1154	1,2320	0,7535

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 51 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Sarker, Arauzo e Nielsen (2015).

Exp.	ER	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	x _{H₂}	x _{CO}	x _{CO₂}	x _{CH₄}	x _{N₂}	x _{H₂O}
1	0,30	876	0,5340	0,0691	0,2379	0,2393	0,0568	1,2060	0,6564
2	0,30	874	0,6272	0,0976	0,2963	0,2493	0,0817	1,2060	0,5782
3	0,30	868,8	0,5633	0,0759	0,2625	0,2372	0,0636	1,2060	0,6361
4	0,35	874,1	0,6868	0,0952	0,3022	0,3001	0,0844	1,4028	0,5752

Fonte: Produção do próprio autor.

NÚMERO DE MOLS PARA A GASEIFICAÇÃO COM VAPOR

Tabela 52 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Karmakar e Datta (2011).

Exp.	S/B	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{H₂O}
1	1,32	690	1,0000	0,9884	0,2732	0,6043	0,1225	1,2123
2	1,32	730	1,0000	1,0578	0,3462	0,5669	0,0869	1,2141
3	1,32	770	1,0000	1,0954	0,3934	0,5409	0,0657	1,2189
4	0,60	750	1,0000	0,8843	0,5369	0,3805	0,0826	0,4179
5	1,32	750	1,0000	1,0150	0,4146	0,5049	0,0805	1,2697
6	1,70	750	1,0000	1,0472	0,3732	0,5440	0,0828	1,7492

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 53 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Loha, Chatterjee e Chattopadhyay (2011).

Exp.	S/B	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{H₂O}
1	1,32	690	1,0000	0,9775	0,3071	0,5762	0,1167	1,2344
2	1,32	730	1,0000	1,0324	0,3662	0,5456	0,0882	1,2365
3	1,32	750	1,0000	1,0389	0,3969	0,5242	0,0789	1,2486
4	1,70	750	1,0000	1,0562	0,3736	0,5460	0,0804	1,7446
5	1,32	770	1,0000	1,0995	0,4375	0,5089	0,0536	1,2386

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 54 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Vecchione et al. (2013).

Exp.	S/B	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{H₂O}
1	0,5	830	1,0000	0,8409	0,4087	0,3801	0,2112	0,3541
2	1		1,0000	0,9673	0,3771	0,4354	0,1875	0,9523

Fonte: Produção do próprio autor.

NÚMERO DE MOLS PARA A GASEIFICAÇÃO COM AR E VAPOR

Tabela 55 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Campoy et al. (2008).

Exp.	ER	S/B	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{N₂}	X _{H₂O}
1	0,23	0,18	752	0,6591	0,2684	0,2532	0,3099	0,0960	0,9091	0,5680

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 56 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Loha, Chattopadhyay e Chatterjee (2013).

Exp.	ER	S/B	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{N₂}	X _{H₂O}
1	0,30	0,50	800	0,6918	0,2070	0,2906	0,3731	0,0280	0,9933	1,0685
2	0,35	0,20	800	0,7193	0,1436	0,2868	0,3958	0,0367	1,1580	0,7069
3	0,35	0,50	800	0,7914	0,2232	0,2938	0,4465	0,0510	1,1580	1,0062
4	0,40	0,50	800	0,8662	0,2381	0,2910	0,5116	0,0636	1,3226	0,9663
5	0,35	0,50	850	0,8149	0,2626	0,3365	0,4361	0,0423	1,1580	0,9843
6	0,35	0,80	850	0,8806	0,3056	0,3344	0,4813	0,0649	1,1580	1,3037

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 57 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Sethupathy Subbaiah et al. (2014).

Exp.	ER	S/B	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{N₂}	X _{H₂O}
1			650	0,6778	0,3785	0,2815	0,2847	0,1116	0,7274	0,6418
2			700	0,6946	0,3874	0,2993	0,2820	0,1134	0,7274	0,6295
3	0,18	0,30	800	0,6719	0,3843	0,3125	0,2599	0,0995	0,7274	0,6603
4			850	0,6777	0,3781	0,3282	0,2495	0,1000	0,7274	0,6655
5			900	0,6397	0,3631	0,3110	0,2396	0,0891	0,7274	0,7024

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 58 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Campoy et al. (2009).

Exp.	ER	S/B	T _{Gas} (°C)	n _{CC}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{N₂}	X _{H₂O}
1	0,33	0,22	804	0,8695	0,2868	0,3712	0,3827	0,1156	1,2967	0,5640
2	0,33	0,45	789	0,8645	0,3251	0,3369	0,4155	0,1121	1,2967	0,8405
3	0,27	0,43	755	0,7939	0,3595	0,2638	0,4127	0,1174	1,0642	0,7687

Fonte: Produção do próprio autor.

NÚMERO DE MOLS PARA A GASEIFICAÇÃO COM AR, VAPOR E OXIGÊNIO

Tabela 59 – Número de mols obtidos pelo método de otimização para as composições de Campoy et al. (2009).

Exp.	ER	S/B	O/B	n_{CC}	x_{H_2}	x_{CO}	x_{CO_2}	x_{CH_4}	x_{N_2}	x_{H_2O}
1	0,36	0,32	0,1728	1,0000	0,3767	0,4709	0,4762	0,0529	1,4130	0,7333
2	0,35	0,60	0,1714	1,0000	0,4367	0,4148	0,5276	0,0576	1,3743	1,0386
3	0,38	0,33	0,2347	1,0000	0,3973	0,5074	0,4876	0,0050	1,4906	0,8219
4	0,34	0,56	0,2179	1,0000	0,5010	0,4567	0,5246	0,0187	1,3355	0,9986
5	0,27	0,31	0,1701	1,0000	0,4785	0,5760	0,3754	0,0486	1,0642	0,6268
6	0,26	0,63	0,1701	1,0000	0,5491	0,4808	0,4593	0,0599	1,0254	0,9617
7	0,32	0,10	0,2447	1,0000	0,3421	0,5688	0,4006	0,0306	1,2580	0,5181
8	0,26	0,30	0,1976	1,0000	0,5149	0,6612	0,3258	0,0130	1,0254	0,6482
9	0,24	0,56	0,1837	1,0000	0,5596	0,5450	0,4086	0,0464	0,9479	0,8845

Fonte: Produção do próprio autor.