

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Modelagem de gaseificador co-corrente
utilizando diferentes fluidos de gaseificação**

Autor: Francisco Regis Machado Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora

Co-Orientador: Prof. Dr. José Carlos Escobar Palácio

Itajubá, Agosto de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Francisco Regis Machado Nascimento

**Modelagem de gaseificador co-corrente
utilizando diferentes fluidos de gaseificação**

**Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre em
Ciências em Engenharia Mecânica.**

Agosto de 2015

Itajubá, MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Francisco Regis Machado Nascimento

**Modelagem de gaseificador co-corrente
utilizando diferentes fluidos de gaseificação**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 06 de
Agosto de 2015, conferindo ao autor o título de **Mestre**
em Ciências em Engenharia Mecânica.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Lourival Jorge Mendes Neto – 1º Examinador – UFSJ
Prof. Dr. Arnaldo Martin Martinez Reyes – 2º Examinador – UNIFEI
Prof. Dr. José C. Escobar Palácio – 3º Examinador (Co-Orientador) – UNIFEI
Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora – 4º Examinador (Orientador)-UNIFEI

Itajubá – MG

2015

Dedicatória

Ao nosso Deus senhor de todas as coisas;

Ao meu pai, in-memorian; Aos meus irmãos;

Em especial à minha mãe que sempre me apoiou e orou por mim;

Para minhas filhas Alana e Yasmim a quem dedico este trabalho e que sirva de inspiração nas suas vidas algum dia e de alguma forma;

Para minha esposa que soube entender o esforço de incontáveis horas de isolamento para a confecção deste trabalho;

Aos mestres Electo e Escobar por me concederem a oportunidade, o meu muito obrigado pela confiança.

Aos colegas do Nest.

Agradecimentos

Em especial ao orientador prof. Electo que me concedeu a oportunidade de fazer parte do time de pesquisadores do NEST e que permitiu enxergar novos horizontes;

Ao professor Escobar pela paciência nos momentos de dúvidas;

Ao programa de bolsas da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pelo apoio financeiro;

Ao pessoal da PPG, em especial Maria Auta pelo apoio e atenção em todos os momentos;

Ao professor Carlos Eduardo Sanchez pela palavra amiga no meu retorno para a comunidade Unifei;

*“Nem sempre a escolha do caminho foi a melhor,
Alguns nem foram escolhidos,
Foi tentando acertar,
A experiência vivida,
Sempre é hora de recomeçar.”*

O Autor

Resumo

NASCIMENTO, F. R. M. (2015), Modelagem de equilíbrio de um gaseificador co-corrente de dois estágios utilizando diferentes fluidos de gaseificação, Itajubá, 182 p. Dissertação de Mestrado (Conversão de Energia) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

O presente trabalho realiza uma análise da gaseificação em leito fixo co-corrente utilizando misturas de ar vapor e oxigênio. Um modelo de equilíbrio foi desenvolvido em Scilab® para simular as mais diversas condições de misturas de ar vapor e oxigênio como meio gaseificante e o modelo matemático foi validado através de uma série de ensaios experimentais realizados nas instalações do NEST – Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída da Universidade Federal de Itajubá em gaseificador co-corrente de leito fixo de dupla entrada, sendo uma delas alimentada por ar e outra por vapor saturado. A influência da composição das misturas de ar, vapor e oxigênio através da relação vapor biomassa (SB), razão de equivalência (ER) e o teor de oxigênio (OP) são analisadas para determinar as melhores condições de operação na obtenção da qualidade do gás de síntese desejado seja para a produção de hidrogênio, de biocombustíveis ou como combustível para a queima direta ou em MCI ou turbinas a gás com a finalidade de produção de energia elétrica. O modelo mostra que existe uma faixa ótima de teor de oxigênio e de vapor no meio gaseificante que permite ao usuário definir as melhores condições de operação para a qualidade do gás desejado conforme a aplicação requerida.

Palavras-chave: Gaseificação, leito fixo, co-corrente, modelagem matemática, equilíbrio, misturas, vapor, oxigênio.

Abstract

NASCIMENTO, F.R.M. (2015), Equilibrium modeling of a two stage downdraft gasifier using different gasification fluids, Itajubá, 182 p. Master Thesis (Energy Conversion) - Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá.

A mathematical model to investigate the performance of a two stage fixed bed downdraft gasifier operating with air, steam and oxygen mixtures as gasifying fluid has been developed. The various conditions of mixtures for a double stage fluid entry, one of them fed by air or rich oxygen mixture and another by saturated steam have been performed. The model has been validated through a series of experimental tests performed by NEST – The Excellence Group in Thermal and Distributed Generation of the Federal University of Itajubá. Influence of mixtures are analyzed through the Steam to Biomass (SB), Equivalence Ratio (ER) and the Oxygen Purity (OP) parameters in order to predict the best operating conditions to obtain adequate output gas quality, once is a key parameter for subsequent gas processing in the synthesis of biofuels, heat and electricity generation. Results show that there is an optimal combination in the steam and oxygen content of the gasifying fluid which allows the user find the best conditions to design and operate the equipment according to the desired application.

Keywords: Gasification, fixed bed, co-current, mathematical modeling, equilibrium, mixtures, steam, oxygen.

Sumário

<i>simbologia</i>	17
Capítulo 1	21
INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	21
1.1 Biomassa.....	22
1.1.1 Composição da Biomassa.....	23
1.2 Gaseificação.....	24
1.3 Modelagem matemática.....	30
Capítulo 2	31
OBJETIVOS.....	31
2.1 Objetivos Gerais	31
2.2 Objetivos Específicos	31
2.3 Conteúdo.....	32
Capítulo 3	34
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	34
3.1 Modelos de Gaseificação.....	35
Capítulo 4	41
DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO DE EQUILÍBRIO DE GASEIFICADOR DE BIOMASSA DE LEITO FIXO CO-CORRENTE.....	41
4.1 Formulação do Modelo.....	41
4.2 Caracterização da Biomassa	43
4.2.1 Representação da entalpia de formação de combustível sólido	46
4.3 Equações Preliminares.....	48
4.3.1 Reações Heterogêneas	48
4.3.2 Reações Homogêneas	49
4.4 Equacionamentos do modelo.....	50
4.5 Balanços de Massa	60
4.5.1 Massa de água proveniente da umidade da biomassa.....	60
4.5.2 Massa de vapor introduzido.....	60
4.5.3 Massa de água proveniente da combustão.....	60
4.5.4 Massa da biomassa úmida	60

4.5.5 Massa de ar estequiométrico.....	61
4.5.6 Relação ar combustível.....	61
4.5.8 Massa de oxigênio	61
4.5.9 Massa de nitrogênio.....	61
4.5.9 Massa de ar	62
4.5.10 Massa dos reagentes	62
4.5.11 Massa do gás produzido	62
4.6 Poder Calorífico do Gás	63
4.7 Taxa de geração de gás.....	65
4.8 Eficiência a frio do gaseificador.....	65
4.9 Fluxograma e desenvolvimento do modelo.....	66
Capítulo 5	69
RESULTADOS E VALIDAÇÃO DO MODELO	69
5.1 Características do Gaseificador do NEST	69
5.2 Validações do Modelo	71
5.3 Dados Experimentais do NEST	74
5.4 - Análise do efeito da Variação da Razão de Equivalência (ER) e da relação vapor/biomassa na Composição volumétrica dos Gases	80
5.4.1 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=40%	86
5.4.2 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=70%	89
5.4.3 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=100%	92
5.5 Efeito da Variação da Razão de Equivalência (ER) e da relação vapor/biomassa(SB) no Poder Calorífico Inferior do Gás	98
5.5.1 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor	98
5.5.2 Gaseificação com Misturas ricas em oxigênio OP=40%	100
5.5.3 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=70%	102
5.5.4 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=100%	103
5.6 Efeito da Variação da Temperatura de Gaseificação(T_g) e da relação vapor/biomassa na Concentração das Espécies.....	105
5.6.1 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor.....	105
5.6.2 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=40%	109
5.6.3 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=70%	112
5.6.4 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=100%	115
5.7 Taxas de Geração de Gás, Eficiência a Frio do Gaseificador e Relações H_2/CO	117

5.8 Efeitos da Variação da Concentração de Oxigênio e da Introdução de Vapor na Concentração das Espécies	127
5.8.1 Efeito na Composição volumétrica das Espécies	127
5.8.1 Efeito no Poder Calorífico Inferior do Gás	130
5.9 Efeitos da Variação da Relação vapor biomassa (SB) na Concentração das Espécies	134
5.10 Efeitos da Variação da Relação vapor biomassa (SB) na Taxa de Geração de Gás e na Eficiência a Frio do Gaseificador	150
Capítulo 6	155
6.1 CONCLUSÕES	155
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	156
7- BIBLIOGRAFIA.....	157
8- ANEXO.....	162
8.1 – Código da programação em Scilab®.....	162

Índice de figuras

Figura 1 – Tipos de Gaseificadores adaptado de Budhathoki (2013).....	25
Figura 2- Apresentação esquemática do processo de gaseificação adaptado de Pieratti (2011).	26
Figura 3 – Planta de Demonstração Viking na Dinamarca adaptado de Ahrenfeldt et al(2013)	27
Figura 4 – Conceito do gaseificador Unique com limpeza e condicionamento de gás quente e em um único reator adaptado de Heidenreich and Foscolo (2014).	28
Figura 5 – Principais etapas na conversão BTL adaptado de Swain et al. (2011).....	29
Figura 6 – Esquema de planta integrada BTL adaptado de Swain et al. (2011)	29
Figura 7 – Fluxograma do modelo matemático desenvolvido	66
Figura 8 – Características do gaseificador adaptado para a gaseificação com vapor e biomassa descrita por Martinez et al. (2009).....	70
Figura 9 – Gaseificador de leito fixo de duplo estágio adaptado para a injeção de vapor e oxigênio descrito por Martínez et al. (2011)	70
Figura 10 – Esquema do gaseificador e respectivos controles de temperatura	71
Figura 11 - Comparativo de valores experimentais de monóxido de carbono Campoy et al. (2009) e presente modelo.	73
Figura 12 - Comparativo de valores experimentais de hidrogênio (Campoy et al. 2009) e presente modelo.	74
Figura 13 - Temperatura das zonas do gaseificador medidas ao longo dos ensaios experimentais obtidos por Sales (2015).....	75
Figura 14 – Comparativo de valores experimentais de monóxido de carbono Sales (2015) e presente modelo.....	79

Figura 15 - Comparativo de valores experimentais para hidrogênio obtidos por Sales (2015) e presente modelo.....	79
Figura 16 – Efeito da introdução de vapor na concentração de monóxido de carbono para gaseificação com ar.	80
Figura 17 - Efeito da introdução de vapor na concentração de monóxido de carbono para gaseificação com oxigênio.....	81
Figura 18 – Efeito da concentração de oxigênio no fluido gaseificante na geração de hidrogênio.....	82
Figura 19 - Composição volumétrica em base seca dos gases e temperatura de gaseificação vs. razão de equivalência para gaseificação com ar e relação vapor biomassa=0,0	82
Figura 20 - Efeito de ER na taxa de geração de H ₂ por Lv et al. (2007)	83
Figura 21 – Efeito de ER na temperatura de gaseificação adaptado de Wang et al. (2015)	84
Figura 22 - Composição volumétrica dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação ar e relação vapor biomassa=0,4.....	85
Figura 23 - Composição volumétrica dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de ar e relação vapor biomassa=1,0.....	86
Figura 24 - Concentração dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e sem vapor.....	87
Figura 25 - Concentração dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e relação vapor biomassa=0,4.....	88
Figura 26 - Concentração dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e relação vapor biomassa=1,0.....	89
Figura 27 - Composição volumétrica dos gases vs. razão de equivalência com mistura de oxigênio a 70% e relação vapor biomassa = 0,0	90
Figura 28 – Poder calorífico do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 70% e relação vapor biomassa =0,4.....	91
Figura 29 - Temperatura de gaseificação vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 70% e relação vapor biomassa = 1,0	92
Figura 30 – Fração molar vs. ER para gaseificação com OP=95% obtida por Bhattacharya et al. (2012).....	93
Figura 31 – Composição volumétrica para OP=95% mostrando as semelhanças das curvas do presente trabalho e as obtidas por (Bhattacharya et al. 2012) em modelo de equilíbrio para gaseificação com oxigênio a 95%.	93
Figura 32- Composição volumétrica para OP=95% mostrando as semelhanças das curvas do presente trabalho e as obtidas por Bhattacharya et al.(2012) em modelo de equilíbrio para gaseificação com oxigênio a 95%.	94
Figura 33 – Resultados da simulação com o presente trabalho para gaseificação com ar utilizando eucalipto.....	95
Figura 34 - Resultados experimentais de Melgar et al. (2007) com o modelo de equilíbrio desenvolvido pelo autor.....	95
Figura 35 - Composição volumétrica do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 100% e relação vapor biomassa = 0,0	96
Figura 36 - Composição volumétrica do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 100% e relação vapor biomassa = 0,4	97
Figura 37 - Composição volumétrica do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 100% e relação vapor biomassa = 1,0	97
Figura 38 - Poder calorífico do gás vs. razão de equivalência gaseificação com ar.	98
Figura 39 - Poder calorífico do gás vs. razão de equivalência gaseificação com ar e relação vapor biomassa =0,4.	99
Figura 40 - Poder calorífico do gás vs. relação vapor biomassa gaseificação com e SB=1,0..	99

Figura 41 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 40% sem vapor.	100
Figura 42 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 40% SB=0,4.	101
Figura 43 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 40% e SB=1,0.	101
Figura 44- Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 70% e SB=0,0.	102
Figura 45 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 70% e SB = 0,4.	102
Figura 46 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 70% e SB= 1,0.	103
Figura 47 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 80% e relação vapor biomassa = 0,0.	104
Figura 48 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 80% e SB= 0,4.	104
Figura 49 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 80% e relação vapor biomassa = 1,0.	105
Figura 50 – Poder Calorífico do Gás vs. Temperatura para gaseificação com ar de madeira com 20% de umidade, adaptado de Zainal et al. (2001).....	106
Figura 51 – Composição do gás vs. Temperatura obtida no trabalho de Karmakar and Datta (2011) para gaseificação em leito fluidizado de casca de arroz utilizando vapor superaquecido para SB=1,32.	106
Figura 52 – Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com ar	107
Figura 53 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e relação vapor biomassa=0,4.....	108
Figura 54 - Variação do PCI com a temperatura adaptado de Azzone et al. (2012) para gaseificação com ar	108
Figura 55 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e relação vapor biomassa=1,0.....	109
Figura 56 - Efeito da Temperatura na Composição do Gás adaptado de Zhou et al. (2009) em Gaseificador de Leito Arrastado em Alta Temperatura para Casca de Arroz e Resíduos de Serraria.....	109
Figura 57 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% relação vapor biomassa=0,0.....	110
Figura 58 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% relação vapor biomassa=0,4.....	111
Figura 59 - Composição volumétrica das espécies vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% relação vapor biomassa=1,0.....	112
Figura 60 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% relação vapor biomassa=0,0.....	113
Figura 61 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% relação vapor biomassa=0,4.....	114
Figura 62 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a70% relação vapor biomassa=1,0.....	114
Figura 63 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% relação vapor biomassa=0,0.....	115
Figura 64 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% relação vapor biomassa=0,4.....	116

Figura 65 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% relação vapor biomassa=1,0.....	117
Figura 66 – Comportamento da Eficiência a frio em função de ER para gaseificador co-corrente de leito fixo obtido por Kuo et al. (2014).....	118
Figura 67 – Taxa de geração de gás em função de ER para gaseificador co-corrente de leito fixo obtido por Kuo et al. (2014).....	118
Figura 68 – Efeito da variação de ER na eficiência a frio e na taxa de geração de gás obtido de forma experimental em gaseificador co-corrente de leito fixo com resíduos de madeira por Sheth and Babu (2009).	119
Figura 69 – Eficiência a frio, taxa de geração de gás e relação H ₂ versus ER para gaseificação com ar e sem vapor.	119
Figura 70 – Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com ar e vapor SB=0,4.	120
Figura 71 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com ar e vapor SB=1,0.	121
Figura 72 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=40% e vapor SB=0,0.	121
Figura 73 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=40% e vapor SB=0,4.	122
Figura 74 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=40% e vapor SB=1,0.	123
Figura 75 – Variação da relação H ₂ /CO obtida por Zheng (2013) em modelo de equilíbrio para gaseificação com vapor SB=1	123
Figura 76 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=70% e sem vapor SB=0,0.....	124
Figura 77 - Figura 78 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=70% e vapor SB=0,4.	124
Figura 79 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=70% e vapor SB=1,0.	125
Figura 80 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=100% e vapor SB=0,0.	125
Figura 81 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=100% e vapor SB=0,4.	126
Figura 82 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=100% e vapor SB=1,0.	126
Figura 83 – Efeito da variação de OP na composição volumétrica do gás obtido por Azzone et al. (2012).....	127
Figura 84 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =0,3 e razão de equivalência=0,4.....	128
Figura 85 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =0,3 e razão de equivalência=1,0.....	129
Figura 86 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =0,4 e razão de equivalência=0,4.....	129
Figura 87 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =1,0 e razão de equivalência=0,4.....	130
Figura 88 – Efeito da variação de OP no poder calorífico do gás obtido por (Azzone et al. 2012).....	131
Figura 89 – Poder Calorífico Inferior	131
Figura 90 - Poder Calorífico Inferior vs. Teor de Oxigênio para relação vapor biomassa=1,0 e razão de equivalência=0,3.	132

Figura 91 - Poder Calorífico Inferior vs. Teor de Oxigênio para relação vapor biomassa=0,4 e razão de equivalência=0,4.	133
Figura 92 - Poder Calorífico Inferior vs. Teor de Oxigênio para relação vapor biomassa=1,0 e razão de equivalência=0,4.	133
Figura 93 – Variação da porcentagem e CO com SB para temperatura de 750°C obtido por Loha, et al. 2011).	134
Figura 94 - Variação da porcentagem e CO ₂ com SB para temperatura de 750°C obtido por Loha, et al. (2011).	135
Figura 95 - Variação da porcentagem e H ₂ com SB para temperatura de 750°C obtido por Loha, et al. (2011).	135
Figura 96 – Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,3.	136
Figura 97 – Composição volumétrica dos gases em função de SB para gaseificação de madeira a 750°C em comparação com dados experimentais da literatura obtido por Zheng (2013) (2013).	136
Figura 98 – Composição do gás adaptado de Franco et al. (2003) na gaseificação de Pinus a 800°C com injeção de vapor.	138
Figura 99 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,4.	139
Figura 100 – Efeito de relação vapor biomassa na composição do gás adaptado de Inayat et al. (2012)	139
Figura 101 - Efeito de relação vapor biomassa na composição do gás adaptado de Wei et al. (2007)	140
Figura 102 - Efeito de relação vapor biomassa na composição do gás adaptado de Karmakar and Datta (2011) para gaseificação de casca de arroz com vapor superaquecido a 750°C.	140
Figura 103 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,3.	141
Figura 104 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,4.	142
Figura 105 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,3.	143
Figura 106 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,4.	143
Figura 107 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência=0,3.	144
Figura 108 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 80% e razão de equivalência = 0,4.5.9.3 Efeito da Variação da Relação vapor biomassa no Poder Calorífico do Gás	145
Figura 109 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,3.	145
Figura 110 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,4.	146
Figura 111 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,3.	147
Figura 112 - - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,4.	147
Figura 113 - - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,3.	148
Figura 114 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,4.	148

Figura 115 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência=0,3.....	149
Figura 116 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência=0,4.....	150
Figura 117 – Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e razão de equivalência = 0,3.....	150
Figura 118 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e razão de equivalência = 0,4.....	151
Figura 119 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência = 0,3.....	151
Figura 120 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência = 0,4.....	152
Figura 121 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência = 0,3.....	153
Figura 122 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência = 0,4.....	153
Figura 123 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência = 0,3.....	154
Figura 124 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência = 0,4.....	154

Índice de tabelas

Tabela 1 - Composições de diferentes tipos de biomassas adaptado de (González 2010).....	24
Tabela 2 - Análise Imediata da Biomassa Utilizada.....	44
Tabela 3 - Análise Elementar da Biomassa Utilizada	45
Tabela 4 – Determinação da fórmula empírica da biomassa a partir da análise elementar da biomassa	52
Tabela 5 – Validação do modelo com os dados experimentais obtidos por (Campoy et al. 2009) em base seca	72
Tabela 6 - Resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados no gaseificador com injeção de misturas de ar (OP=21%) e vapor d'água no trabalho de (Sales 2015)	76
Tabela 7 - Resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados no gaseificador com injeção de misturas de oxigênio (OP=100%) e vapor d'água, obtidos por (Sales, 2015).	77
Tabela 8 – Comparativo dos valores percentuais em base seca simulados no modelo com os dados experimentais obtidos por (Sales 2015). E=Experimental M= Modelo.....	78

SIMBOLOGIA

A	Teor de Cinzas	%
A/C	Relação ar /combustível	
$a_1... a_8$	Coefficiente estequiométrico dos produtos da reação de gaseificação	
C	Carbono	
c	Calor específico	kJ/kgK
CRF	Fator de reação do carbono	
$c_1... c_7$	Coefficientes dos polinômios de Burcat	
DME	Dimetil éter	
ER	Relação de Equivalência	
FT	Fischer Tropsch	
\bar{g}	Função de Gibbs	kJ/kmol
h	Entalpia específica	kJ/kg
H	Hidrogênio	
h_f^0	Entalpia de formação	kJ/kmol
k	Constante de Equilíbrio	
m	Massa	(kg)
M	Massa Molecular	kg/kmol
MCI	Motor de combustão interna	
N	Nitrogênio	
NEST	Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída da Universidade Federal de Itajubá	
OP	Concentração de Oxigênio no meio gaseificante	(%)
O	Oxigênio	
PC	Poder Calorífico	kJ/kg
PCI	Poder Calorífico Inferior	kJ/kg
PCI	Poder Calorífico Superior	kJ/kg

<i>PCI</i>	Poder Calorífico Inferior	kJ/kg
<i>PCS</i>	Poder Calorífico Superior	kJ/kg
<i>RMS</i>	Erro médio quadrático	
<i>SB</i>	Relação vapor biomassa	
<i>S</i>	Enxofre	%
<i>s</i>	Entropia específica	kJ/kgK
<i>TG</i>	Turbina a gás	
<i>U</i>	Umidade da biomassa - base úmida	%
<i>v</i>	Número de átomos de enxofre contido na biomassa	
<i>x</i>	Número de átomos de carbono contido na biomassa	
<i>x</i>	Fração molar	
$X_1 \dots X_n$	Coefficiente estequiométrico	
<i>y</i>	Número de átomos de hidrogênio contido na biomassa	
<i>Y</i>	Taxa de geração de gás	(kg gás/kg biomassa)
<i>w</i>	Número de átomos de nitrogênio contido na biomassa	
<i>z</i>	Número de átomos de oxigênio contido na biomassa	

Subscritos

<i>bs</i>	<i>base seca</i>
<i>bio</i>	<i>biomassa</i>
<i>bio,seca</i>	<i>biomassa seca</i>
<i>c</i>	<i>combustão</i>
<i>c</i>	<i>carbono</i>
<i>est</i>	<i>estequiométrico</i>
<i>f</i>	<i>frio</i>
<i>g</i>	<i>gás</i>
<i>g</i>	<i>gaseificação</i>
<i>h</i>	<i>hidrogênio</i>
<i>i</i>	<i>Componente i</i>
<i>j</i>	<i>produto j</i>
<i>l</i>	<i>líquido</i>

<i>lv</i>	<i>líquido vapor</i>
<i>m</i>	<i>mássico</i>
<i>n</i>	<i>nitrogênio</i>
<i>o</i>	<i>oxigênio</i>
<i>piro</i>	<i>pirólise</i>
<i>p</i>	<i>pressão constante</i>
<i>p</i>	<i>produto</i>
<i>r</i>	<i>reagente, reação</i>
<i>s</i>	<i>Sólido</i>
<i>s</i>	<i>enxofre</i>
<i>T</i>	<i>temperatura</i>
<i>u</i>	<i>úmido</i>
<i>v</i>	<i>vapor, volumétrico</i>
<i>v</i>	<i>coeficiente estequiométrico referente ao enxofre</i>
<i>x</i>	<i>coeficiente estequiométrico referente ao carbono</i>
<i>y</i>	<i>coeficiente estequiométrico referente ao hidrogênio</i>
<i>z</i>	<i>coeficiente estequiométrico referente ao oxigênio</i>
<i>w</i>	<i>coeficiente estequiométrico referente ao nitrogênio</i>

Letras gregas

α	<i>Conteúdo molar da umidade da biomassa</i>
β	<i>Conteúdo molar do ar</i>
γ	<i>Conteúdo molar do vapor d'água</i>
δ	<i>Conteúdo molar do nitrogênio</i>
ν	<i>matriz de coeficientes estequiométricos</i>

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Muito tem se falado a respeito dos impactos das mudanças climáticas e do aquecimento global e dos impactos na economia nos dias de hoje e nos próximos anos, bem como sobre a questão da escassez de petróleo prevista para ocorrer em um futuro próximo.

De acordo com o Banco mundial Sustainable Energy for All (2014): “Mais de 1,2 bilhão de pessoas no planeta não tem acesso à eletricidade e outros 2,8 bilhões de pessoas recorrem a combustíveis sólidos para cozinhar, que resultou em morte prematura de milhares de pessoas no ano de 2010, devido à poluição do ar gerada dentro das residências”.

Por outro lado, o uso da energia é o maior contribuinte nas emissões globais de CO₂, grande parte gerada por países em desenvolvimento. Além disso, a escassez de água nos reservatórios destinados à geração hidroelétrica tem forçado alguns países emergentes como o Brasil a lançar mão da geração térmica e como consequência o incremento dos custos da energia e substanciais aumentos na emissão de CO₂.

Para mitigar o problema, o Banco Mundial lançou a iniciativa “*Sustainable Energy for All (SE4ALL)*”, em que 77 países são signatários e tem três objetivos principais:

1. Promover o acesso à eletricidade e eliminar a poluição no processo de cozimento de alimentos;
2. Dobrar a participação de fontes renováveis na matriz energética mundial de 18% para 36%;
3. Dobrar a taxa atual de incremento da eficiência energética.

Considerando este três objetivos, é de se esperar que o desenvolvimento da tecnologia de gaseificação da biomassa irá proporcionar um caminho para o uso da racional da mesma,

para a geração de eletricidade, energia térmica ou a produção de biocombustíveis com baixo impacto ambiental, contribuindo assim para a redução das emissões globais de CO₂, capaz de prover o primeiro acesso à eletricidade a muitas comunidades remotas.

1.1 Biomassa

Biomassa pode ser definida como o termo utilizado para qualquer material orgânico derivado de plantas ou animais. A definição utilizada pela ONU na convenção de mudanças climáticas em 2005:

“Material não fossilizado e organicamente biodegradável originário de plantas e animais e microrganismos. Também deve incluir produtos, subprodutos, resíduos e refugos de agricultura, agroindústrias e indústrias correlatas bem como frações orgânicas biodegradáveis de resíduos industriais e municipais.”. Biomassa é única fonte renovável capaz de prover combustíveis líquidos, gasosos e sólidos e com o maior potencial de contribuição para as necessidades da sociedade moderna para países desenvolvidos e em desenvolvimento ao redor do mundo.

A utilização da biomassa como fonte primária, pode reduzir a necessidade de transporte de energia a longas distâncias e pode promover a independência de combustíveis fósseis a níveis locais regionais e nacionais, além de quase não ter impacto sobre o inventário de CO₂ no planeta uma vez que o CO₂ liberado na combustão da biomassa foi absorvido em um passado recente, além do baixo teor de enxofre quando comparada com outros combustíveis fósseis.

De acordo com Pieratti (2011) a biomassa pode ser convertida em energia por via termoquímica, bioquímica e também através de processos físicos, conforme Bridgwater (2003). Em termos de conversão termoquímica, a gaseificação tem atraído especial atenção em decorrência de melhores eficiências alcançadas quando comparadas com os processos normais de combustão em termos de potência elétrica entregue conforme mostrado no trabalho realizado de: Itai et al. (2014).

Conforme Bocci et al. (2014), biomassa é o quarto recurso mundial de energia (na sequência de petróleo, carvão e gás natural), mas o uso de energia de substâncias orgânicas é limitado pela sua baixa densidade energética, a complexidade da cadeia de abastecimento, muitas vezes em concorrência com os principais usos da matéria orgânica, como alimentos e

materiais. Para a seleção da matéria-prima a ser utilizado em processos de gaseificação, o primeiro critério a ser considerado é a disponibilidade da biomassa numa escala significativa (t/ano). Em todos os processos de conversão de energia, por causa das necessidades de energia em termos de eficiência e densidade de potência, combustíveis com um PCI alto são favoritos. Neste contexto, a biomassa com umidade mais baixa é preferível.

1.1.1 Composição da Biomassa

Os principais compostos químicos constituintes da biomassa são celulose, hemicelulose e lignina, sendo que os dois primeiros constituem as paredes celulares nas fibras de biomassa e são caracterizadas quimicamente como sendo moléculas de glicose de alto peso molecular. Já a lignina é considerada como sendo o elemento de união, responsável por manter as fibras celulósicas unidas sendo que a proporção é de lignina 40% e celulose 60%.

De acordo com Jenkins et al. (1998), a fotossíntese resulta na produção de hidratos de carbono estruturais e não estruturais que compreendem os tecidos vegetais. Os componentes de biomassa incluem além da celulose, hemicelulose e lignina, lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido, água, cinzas, hidratos de carbono e outros compostos. As concentrações de cada classe de composto variam dependendo das espécies, tipo de tecido de planta, fase de crescimento, e condições de crescimento. Plantas que produzem grandes quantidades de açúcares livres, como cana-de-açúcar e sorgo doce, são atraentes como matérias-primas para a fermentação, assim como as culturas de amido, como o milho e outros grãos.

Devido à estrutura de hidratos de carbono, a biomassa é altamente oxigenada, no que diz respeito aos combustíveis fósseis convencionais incluindo líquidos HC e carvões. Normalmente, 30 a 40% em massa da matéria seca da biomassa é oxigênio. O principal constituinte elementar da biomassa é carbono, fazendo-se de 30 a 60.% de matéria seca dependendo do teor de cinzas. Do componente orgânico, o hidrogênio é o terceiro componente principal, que compreende tipicamente 5-6% de matéria seca. Nitrogênio, enxofre e cloro, também podem ser encontrados em quantidade, geralmente menos importantes do que 1% de matéria seca, mas, ocasionalmente, bem acima deste. Estes últimos são importantes na formação de emissões poluentes e de enxofre e cloro, em certas reações que conduzem à formação de depósitos de cinzas, escórias e corrosão. O nitrogênio é um macro nutriente para as plantas, e fundamental para o seu crescimento.

Tabela 2 mostra algumas composições das biomassas encontradas na literatura conforme mostrado a seguir:

Tabela 1 - Composições de diferentes tipos de biomassas adaptado de (González 2010)

Tipo de biomassa	Composição elementar (% b.s.)							Referência
	C	H	O	N	S	Cl	A	
Álamo	48,4	5,9	39,6	0,4	0,01	-	-	(Ebeling e Jenkins, 1985)
Algodão	42,8	5,4	35,0	1,4	0,5	-	-	(Lepori, 1980)
Bagaço de cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	-	9,79	(Jenkis, 1990)
Caroço de milho	49,0	5,4	44,5	0,5	0,2	-	-	(Demirbas, 2004)
Casca de amêndoa	47,8	6,0	41,5	1,1	0,06	0,1	-	(Demirbas, 2004)
Casca de arroz	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02	-	18,34	(Jenkis, 1990)
Casca de avelã	52,8	5,6	42,6	1,4	0,04	-	-	(Demirbas, 1997)
Casca de coco	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	-	10,25	(Jenkis, 1990)
Casca de girassol	47,4	5,8	41,3	1,4	0,05	0,1	-	(Demirbas, 2004)
Casca de oliva	49,9	6,2	42,0	1,6	0,05	0,2	-	(Demirbas, 2004)
Eucalipto	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	-	0,72	(Jenkis, 1990)

1.2 GASEIFICAÇÃO

De acordo com Puig-Arnavat, et. al. (2010), a gaseificação é definida como sendo a oxidação térmica parcial da biomassa, o que resulta numa alta proporção de produtos gasosos CO₂, H₂, CO, H₂O, N₂ e outros, pequena quantidade de carbono sólido, cinzas e compostos de altas cadeias de carbono (alcatrão e óleos). Vapor, ar ou oxigênio ou uma mistura deles é fornecido para a reação como um agente oxidante. O gás produzido pode ser padronizado na sua qualidade e é mais fácil e mais versátil de usar do que a biomassa de origem (por exemplo, ele pode ser utilizado em motores a gás, turbinas a gás e de energia ou como matéria-prima química para a produção de combustíveis líquidos). O processo de gaseificação agrega valor ao baixo ou mesmo negativo valor de matéria-prima, convertendo-o em combustíveis e produtos comercializáveis.

A Figura 1 mostra as diferentes concepções de gaseificadores utilizadas e as principais zonas ao longo do comprimento do gaseificador são descritas a seguir:

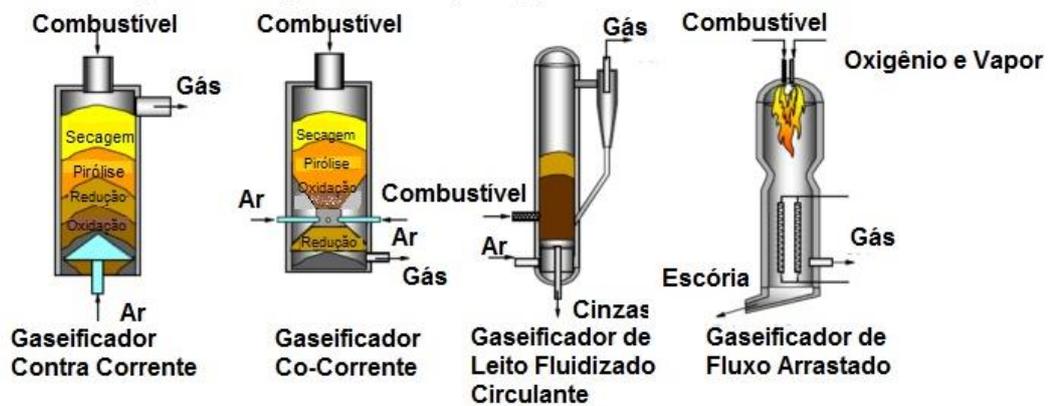


Figura 1 – Tipos de Gaseificadores adaptado de Budhathoki (2013)

Secagem: Nesta fase, o teor de humidade da biomassa é reduzido. Tipicamente, o teor de umidade da biomassa varia entre 5% a 35%. A secagem ocorre a cerca de 100-200 °C com uma redução do teor de biomassa.

Devolatilização (pirólise): Isto é, essencialmente, a decomposição térmica da biomassa, na ausência de oxigênio ou de ar. Neste processo, o material volátil na biomassa é reduzido. Isto resulta na libertação de gases de hidrocarbonetos a partir da biomassa, devido ao qual a biomassa é reduzida a coque. O coque pode condensar em baixa temperatura gerando alcatrões líquidos.

Oxidação: Esta é uma reação entre carbono sólido e oxigênio do meio gaseificante, o que resulta na formação de CO₂. O hidrogênio presente na biomassa também é oxidado gerando água. Uma grande quantidade de calor é libertada com a oxidação de carbono e hidrogênio. Se o oxigênio está presente em quantidades menores que a estequiométrica, a oxidação parcial de carbono ocorre, resultando na geração de monóxido de carbono.

Redução: Na presença de oxigênio, várias reações de redução ocorrem na faixa de 800-1000 °C. Estas reações são na sua maioria endotérmicas.

A Figura 2 representa de forma esquemática o processo de gaseificação:

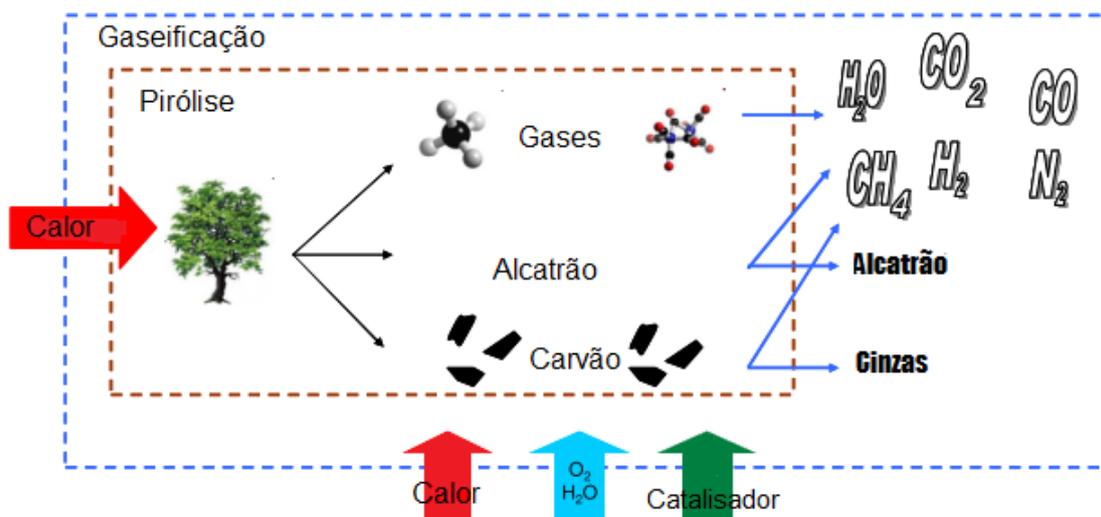


Figura 2- Apresentação esquemática do processo de gaseificação adaptado de Pieratti (2011).

Segundo Kumar et. al. (2009) produtos gasosos podem ser convertidos em biocombustíveis e produtos químicos, tais como os combustíveis de Fischer-Tropsch: gasolina, hidrogênio, éter dimetílico, etanol, metanol, e álcoois.

Muitas são as concepções de plantas de gaseificação e algumas se destacam como é o caso da planta piloto da DTU (Universidade Técnica da Dinamarca) conforme descrito por Ahrenfeldt et al. (2013), onde o Grupo de Gaseificação (BGG) da vem trabalhando com pesquisa e desenvolvimento de gaseificação em leitos fixos desde 1989. Tal como mostrado na Figura 3, o processo de duas fases é caracterizado pela ocorrência da pirólise e gaseificação em reatores separados com uma zona intermediária de alta temperatura para craqueamento do alcatrão. Isso permite o controle das temperaturas do processo, resultando em baixa concentração de alcatrão no gás produzido. A unidade de gaseificação de nome "Viking" é uma planta de pequena escala com uma potência térmica nominal de 70 kW . A planta é alimentada por lascas de madeira e está operando totalmente automatizada e sem operadores, alimentando o gás produzido em um motor a gás. A planta foi operada por mais de 4000 h (3500 h com o motor em operação).

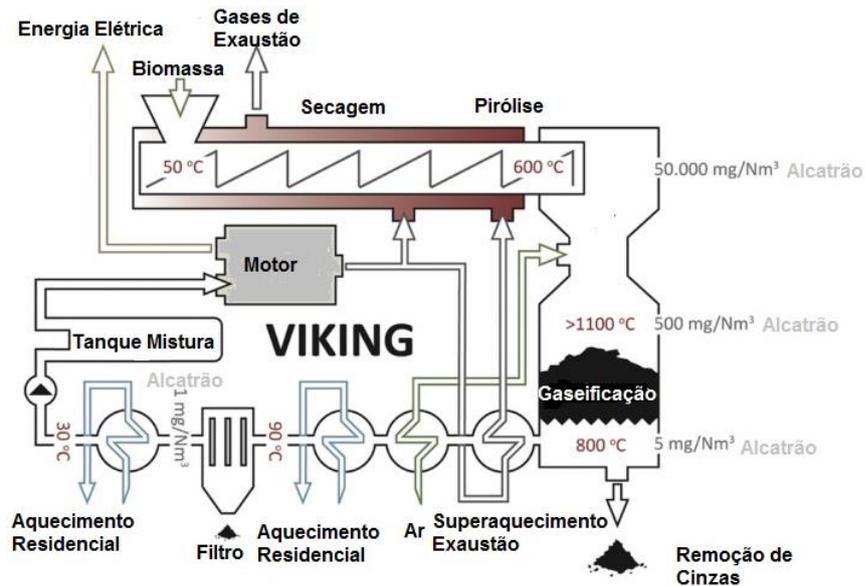


Figura 3 – Planta de Demonstração Viking na Dinamarca adaptado de Ahrenfeldt et al. (2013)

Outra concepção que merece destaque é mostrada na Figura 4, onde um novo conceito de gaseificador descrito no trabalho de Heidenreich and Foscolo (2014) designado por UNIQUE, consiste em uma integração compacta de gaseificação de biomassa com sistemas de tratamento, limpeza e condicionamento de gás quente avaliado em seus diferentes aspectos técnicos, por meio de um projeto colaborativo Europeu e aplicado em novos desenvolvimentos. Elementos de filtro catalíticos para partículas e remoção de alcatrão estão diretamente integrados em um gaseificador de leito fluidizado e todo o sistema de condicionamento do gás é integrado no gaseificador, reduzindo as perdas e o resultado é uma unidade compacta onde a atividade dos catalisadores é aumentada, mantendo a elevada eficiência térmica de todo o processo de conversão.

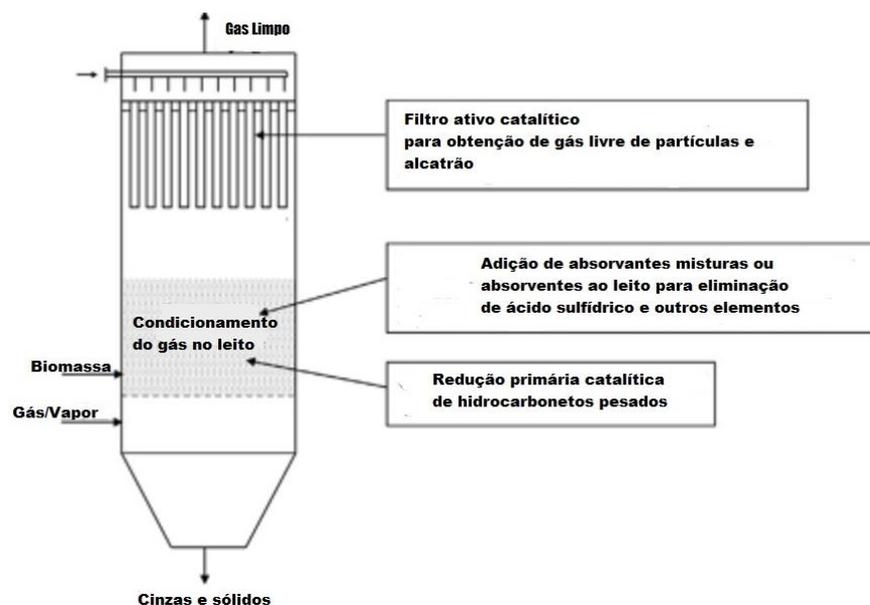


Figura 4 – Conceito do gaseificador Unique com limpeza e condicionamento de gás quente e em um único reator adaptado de Heidenreich and Foscolo (2014).

Uma aplicação direta do gás produzido nos processos de gaseificação é descrita em Swain et al. (2011), onde combustíveis líquidos podem ser produzidos através da conversão de uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis, como o gás natural e o carvão ou biomassa conforme mostrado na Figura 5. Em 1923, Franz Fischer e Hans Tropsch que realizaram a conversão de gás derivado de carvão em hidrocarbonetos líquidos, o que viria a ser conhecido como síntese Fischer-Tropsch. A chave para o processo são catalisadores: substâncias que facilitam a uma reação química, mas não são consumidos pela reação. Um diagrama esquemático do processo global pode ser mostrado em três passos com cada passo ter lugar na presença de um catalisador específico:

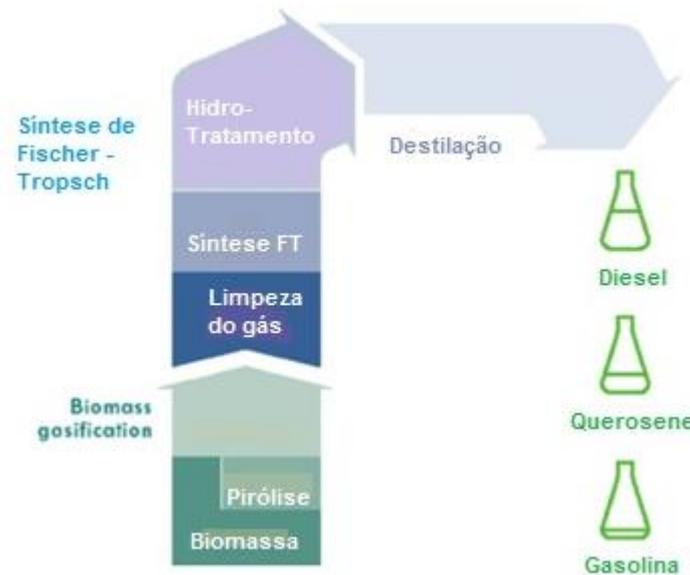


Figura 5 – Principais etapas na conversão BTL adaptado de Swain et al. (2011)

O gás produzido pela gaseificação da biomassa pode ser convertido em grande número de compostos orgânicos. O processo consiste em converter uma mistura de CO e H₂ em combustíveis líquidos ou hidrocarbonetos, através de catalisador de metal de transição é conhecido síntese de Fisher-Tropsch. Os processos de síntese FT tem flexibilidade de utilização de matérias-primas (carvão, biomassa, gás natural) sendo que o combustível produzido contém baixo teor de enxofre. A principal desvantagem do processo é a da polimerização no processo que produz ceras de massa molecular muito elevado, que precisam ser hidro craqueadas para a produção do biocombustível conforme mostrado na figura 5.

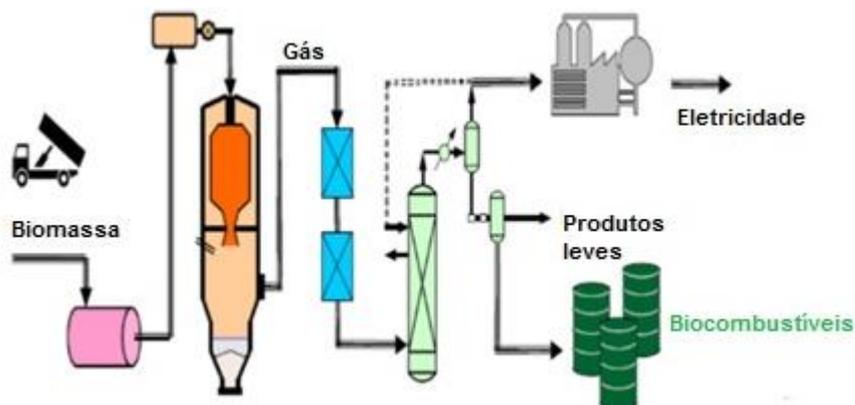


Figura 6 – Esquema de planta integrada BTL adaptado de Swain et al. (2011)

1.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O processo de gaseificação é influenciado de forma significativa por parâmetros tais como vazão de alimentação da biomassa, vazão e tipo de fluido de gaseificação, razão de equivalência, pressão e temperatura do reator. Alterações em qualquer um dos parâmetros tem efeito considerável sobre a composição do gás final e, conseqüentemente, sobre o desempenho do gaseificador. Além disso, a composição da matéria-prima e a umidade afetam diretamente o processo de gaseificação. Assim, para encontrar as condições ideais para uma dada concepção do reator utilizando uma determinada matéria-prima depende de determinação experimental que exigem um tempo considerável e o consumo de recursos, o que torna o processo lento e caro. Sob tais condições, a modelagem matemática serve como uma importante ferramenta para estudar o comportamento do gaseificador para aperfeiçoar sua concepção e funcionamento evitando muitos testes experimentais. Modelos matemáticos são desenvolvidos para fornecer uma boa representação dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem no interior do reator de um gaseificador. As condições físicas e químicas em qualquer ponto no interior do reator variam devido a mudanças dinâmicas nas variáveis que afetam os processos no interior do mesmo. As principais variáveis são: pressão, temperatura, vazão, densidade e concentração de cada espécie. Essas variáveis são dinâmicas. O modelo matemático depende deve representar essas variáveis de forma realista. Algumas simplificações são geralmente assumidas devido à complexidade dos processos de gaseificação. Assim, a modelagem e simulação dos processos ainda é uma área de pesquisa incipiente.

Um sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico quando encontrar-se simultaneamente em equilíbrio térmico, químico e mecânico. Os cálculos de equilíbrio termodinâmico são independentes do projeto gaseificador. Em condições de equilíbrio químico, as reações ocorrem em uma condição estável, quando a entropia do sistema é maximizada e sua energia livre de Gibbs é minimizada. O equilíbrio termodinâmico para gaseificadores de leito fixo na prática pode não ser alcançado. Entretanto, os modelos baseados em equilíbrio termodinâmico têm sido amplamente usados por muitos autores e são descritos em Puig-Arnavat, et al.(2010) e no trabalho de Baruah and Baruah (2014), sendo esta concepção utilizada no modelo desenvolvido no presente trabalho.

Capítulo 2

OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é investigar e fornecer uma compreensão dos efeitos do uso de ar, mistura de ar enriquecida de oxigênio e vapor como agentes de gaseificação da biomassa, uma vez que modelos de equilíbrio que compreendem estas misturas são incipientes e escassos na literatura, em se tratando de gaseificação com misturas.

2.1 Objetivos Gerais

- Elaborar e validar um modelo de equilíbrio estequiométrico de gaseificação de biomassa que permita pesquisar os efeitos do uso de diferentes tipos de fluidos de gaseificação, compreendendo misturas de ar, vapor e oxigênio.
- Desenvolver um modelo matemático para a avaliação do desempenho de gaseificador co-corrente de leito fixo de duplo estágio operando com misturas de ar, vapor e oxigênio, que permita servir de ferramenta para avaliar o comportamento dos principais parâmetros de saída do processo de gaseificação, a fim de dar suporte ao projeto e desenvolvimento de gaseificadores, bem como para dar subsídios à escolha dos parâmetros para a determinação da qualidade do gás para a aplicação desejada.

2.2 Objetivos Específicos

- Formular o modelo matemático de equilíbrio para regime permanente;
- Realizar análise de sensibilidade e estudos paramétricos a fim de tirar conclusões sobre os efeitos dos principais parâmetros no desempenho e avaliar as melhores condições de operação.

- Fornecer subsídios para obtenção da qualidade do gás desejado para combustão, síntese de biocombustíveis ou geração de energia.
- Realizar as simulações para as principais composições de fluidos de gaseificação possíveis de serem utilizadas, utilizando eucalipto como biomassa.

2.3 Conteúdo

No capítulo 1, uma introdução ao tema é realizada com o objetivo de mostrar as principais vantagens de se utilizar a gaseificação da biomassa e os principais tipos de gaseificadores e tecnologias empregadas para tal.

No capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos e o conteúdo do mesmo.

No capítulo 3, uma revisão bibliográfica é realizada com enfoque nas mais modernas tecnologias utilizadas nos processos de gaseificação e que compõem o estado da arte do assunto.

No capítulo 4 são apresentadas as equações fundamentais das reações químicas que ocorrem no gaseificador, os pesos moleculares dos componentes e as propriedades termodinâmicas dos mesmos. As equações que compõem o modelo de equilíbrio desenvolvido para gaseificação com misturas de ar vapor e oxigênio são apresentadas e o sistema não linear de equações é apresentado com base no balanço de massa dos elementos químicos e na equação da energia, resultando em um sistema não linear de equações que é resolvido com o uso da função `fsolve` do Scilab®.

No capítulo 5 inicialmente o modelo é validado com base nos resultados experimentais obtidos em ensaios realizados por Campoy et al. (2009) e no NEST e são apresentados os resultados das simulações com ar vapor e oxigênio para diferentes valores de SB, ER e OP

sendo analisados os resultados e tendências das concentrações dos gases, temperaturas, poder calorífico e rendimento a frio do gaseificador.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões com base nos resultados obtidos e são feitas recomendações para continuidade do trabalho e sugestão de trabalhos futuros.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Huynh and Kong (2013), a utilização de ar como agente de gaseificação é mais comum na indústria, mas os rendimentos de gás baixo poder calorífico (4-7 MJ / Nm³), que é adequado para aplicações que envolvem geração de calor e eletricidade. Por outro lado, o uso de vapor e oxigênio como agentes de gaseificação aumentam o poder calorífico do gás (10-18 MJ / Nm³) e a relação H₂ / CO. Uma relação elevada de H₂ / CO é necessária para a produção de combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch. No entanto, os altos custos de capital para a utilização de aplicações de vapor e oxigênio restringem a utilização em escala industrial. Entretanto, combinações de misturas de ar, vapor e oxigênio como fluido de gaseificação podem conduzir à obtenção de gás de maior poder calorífico e na condição desejada para os processos de transformação subsequentes e com custo reduzido em relação aos processos que utilizam somente vapor ou oxigênio a 100%.

De acordo com Ahmed et al. (2012), em se tratando de conversão de biomassa em hidrogênio, existe uma grande variedade de investigações relacionadas a tecnologias e condições de operação de diferentes tipos de gaseificadores e sistemas de purificação de gás, tipo de biomassa e de agentes gaseificantes.

A grande maioria dos trabalhos de modelagem encontrados na literatura utiliza ar como fluido de gaseificação. Existe um interesse crescente na melhoria da qualidade do gás produzido, considerando os aspectos ambientais e econômicos. Assim, a modelagem de gaseificação com misturas de ar, vapor e oxigênio tem ganhado espaço em trabalhos recentes, com o objetivo de obter combustíveis de elevado teor energético e menor teor de carbono tal como descrito em Lv et al. (2007).

No entanto, a literatura sobre modelagem de gaseificadores com misturas ainda é muito escassa e incipiente quando analisada sob a ótica de misturas de ar, vapor e oxigênio. É interessante observar que a maioria dos modelos de equilíbrio encontrados na literatura é validada com dados experimentais. No presente trabalho, é possível modelar a gaseificação com ar, vapor e oxigênio para todos os tipos de fluidos de gaseificação a fim de obter os

parâmetros que permitam melhorar o projeto e desenvolvimento de gaseificadores para aplicações específicas.

Neste contexto, a simulação dos processos de gaseificação para a previsão do desempenho de operação é extremamente importante para o projeto e operação de gaseificadores, uma vez que para uma investigação extensiva de vários parâmetros de operação combinados, exige recursos muitas vezes escassos.

Também é possível prever a condição de gaseificação que irá produzir resultados conforme a aplicação requerida do gás produzido.

3.1 Modelos de Gaseificação

Os modelos termodinâmicos de equilíbrio independem do projeto do gaseificador. No equilíbrio químico, as reações químicas são consideradas na condição mais estável, condição esta em que a entropia do sistema é maximizada, enquanto que a energia livre de Gibbs é minimizada. Esta condição estável nem sempre é alcançada, conforme descrito por Bridgwater (1995). Apesar destas limitações, tem sido largamente utilizados na predição dos parâmetros de saída do gaseificador e são fundamentados em algumas premissas. As mais comuns podem ser relacionadas a seguir e são utilizadas no presente modelo:

1. Implicitamente o reator é considerado zero dimensional;
2. O volume de controle do gaseificador pode ser considerado adiabático;
3. Temperatura uniforme na zona de oxidação;
4. Tempo de residência longo para atingir o equilíbrio;
5. Mistura homogênea dos reagentes;
6. Alcatrão é consumido nas reações no interior do gaseificador.
7. O teor de cinzas é considerado no presente modelo.

Puig-Arnavat, et al.(2010) descreveram e analisaram vários modelos de gaseificação com base em equilíbrio termodinâmico, cinética e redes neurais artificiais, os modelos termodinâmicos são desenvolvidos para ser uma ferramenta útil para comparação preliminar e para estudos de processos sobre a influência dos parâmetros de gaseificação. Os modelos têm a vantagem de ser independente da concepção gaseificador, mas podem não fornecer resultados muito precisos para todos os casos. Os modelos cinéticos são computacionalmente mais intensivos e podem fornecer resultados mais precisos e detalhados.

Em decorrência das simplificações acima, vários autores tem modificado e corrigido os modelos de equilíbrio com a finalidade de melhorar a predição dos parâmetros de saída como é o caso do trabalho desenvolvido por Jarungthammachote and Dutta (2007) em que os valores das constantes de equilíbrio da reação de gás d'água e de Metanação do modelo são corrigidos por coeficientes a fim de predizer com melhor precisão as concentrações do gás na saída do gaseificador co-corrente. Dados experimentais de Zainal et al. (2001) e Jayah et al. (2003) foram utilizados pelo autor para a modificação do modelo. Os resultados obtidos pelo autor ficaram satisfatoriamente próximos dos resultados experimentais após a modificação do modelo, entretanto o modelo apresentado considera apenas ar como agente gaseificante.

Outro trabalho desenvolvido por Loha, et al. (2011), desenvolve um modelo de equilíbrio para avaliação do desempenho de diferentes biomassas em gaseificador de leito fluidizado utilizando mistura de ar e vapor como agente gaseificante e apresenta dados experimentais a partir de um gaseificador de bancada desenvolvido e construído para o propósito do trabalho. A partir destes dados, é importante ressaltar que o autor também utiliza a correção do modelo através de coeficientes que alteram o valor das constantes de equilíbrio, a fim de obter uma melhor aproximação com os resultados experimentais. Neste estudo, são apresentados os comportamentos do acréscimo e decréscimo a concentração das espécies no gás de síntese em função da variação da relação vapor biomassa que varia de 0,75 a 2,00. O modelo apresentado é limitado à gaseificação com misturas de ar e vapor e não considera misturas de ar e oxigênio, bem como ar, vapor e oxigênio.

Zainal et al. (2001) desenvolveram um modelo de equilíbrio estequiométrico para gaseificador co-corrente capaz de predizer o comportamento da composição das espécies de gases e o poder calorífico, em função do conteúdo de umidade inicial da biomassa. Também apresenta a variação do poder calorífico em função da variação de temperatura predita de gaseificação. A partir da composição da biomassa e dos valores de umidade e poder calorífico, é possível obter com boa aproximação a composição do gás e o poder calorífico. O

modelo então pode ser utilizado para qualquer tipo de biomassa, entretanto está limitado à gaseificação com ar.

Ratnadhariya and Channiwala (2009) desenvolveram um modelo cinético de gaseificação em três zonas onde a primeira zona do modelo é a zona de secagem e pirólise juntas, a segunda é a zona de oxidação e a terceira de redução. Cada zona é formulada com balanço de massa energia assumindo algumas simplificações e é capaz de prever a composição do gás em uma faixa extensa de fator de ar (ER), que é a relação entre a quantidade de ar fornecida ao meio gaseificante e a quantidade de ar estequiométrica e prevê a temperatura média de cada zona e a máxima temperatura de oxidação e fornece dados interessantes para o projeto de gaseificadores. O modelo pode ser utilizado para todos os tipos de biomassa em uma faixa extensa de ER. Também considera apenas gaseificação com ar.

Giltrap e Barnes (2003) desenvolveram um modelo com base nas equações desenvolvidas por Wang e Kinoshita (1993) para gaseificador co-corrente em operação em regime permanente e é desenvolvida com base em valores previamente publicados para a cinética de reação na zona de redução. O modelo prediz a composição do gás produzido semelhante à encontrada experimentalmente, embora o modelo superestime a concentração de metano. A precisão do modelo é limitada pela disponibilidade de dados sobre as condições iniciais no topo da zona de redução.

Sheth e Babu (2009) modificaram o modelo de Giltrap et al. (2003) sugerindo variação exponencial do Fator de Reação do Carbono (CRF) a fim de melhorar a predição do perfil de temperatura na zona de redução. O valor de CRF foi incrementado linearmente e exponencialmente ao longo do comprimento do leito de redução e os resultados foram comparados com os obtidos por Jayah (2002) e as simulações obtiveram boa aproximação com os resultados experimentais usando a variação exponencial, melhores que os obtidos pelo autor em seu modelo matemático. Este modelo considera apenas a gaseificação com ar.

Centeno et al. (2012) utilizaram do modelo de Ratnadhariya and Channiwala (2009) para prever o comportamento de um gaseificador co-corrente de leito fixo alimentando um MCI e dois modelos são criados, um para o gaseificador e outro para o comportamento do MCI alimentado pelo gás produzido. O trabalho consiste em três submodelos: secagem, pirólise e zona de oxidação/Redução, cada qual descrevendo o processo na zona correspondente predizendo as concentrações das espécies de gás na saída do gaseificador e o perfil de temperatura ao longo da altura. O modelo do motor leva em conta a composição do gás produzido para prever o desempenho do MCI e os dados do modelo são comparados com a literatura e com os dados experimentais obtidos. Aqui a limitação consiste em analisar

apenas a composição do gás na saída do gaseificador, não considerando as variações que ocorrem com ER

Budhathoki (2013) desenvolveu um modelo que compreende submodelos para pirólise, oxidação e redução para gaseificador de leito fixo co-corrente, sendo que os submodelos de pirólise e oxidação levam em conta a aproximação do equilíbrio químico enquanto que o submodelo de redução é baseado em modelo cinético. Os resultados do modelo são comparados aos dados experimentais existentes na literatura para gaseificador co-corrente e os resultados obtidos para perfil de temperatura e qualidade do gás são úteis para o projetista na seleção de materiais e para o desempenho do equipamento. O modelo tem a limitação de prever a composição do gás para valores de ER menores que 0.45.

Sekhar, et al. (2012) desenvolveram um modelo de equilíbrio para gaseificador co-corrente de leito fixo considerando o alcatrão como um dos produtos da gaseificação. Uma composição representativa da composição do alcatrão disponível na literatura é introduzida na equação geral de gaseificação com sua respectiva fração molar. O modelo considera uma aproximação do equilíbrio químico para determinar as composições do gás produzido e também utiliza a correção das constantes de equilíbrio para validar uma gama de resultados experimentais. O balanço de energia é utilizado para prever a temperatura de gaseificação e os resultados são comparados com os reportados na literatura. Após a validação o trabalho apresenta o desempenho do gaseificador para uma gama de ER e umidade e os resultados são discutidos. Este modelo fica limitado por considerar apenas ar como agente gaseificante.

Inayat et al. (2012) apresentaram um modelo para gaseificação utilizando cachos vazios de palma com vapor e incorporaram cálculos de reações cinéticas para a gaseificação com vapor e captura de CO₂. O modelo considera cálculos de balanço de massa e energia e é utilizado para avaliar a produção de hidrogênio e os efeitos da temperatura, bem como da influência da quantidade de vapor introduzida no gaseificador na composição do gás de saída, vazão e eficiência. Os valores encontrados são comparados com a literatura e conclui que a eficiência é reduzida com o aumento da quantidade de vapor introduzida. O modelo somente considera misturas de ar e vapor.

Ghassemi e Shahsavan-Markadeh (2014) apresentaram um modelo baseado na minimização da energia livre de Gibbs para estudar o desempenho de gaseificadores. Além de avaliar os parâmetros normais dos modelos encontrados na literatura tais como temperatura de gaseificação, composição da biomassa e conteúdo de umidade, este modelo considera a influência do agente gaseificante, onde misturas de ar e oxigênio são avaliadas. Com a introdução de uma mistura rica em O₂, o poder calorífico do gás é incrementado até atingir o

máximo com o aumento de ER e da concentração de oxigênio em grandes quantidades. O máximo de eficiência é alcançado para baixos valores de ER e taxas elevadas de oxigênio. O modelo também avalia os efeitos de ER, tipo de combustível, umidade, temperatura do processo e os efeitos do ar enriquecido com oxigênio. Entretanto o modelo fica limitado a misturas de ar e oxigênio.

Parthasarathy and Narayanan (2014) descrevem a gaseificação como uma das mais efetivas e eficientes técnicas de produção de hidrogênio a partir da biomassa e de todos os processos termoquímicos é o que oferece a maior taxa estequiométrica de geração de hidrogênio. Segundo os autores, de todos os processos termoquímicos, a gaseificação com vapor oferece o maior rendimento estequiométrico de hidrogênio e vários fatores influenciam: o tipo de biomassa, de tamanho de partículas de alimentação de biomassa, a temperatura de reação, a relação vapor biomassa, bem como o uso de catalisadores.

No trabalho de Umeki et al. (2010) foi estudado um processo de gaseificação de vapor de alta temperatura para produzir gás combustível rico em hidrogênio a partir de biomassa lenhosa. Neste estudo, o desempenho do sistema de gasificação que emprega apenas vapor de alta temperatura, superior a 1200 K e foi realizada a análise numérica e experimental que relatou a forte influência da temperatura do vapor e a relação vapor biomassa na composição do gás. O teor de H₂ no gás produzido foi de 35-55% em volume. O autor considera a apenas a utilização de mistura de ar e vapor superaquecido.

Ahmed et al. (2012) realizaram uma avaliação dos trabalhos realizados para maximizar a produção de hidrogênio a partir da biomassa através da gaseificação englobando modelagem, simulação e otimização, bem como a influência dos principais parâmetros na obtenção de hidrogênio.

Lv et al. (2007) realizaram um trabalho experimental na gaseificação com misturas de ar, oxigênio e vapor em gaseificador co-corrente de forma experimental comparativamente com a gaseificação com ar e os resultados indicam que houve melhora no rendimento do hidrogênio com o emprego de misturas e o valor do poder calorífico do gás foi praticamente duplicado, atingindo 11.11MJ / Nm³ para a gaseificação com mistura de oxigênio e vapor.

Entretanto os resultados são limitados a alguns valores de ER.

Wang et al. (2015) realizaram um estudo da gaseificação de biomassa em escala piloto em gaseificador de dois estágios para produção de biocombustíveis líquidos através de uma etapa de síntese dimetileter (DME). Os efeitos das concentrações de oxigênio e de alimentação de biomassa sobre a temperatura de gaseificação são analisados e a composição do gás e da eficiência de conversão de carbono é apresentada. Os vários testes realizados

mostram que temperaturas elevadas e uniformes nas zonas de oxidação e de redução são geradas no gaseificador com diferentes níveis de oxigênio no fluido de gaseificação. Os níveis de oxigênio no agente de gaseificação tem um impacto significativo sobre o conteúdo de $H_2 + CO$ no gás de síntese. No entanto, o autor conclui que a relação de H_2 / CO é dificilmente impactada pelas mudanças de níveis de oxigênio, e a razão H_2 / CO é de cerca de 1 em todas os testes. Entretanto, as simulações realizadas no presente trabalho mostram que este fato ocorre no caso de mistura de ar enriquecido com O_2 . Desta forma, mostra-se que para alterar a relação H_2 / CO é necessário a introdução de vapor. A eficiência de conversão de carbono pode chegar a 80% e um gás de síntese que contém mais de 70% em volume de $H_2 + CO$ e $H_2 / CO = 1$ é obtido quando 99,5% de oxigênio é empregado como fluido de gaseificação. Este gás de síntese em conformidade com a aplicação a jusante para síntese do DME em um estágio.

Jayah (2002) desenvolveu um modelo de três zonas, baseado no trabalho de Chen e Gunkel (1987) com algumas poucas modificações. Enquanto o modelo de Chen tinha o objetivo de estimar o comprimento da zona de gaseificação e o diâmetro do reator e estimar o desempenho do gaseificador através dos parâmetros operacionais, como conteúdo de umidade, granulação da biomassa, isolamento do reator e temperatura de entrada dos reagentes, sendo que o modelo de Chen apresentou uma estimativa de temperatura acima do real na saída do gás devido a uma estimativa não realista da perda de calor e omissão de CO e H_2 na zona de pirólise. No modelo de Jayah foram introduzidas melhorias a fim de obter uma avaliação mais realista em relação aos resultados experimentais e o trabalho utiliza apenas ar como fluido de gaseificação.

Itai et al. (2014) desenvolveram um modelo para gaseificador co-corrente operando com sementes de açaí com a finalidade de avaliar o potencial do uso da tecnologia na geração de eletricidade em pequenas comunidades remotas na Amazônia os resultados foram comparados com os dados experimentais e apresentaram boa correlação com os resultados de outros autores e o gaseificador foi avaliado em termos da faixa ótima de operação e foi determinado ER em torno de 0,45. O modelo considera a gaseificação apenas com ar como fluido de gaseificação e somente analisa a composição do gás na saída do gaseificador.

Da análise bibliográfica apresentada, existe uma carência de modelos que considerem todas as misturas possíveis de ar, vapor e oxigênio e que possam ser utilizadas como ferramentas de avaliação prévia do desempenho de gaseificadores. Neste contexto, a proposta do presente trabalho é a de desenvolver um modelo de equilíbrio que venha a contribuir com esta deficiência.

Capítulo 4

DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO DE EQUILÍBRIO DE GASEIFICADOR DE BIOMASSA DE LEITO FIXO CO-CORRENTE

Neste capítulo, o desenvolvimento do modelo matemático de equilíbrio para gaseificador de biomassa tipo leito fixo co-corrente operando em regime permanente é apresentado. O modelo de equilíbrio aqui desenvolvido leva em consideração as misturas de ar, vapor e oxigênio como fluido de gaseificação e foi desenvolvido utilizando o software livre Scilab® cujo código utilizado nas simulações demonstradas no presente trabalho encontra-se no anexo. Este capítulo define as características do modelo, suas particularidades e limitações.

4.1 Formulação do Modelo

O funcionamento eficaz de um gaseificador de biomassa depende de reações químicas complexas, incluindo pirólise rápida, a oxidação parcial de produtos de pirólise, a gaseificação do carvão resultante, conversão de alcatrão e hidrocarbonetos inferiores, e a reação de gás água. Para descrever estes processos, foram desenvolvidos modelos

matemáticos. Os principais objetivos desses modelos estão a estudar os processos termoquímicos durante a gaseificação da biomassa e avaliar a influência das principais variáveis de entrada, como conteúdo de umidade, razão ar / combustível, composição do gás produzido e poder calorífico do gás. Alguns estudos consideram apenas a composição final do equilíbrio químico, enquanto outros levam em conta os diferentes processos ao longo do gaseificador.

O modelo matemático de equilíbrio do gaseificador tem como entrada de dados, a composição da biomassa considerando os respectivos conteúdos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (CHONS), a umidade da biomassa, a razão de equivalência ou fator de ar (ER), a relação entre vapor e biomassa (SB) e a concentração de oxigênio no meio gaseificante (OP).

A partir dos dados de entrada e do balanço de massa e energia, são determinados os números de moles da umidade e do agente gaseificante que pode ser uma mistura de:

- Ar e vapor,
- Ar e oxigênio
- Oxigênio e vapor.

A partir da composição da biomassa na forma de CHONS e da umidade e dos parâmetros de gaseificação, ER, SB e OP, são efetuados os cálculos preliminares para o balanço estequiométrico da reação de gaseificação. Assim são calculados os pesos moleculares, conteúdo molar de umidade, conteúdo molar do ar, conteúdo molar do ar estequiométrico, conteúdo molar de vapor d'água e conteúdo molar de nitrogênio, além das relações ar combustível, poder calorífico superior e inferior e a entalpia molar da biomassa. A temperatura de referência para os reagentes é considerada no presente trabalho como sendo 25°C. Uma temperatura inicial de gaseificação é assumida e então as propriedades termodinâmicas dos reagentes tais como calores específicos, entropias e entalpias dos produtos e reagentes são calculados com base nas equações polinomiais de (Burcat 2005), assim como as propriedades termodinâmicas e constantes de equilíbrio decorrentes das reações de gás-água e metanação. Através do balanço de massa, é gerado um sistema de equações não lineares que é resolvido a fim de determinar os coeficientes molares e então é utilizado juntamente com os cálculos preliminares para a solução do balanço de energia que resulta em uma equação polinomial de temperatura que é resolvida para determinar a temperatura de equilíbrio ou de gaseificação. Este processo é repetido continuamente até que haja a convergência da temperatura para um valor cujo erro estabelecido para a temperatura de equilíbrio seja menor que o estipulado. Uma vez determinada a temperatura de

gaseificação, são efetuados os cálculos posteriores, tais como massas, concentrações volumétricas, poder calorífico do gás, eficiência a frio e entalpias. A cada incremento de ER, OP ou SB, são armazenados os dados dos resultados em vetores que são plotados de forma a simular o comportamento do gaseificador através da variação dos parâmetros de operação.

4.2 Caracterização da Biomassa

De acordo com (Reed et al. 1985) dois tipos de análises, imediata e elementar são úteis para definir as características físicas, químicas e propriedades da biomassa. Estas análises foram desenvolvidas inicialmente para o carvão e estão amplamente disponíveis a partir de laboratórios comerciais. Eles são descritos em detalhe nas publicações da *American Society for Testing Materials* (ASTM). A análise imediata é relativamente simples e utiliza um forno de secagem e um forno de laboratório. A análise elementar envolve técnicas químicas mais avançadas. Ambas as análises podem ser realizadas em laboratórios comerciais. A análise imediata determina a umidade, matérias voláteis, cinzas, e por diferença, o conteúdo de carbono fixo do combustível, por meio de testes padrão ASTM. A umidade é analisada pela perda de peso observado a 110 °C. O material volátil é retirado num cadinho fechado por aquecimento lento a 950 ° C, e as amostras são pesadas novamente. Mais de 70% da massa da biomassa corresponde a material volátil. A análise imediata inclui geralmente um teor de umidade medido em base úmida A análise elementar fornece a composição química e o valor poder calorífico superior do combustível. A análise química geralmente fornece o teor de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, e o teor de cinzas de combustível seco, numa base percentual em massa. O valor do poder calorífico superior do combustível é determinado por meio de reação do combustível com o oxigênio em um calorímetro de bomba e medindo o calor liberado a uma quantidade conhecida de água. O calor liberado durante este procedimento representa a quantidade máxima de energia que pode ser obtido a partir da combustão do combustível e é um valor necessário para calcular a eficiência de gaseificação.

a) Umidade

A umidade ou conteúdo de umidade de um combustível sólido é determinado pela relação entre a massa de água contida no combustível e a massa de combustível sólido em base úmida. Para este trabalho a umidade foi determinada no laboratório do NEST e o valor médio utilizado nas simulações foi medido e a média das leituras é utilizada $U_{bio} = 11,2\%$ conforme resultado da

Tabela 2 - Análise Imediata da Biomassa Utilizada (Sales 2015).

a) Análise imediata

A análise imediata classifica a biomassa em termos da umidade em base úmida, carbono fixo, matéria volátil e teor de cinzas através de análise termogravimétrica. A biomassa utilizada nos ensaios experimentais e nas simulações do modelo matemático no presente trabalho foi analisada no Laboratório do NEST e a seguir são apresentados os resultados das análises imediatas conforme tabela 2.

Tabela 2 - Análise Imediata da Biomassa Utilizada

Amostra Biomassa		Umidade (%) (Base Úmida)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Eucalipto	1	11,27	72,77	0,36	15,61
	2	11,21	72,80	0,69	15,30
	3	11,29	73,44	0,83	14,44
	4	11,21	73,29	0,64	14,85
	5	10,87	72,71	0,73	15,69
	Média	11,17	73,00	0,65	15,18
	Desvio Padrão	0,15	0,30	0,16	0,47

b) Análise elementar

A análise elementar fornece o conteúdo em percentual em massa de carbono(C), hidrogênio(H), oxigênio (O), Nitrogênio(N) e Enxofre (S) e é reportada em base seca conforme mostrado na tabela 3:

Tabela 3 - Análise Elementar da Biomassa Utilizada

Amostra Biomassa		Análise Elementar				
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Eucalipto	1	46,55	6,30	0,18	0,093	46,88
	2	46,67	6,38	0,16		46,70
	3	46,96	6,50	0,19		46,26
	4	46,42	6,28	0,15		47,06
	5	46,55	6,33	0,20		46,83
	6	45,35	6,11	0,06		48,39
	7	45,10	6,06	0,05		48,70
	8	45,40	6,05	0,03		48,43
	Média	46,10	6,30	0,10	0,10	47,40
	Desvio Padrão	0,67	0,15	0,06	0,09	0,88

c) Poder Calorífico Superior

Poder calorífico superior é definido de acordo com Basu (2009) como sendo a quantidade de calor libertado por unidade de massa ou o volume de combustível (inicialmente a 25 ° C), uma vez que é queimado e os produtos retornando à temperatura de 25 ° C. Ele inclui o calor latente de vaporização da água. O PCS pode ser medido em um calorímetro de bomba utilizando o ASTM D-2015.

d) Poder calorífico inferior

Os produtos de combustão em geral não conseguem ser arrefecidos para a temperatura inicial do combustível, que é inferior à temperatura de condensação de vapor. Assim, o vapor de água no gás de escape não se condensa e, portanto, o calor latente de vaporização deste componente não é recuperado. O calor eficaz disponível é um valor mais baixo, e é menor do que a energia química armazenada no combustível. O PCI é definido como sendo a quantidade de calor liberado pela combustão menos o calor de vaporização da água no produto de combustão.

No presente trabalho, o valor de PCS foi determinado através da equação de Parikh, Channiwala, e Ghosal (2005) onde o poder calorífico da biomassa pode ser determinado a partir da composição elementar de acordo com a equação (4.1):

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A \text{ (MJ/kg}_{biomassa\ seca})} \quad (4.1)$$

Onde os valores de CHONS são os valores em % da análise elementar (base seca) e o teor de cinzas A é obtido da análise imediata em base úmida, portanto deve ser corrigido para base seca.

Os valores de poder calorífico superior para biomassa geralmente se apresentam na faixa de 15 a 19 MJ/kg sendo que para biomassa lignocelulósica fica na faixa de 17 a 19 MJ/kg e para a maioria dos resíduos agrícolas fica na faixa de 15 a 17 MJ/kg.

E o poder calorífico inferior pode ser estimado com base na seguinte relação:

$$PCI = PCS - (9H+MC)h_{lv} \text{ (kJ/kg}_{biomassa\ seca})} \quad (4.2)$$

Onde H é a fração em massa de hidrogênio (base seca) no combustível sólido e h_{lv} é a entalpia de vaporização da água a 298 K em (kJ/kg) e MC é o conteúdo de umidade da biomassa em base úmida. Aqui o conteúdo de umidade MC=0 uma vez que biomassa seca é considerada.

4.2.1 Representação da entalpia de formação de combustível sólido

O método para representar a entalpia de formação de combustível sólido é mostrado em Souza Santos (2004) com o objetivo de facilitar os cálculos de combustão e gaseificação uma vez que o combustível sólido pode ser tratado como outro qualquer no balanço global de energia. Se carbono puro (grafite) é inserido em um calorímetro para determinar a sua entalpia de combustão ou calor de combustão, a seguinte equação total da combustão ocorre:

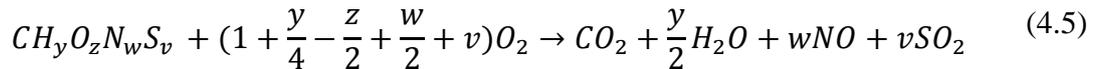


Se os reagentes e produtos estão à 298K, o calor liberado seria a definição do calor de combustão, dado por:

$$PC_C = \frac{1}{M_C} (\overline{h}_{f_C}^0 + \overline{h}_{f_{O_2}}^0 - \overline{h}_{f_{CO_2}}^0) \quad (4.4)$$

Sendo as entalpias de formação do carbono e oxigênio iguais à zero. Se nenhuma água é produzida na reação e a biomassa é tratada como base seca, o poder calorífico superior é igual ao inferior.

Por analogia, o mesmo vale para um combustível sólido geral em combustão completa:



O que conduz a uma relação similar:

$$PCI_{bs,comb} = \frac{1}{M_{comb}} (\overline{h}_{f,comb}^0 - \sum_{j=prod} \nu_j \overline{h}_{f,j}^0) \quad (4.6)$$

Onde ν_j é o coeficiente estequiométrico do componente j e $\overline{h}_{f,j}^0$ é a entalpia de formação do produto j.

É conveniente trabalhar com poder calorífico inferior uma vez que os processos de combustão e gaseificação a água estará usualmente na forma de vapor e o poder calorífico inferior é determinado em base seca. A partir da equação acima, a entalpia de formação do combustível é determinada em base mássica e é dada por:

$$\overline{h}_{f,comb}^0 = PCI_{bs,comb} + \frac{1}{M_{comb}} \sum_{j=prod} \nu_j \overline{h}_{f,j}^0 \quad (4.7)$$

Os coeficientes estequiométricos dos produtos no último somatório da equação acima são os mesmos do lado esquerdo da equação 4.5 e é dado por:

$$a_j = \frac{w_{d,j}}{M_j} \cdot \frac{M_C}{w_{d,c}} \quad (4.8)$$

E a massa molecular representativa da biomassa é dada por:

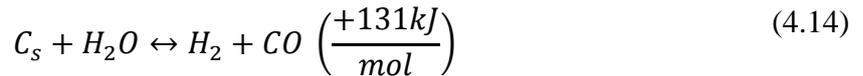
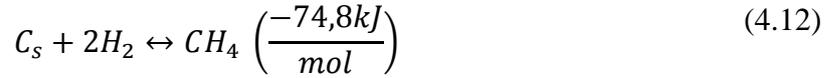
$$M_{comb} = \sum_{j=prod} a_j M_j \quad (4.9)$$

4.3 Equações Preliminares

4.3.1 Reações Heterogêneas

Reações heterogêneas são aquelas em que mais de uma fase está presente. De acordo com Huynh (2011) são descritas como sendo as reações entre as partículas de carbono sólido com o fluido de gaseificação, bem como as reações entre partículas de carbono com gases voláteis provenientes do processo de pirólise. As principais reações heterogêneas e as respectivas entalpias são descritas a seguir:

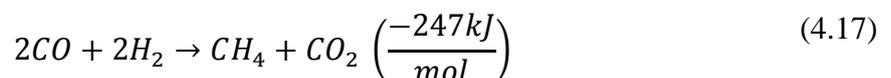
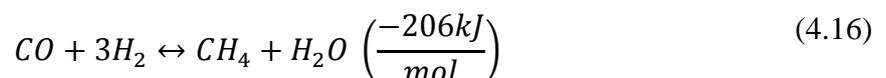
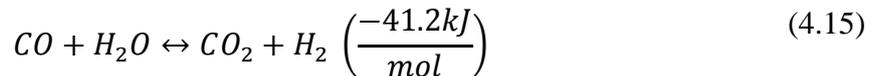


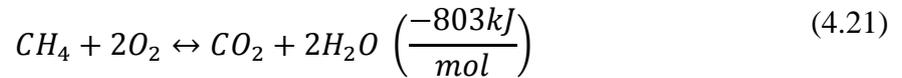
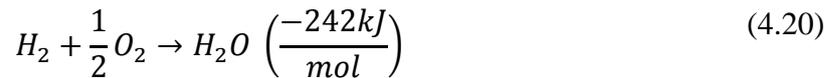
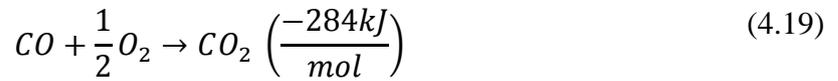
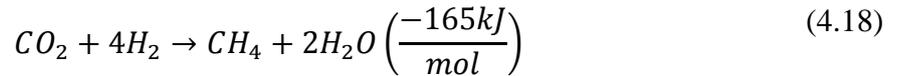


As duas primeiras reações ocorrem na zona de oxidação e fornecem o calor necessário para as reações endotérmicas e sustentam o processo de gaseificação sem a necessidade de fonte adicional de calor. A equação de Boudouard envolve a gaseificação do carvão com CO₂ e ocorre em três etapas, sendo que a taxa de reação é muito menor quando comparada com as reações de oxidação. A gaseificação do carvão na presença de vapor é demonstrada pela reação de gás-água e a taxa de reação é intermediária entre as reações de oxidação e a reação de Boudouard conforme descrito por Basu (2006).

4.3.2 Reações Homogêneas

As reações homogêneas são reações que ocorrem entre os voláteis (liberados durante a pirólise), bem como reações entre os voláteis e o fluido gaseificante. A taxa de cada reação é fortemente dependente da escolha do meio gaseificante e das condições de operação.





4.4 Equacionamento do modelo

Para o equacionamento do modelo de equilíbrio estequiométrico é necessário conhecer a massa molecular da biomassa, as massas molares dos componentes químicos envolvidos nas diversas reações de gaseificação, bem como para a determinação das grandezas termodinâmicas das respectivas espécies envolvidas. A seguir são apresentadas as massas atômicas dos elementos de acordo com Perry's Chemical Handbook(1998):

$$M_C = 12,001 \left(\frac{kgC}{kmol C} \right) \quad (4.22)$$

$$M_H = 1,0079 \left(\frac{kgH}{kmol H} \right) \quad (4.23)$$

$$M_O = 15,9994 \left(\frac{kgO}{kmol O} \right) \quad (4.24)$$

$$M_N = 14,005 \left(\frac{kgN}{kmol N} \right) \quad (4.25)$$

$$M_S = 32,066 \left(\frac{kgS}{kmol S} \right) \quad (4.26)$$

$$M_{ar} = 28,850 \left(\frac{kgar}{kmol_{ar}} \right) \quad (4.27)$$

A composição da biomassa pode ser descrita na forma de $C_X H_Y O_Z N_W S_V$ e os respectivos subscritos podem ser definidos conforme abaixo:

$$X = C/M_C \quad (kmolC/kg_{biomssa\ seca}) \quad (4.28)$$

$$Y = H/M_H \quad (kmolH/kg_{biomssa\ seca}) \quad (4.29)$$

$$Z = O/M_O \quad (kmolO/kg_{biomssa\ seca}) \quad (4.30)$$

$$W = N/M_N \quad (kmolN/kg_{biomssa\ seca}) \quad (4.31)$$

$$V = S/M_S \quad (kmolS/kg_{biomssa\ seca}) \quad (4.32)$$

Onde C, H, O, N, S são os percentuais em massa de cada elemento obtidos da análise elementar da biomassa.

E simplificando na forma de $CH_y O_z N_w S_v$:

$$x = X/X = 1 \quad (molC/molC) \quad (4.33)$$

$$y = Y/X \quad (molH/molC) \quad (4.34)$$

$$z = Z/X \quad (molO/molC) \quad (4.35)$$

$$w = W/X \text{ (molN/molC)} \quad (4.36)$$

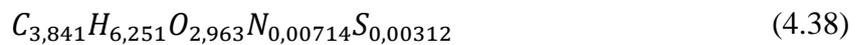
$$v = V/X \text{ (molS/molC)} \quad (4.37)$$

Seja a biomassa utilizada no presente trabalho conforme análise elementar mostrada na tabela 4:

Tabela 4 – Determinação da fórmula empírica da biomassa a partir da análise elementar da biomassa

Elemento	kg/kmol	% massa	100 g	subscrito	Kmol/kg _{bs}	kmol/kmolC
C	12,001	46,1	46,1	X	3,841347	1
H	1,0079	6,3	6,3	Y	6,25062	1,627195
O	15,9994	47,4	47,4	Z	2,962611	0,771243
N	14,005	0,1	0,1	W	0,00714	0,001859
S	32,066	0,1	0,1	V	0,003119	0,000812

Então a fórmula empírica da biomassa em questão é determinada:



Ou:



E de acordo com Souza-Santos (2004) conforme demonstrado anteriormente em 4.2.1 Representação da entalpia de formação de combustível sólido, a massa molecular da biomassa em função dos subscritos é determinada por:

$$M_{BIO} = xM_C + yM_H + zM_O + wM_N + vM_S \left(\frac{kg}{kmol_{biomassa}} \right) \quad (4.40)$$

A partir das tabelas termodinâmicas (Perry's Chemical Handbook,1998) é possível obter as entalpias de formação dos componentes na temperatura de referência 298 K conforme abaixo:

Entalpia de vaporização da água a 298K:

$$h_{lv} = 2544 \left(\frac{kJ}{kg} \right) \quad (4.41)$$

E as respectivas entalpias de formação dos componentes para T=298 K:

$$\bar{h}_{f_{CO_2}}^0 = -393546 \left(\frac{kJ}{kmol_{CO_2}} \right) \quad (4.42)$$

$$\bar{h}_{f_{CO}}^0 = -110541 \left(\frac{kJ}{kmol_{CO}} \right) \quad (4.43)$$

$$\bar{h}_{f_{CH_4}}^0 = -74831 \left(\frac{kJ}{kmol_{CH_4}} \right) \quad (4.44)$$

$$\bar{h}_{f_{H_2O_l}}^0 = -285855 \left(\frac{kJ}{kmol_{H_2O_l}} \right) \quad (4.45)$$

$$\bar{h}_{f_{H_2O_g}}^0 = -241845 \left(\frac{kJ}{kmol_{H_2O_g}} \right) \quad (4.46)$$

$$\bar{h}_{f_{N_2}}^0 = 0 \quad (4.47)$$

$$\bar{h}_{f_{H_2}}^0 = 0 \quad (4.48)$$

$$\bar{h}_{f_{SO_2}}^0 = -296842 \left(\frac{kJ}{kmol_{SO_2}} \right) \quad (4.49)$$

$$\bar{h}_{f_{NO}}^0 = 90297 \left(\frac{kJ}{kmol_{NO}} \right) \quad (4.50)$$

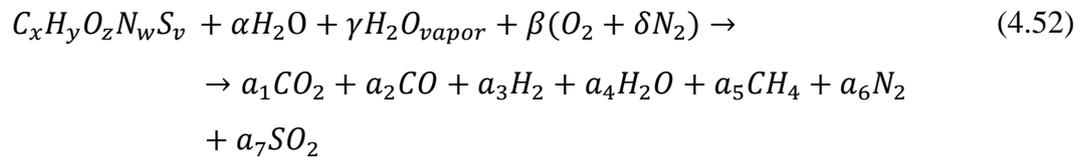
A entalpia molar de formação do combustível pode então ser determinada conforme Souza Santos (2004) de acordo a equação:

$$\bar{h}_{f,comb} = M_{BIO}PCI + x\bar{h}_{f,CO_2}^0 + \frac{y}{2}\bar{h}_{f,H_2O_v}^0 + v\bar{h}_{f,SO_2}^0 + w\bar{h}_{f,N_2}^0 \left(\frac{kJ}{kmol_{biomassa}}\right) \quad (4.51)$$

Análise dimensional:

$$[kJ/kmol] = \left[\frac{kg}{kmol}\right] \cdot \left[\frac{1000 kJ}{kg}\right] + \left[\frac{1}{1}\right] \cdot \left[\frac{kJ}{kmol}\right]$$

A biomassa é principalmente formada pelos elementos químicos na forma de CHONS e a reação da mesma com ar, vapor ou oxigênio, ou mesmo uma mistura dos mesmos pode ser descrita na forma de uma equação geral, como mostrado na equação (4.2):



Onde x, y, z, w e v são os correspondentes subscritos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre contido na biomassa. O conteúdo molar de umidade da biomassa é representado por α e o conteúdo molar de vapor representado por γ .

A quantidade molar de ar é representada por β e δ representa a quantidade molar de nitrogênio. Para a gaseificação com ar, δ assume o valor típico de 3,76 considerando que o ar é composto basicamente de mistura de oxigênio e nitrogênio na proporção de 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio. Para a gaseificação com 100% de oxigênio, o valor de delta é igual à zero.

Efetuando o balanço estequiométrico para cada elemento, um conjunto de equações pode ser determinado:

Carbono:

$$x = a_1 + a_2 + a_5 \quad (4.53)$$

Hidrogênio:

$$y + 2\alpha + 2\gamma = 2a_3 + 2a_4 + 4a_5 \quad (4.54)$$

Oxigênio:

$$z + \alpha + \gamma + 2\beta = 2a_1 + a_2 + a_4 + 2a_7 \quad (4.55)$$

Nitrogênio:

$$w + 2\delta\beta = 2a_6 \quad (4.56)$$

Enxofre:

$$v = a_7 \quad (4.57)$$

E a soma dos coeficientes molares dos produtos:

$$a_8 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \quad (4.58)$$

O modelo de equilíbrio assume que todas as reações químicas estejam em equilíbrio termodinâmico e as principais reações envolvidas são descritas a seguir:

Reação de Boudouard:



Reação de gás - água:



As equações (4.60) e (4.61) podem ser combinadas, resultando na reação de Shift:



Reação de Metanação:



Todas as reações ocorrem na pressão atmosférica e assumindo que todos os gases são ideais, a equação genérica das constantes de equilíbrio pode ser escrita conforme abaixo como resultado da minimização da função de Gibbs conforme (Basu 2009.):

Assim, as constantes de equilíbrio k_1 proveniente da reação de gás-água e k_2 proveniente da reação de metanação podem ser escritas como:

$$k_1 = \frac{a_1 a_3}{a_2 a_4} = e^{-(\bar{g}_{T,CO_2} + \bar{g}_{T,H_2} - \bar{g}_{T,CO} - \bar{g}_{T,H_2O})/RT} \quad (4.63)$$

$$k_2 = \frac{a_5 a_4}{a_2 a_3^3} = e^{-(\bar{g}_{T,H_2O} + \bar{g}_{T,CH_4} - \bar{g}_{T,CO} - 3\bar{g}_{T,H_2})/RT} \quad (4.64)$$

Onde $\bar{g}_{T,i}$ é definida como a equação de Gibbs :

$$\bar{g}_{T,i} = \bar{h}_T - T\bar{s}_T \left(\frac{kJ}{kmol} \right) \quad (4.65)$$

E a temperatura de equilíbrio das reações pode ser determinada através da primeira lei da termodinâmica que pode ser escrita como função da entalpia dos reagentes e dos produtos da reação onde o volume de controle do reator é considerado adiabático:

$$\sum_R N_i \bar{h}_{ir} - \sum_P N_f \bar{h}_{ip} = 0 \quad (4.66)$$

Onde \bar{h}_{ir} e \bar{h}_{ip} são as entalpias de formação [kJ/kmol] dos reagentes no estado de referência ($T_0 = 298.15 K$ and $P_0 = 1 atm$) e dos produtos na temperatura T (K) e pressão atmosférica. A temperatura T é assumida no modelo e é determinada através de processo iterativo com base em um erro pré-estabelecido.

A variação de entalpia é dada por:

$$\Delta_H = h_f^0 + \int_{T_0}^T C_p dt \quad (4.67)$$

E desenvolvendo a equação acima como função da temperatura:

$$\begin{aligned} \overline{h}_{f_{bio,seca}}^0 + \alpha \overline{h}_{f_{H_2O,l}}^0 + \gamma \overline{h}_{f_{H_2O,v}}^0 + \beta (\overline{h}_{f_{O_2}}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_{O_2}} dt) + \delta \beta (\overline{h}_{f_{N_2}}^0 \\ + \int_{T_0}^T c_{p_{N_2}} dt) = a_1 (\overline{h}_{f_{CO_2}}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_{CO_2}} dt) + a_2 (\overline{h}_{f_{CO}}^0 \\ + \int_{T_0}^T c_{p_{CO}} dt) + a_3 (\overline{h}_{f_{H_2}}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_{H_2}} dt) + a_4 (\overline{h}_{f_{H_2O}}^0 \\ + \int_{T_0}^T c_{p_{H_2O}} dt) + a_5 (\overline{h}_{f_{CH_4}}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_{CH_4}} dt) + a_6 (\overline{h}_{f_{N_2}}^0 \\ + \int_{T_0}^T c_{p_{N_2}} dt) + a_7 (\overline{h}_{f_{SO_2}}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_{N_2}} dt) \end{aligned} \quad (4.68)$$

Calor específico, entalpia e entropia dos reagentes e produtos da equação acima, são calculados como função da temperatura de acordo com as equações de (Burcat 2005):

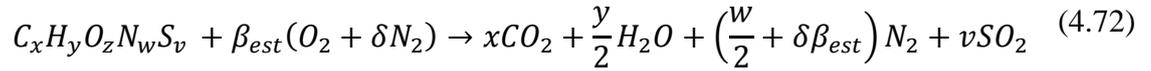
$$c_p = R(c_1 + c_2 T + c_3 T^2 + c_4 T^3 + c_5 T^4) \text{ (kJ/kmol K)} \quad (4.69)$$

$$h = R \left(c_1 T + \frac{c_2 T^2}{2} + \frac{c_3 T^3}{3} + \frac{c_4 T^4}{4} + \frac{c_5 T^5}{5} + c_6 \right) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right) \quad (4.70)$$

$$s = R \left(c_1 \ln T + c_2 T + \frac{c_3 T^2}{2} + \frac{c_4 T^3}{3} + \frac{c_5 T^4}{4} + c_7 \right) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right) \quad (4.71)$$

Os valores de c_1 a c_7 são obtidos para cada componente em duas séries, uma para valores de temperatura até 1000 K e outra série para valores acima de 1000K e os valores estão descritos no código do programa em anexo.

Considerando a combustão estequiométrica da biomassa e a relação de equivalência (ER), β pode ser determinado:



Através do balanço de oxigênio:

$$\beta_{est} = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} + v \quad (4.73)$$

O fator de ar ou razão de equivalência é definido como sendo a relação entre a quantidade real de ar fornecida e a quantidade de ar estequiométrica:

$$ER = \frac{A/C}{A/C_{est}} = \frac{\beta}{\beta_{est}} \quad (4.74)$$

A quantidade molar de umidade na biomassa é definida como função da massa molecular da biomassa em base úmida e do conteúdo de umidade em porcentagem:

$$\alpha = \frac{MC \cdot M_{bio}}{M_{H_2O}(100 - MC)} \quad (4.75)$$

Onde MC é o percentual de umidade em base úmida, M_{bio} é a massa molecular da biomassa e M_{H_2O} a massa molecular da água.

A partir da definição da taxa de vapor em relação ao fluxo de biomassa (SB) como sendo a relação entre o fluxo mássico de vapor e o fluxo mássico de biomassa seca, pode-se determinar o valor do conteúdo molar de vapor:

(4.76)

$$\gamma = \frac{SB(M_{bio})}{M_{H_2O}}$$

E finalmente o valor de δ a partir do conteúdo de oxigênio do agente gaseificante:

$$\delta = \frac{100 - OP}{OP} \quad (4.77)$$

Um sistema não linear cujas incógnitas são os coeficientes molares dos produtos a_1 até a_8 e a temperatura de equilíbrio termodinâmico é gerado a partir das equações do balanço de massa e das constantes de equilíbrio. Os coeficientes a_1 até a_8 são utilizados para a solução da equação da energia 4.68 e a integração da mesma resulta em uma equação polinomial da temperatura.

Para a solução do sistema não linear, bem como da equação polinomial da temperatura, utilizou-se a função *fsolve* do Scilab[®] que utiliza o método de Powell híbrido para a solução do sistema de equações não lineares, em um processo iterativo onde a temperatura inicial é assumida.

4.5 Balanço de Massa

4.5.1 Massa de água proveniente da umidade da biomassa

A massa de água contida na biomassa úmida é determinada em função do conteúdo molar de água e da massa molecular:

$$m_{H_2O_u} = \alpha M_{H_2O} \left(\frac{kg_{\text{água}}}{kg_{\text{biomassa seca}}} \right) \quad (4.78)$$

4.5.2 Massa de vapor introduzido

E a massa de vapor injetado no interior do reator é determinada em função do conteúdo molecular de vapor e da massa de água:

$$m_v = \gamma M_{H_2O} \left(\frac{kg_{\text{vapor}}}{kg_{\text{biomassa seca}}} \right) \quad (4.79)$$

4.5.3 Massa de água proveniente da combustão

Considerando a combustão estequiométrica da biomassa conforme equação 4.73

$$m_{H_2O_{comb}} = \frac{y}{2} M_{H_2O} \left(\frac{kg_{\text{água}}}{kg_{\text{biomassa seca}}} \right) \quad (4.80)$$

4.5.4 Massa da biomassa úmida

É a soma da massa da biomassa seca e da massa de umidade do combustível:

$$m_{comb_u} = M_{Bio} + m_{H_2O_u} \left(\frac{kg_{\text{biomassa úmida}}}{kg_{\text{biomassa seca}}} \right) \quad (4.81)$$

4.5.5 Massa de ar estequiométrico

Ainda conforme a equação 4.73 a massa de ar estequiométrica é determinada através do balanço de massa pela relação:

$$m_{ar\ est} = 2 * \delta\beta_{est} M_N + 2 M_O\beta_{est} \left(\frac{kg_{ar}}{kg_{biomassa\ seca}}\right) \quad (4.82)$$

4.5.6 Relação ar combustível

Por definição, a relação ar combustível é definida como sendo a relação entre a quantidade de ar introduzida no interior do reator e a massa de biomassa:

$$AF_m = \frac{m_{ar\ est}}{M_{BIO}} \beta_{est} \left(\frac{kmol_{ar}}{kmol_{biomassa\ seca}}\right) \quad (4.83)$$

E a relação ar combustível volumétrica é dada por:

$$AF_v = AF_m / \rho_{ar} \quad (4.84)$$

4.5.8 Massa de oxigênio

Da equação geral da gaseificação através do balanço de massa:

$$m_O = 2\beta M_O \left(\frac{kg_O}{kmol_{biomassa\ seca}}\right) \quad (4.85)$$

4.5.9 Massa de nitrogênio

Da equação geral da gaseificação através do balanço de massa:

$$m_N = 2\delta\beta M_N \left(\left(\frac{kg_N}{kmol_{biomassa\ seca}} \right) \right) \quad (4.86)$$

4.5.9 Massa de ar

Ainda conforme a equação geral da gaseificação:

$$m_{ar} = \beta M_{ar} = m_O + m_N \left(\left(\frac{kg_{ar}}{kmol_{biomassa\ seca}} \right) \right) \quad (4.87)$$

4.5.10 Massa dos reagentes

É a soma dos reagentes da equação geral da gaseificação, combustível úmido, vapor oxigênio e nitrogênio:

$$m_R = m_{comb_u} + m_v + m_O + m_N \left(\left(\frac{kg_{reagentes}}{kmol_{biomassa\ seca}} \right) \right) \quad (4.88)$$

4.5.11 Massa do gás produzido

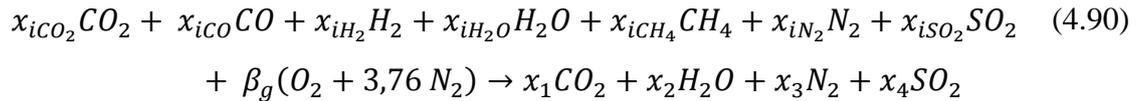
É a soma das massas dos produtos de gaseificação conforme equação geral:

$$m_{gas} = a_1 M_{CO_2} + a_2 M_{CO} + a_3 M_{H_2} + a_4 M_{H_2O} + a_5 M_{CH_4} + a_6 M_{N_2} \quad (4.89)$$

$$+ a_8 M_{SO_2} \left(\left(\frac{kg_{gas}}{kg_{biomassa\ seca}} \right) \right)$$

4.6 Poder Calorífico do Gás

Para a determinação do poder calorífico do gás produzido, considera-se a reação do gás produzido considerando as frações molares de cada espécie, reagindo com ar e formando os produtos de combustão conforme a equação:



Onde $x_i = a_i/a_7$ representa a fração molar de cada espécie no gás produzido na gaseificação:

Através do balanço atômico determinam-se os coeficientes do segundo membro da equação acima:

Para o Carbono:

$$x_1 = x_{iCO_2} + x_{iCO} + x_{iCH_4} \quad (4.91)$$

Para o Hidrogênio:

$$x_2 = x_{iH_2} + x_{iH_2O} + 2x_{iCH_4} \quad (4.92)$$

Para o Oxigênio:

$$\beta_g = (2x_1 + x_2 + 2x_4 - x_5)/2 \quad (4.93)$$

$$x_5 = 2x_{iCO_2} + x_{iCO} + x_{iH_2O} + 2x_{iSO_2} \quad (4.94)$$

Para o enxofre:

$$x_4 = x_{iSO_2} \quad (4.95)$$

Para o Nitrogênio:

$$x_3 = x_{iN_2} + 3,76 \beta \quad (4.96)$$

Através do balanço de energia da equação 4.90, tem se a igualdade entre energia dos reagentes e produtos:

$$h_g + \beta_g \left(\overline{h}_{f_{O_2}}^0 + \delta \overline{h}_{f_{N_2}}^0 \right) = Q_r + h_{prod\ comb} \quad (4.97)$$

Onde :

h_g é a entalpia de formação do gás proveniente da gaseificação;

β_g é a quantidade molar de ar para a queima completa do gás gerando os produtos de combustão conforme a equação 4.93;

Q_r é o calor gerado na reação de combustão do gás;

$h_{prod\ comb}$ corresponde à entalpia dos produtos de combustão na temperatura de gaseificação;

A entalpia do gás pode ser determinada pela relação:

$$h_g = x_{iCO_2} \overline{h}_{f_{CO_2}}^0 + x_{iCO} \overline{h}_{f_{CO}}^0 + x_{iH_2} \overline{h}_{f_{H_2}}^0 + x_{iH_2O} \overline{h}_{f_{H_2O}}^0 + x_{iCH_4} \overline{h}_{f_{CH_4}}^0 + x_{iN_2} \overline{h}_{f_{N_2}}^0 + x_{iSO_2} \overline{h}_{f_{SO_2}}^0 \left(\frac{kJ}{kmol} \right) \quad (4.98)$$

E o calor resultante da reação pode ser calculado:

$$Q_r = h_g + \beta_g \left(\overline{h}_{f_{O_2}}^0 + \delta \overline{h}_{f_{N_2}}^0 \right) - \left(\overline{h}_{f_{CO_2}}^0 + x_2 \overline{h}_{f_{H_2O}}^0 + x_3 \overline{h}_{f_{N_2}}^0 + x_4 \overline{h}_{f_{SO_2}}^0 \right) \left(\frac{kJ}{kmol} \right) \quad (4.99)$$

Neste caso, o PCI do gás é o próprio calor de reação e para ser determinado em $\left(\frac{kJ}{Nm^3}\right)$ a partir do valor acima em $\left(\frac{kJ}{kmol}\right)$ basta multiplicar por $\frac{P}{RT}$, onde P é dado em N/m², R=8,3144 kJ/kmolK e T em K.

4.7 Taxa de geração de gás

A quantidade molar do gás produzido pela gaseificação é dada por a_7 e corresponde à soma dos coeficientes molares das espécies. Considerando a equação geral dos gases perfeitos, taxa de geração de gás pode ser calculada pela relação:

$$Y_g = \frac{a_7}{M_{BIO}} R T_0 / P_0 (Nm^3 \text{ gás}) / (kg \text{ biomassa}) \quad (4.100)$$

Análise dimensional:

$$[a_7] = \frac{[kmol \text{ gás}]}{[kmol \text{ bio}]}$$

$$[M_{BIO}] = \frac{[kg \text{ bio}]}{[kmol \text{ bio}]}$$

$$[R] = \frac{[kJ]}{[kmol \text{ K}]}$$

$$[Y_g] = \frac{\frac{[kmol \text{ gás}]}{[kmol \text{ bio}]}}{\frac{[kg \text{ bio}]}{[kmol \text{ bio}]}} \cdot \frac{[kJ]}{[kmol \text{ gás} \text{ K}]} \cdot K \cdot \frac{1}{\frac{N}{m^2}} = \frac{m^3}{kg_{bio}}$$

4.8 Eficiência a frio do gaseificador

Assim a eficiência a frio é definida como sendo a relação entre

$$E_f = Y_g * \frac{PCI_g}{PCI} (\%) \quad (4.101)$$

Análise dimensional:

$$[E_f] = \left[\frac{m^3}{kg_{bio}} \right] \cdot \frac{[\frac{kJ}{m^3}]}{[\frac{kJ}{kg_{bio}}]} \times 100 [\%]$$

4.9 Fluxograma e desenvolvimento do modelo

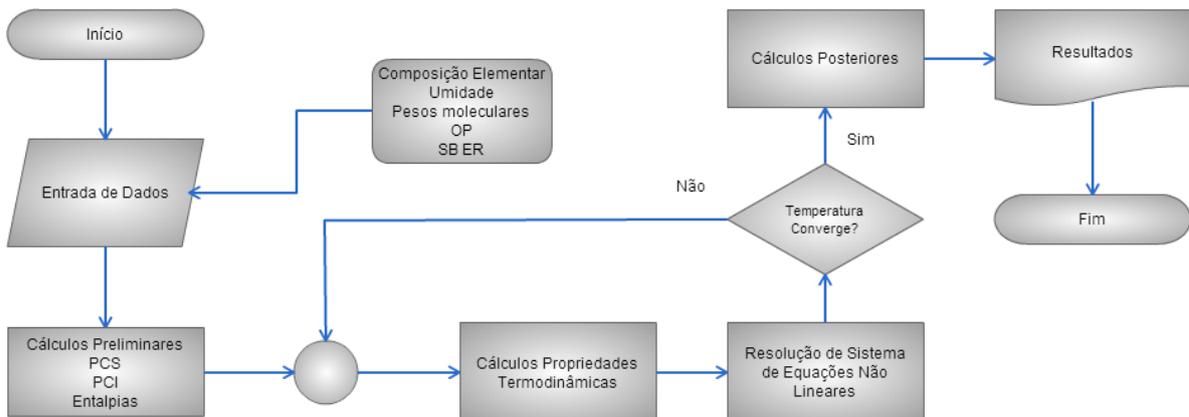


Figura 7 – Fluxograma do modelo matemático desenvolvido

O modelo matemático utiliza a composição molecular da biomassa na forma de análise elemental e o conteúdo de umidade como dados de entrada. O modelo também considera o fator de ar ou razão de equivalência, a relação vapor biomassa e a concentração de oxigênio no agente gaseificante. Também são introduzidas as temperaturas iniciais dos reagentes, ar e biomassa e as entalpias de formação dos elementos envolvidos nas reações.

Através do balanço das equações e dos dados introduzidos, são calculados os pesos moleculares e o poder calorífico superior PCS da biomassa. Através destes dados, são determinados os valores de α , β e γ e a entalpia de formação da biomassa. A temperatura

inicial da reação é assumida como sendo a temperatura de equilíbrio e as propriedades termodinâmicas são calculadas para determinação das constantes de equilíbrio. O sistema de equações não lineares é então resolvido através da utilização da função *fsolve* do software livre Scilab®. A partir da determinação dos coeficientes estequiométricos do sistema não linear, são determinados os coeficientes da equação polinomial da temperatura gerada pela integração da equação da energia e a temperatura calculada é utilizada em processo iterativo até que haja a convergência da mesma dentro de faixa de erro estipulada no programa. Depois da convergência, considerando o sistema em equilíbrio, a composição molar das espécies e suas propriedades termodinâmicas são calculadas.

O Modelo foi codificado com o uso do software Scilab®, que é um *software* científico para computação numérica semelhante ao Matlab® que fornece um poderoso ambiente computacional aberto para aplicações científicas.

O desenvolvimento do software teve início em 1990 pelos pesquisadores do INRIA (Institut National de Recherche en Informatique et en Automatique) e do ENPC (École Nationale des Ponts et Chaussées), e no momento pelo Consorcio Scilab desde Maio de 2003. O Scilab no momento é mantido e desenvolvido pela empresa *Scilab Enterprises* desde Julho de 2012. O software é distribuído gratuitamente via Internet desde 1994, o Scilab é atualmente usado em diversos ambientes industriais e educacionais pelo mundo e maiores informações podem ser obtidas diretamente na página na internet: www.scilab.org

Scilab é uma linguagem de programação de alto nível, orientada à análise numérica. A linguagem provê um ambiente para interpretação, com diversas ferramentas numéricas. Algoritmos complexos podem ser criados em poucas linhas de código, em comparação com outras linguagens como C, Fortran, ou C++.

O ambiente Scilab inclui centenas de funções matemáticas com a possibilidade de adicionar interativamente programas de várias linguagens (FORTRAN, C, C++, Java). (Possui sofisticadas estruturas de dados, incluindo listas, polinômios, sistemas lineares...), um interpretador de linguagem de programação de alto nível. O usuário pode definir novos tipos de informação e operações sobre esses tipos.

Algumas ferramentas estão disponíveis neste sistema:

- Gráficos 2D e 3D, animação;
- Álgebra linear e matrizes esparsas;
- Polinômios e funções racionais;

- Interpolação, aproximação;
- Simulação: solucionador de sistemas de equações diferenciais explícitos e implícitos;
- *Scicos*: modelador e simulador de sistemas dinâmicos híbridos;
- Otimização diferencial e não diferencial;
- Processamento de sinais;
- Grafos e Redes;
- Scilab paralelo;
- Estatística;
- Interface com o Computer Álgebra *Maple*;
- Interface com Fortran, C, C++, Java.

Capítulo 5

RESULTADOS E VALIDAÇÃO DO MODELO

5.1 Características do Gaseificador do NEST

Martínez et al. (2011) descreveram o gaseificador de duplo estágio de alimentação de ar do NEST que foi projetado e construído pela empresa Termoquip Energia Alternativa Ltda. (Campinas, São Paulo Brasil). O gaseificador tem um diâmetro interno de 0,3 m e uma altura (a partir do topo do reator para a grelha) de 1,06 m. O equipamento destina-se à produção de gás combustível a partir de madeira e outros materiais carbonáceos, com baixo teor de alcatrão ($<35 \text{ mg /Nm}^3$ na saída do reator) e partículas ($<10 \text{ mg/Nm}^3$ na saída de filtro). O gaseificador é construído em aço carbono com um revestimento interno de material refratário. Ao longo do reator seis termopares do tipo K permitem registrar as temperaturas em diferentes pontos do reator. Um dispositivo vibrador, na parte superior do gaseificador, acoplado com um temporizador, realiza a distribuição homogênea de biomassa e o fluxo no interior do reator. Além disso, outro vibrador também acoplado com um temporizador na parte inferior do gaseificador permite descarregar as cinzas através da grelha.

Para a realização dos ensaios com injeção de vapor, o gaseificador de duplo estágio foi adaptado para o fornecimento de misturas de ar, vapor e oxigênio através da adequação de um dos estágios de fornecimento de ar para permitir a introdução de vapor e oxigênio no interior

do reator. A Figura 8 mostra os dados nominais do gaseificador de duplo estágio fornecidos pelo fabricante conforme (Martínez et al. 2011):

Característica	Valor	Unidade
Potência térmica	50	kW
Potência elétrica esperada	10	kW
Potência térmica específica	1200 ± 500	kW/m ²
Consumo de biomassa (base seca)	10	kg/h
Consumo de biomassa (umidade 15%)	12	kg/h
Tamanho da biomassa	20 - 60	mm
Fator de ar	0,35	---

Figura 8 – Características do gaseificador adaptado para a gaseificação com vapor e biomassa descrita por Martínez et al. (2009)

E a Figura 9 mostra a imagem dos gaseificador e seus principais componentes.



Figura 9 – Gaseificador de leito fixo de duplo estágio adaptado para a injeção de vapor e oxigênio descrito por Martínez et al.(2011)

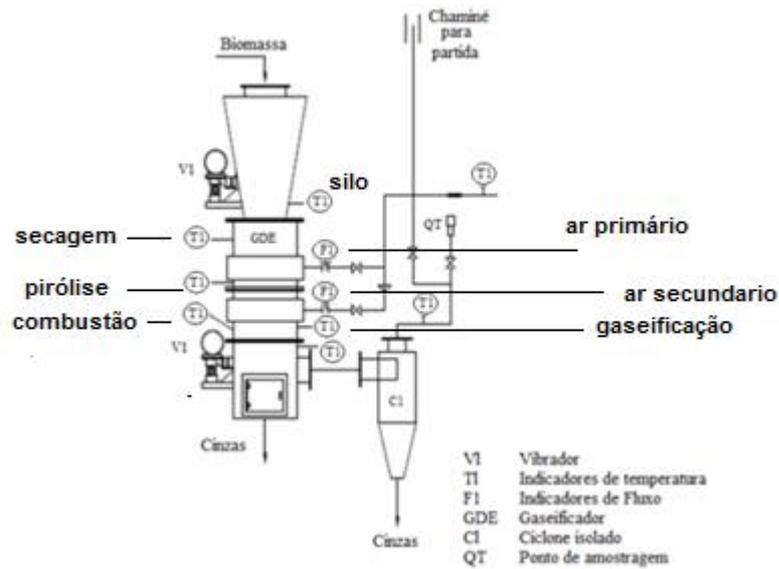


Figura 10 – Esquema do gaseificador e respectivos controles de temperatura

5.2 Validação do Modelo

Para a validação do modelo desenvolvido, os dados experimentais para misturas obtidas por Campoy et al. (2009) foram comparados com as simulações realizadas com o modelo, utilizando-se a mesma biomassa empregada nos testes experimentais dos autores, que corresponde a $C H_{1,4} O_{0,64}$ equivalente a $C=50,76\%$; $H=5,92\%$ e $O=43,32\%$ e umidade = $6,3\%$. Com os dados de entrada introduzidos no modelo, foram efetuadas as simulações para as condições dos testes efetuados pelos autores e os resultados são mostrados na tabela 5 onde **E** corresponde ao resultado experimental e **M** corresponde ao resultado obtido com o modelo desenvolvido no presente trabalho.

Tabela 5 – Validação do modelo com os dados experimentais obtidos por Campoy et al. (2009) em base seca

Teste	OP	ER	SB	CO (%)		H ₂ (%)		CO ₂ (%)		CH ₄ (%)		PCI (MJ/Nm ³)		RMS
				E	M	E	M	E	M	E	M	E	M	
1	21,00	0,35	0,00	15,80	24,57	8,70	17,03	15,10	9,68	5,10	2,08	4,76	5,30	6,08
2	21,00	0,33	0,22	15,40	19,30	11,90	19,26	15,90	13,96	4,80	3,27	4,95	5,01	3,89
3	21,00	0,33	0,45	13,80	14,46	13,30	20,12	17,00	17,56	4,60	4,12	4,83	4,51	3,09
4	21,00	0,27	0,23	15,00	17,62	14,00	18,90	16,20	16,67	4,70	6,46	5,09	5,84	2,64
5	21,00	0,27	0,43	11,90	12,96	16,20	19,67	18,60	20,12	5,30	7,28	5,15	5,29	1,97
6	30,00	0,36	0,32	18,90	24,24	16,40	24,20	17,60	15,42	5,50	2,00	6,12	5,23	4,63
7	30,00	0,35	0,60	15,70	18,18	18,30	25,70	18,80	19,93	5,70	3,24	6,00	4,68	3,74
8	30,00	0,25	0,31	20,80	21,40	20,00	24,53	15,80	19,30	6,70	7,38	7,19	6,77	2,60
9	30,00	0,24	0,58	15,30	14,39	22,30	25,24	20,30	24,66	7,10	9,29	6,88	6,00	2,61
10	35,00	0,38	0,33	20,00	26,57	17,50	25,38	16,80	16,06	5,60	1,55	6,41	5,30	4,97
11	35,00	0,34	0,56	17,50	21,06	21,80	27,89	18,00	20,24	6,10	3,31	6,75	5,14	3,61
12	35,00	0,27	0,31	23,90	24,86	22,40	27,06	12,60	18,35	7,30	5,74	8,06	6,78	3,46
13	35,00	0,26	0,63	19,30	16,57	25,10	28,10	16,20	24,53	7,40	7,76	7,81	5,84	4,24
14	40,00	0,32	0,10	27,40	35,26	18,30	26,84	16,20	12,23	7,30	2,31	8,06	7,16	5,94
15	40,00	0,33	0,29	25,10	25,54	23,10	28,37	13,70	16,15	6,50	2,58	8,00	6,29	3,23
16	40,00	0,35	0,36	23,90	27,93	22,30	28,29	14,60	17,24	6,70	2,23	7,83	5,81	4,08
17	40,00	0,32	0,54	20,20	22,85	24,50	29,89	16,70	20,97	6,90	3,92	7,67	5,62	3,67
18	40,00	0,33	0,57	19,30	22,51	25,70	29,87	17,00	21,15	6,70	3,61	7,62	5,43	3,44
19	40,00	0,26	0,30	28,50	26,84	25,70	28,57	9,20	18,68	8,10	6,18	9,28	7,23	4,66
20	40,00	0,24	0,56	23,50	18,70	27,50	29,33	14,60	24,81	7,70	8,75	8,70	6,53	5,22
Média														3,89

Foram calculados os erros médios quadráticos (RMS) para cada corrida, sendo os valores apresentados na tabela acima através da expressão 4.102, onde E_i são os valores experimentais e M_i corresponde aos valores preditos pelo modelo matemático sendo N o número de experimentos realizados conforme mostrado abaixo:

$$RMS = \sqrt{\frac{(E_i - M_i)^2}{N}} \quad (4.102)$$

.Os valores dos erros médio quadráticos são compatíveis com os encontrados na literatura, conforme Jarungthammachote and Dutta (2007), Puig-Arnavat et al. (2010), Pieratti (2011) e. Sreejith et al. (2014).

Vale ressaltar que o modelo apresenta boa aproximação com os dados experimentais, sendo questionáveis algumas medidas experimentais do autor nos testes 1 e 19 que apresentam valores muito divergentes aos normalmente encontrados na literatura. Aqui é possível concluir que o modelo do presente trabalho superestima as concentrações de hidrogênio e metano, apresentando valores acima dos experimentais para praticamente todas as corridas, com boa aproximação para as demais espécies podendo ser usado para estimar os resultados a serem obtidos nas mais diversas condições de misturas. Também é interessante dizer que uma validação de um modelo tal como efetuado no presente trabalho, para uma gama abrangente de dados e condições de misturas, não foi encontrado na literatura, sendo as comparações existentes efetuadas com poucos valores experimentais. Em se tratando de gaseificação, os gases de saída de maior importância são hidrogênio e monóxido de carbono uma vez que apresentam maior peso no poder calorífico do gás de saída e os comparativos dos resultados obtidos com o presente modelo e os dados experimentais do autor são apresentados:

CO (%) Experimental (Campoy 2009) x Presente Modelo

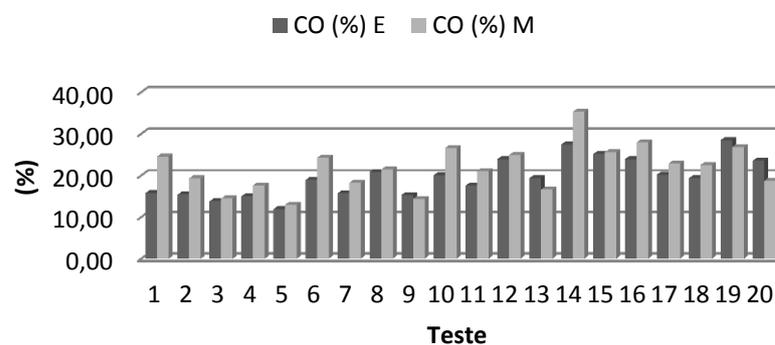


Figura 11 - Comparativo de valores experimentais de monóxido de carbono com os dados de (Campoy et al. 2009) e presente modelo.

H₂ (%) Experimental - Dados de Campoy(2009) x Presente Modelo

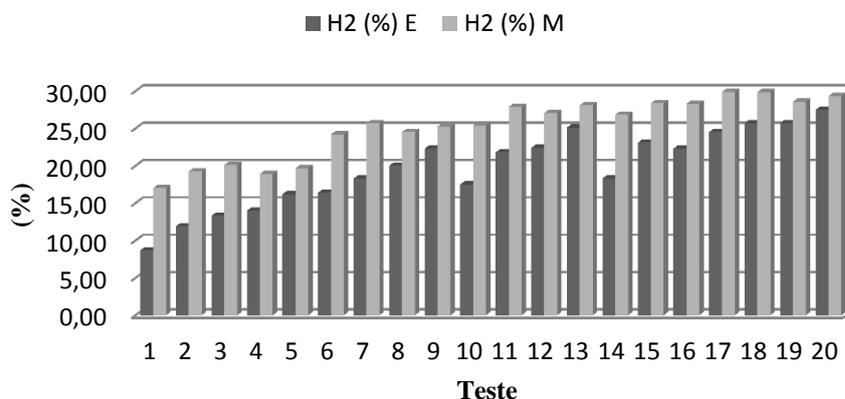


Figura 12 - Comparativo de valores experimentais de hidrogênio (Campoy et al. 2009) e presente modelo.

5.3 Dados Experimentais do NEST

Os ensaios experimentais foram realizados no NEST a fim de obter a maior concentração de hidrogênio através da variação dos valores de ER e SB e foram medidas as concentrações de CO, H₂ e CH₄, bem como medidos os perfis de temperaturas ao longo das zonas de secagem, pirólise, combustão, gaseificação, ar primário e secundário, bem como determinados os respectivos comportamentos ao longo da realização dos ensaios, conforme mostra a figura 13;

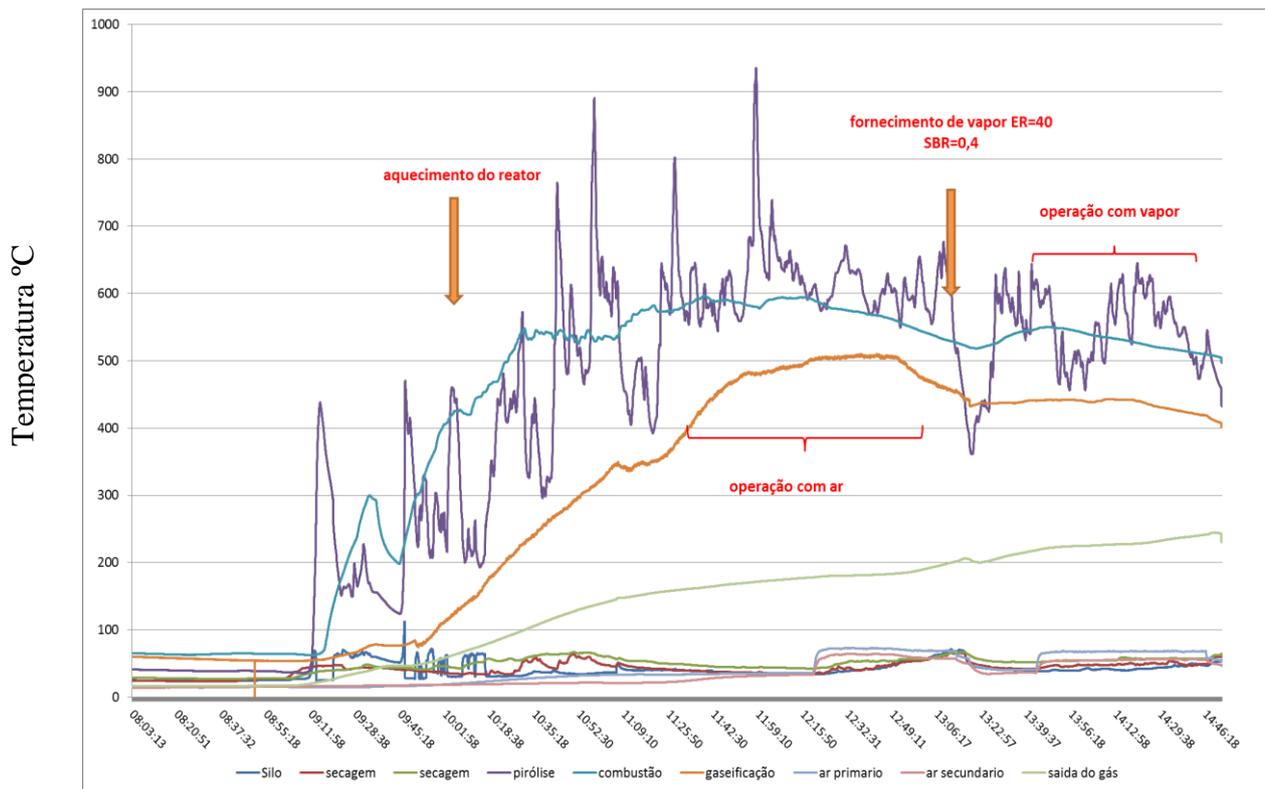


Figura 13 - Temperatura das zonas do gaseificador medidas ao longo dos ensaios experimentais obtidos por Sales (2015).

A partir dos registros dos perfis de temperatura ao longo do gaseificador, pode-se observar o comportamento transitório durante o aquecimento do gaseificador, bem como das mudanças ocorridas nas temperaturas de combustão e gaseificação quando da introdução de vapor. A partir do ponto de introdução de vapor no gaseificador observa-se uma queda nas temperaturas de combustão e gaseificação, enquanto existe a tendência de aumento da temperatura do gás de síntese.

Os valores obtidos foram registrados através de sistema de aquisição de dados e as leituras realizadas conforme a Tabela 6:

Tabela 6 - Resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados no gaseificador com injeção de misturas de ar (OP=21%) e vapor d'água no trabalho de (Sales 2015)

ER	SB	T _{sec} (°C)	T _{piro} (°C)	T _{comb} (°C)	T _{gas} (°C)	CO(%)	CH ₄ (%)	H ₂ (%)	PCI(MJ/Nm ³)
0,4	0,0	73,50- 75,30	648,60- 689,30	505,70- 508,10	487,70- 508,10	16,91- 18,68	1,2-1,6	17,00- 17,36	4,40-4,80
0,4	0,4	53,10- 53,80	583,60- 632,40	559,10- 573,30	502,80 507,10	11,72 12,71	1,5-1,7	19,00- 19,85	4,06-4,35
0,4	1,0	73,00- 75,20	608,10- 671,00	497,30- 502,90	486,90- 500,80	8,68- 8,73	1,3-1,4	21,01- 21,63	3,83-3,95
0,3	0,0	53,40- 55,40	539,90- 610,80	631,80- 636,10	533,00- 533,50	15,39- 15,45	1,5-1,6	16,24- 16,31	4,23-4,27
0,3	0,4	60,40- 64,20	453,40- 512,00	595,10- 611,20	516,60- 518,50	8,21- 8,29	1,5-1,6	18,00- 18,92	3,51-3,67
0,3	1,0	79,10- 79,50	557,20- 579,10	608,70- 609,40	518,90- 519,70	7,21- 7,22	1,5-1,6	19,00- 19,07	3,50-3,54
0,35	0,0	55,10- 57,00	488,50- 545,90	654,00- 639,50	454,10- 472,10	20,73- 21,19	1,6-1,8	16,00- 16,58	4,92-5,11
0,35	0,4	67,70- 67,80	533,60- 537,10	569,00- 569,80	533,00- 533,40	12,73- 12,82	1,6-1,7	18,00- 18,84	4,12-4,26
0,35	1,0	58,10- 69,10	546,30- 646,00	614,80- 632,10	509,20- 511,10	8,39- 13,82	1,5-1,8	20,00- 20,83	3,75-4,64
0,25	0,7	78,7- 85,7	505,50- 622,90	465,10- 481,40	403,60- 434,50	14,02- 15,78	1,4-2,4	16,06- 16,17	4,00-4,60
0,4	0,7	75,1- 79,3	524,60- 687,50	452,30- 465,10	398,10- 414,90	8,90- 9,00	1,4-1,5	16,95- 17,07	3,45-3,51

Tabela 7 - Resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados no gaseificador com injeção de misturas de oxigênio (OP=100%) e vapor d'água, obtidos por (Sales, 2015).

ER	SB	T _{sec} (°C)	T _{piro} (°C)	T _{comb} (°C)	T _{gas} (°C)	CO(%)	CH ₄ (%)	H ₂ (%)	PCI(MJ/Nm ³)
0,4	0,4	114,40- 120,70	597,20- 628,80	627,30- 689,00	594,50- 610,00	23,06- 23,26	3,50- 3,58	34,06- 34,53	7,84-7,94
0,4	1,0	84,90- 89,20	562,90- 697,80	651,10- 688,30	598,50 615,10	20,76 20,85	3,15- 3,30	34,65- 35,94	7,49-7,69
0,3	0,4	88,70- 93,10	389,00- 523,00	503,10- 504,00	385,60- 398,00	24,01- 24,49	5,30- 5,44	27,43- 27,54	7,89-8,01
0,3	1,0	85,10- 85,50	552,50- 655,60	480,20- 490,60	385,30- 395,70	17,67- 17,85	3,25- 4,01	32,61- 32,73	6,91-7,28
0,35	0,4	93,00- 98,00	351,60- 794,80	541,00- 679,00	456,20- 584,30	24,57- 24,96	4,24- 4,78	33,01- 33,56	8,18-8,48
0,35	1,0	84,50- 85,10	443,20- 544,50	480,70- 490,60	399,00- 414,00	17,98- 18,05	3,37- 3,46	33,33- 33,79	7,07-7,16

Para efeito de comparação, foram considerados os maiores valores experimentais obtidos, por convenção. Os dados da biomassa utilizada e umidade foram inseridos no modelo matemático e os valores experimentais foram comparados com os calculados pelo modelo matemático desenvolvido e os resultados são apresentados na tabela 8:

Tabela 8 – Comparativo dos valores percentuais em base seca simulados no modelo com os dados experimentais obtidos por (Sales 2015). E=Experimental M= Modelo

Teste	OP	ER	SB	CO		CH ₄		H ₂		RMS
				E	M	E	M	E	M	
1		0,40	0,00	18,70	20,39	1,60	1,16	17,40	17,18	1,02
2		0,40	0,40	12,70	11,81	1,70	2,75	19,90	18,64	1,08
3		0,40	1,00	8,70	6,10	1,40	4,04	21,60	19,01	2,61
4		0,30	0,00	15,40	19,41	1,60	4,68	16,30	18,33	3,15
5	21	0,30	0,40	8,30	9,73	1,60	6,78	18,90	19,11	3,10
6		0,30	1,00	7,20	3,77	1,60	8,83	19,00	17,77	4,67
7		0,35	0,00	21,20	20,18	1,80	2,51	16,60	18,29	1,21
8		0,35	0,40	12,80	11,03	1,70	4,41	18,80	19,24	1,89
9		0,35	1,00	13,80	5,04	1,80	6,07	20,80	18,83	5,74
10		0,40	0,70	9,00	7,90	1,50	3,73	17,10	18,64	1,69
11		0,30	0,40	24,49	26,79	5,44	6,46	27,54	37,80	6,10
12		0,30	1,00	17,85	16,17	4,01	7,62	32,73	40,24	4,91
13	100	0,35	0,40	24,96	28,80	4,78	4,45	33,56	37,79	3,30
14		0,35	1,00	18,05	19,10	3,46	4,96	33,79	41,04	4,32
15		0,40	0,40	23,26	29,73	3,58	3,23	34,53	36,84	3,97
16		0,40	1,00	20,85	21,61	3,30	3,09	35,94	40,68	2,77
								Média		3,22

Interessante notar que os resultados do presente modelo apresentam boa aproximação com os resultados experimentais obtidos pelo NEST e como sugestão, os valores das corridas 9 e 11 e os valores em negrito deveriam ser confirmados em novos ensaios experimentais.

Pelos resultados apresentados, pode-se concluir que o modelo pode ser usado na predição dos resultados de gaseificação com misturas e mais uma vez vale ressaltar que a validação com grande número de corridas experimentais como apresentado no presente trabalho, não são comuns na literatura pesquisada. A seguir são apresentados os gráficos comparativos entre o presente modelo e os resultados experimentais:

CO (%) Experimental (Sales 2015) x Presente Modelo

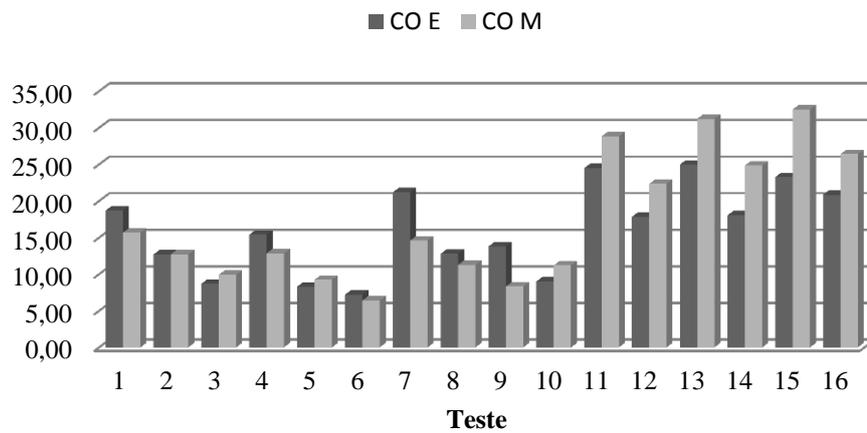


Figura 14 – Comparativo de valores experimentais de monóxido de carbono (Sales 2015) e presente modelo.

H₂ (%) Experimental (Sales 2015) x Presente Modelo

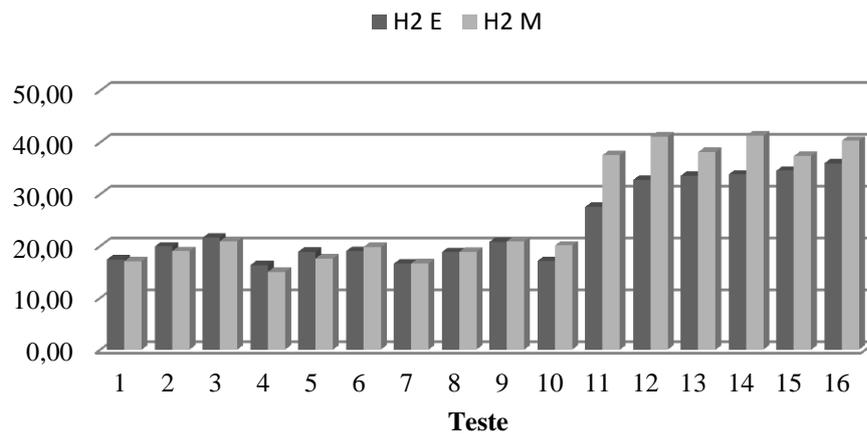


Figura 15 - Comparativo de valores experimentais para hidrogênio obtidos por (Sales 2015) e presente modelo

5.4 - Análise do efeito da Variação da Razão de Equivalência (ER) e da relação vapor/biomassa na Composição volumétrica dos Gases

Uma vez validado o modelo matemático do gaseificador, pode-se então utilizar o mesmo para prever o comportamento do equipamento nas mais variadas condições de operação a fim de obter dados para encontrar a condição desejada e assim obter a qualidade do gás desejada para a finalidade de produção de energia elétrica através da queima em motor de combustão interna ou turbina a gás, ou mesmo para a utilização em reatores Fischer Tropsch com a finalidade de produção de biocombustíveis.

A seguir são apresentados os principais efeitos da introdução de vapor saturado e oxigênio na gaseificação. O principal efeito da introdução de vapor implica na queda do teor de monóxido de carbono, enquanto que o aumento concentração de oxigênio no fluido de gaseificação implica no aumento da concentração de hidrogênio, sendo o máximo determinado para um dado valor de ER. A figura 16 mostra que o máximo de CO na gaseificação com ar é obtido sem a adição de vapor, na condição SB=0 em torno de 20% para ER na faixa de 0,35-0,40. À medida que mais vapor é introduzido, o valor máximo é deslocado para valores maiores de ER.

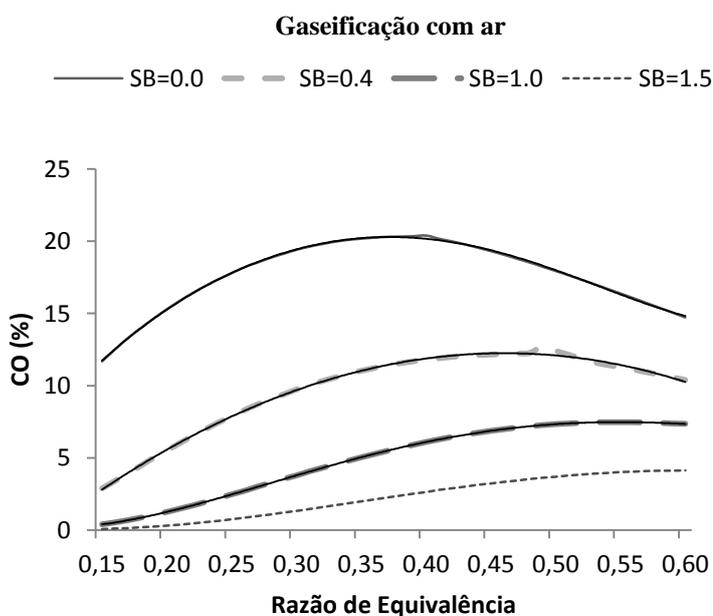


Figura 16 – Efeito da introdução de vapor na concentração de monóxido de carbono para gaseificação com ar.

Já na condição de gaseificação com oxigênio, o máximo de CO obtido é próximo de 40% para ER próximo de 0,40, sendo que decresce significativamente com a introdução de vapor conforme mostrado na figura 17.

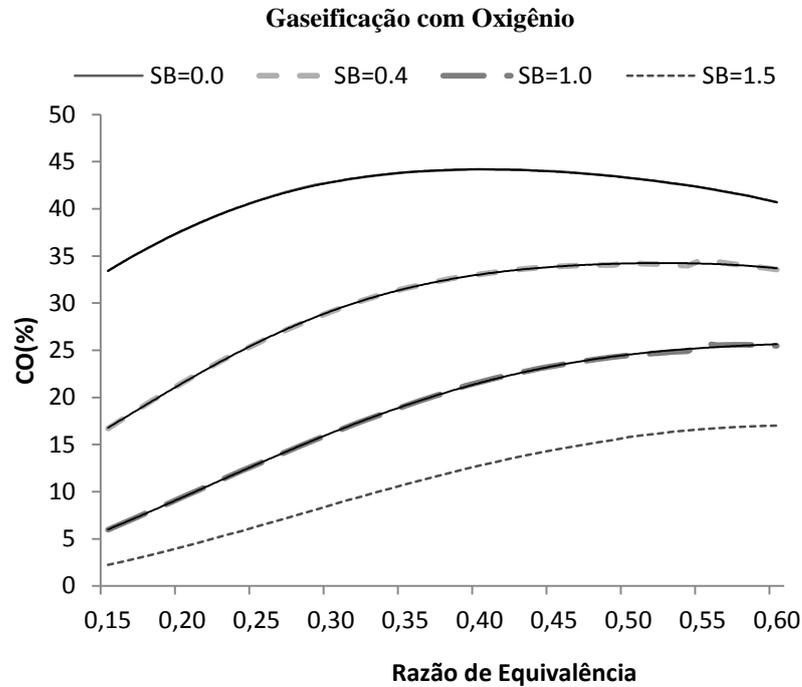


Figura 17 - Efeito da introdução de vapor na concentração de monóxido de carbono para gaseificação com oxigênio

A figura 18 mostra o efeito da introdução de vapor na concentração de hidrogênio em função da concentração de oxigênio no meio gaseificante. Quanto mais oxigênio na mistura, maior a concentração de hidrogênio é obtida atingindo um máximo de 36% em volume para ER próximo de 0,30.

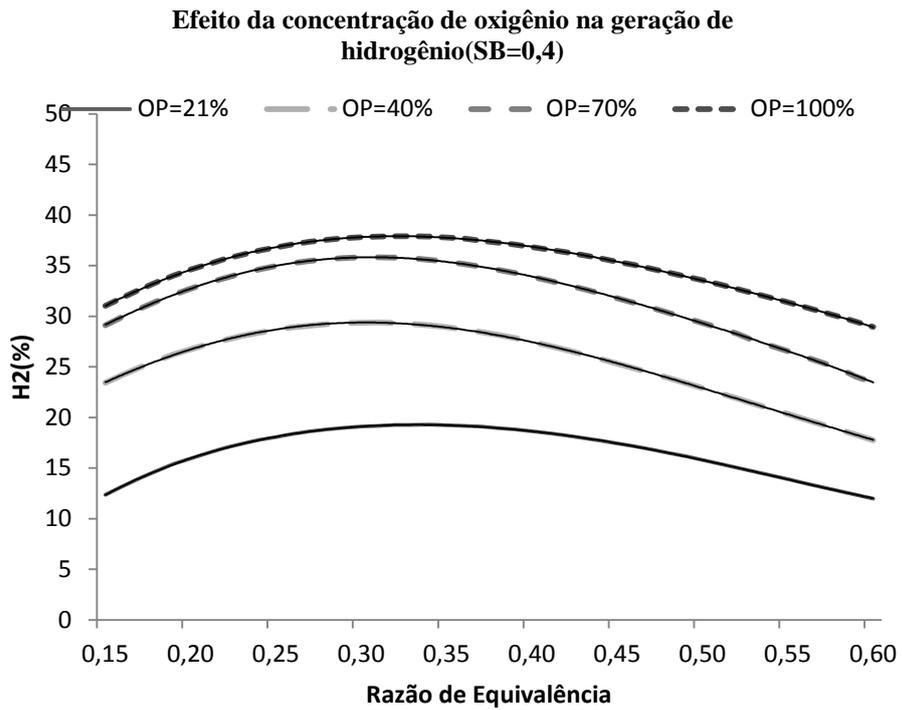


Figura 18 – Efeito da concentração de oxigênio no fluido gaseificante na geração de hidrogênio.

A seguir são realizadas simulações para as diversas condições de misturas:

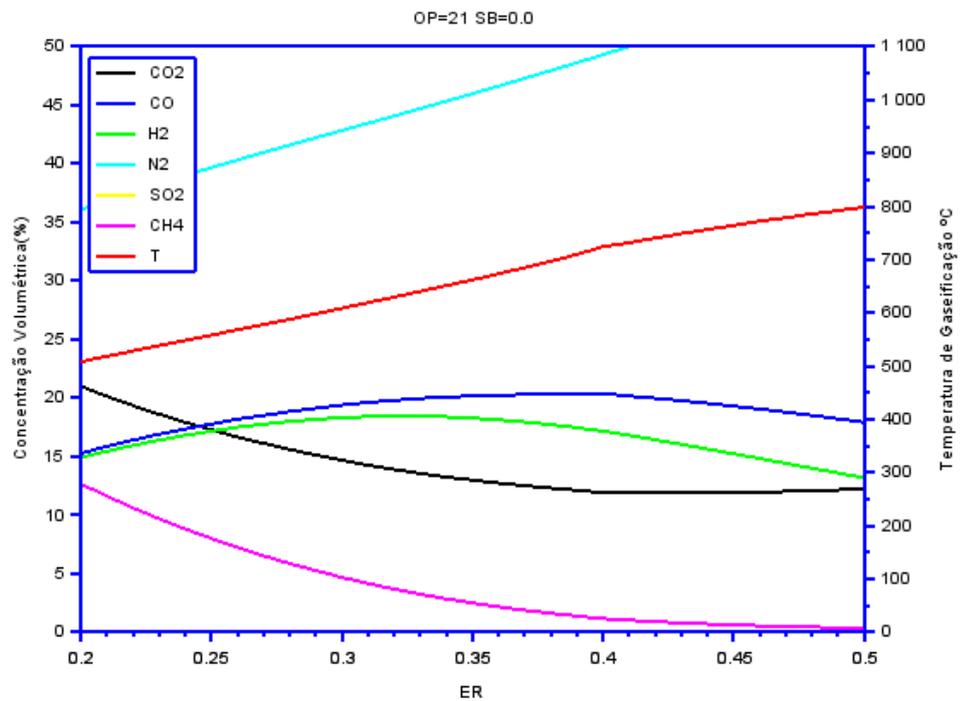


Figura 19 - Composição volumétrica em base seca dos gases e temperatura de gaseificação vs. razão de equivalência para gaseificação com ar e relação vapor biomassa=0,0

A simulação da gaseificação com ar pode ser vista na figura 19, fixando-se o valor de SB=0 e OP=21% e variando-se ER. As concentrações de H₂ e CO apresentam o mesmo comportamento e atingem um máximo em torno de ER=0,40, sendo este valor de ER bem próximo do mínimo de CO₂ conforme a figura acima e em concordância com o trabalho realizado por (Martínez et al. 2011) no gaseificador do NEST com ar em dois estágios utilizando eucalipto como biomassa e ar em dois estágios como fluido de gaseificação.

A temperatura predita de gaseificação aumenta de forma proporcional ao incremento de ER, variando entre 500 e 800°C.

Conforme descrito por Lv et al. (2007), a temperatura no gaseificador co-corrente é resultado da interação de reações endotérmicas e exotérmicas. Um valor alto de ER promove as reações de oxidação que implica em maior liberação de calor e aumento de temperatura. Por outro lado, o aumento de temperatura acelera a taxa de reações de redução, que consomem mais energia. Para valores de ER muito pequenos, a temperatura do gaseificador é baixa, o que não é favorável para as reações de gaseificação e o teor de H₂ decresce.

Quando os valores de ER são muito altos, as reações de oxidação aumentam fortemente, resultando em menos H₂ e conseqüentemente a variação de ER atinge um máximo de H₂ conforme mostrado na figura 20:

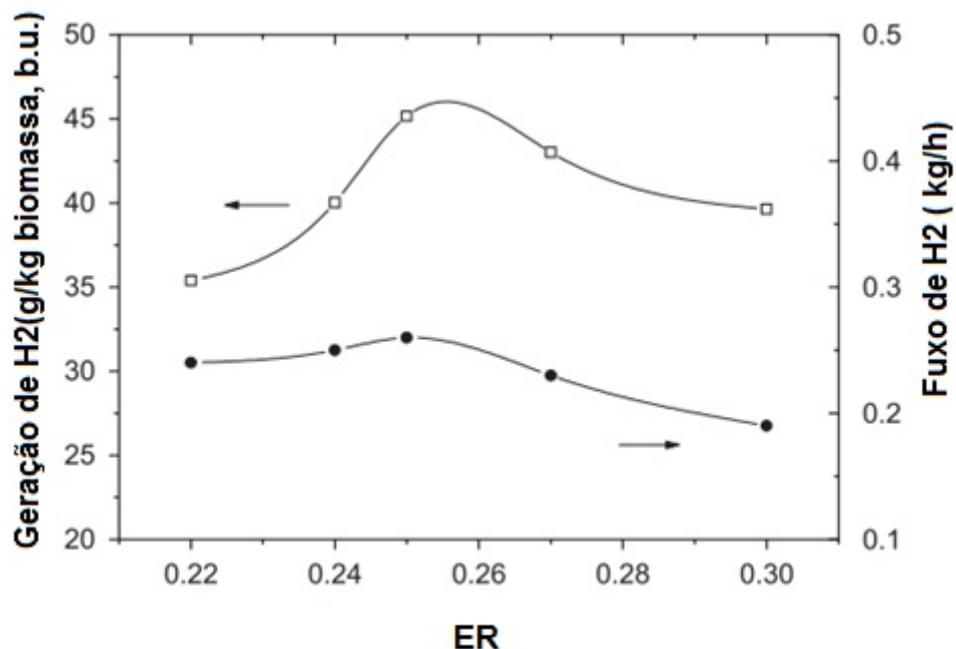


Figura 20 - Efeito de ER na taxa de geração de H₂ por Lv et al. (2007)

A variação de temperatura de gaseificação T_g com ER é mostrada em todas as simulações apresentadas nas figuras 22 e 23 e apresentam o mesmo comportamento obtidos por Wang et al. (2015) para gaseificação com mistura de oxigênio a 50%.

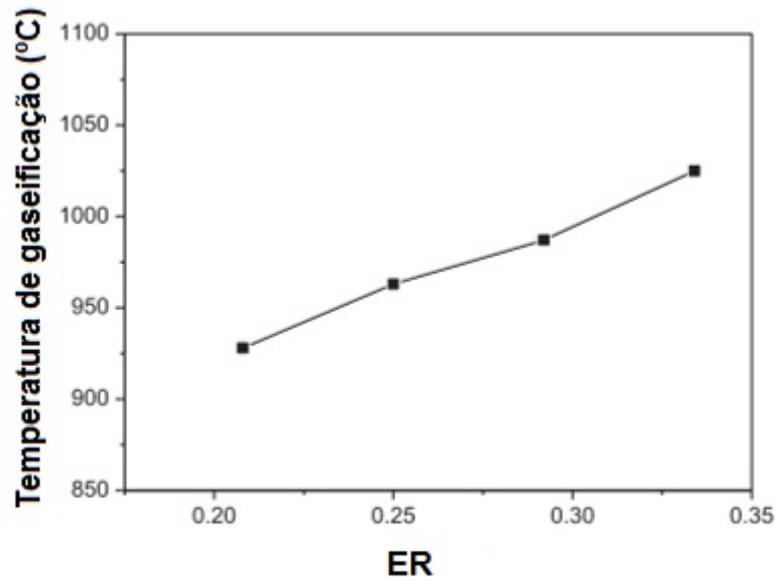


Figura 21 – Efeito de ER na temperatura de gaseificação adaptado de Wang et al. (2015)

A simulação da introdução de vapor no interior do gaseificador utilizando ar como fluido de gaseificação pode ser mostrada na figura 22:

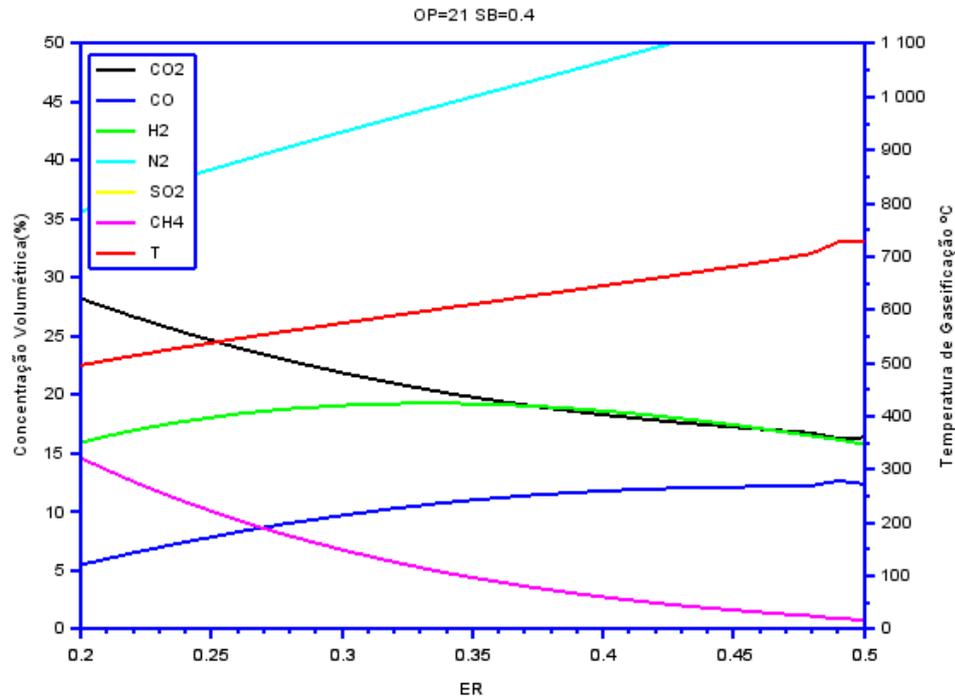


Figura 22 - Composição volumétrica dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação ar e relação vapor biomassa=0,4

O principal efeito da introdução de vapor saturado a 100°C e 1 bar em um dos estágios do gaseificador é a queda no patamar da concentração de CO e o aumento da concentração de H₂. Nesta condição de operação, o pico na concentração de H₂ fica em torno de 20% e ocorre para ER=0,3 decorrente do favorecimento da reação de gás-água conforme equação (4.60) e da reação de Shift (4.61) de acordo com Huynh (2011) e sofre um decréscimo após este valor.

Estas tendências verificadas através do modelo desenvolvido estão em consonância com os resultados apresentados em trabalho teórico experimental para diferentes tipos de biomassa realizados por Loha, et al. (2011).

Aumentando-se o conteúdo de vapor, a concentração de H₂ não é significativamente alterada conforme pode ser observado, sendo que o teor de CO apresenta mais um decréscimo de patamar para a faixa entre 5% e 10% conforme a figura 23:

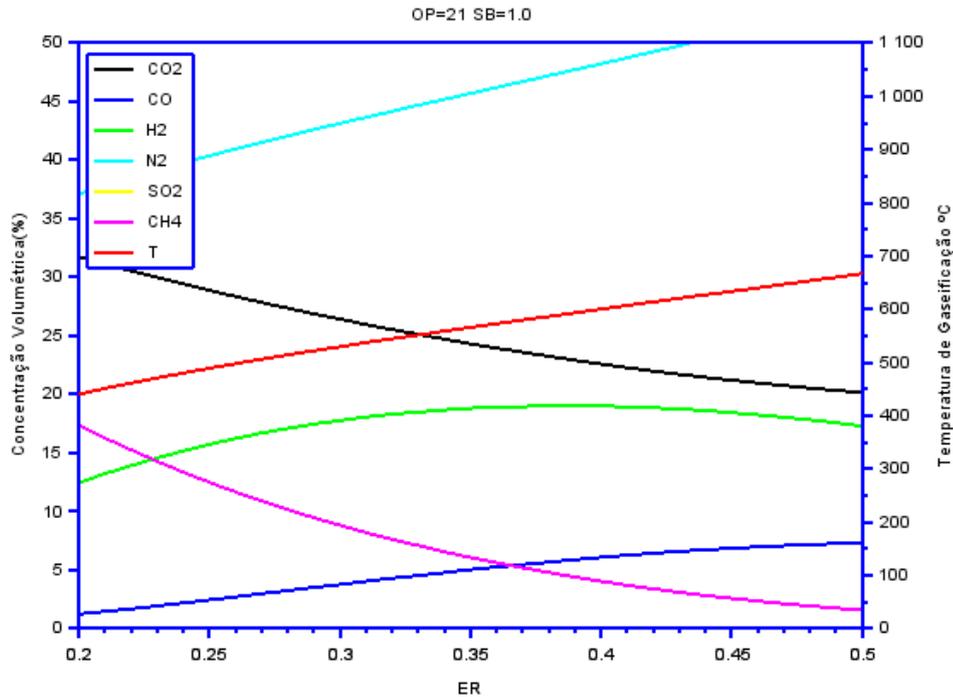


Figura 23 - Composição volumétrica dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de ar e relação vapor biomassa=1,0

5.4.1 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio

OP=40%

O efeito da introdução de O_2 no fluido gaseificante reduz sensivelmente a concentração de N_2 conforme pode ser visto na figura abaixo e um aumento no patamar de temperatura é observado. O comportamento das curvas de H_2 e CO seguem o mesmo padrão de variação em decorrência do aumento de ER e mantém o comportamento tal como no caso da gaseificação com ar e sem vapor conforme figura 19, exceto pelo salto no patamar máximo no teor de H_2 de 20 para 25%, representando um salto significativo. No caso de gaseificação com ar e sem vapor, observa-se que a relação H_2/CO permanece próxima de 1,0 sendo esta relação

interessante no caso de síntese de biocombustíveis via síntese de DME de acordo com Haro et al. (2013).

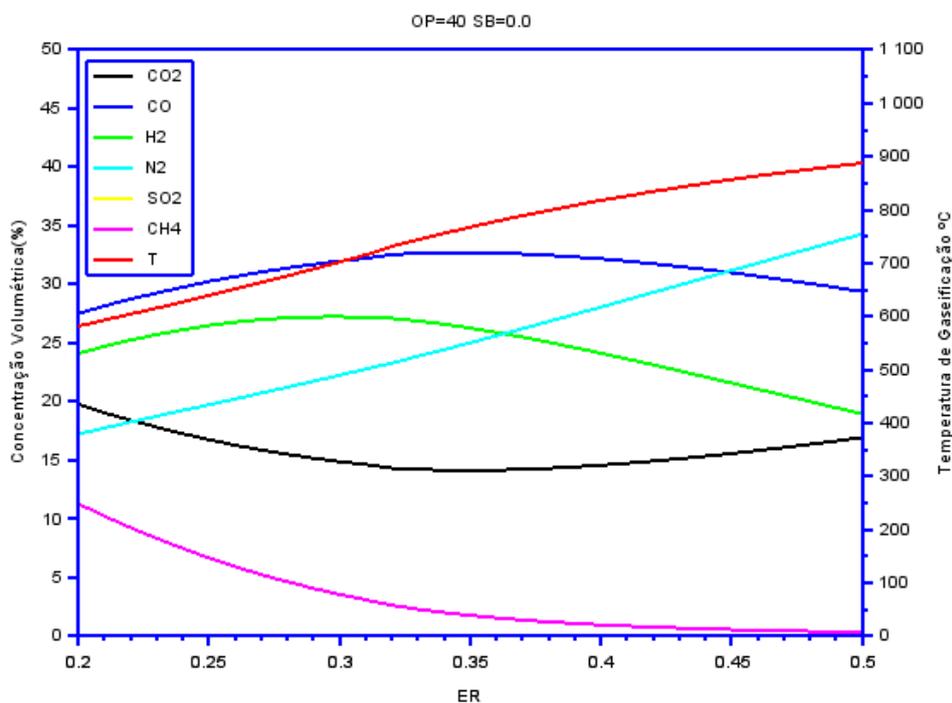


Figura 24 - Concentração dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e sem vapor.

Este comportamento pode ser entendido conforme descrito por Huynh and Kong (2013), quando mais oxigênio é introduzido no reator, a eficiência da conversão de carbono é incrementada devido à disponibilidade de oxigênio para melhorar as reações de combustão, liberando mais calor para acelerar o processo de gaseificação.

O mesmo comportamento foi descrito por Campoy et al. (2009), que relatou aumento significativo no teor de CO quando do incremento de OP de 21% para 40%.

Com o aumento da concentração de oxigênio, o aumento na temperatura de gaseificação é bastante significativo à medida que ocorre o aumento de ER, conforme é possível observar. Este aumento de temperatura é esperado com o aumento de ER, uma vez que quanto maior o valor de ER, mais próximo da reação de combustão no interior do gaseificador.

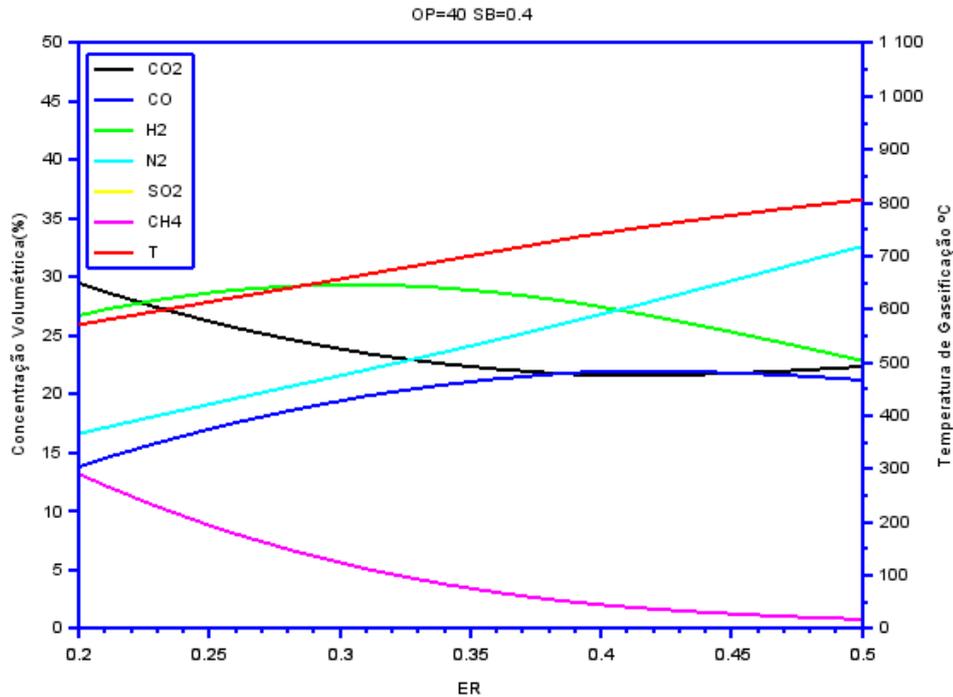


Figura 25 - Concentração dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e relação vapor biomassa=0,4

Já com a introdução de vapor, a concentração de CO₂ sofre um aumento de patamar, para um valor da ordem de 28% e os valores obtidos são coerentes com o trabalho de Campoy et al. (2009). O mesmo comportamento na gaseificação com ar é observado, quando da introdução de vapor na mistura mais rica em O₂, a queda no teor de CO.

A combinação de vapor e uma mistura rica em oxigênio desloca o máximo da produção de H₂ para ER em torno de 0,25-0,30, atingindo uma concentração em torno de 28% nesta condição.

Quando mais vapor é introduzido, a condição de pico no teor de H₂ é deslocada para ER=0,35 aproximadamente com máximo em torno de 30%, enquanto que a queda no teor de CO é incrementada.

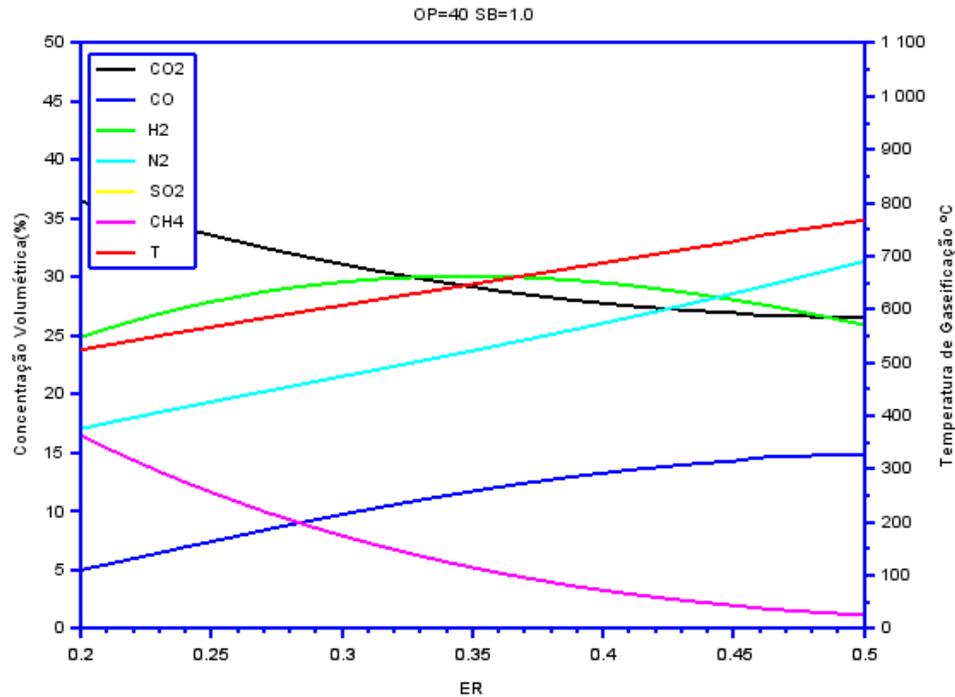


Figura 26 - Concentração dos gases vs. razão de equivalência para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e relação vapor biomassa=1,0.

5.4.2 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio

OP=70%

O incremento no teor de O₂ de 40 para 70%, sem adição de vapor implica em aumento do teor de H₂ do patamar de 25% para 30% o deslocamento do valor máximo do teor de H₂ para ER=0,35, bem como no teor de CO de 25% para 30-35% também atingindo o valor máximo próximo de ER=0,3. Ocorre um aumento na temperatura, indicando uma saturação na quantidade de oxigênio disponível para as reações químicas. Como resultado, uma queda significativa no teor de N₂ e uma inflexão na curva de CO₂ conforme figura 26. Esta inflexão pode ser explicada pela concorrência de reações endotérmicas e exotérmicas no interior do reator. De acordo com (Hosseini, Dincer, and Rosen 2012): *baixas temperaturas favorecem as reações na direção da formação de CH₄ e CO₂, que são reações exotérmicas. Neste processo, o calor liberado é consumido pelas reações endotérmicas de formação de H₂ e CO. Assim mais H₂ e CO são produzidos.* Com o incremento de ER, as reações de oxidação

umentam fortemente, o que implica em maior quantidade de CO₂, e conseqüentemente menos H₂. Este comportamento pode ser observado nas simulações efetuadas.

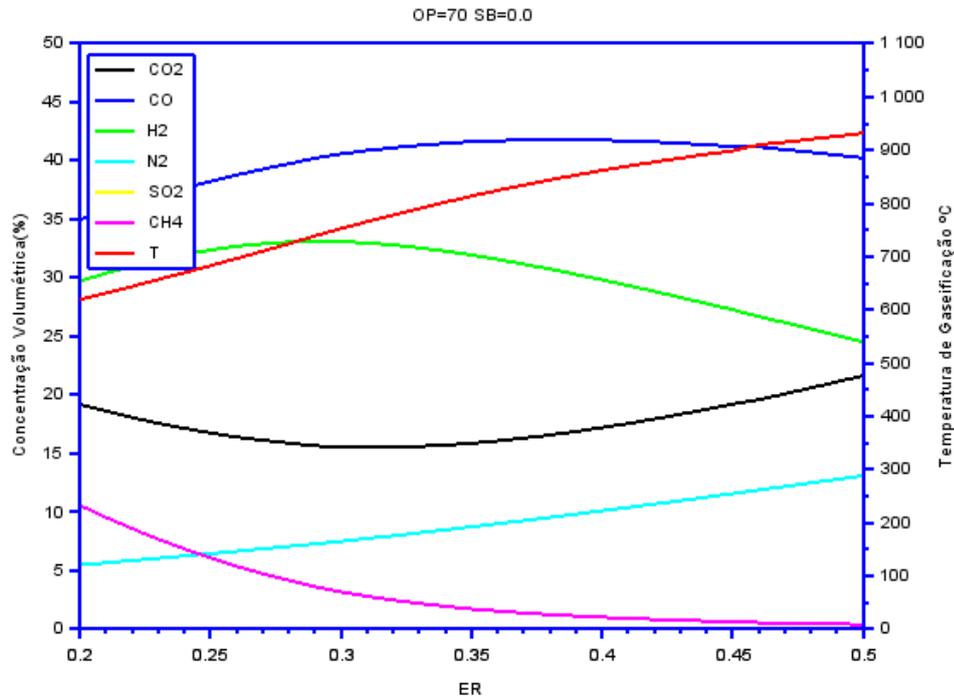


Figura 27 - Composição volumétrica dos gases vs. razão de equivalência com mistura de oxigênio a 70% e relação vapor biomassa = 0,0

O efeito da introdução de vapor nesta condição pode ser vista na figura a seguir, aonde o máximo da produção de H₂ chega próximo de 35% para ER=0,3 aproximadamente, um aumento não muito significativo considerando a energia necessária para a produção de vapor. Ocorre uma queda no teor de CO como relatado anteriormente e um pequeno aumento no teor de CO₂, mantendo o comportamento descrito no parágrafo anterior.

Para esta condição, a quantidade de N₂ no interior do reator fica bastante reduzida conforme a figura acima variando de 5 a 13% com o aumento de ER e a concentração de CH₄ mantém o comportamento decrescente com o aumento de ER.

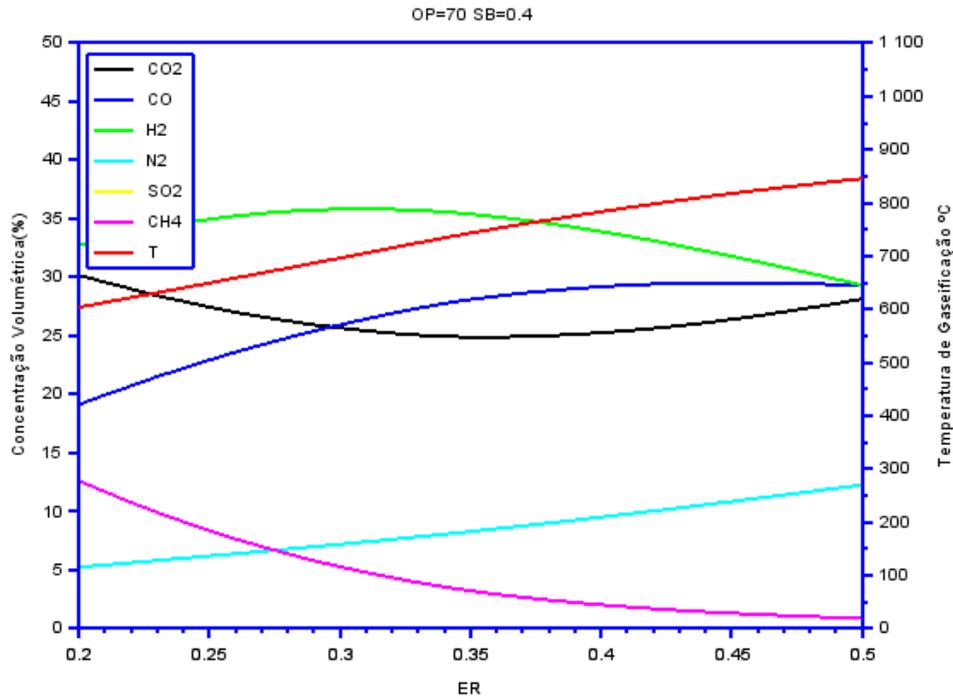


Figura 28 – Poder calorífico do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 70% e relação vapor biomassa =0,4

O fornecimento de mais vapor saturado implica numa queda adicional do teor de CO e aumento do H₂ para um máximo em torno de 37% para valor de ER próximo de 0,35. Esta condição pode ser particularmente interessante para a produção de gás para o caso de síntese de biocombustíveis via FT para a produção de diesel e gasolina, onde o teor de H₂/CO é da ordem de dois, conforme descrito no trabalho de (Kumar et al. 2009).

O incremento da adição de vapor saturado implica na redução do teor de CO e consequentemente no aumento do teor de CO₂ cujo comportamento é inversamente proporcional às variações no teor de CO.

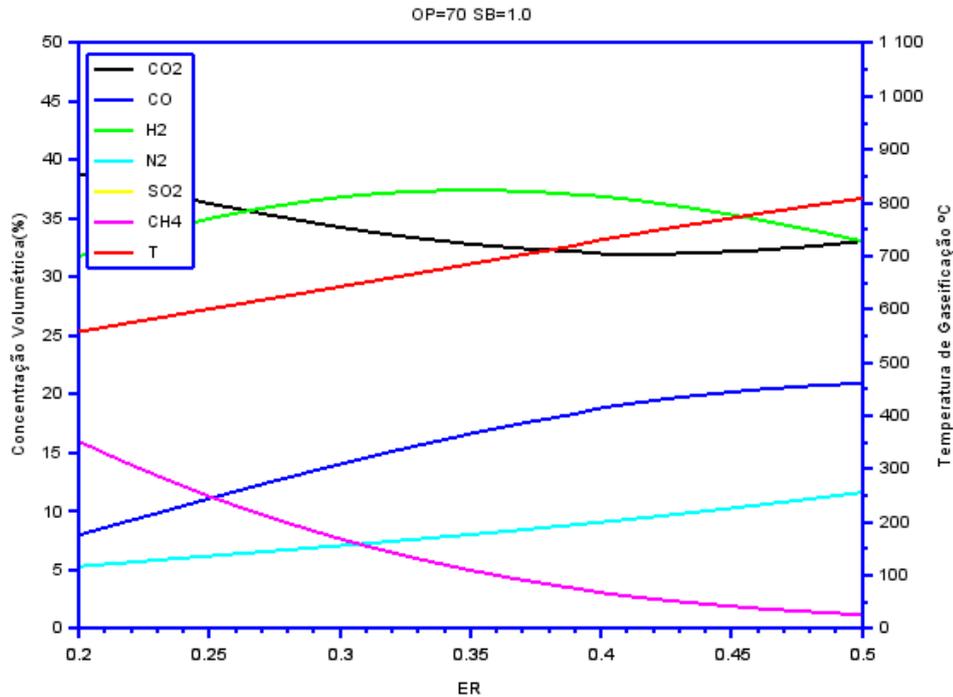


Figura 29 - Temperatura de gaseificação vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 70% e relação vapor biomassa = 1,0

5.4.3 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio

OP=100%

A simulação da gaseificação com oxigênio puro é mostrada nas figuras a seguir, onde para o caso da gaseificação sem vapor, único caso em que a produção de CO é maior que a de H₂. O máximo da produção de H₂ ocorre em ER=0,35. É interessante observar que as progressões obtidas na gaseificação com misturas enriquecidas com O₂ podem ser interessantes quando da análise dos custos envolvidos, uma vez que a gaseificação com O₂ pode representar um custo significativo no processo de obtenção do gás na qualidade desejada.

Bhattacharya, et al.(2012) obtiveram os mesmos comportamentos das curvas modeladas no presente trabalho conforme mostrado na figura abaixo sendo que o dados utilizando $\phi=1/ER$. Para verificar a consistência do modelo desenvolvido, o gráfico da Figura 31 foi plotado também utilizando $\phi=1/ER$ na mesma faixa e os resultados foram comparados, a

despeito do resultado do presente trabalho que mostra a fração volumétrica e do autor fração molar.

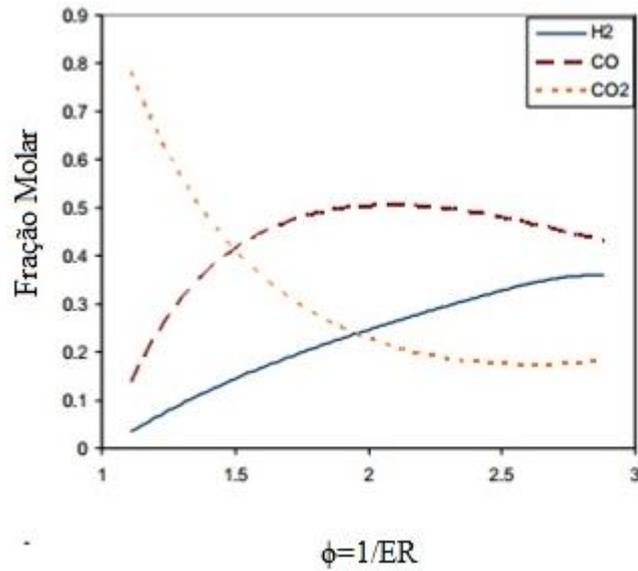


Figura 30 – Fração molar vs. ER para gaseificação com OP=95% obtida por Bhattacharya et al. (2012).

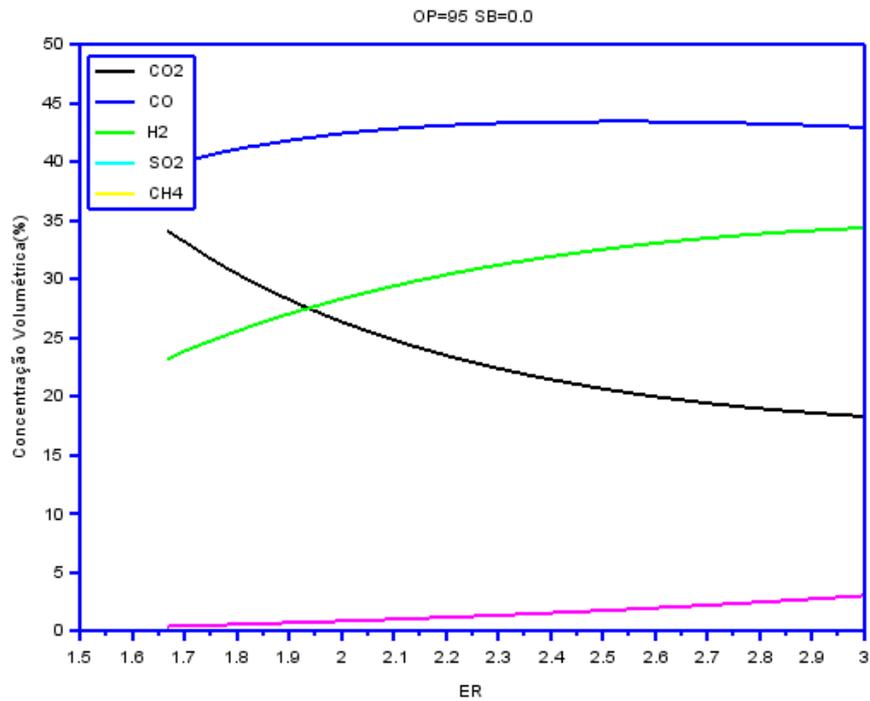


Figura 31 – Composição volumétrica para OP=95% mostrando as semelhanças das curvas do presente trabalho e as obtidas por Bhattacharya et al.(2012) em modelo de equilíbrio para gaseificação com oxigênio a 95%.

Fica evidente que o teor de H_2 aumenta com o aumento de ER enquanto a concentração de CO_2 decresce, porém isto é verdade até certo ponto, se faixa de ER for estendida para valores de $\phi > 3$, um novo aumento na quantidade de CO_2 é verificado conforme mostrado na figura abaixo:

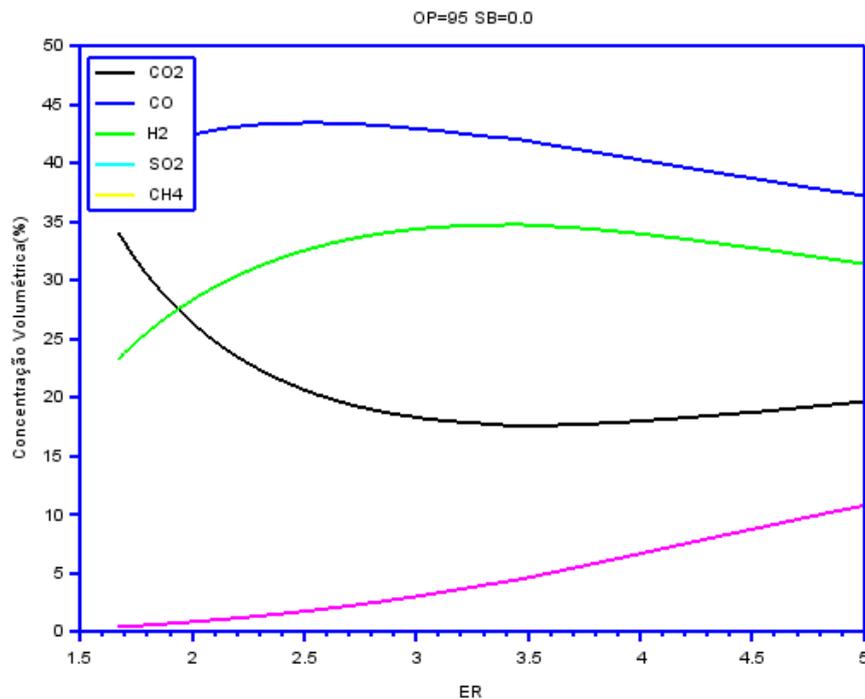


Figura 32- Composição volumétrica para OP=95% mostrando as semelhanças das curvas do presente trabalho e as obtidas por Bhattacharya et al.(2012) em modelo de equilíbrio para gaseificação com oxigênio a 95%.

Bhattacharya et al. (2012) também relata que a concentração de CO não segue uma tendência monotônica, atingindo um pico para um determinado valor de ER e esta mesma tendência foi relatada por Melgar et al. (2007) conforme mostrado na Figura 34 . Com pouca disponibilidade de oxigênio, a conversão do carbono do combustível em CO_2 não acontece e como resultado, mais CO será formado até um determinado valor de ER conforme descrito no item

Os resultados para gaseificação com ar obtidos com o presente trabalho são mostrados na Figura 33 mostrando a semelhança com os resultados obtidos por Melgar et al. (2007).

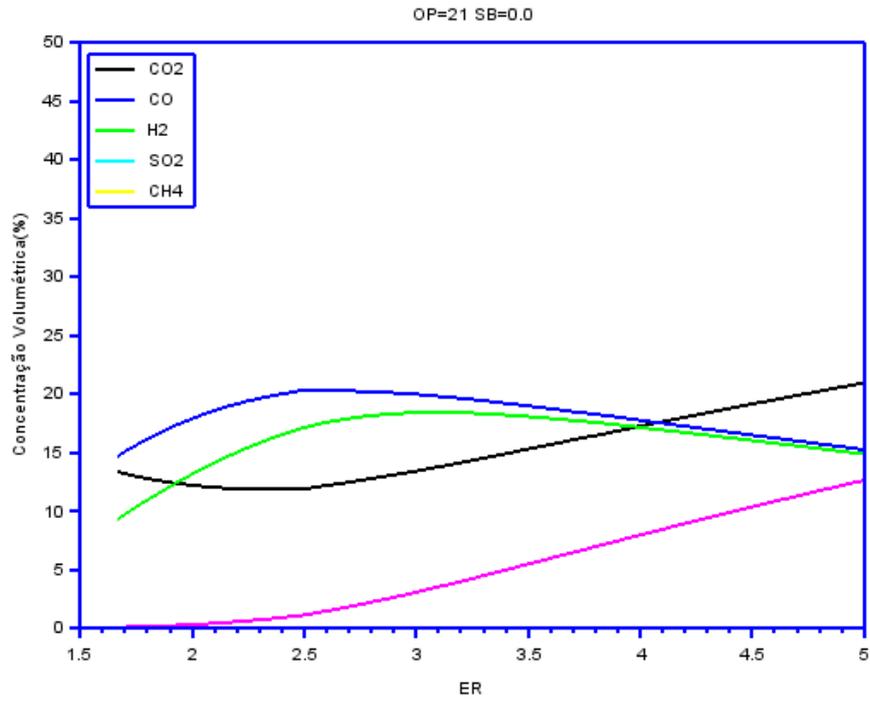


Figura 33 – Resultados da simulação com o presente trabalho para gaseificação com ar utilizando eucalipto.

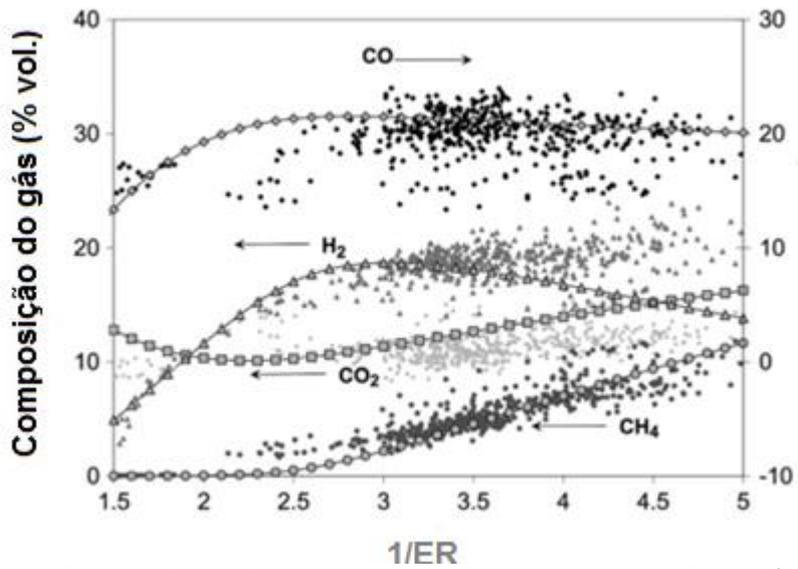


Figura 34 - Resultados experimentais de Melgar et al.(2007) com o modelo de equilíbrio desenvolvido pelo autor.

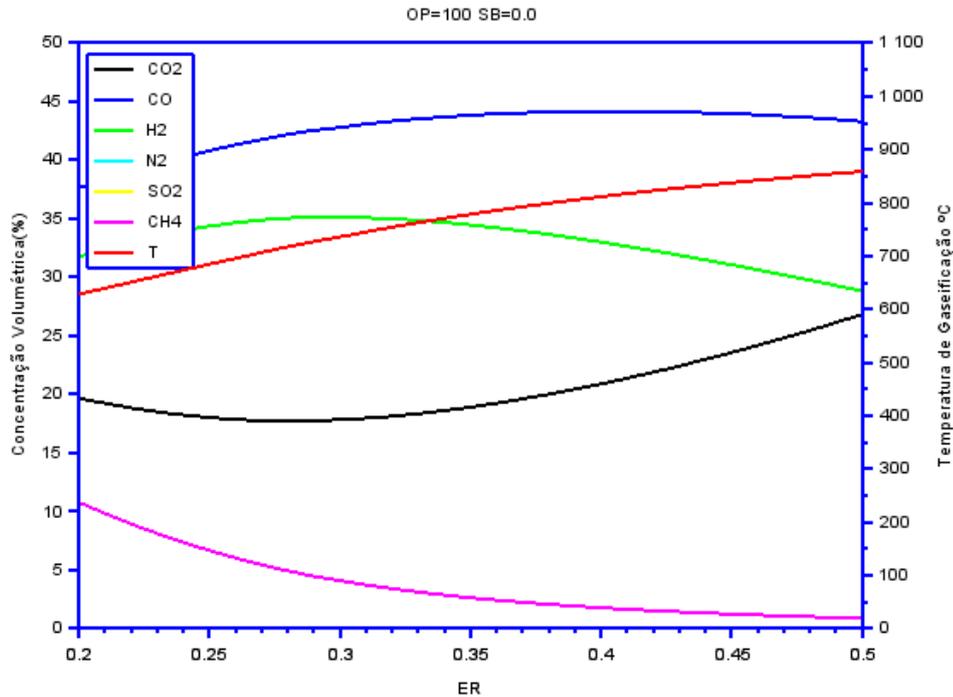


Figura 35 - Composição volumétrica do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 100% e relação vapor biomassa = 0,0

Na condição de gaseificação sem vapor, a relação H₂/CO ficará próxima de 1 e neste caso o maior teor de CO é obtido, favorecendo a obtenção de um gás de maior poder calorífico, entretanto a condição de 100% de oxigênio deve ser avaliada em termos comerciais. Já com a introdução de vapor o teor de H₂ aumenta ainda mais com o decréscimo do teor de CO sendo o máximo valor obtido em torno de ER=0,3, nesta condição, observa-se também a mínima concentração de CO₂.

Já na condição de SB=1, obtém-se o máximo de H₂ em torno de 40% através da modelagem conforme a figura abaixo. Os valores máximos de H₂ obtidos de forma experimental por Wang et al. (2015) e Sales (2015) se situaram em torno de 36%.

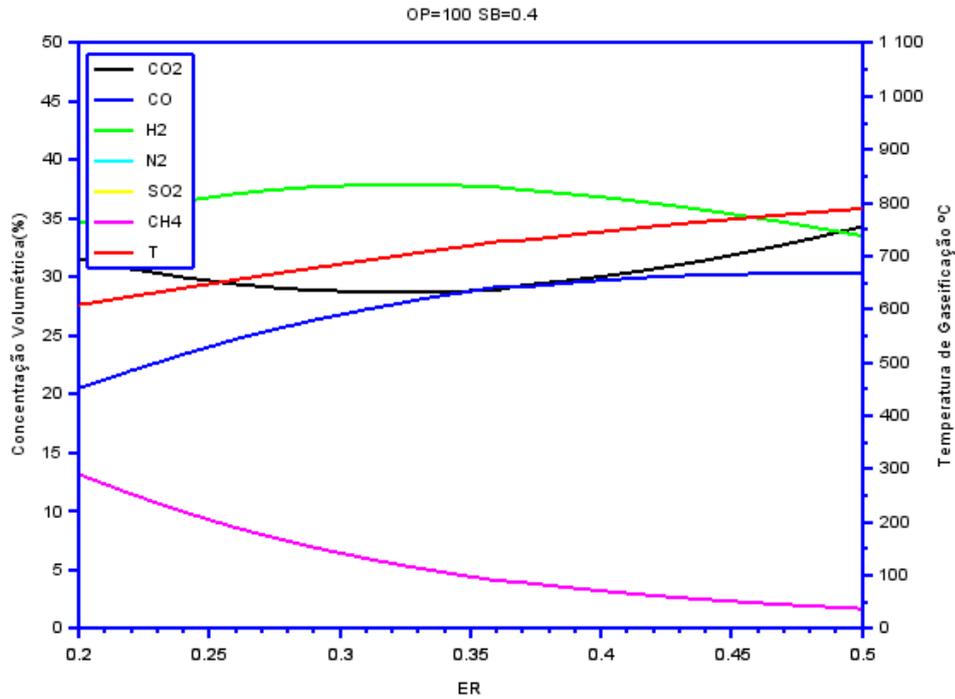


Figura 36 - Composição volumétrica do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 100% e relação vapor biomassa = 0,4

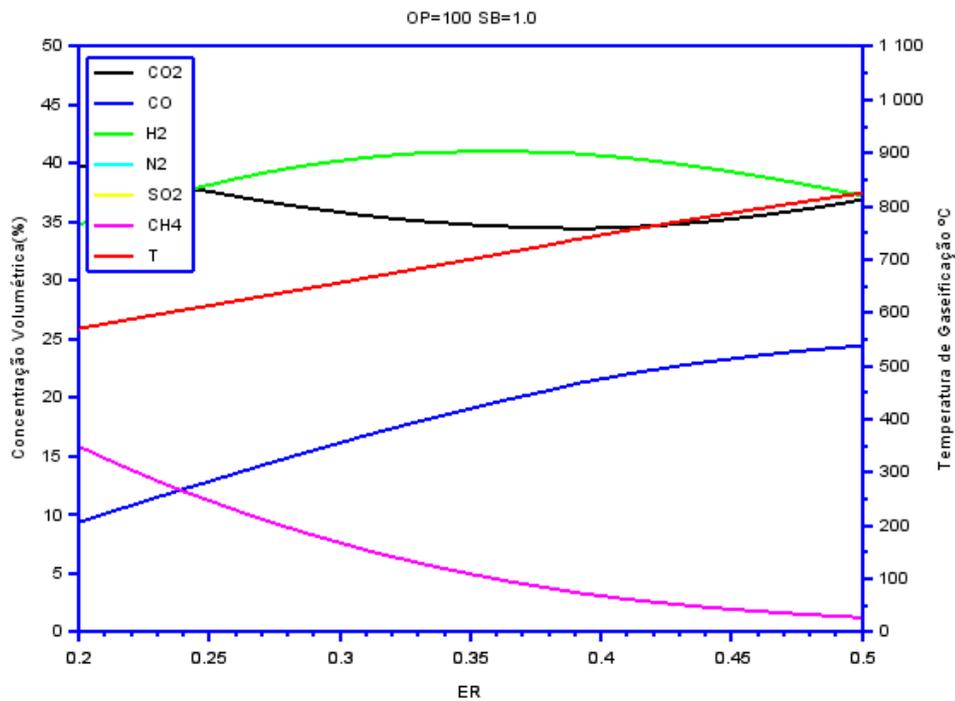


Figura 37 – Composição volumétrica do gás vs. razão de equivalência para mistura de oxigênio a 100% e relação vapor biomassa = 1,0

5.5 Efeito da Variação da Razão de Equivalência (ER) e da relação vapor/biomassa(SB) no Poder Calorífico Inferior do Gás

O poder calorífico do gás é diretamente proporcional à concentração dos constituintes dos gases tais como H_2 , CO e CH_4 e inversamente proporcional à concentração de H_2O e N_2 . Conforme correlação para o cálculo do poder calorífico descrito no trabalho de Parikh et al. (2005).

5.5.1 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor

Nas simulações a seguir verifica-se que com o aumento de ER a variação de temperatura e PCI do gás se comportam de forma inversamente proporcional sendo que existe a queda no PCI com o aumento da quantidade de vapor.

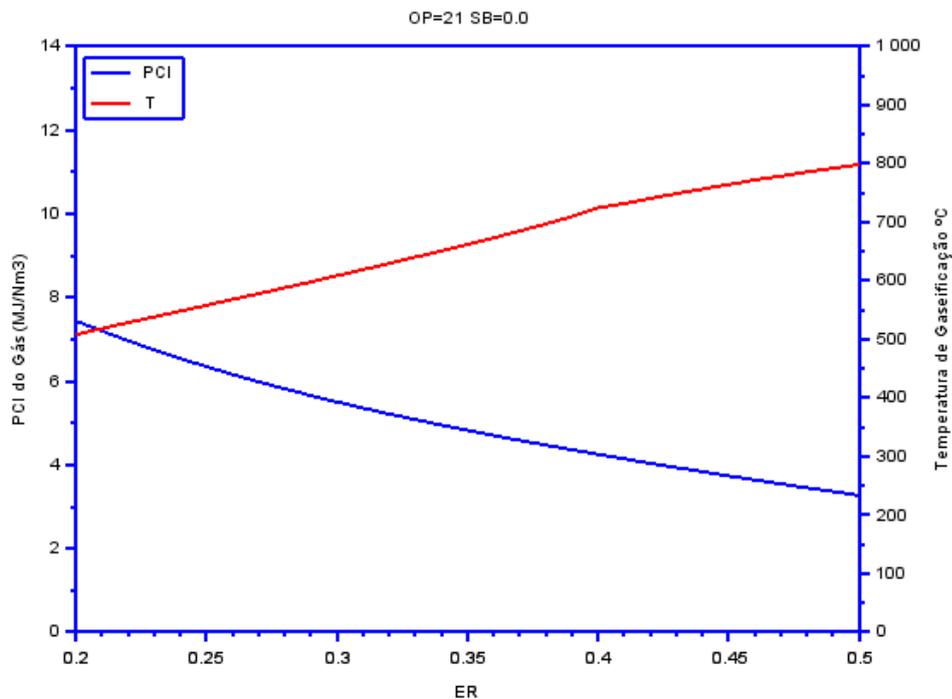


Figura 38 - Poder calorífico do gás vs. razão de equivalência gaseificação com ar.

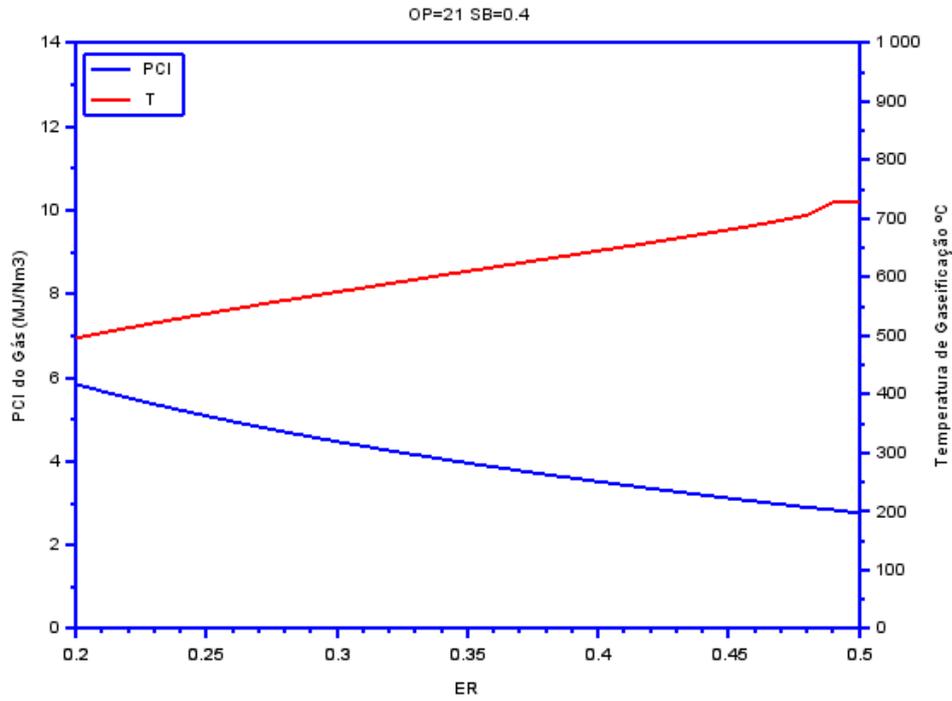


Figura 39 - Poder calorífico do gás vs. razão de equivalência gaseificação com ar e relação vapor biomassa =0,4.

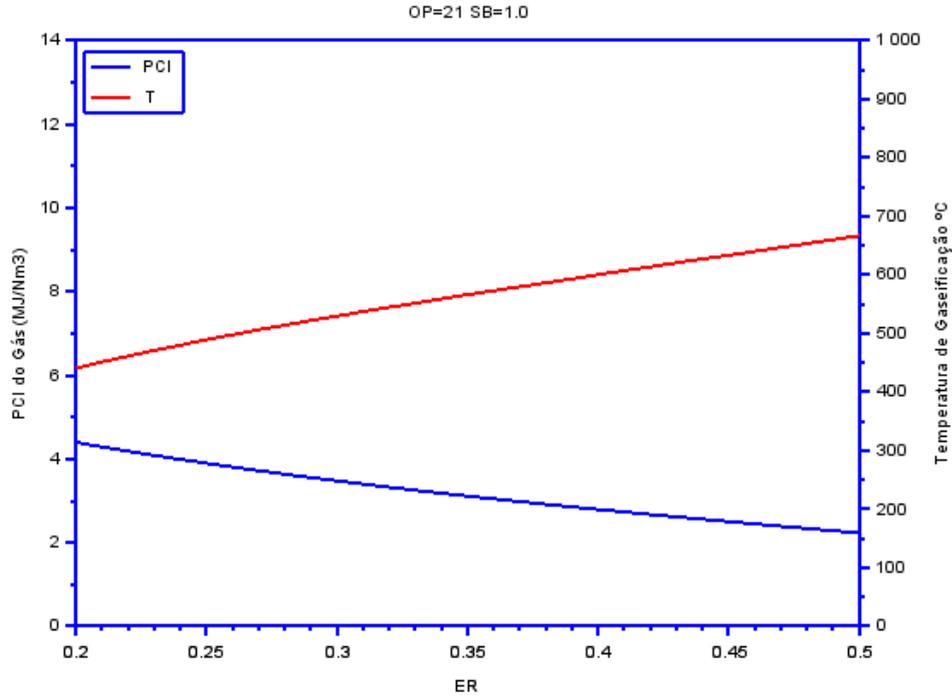


Figura 40 - Poder calorífico do gás vs. relação vapor biomassa gaseificação com e SB=1.0.

5.5.2 Gaseificação com Misturas ricas em oxigênio OP=40%

Segundo (Huynh and Kong 2013), quando concentração de O₂ muda de 21% para 40%, o decréscimo na concentração de N₂ e o aumento das concentrações de H₂ e CO resultam em um gás de maior poder calorífico, sendo que também está relacionado com o teor de umidade presente na biomassa, isto porque a água não contribui para a liberação de energia, mas absorve energia da combustão reduzindo o poder calorífico do gás.

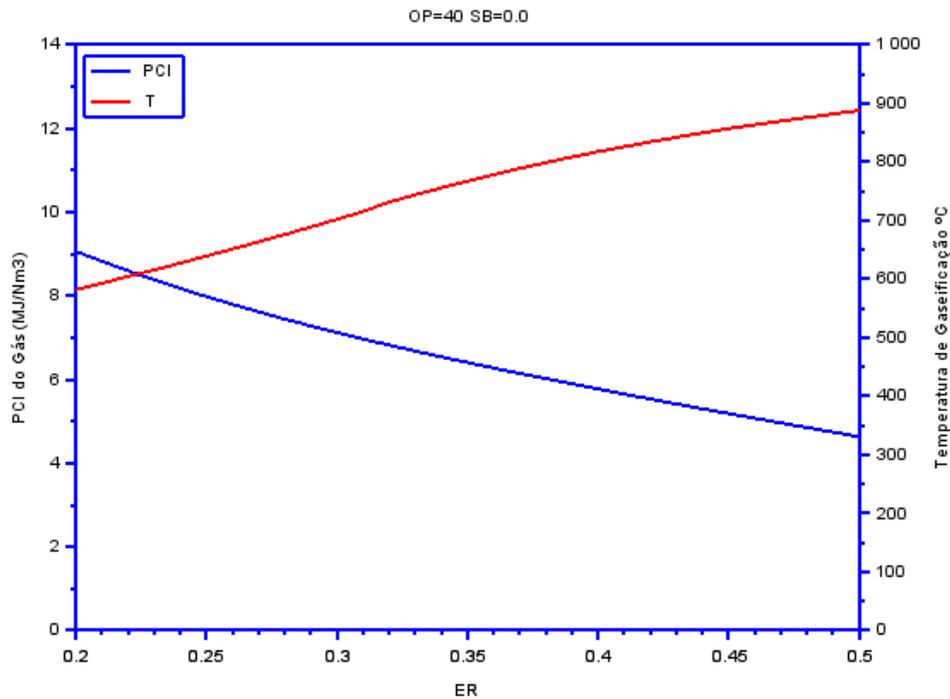


Figura 41 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 40% sem vapor.

A introdução de mais oxigênio, mudando a concentração de 21% para 40% resulta em um salto significativo no poder calorífico do gás em mais de 50%, saltando de aproximadamente 4,5 MJ/Nm³ para 7,5 MJ/Nm³ para ER=0,3. Já a introdução de vapor saturado tem o efeito inverso no poder calorífico, reduzindo o valor do mesmo de forma significativa. O aumento da quantidade de vapor saturado implica na redução da temperatura, conforme pode ser verificado no trabalho de (Sales 2015).

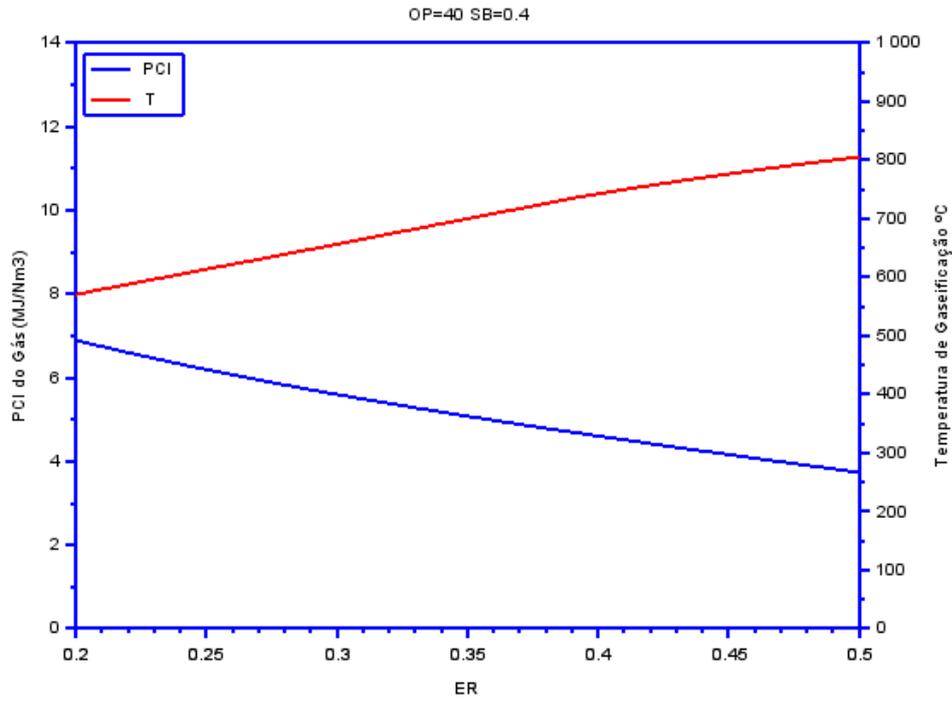


Figura 42 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 40% SB=0,4.

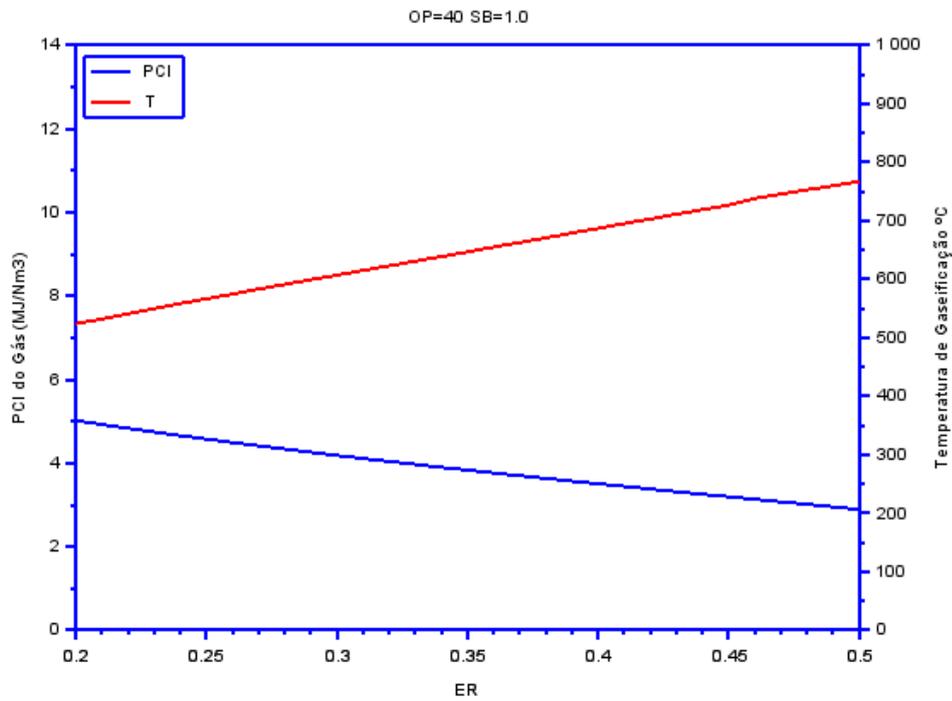


Figura 43 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 40% e SB=1,0.

5.5.3 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=70%

A introdução de mais oxigênio, mudando a concentração para 70% resulta em um aumento da temperatura e aumento do poder calorífico, sendo que a introdução de vapor saturado implica na queda da temperatura e do PCI conforme observado nas figuras a seguir:

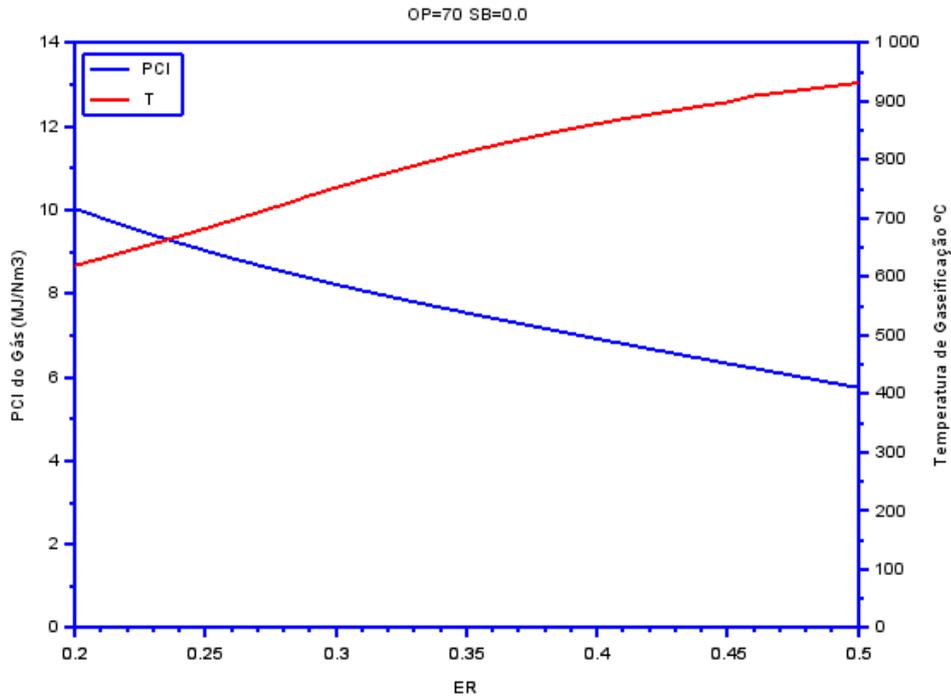


Figura 44- Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 70% e SB=0,0.

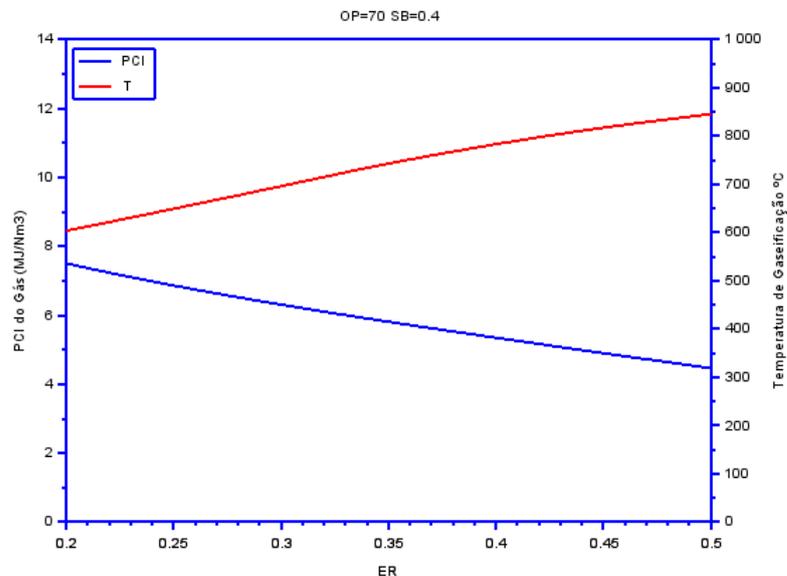


Figura 45 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 70% e SB = 0,4.

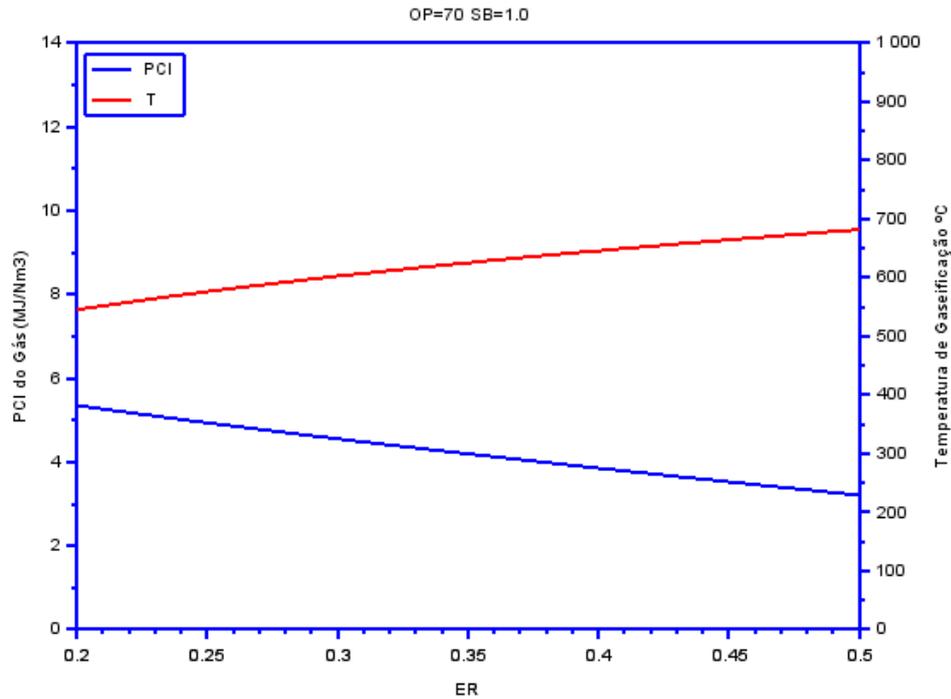


Figura 46 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 70% e SB= 1,0.

5.5.4 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=100%

A introdução de oxigênio puro como fluido de gaseificação implica em aumento do PCI de forma não muito significativa quando comparado com a condição de 40%, o que indica que o excesso de oxigênio pode implicar em custos maiores relativos à introdução de oxigênio no gaseificador, ou seja, a condição com 40% é bastante parecida com a condição 100% em termos de poder calorífico.

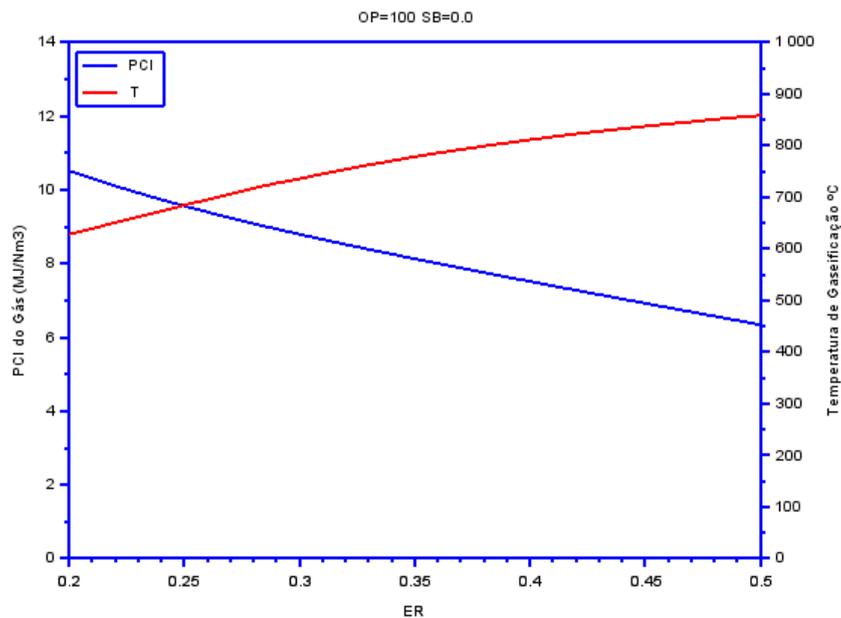


Figura 47 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 80% e relação vapor biomassa = 0,0.

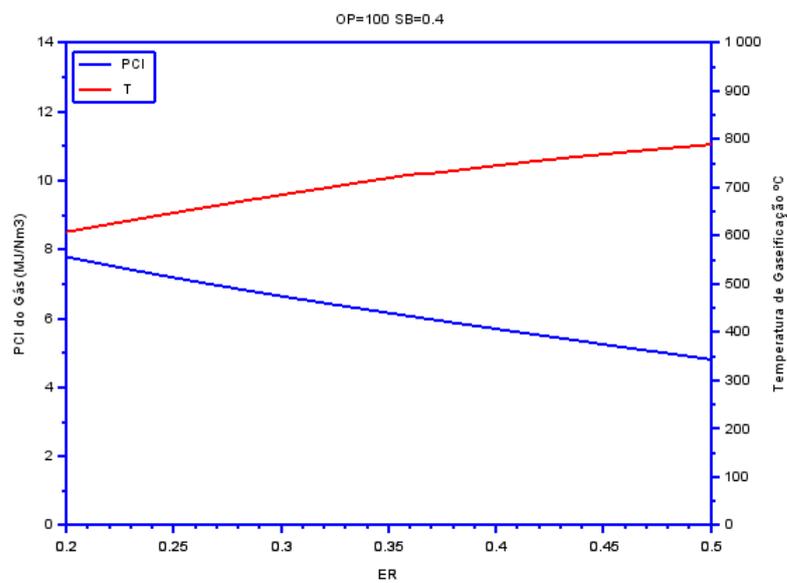


Figura 48 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 80% e SB= 0,4.

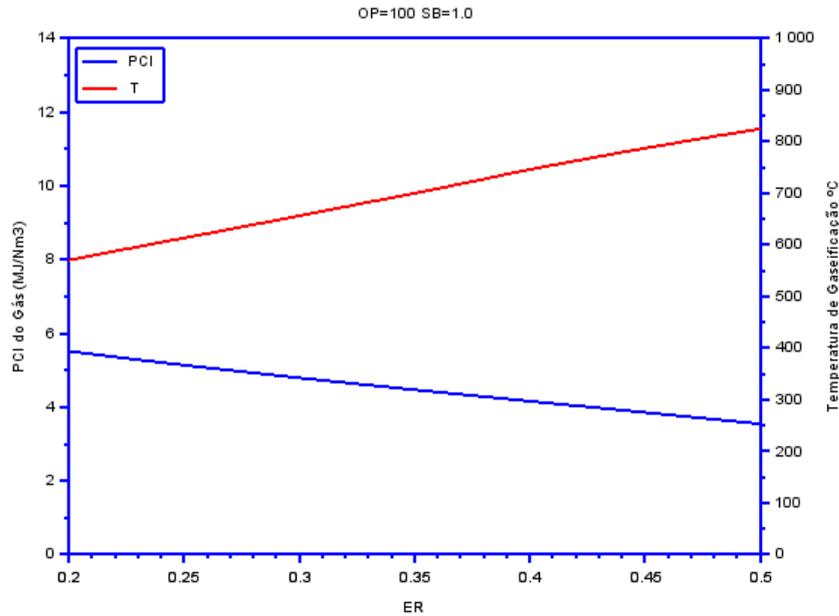


Figura 49 - Poder calorífico do gás vs. razão vapor para mistura de oxigênio a 80% e relação vapor biomassa = 1,0.

5.6 Efeito da Variação da Temperatura de Gaseificação (T_g) e da relação vapor/biomassa na Concentração das Espécies

5.6.1 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor

Zainal et al. (2001) apresentaram um modelo de equilíbrio para gaseificação com ar a variação do poder calorífico do gás com a temperatura, comparado com os resultados experimentais.

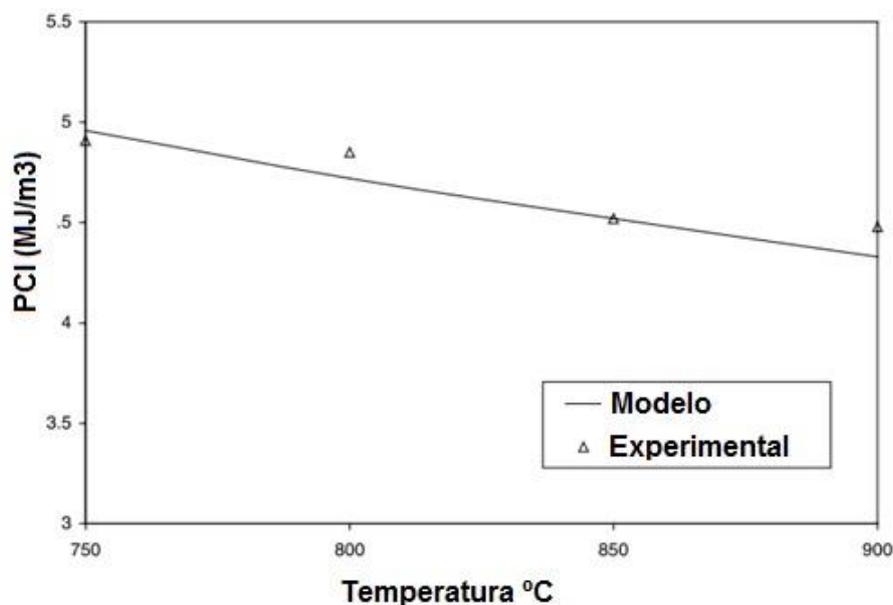


Figura 50 – Poder Calorífico do Gás vs. Temperatura para gaseificação com ar e madeira com 20% de umidade, adaptado de Zainal et al. (2001)

Nas figuras a seguir é possível observar este comportamento para as várias condições de mistura do fluido de gaseificação. Para o caso de gaseificação com ar e sem vapor, a temperatura de gaseificação para a máxima produção de H_2 fica em torno de $650^\circ C$, sendo que uma temperatura mais baixa favorece a obtenção de um maior poder calorífico do gás, sendo esta condição obtida para valores mais baixos de ER. Nesta condição, a relação H_2/CO fica próxima de 1:1. As concentrações de CO_2 e CH_4 decrescem com o aumento da temperatura.

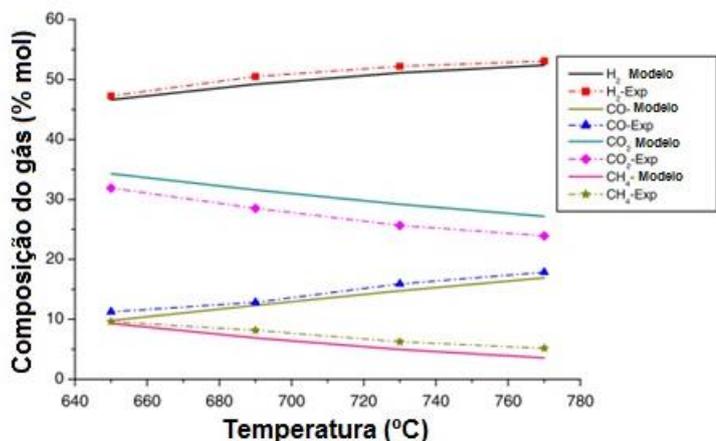


Figura 51 – Composição do gás vs. Temperatura obtida no trabalho de Karmakar and Datta (2011) para gaseificação em leito fluidizado de casca de arroz utilizando vapor superaquecido para SB=1,32.

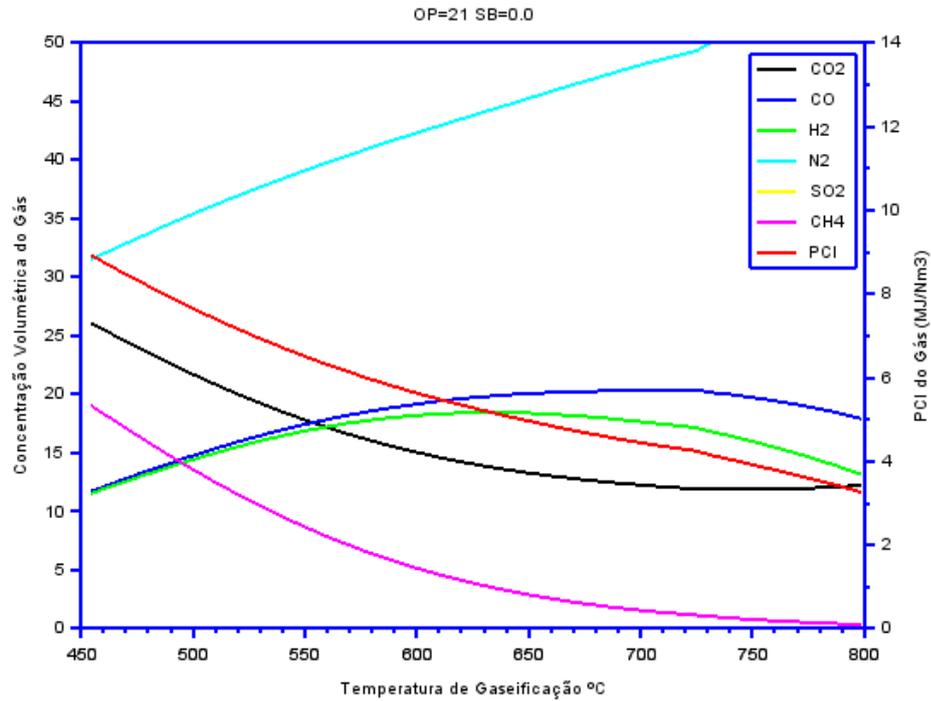


Figura 52 – Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com ar

É relevante notar que as concentrações de H₂ e CO são incrementadas com o aumento da temperatura, enquanto que CO₂ e CH₄ decrescem. Com o aumento da temperatura, de acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação endotérmica de $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ é favorecida e como consequência há um aumento no teor de H₂ e consequente redução de CH₄ conforme mostrado nas figuras a seguir:

A introdução de vapor implica em redução do PCI decorrente da queda acentuada no teor de CO, compensada pelo aumento na produção de H₂ e CH₄.

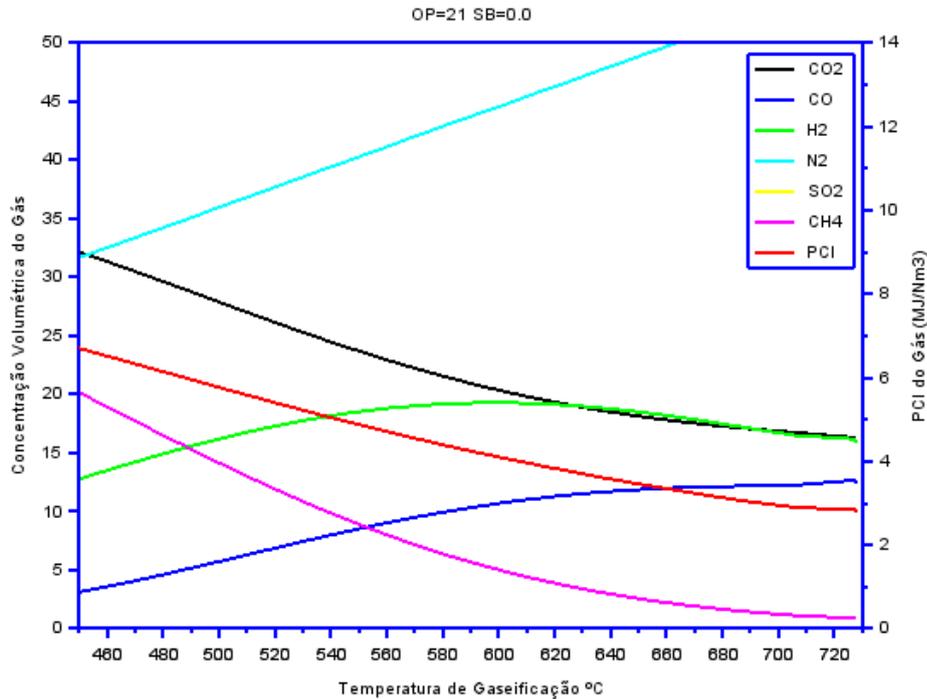


Figura 53 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e relação vapor biomassa=0,4.

Na gaseificação com ar, quando mais vapor saturado é introduzido no reator conforme a figura 54, maior é a queda no teor de CO, implicando em uma redução no PCI do gás.

A seguir, a variação do PCI com a temperatura é mostrada, sendo os resultados obtidos no presente trabalho são consistentes com os valores do modelo de (Azzone, Morini, and Pinelli 2012).

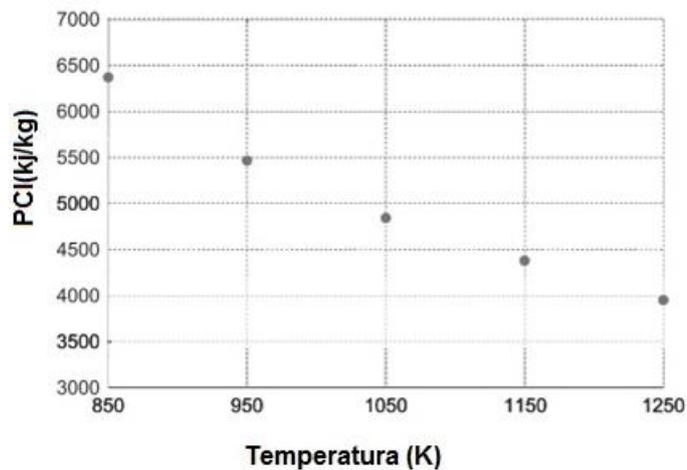


Figura 54 - Variação do PCI com a temperatura adaptado de Azzone et al. (2012) para gaseificação com ar

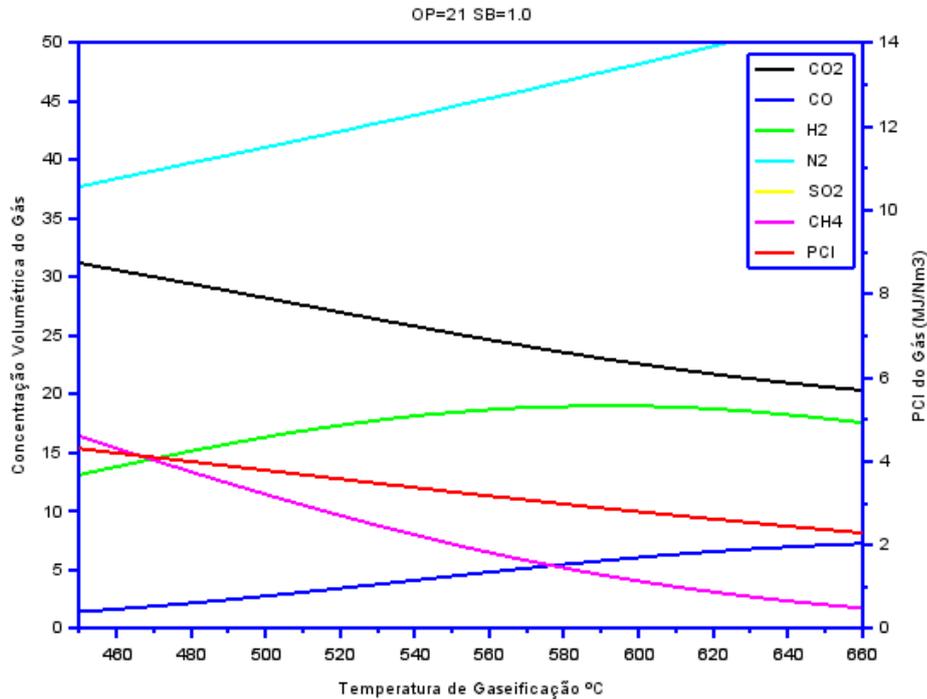


Figura 55 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e relação vapor biomassa=1,0.

5.6.2 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=40%

(Zhou et al. 2009) descreveram de forma experimental o comportamento da composição do gás em função da temperatura para casca de arroz e resíduos de serraria em gaseificador de leito arrastado em alta temperatura, na condição de OP=40% e o resultado pode ser visto na Figura 56.

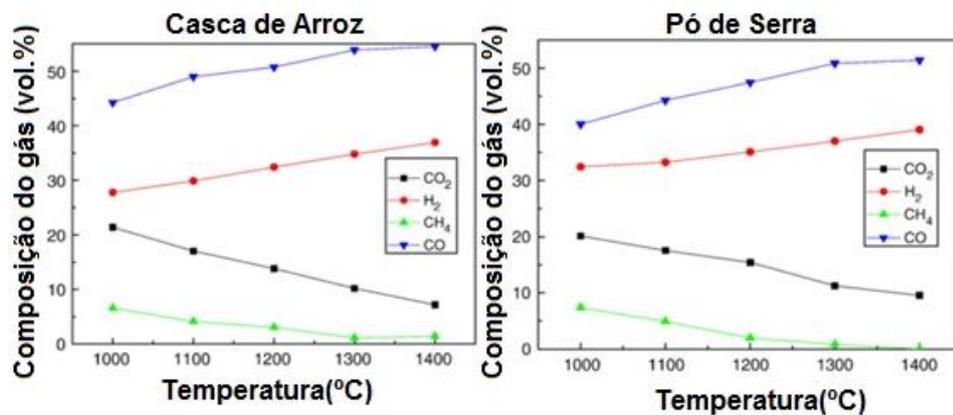


Figura 56 - Efeito da Temperatura na Composição do Gás adaptado de Zhou et al.(2009) em Gaseificador de Leito Arrastado em Alta Temperatura para Casca de Arroz e Resíduos de Serraria.

A análise da figura mostra o aumento significativo de CO e H₂ com o aumento da temperatura e a diminuição do teor de CO₂ e CH₄ uma vez que, de acordo com o princípio de Le Chatelier altas temperaturas deslocam a reação na direção dos reagentes nas reações exotérmicas e os produtos nas reações endotérmicas.

Este comportamento pode ser observado nos resultados do modelo desenvolvido no presente trabalho conforme mostrado nas figuras a seguir para misturas de ar, vapor e oxigênio. Um aumento significativo no PCI variando de 4-11 MJ/Nm³ do gás pode ser observado quando uma mistura rica em oxigênio é introduzida no interior do reator em decorrência do aumento das concentrações de H₂ e CO. No trabalho de (Lv et al. 2007) um PCI máximo de 11,11 MJ/Nm³ para misturas de ar, vapor e oxigênio é relatado.

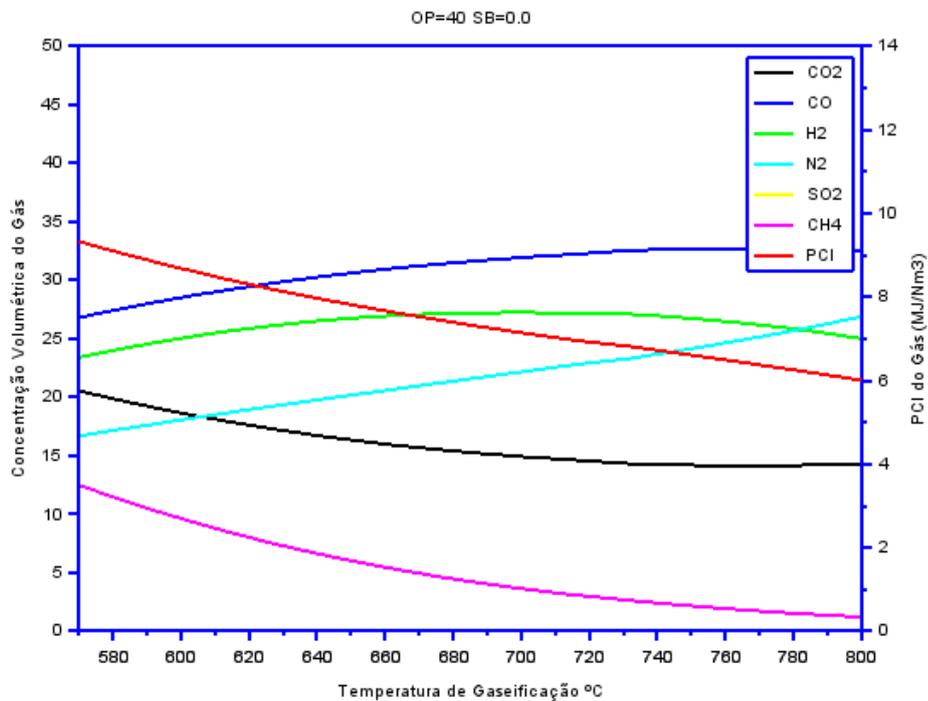


Figura 57 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% relação vapor biomassa=0,0.

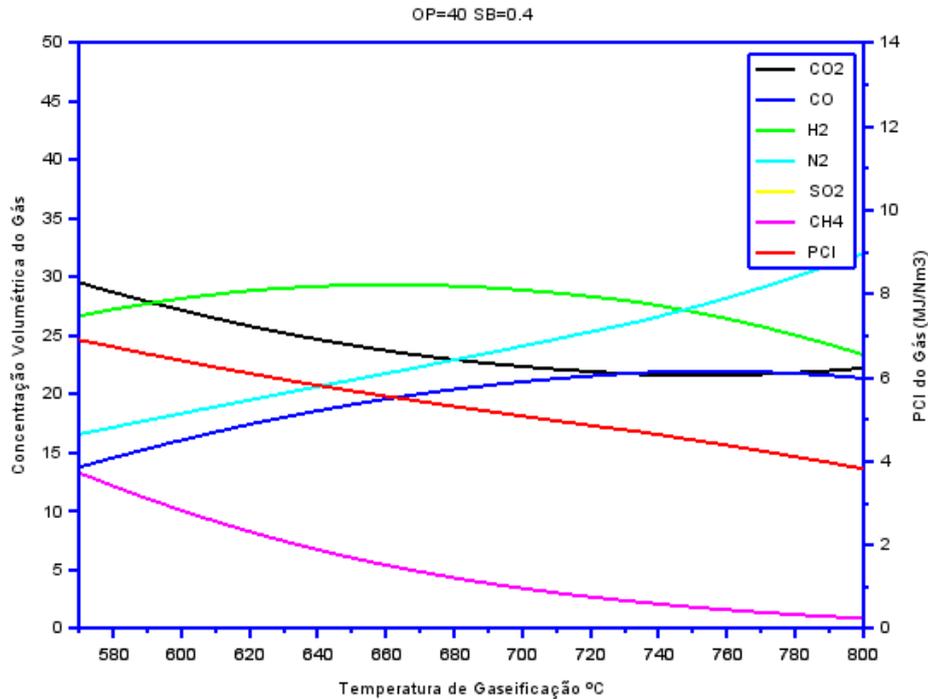


Figura 58 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% relação vapor biomassa=0,4.

A consequência da introdução de vapor na condição de mistura rica em oxigênio para OP=40% resulta em um máximo de produção de H₂ em torno de 30% para uma temperatura de gaseificação em torno de 700°C e uma redução no PCI variando de 4-10 MJ/Nm³, acompanhado de um ligeiro aumento no teor de CO₂. Este aumento é esperado uma vez que quanto maiores as quantidades de O₂ disponível no reator, maior é a taxa de conversão de CO em CO₂.

Para a combinação de mistura rica em oxigênio com maior quantidade de vapor fornecida, a queda no valor do PCI é significativa e a condição de H₂ máximo é obtida para temperatura em torno de 700°C, sendo esta condição propícia para a obtenção de gás com relações de H₂/CO em torno de 2/1.

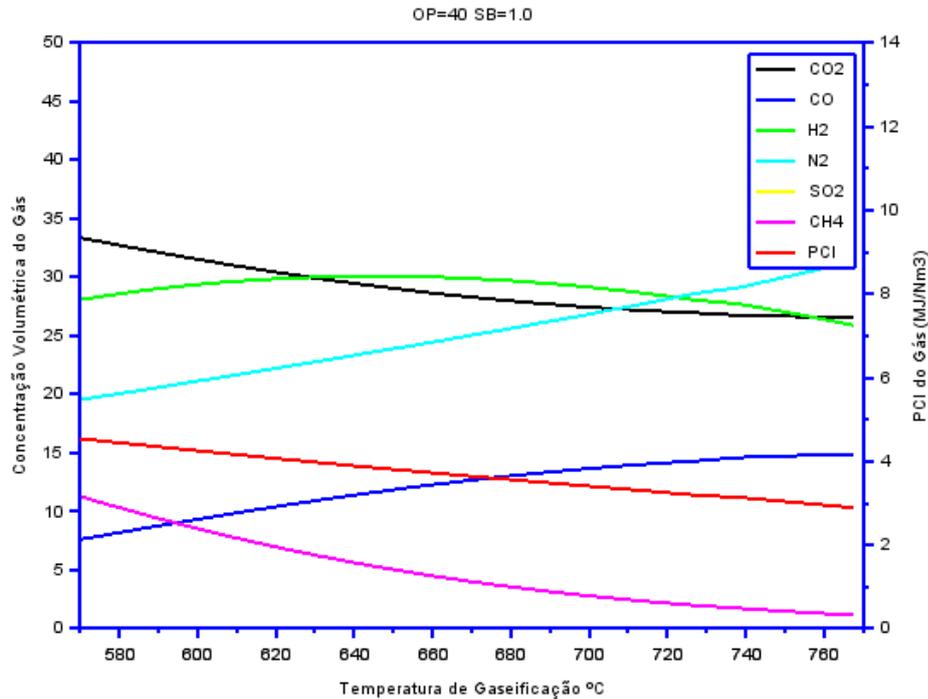


Figura 59 - Composição volumétrica das espécies vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% relação vapor biomassa=1,0.

5.6.3 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=70%

Na ausência de vapor e com uma mistura ainda mais rica OP=70%, o teor de H₂ atinge um máximo de 32% aproximadamente em torno de 730°C. O teor de N₂ no interior do reator é reduzido de forma drástica e a concentração de metano é diminuída. Nesta condição, a geração de CO ultrapassa a de H₂, atingindo um máximo em torno de 40% aproximadamente na faixa de temperatura em torno de 750°C.

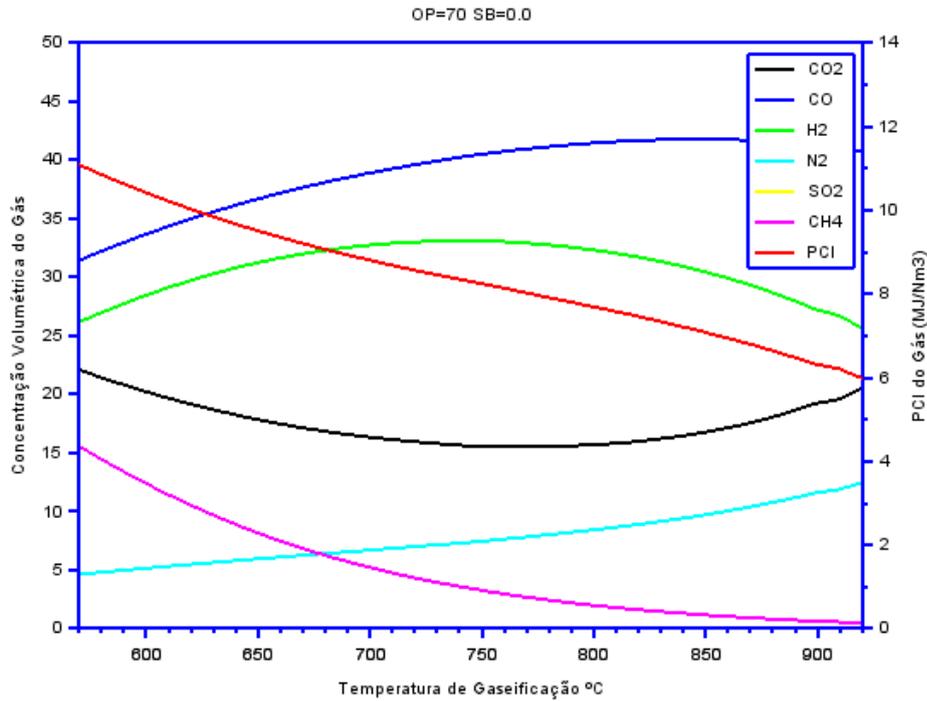


Figura 60 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% relação vapor biomassa=0,0.

Já na condição de vapor introduzido, existe um descolamento das curvas com decréscimo de CO para baixo e acréscimo de H₂ para um máximo em torno de 35% na temperatura de 700°C aproximadamente, acompanhado de um ligeiro aumento na concentração de CO₂. Esta condição é particularmente ideal nos casos em que a relação H₂:CO requerida seja em torno de 1,5:1.

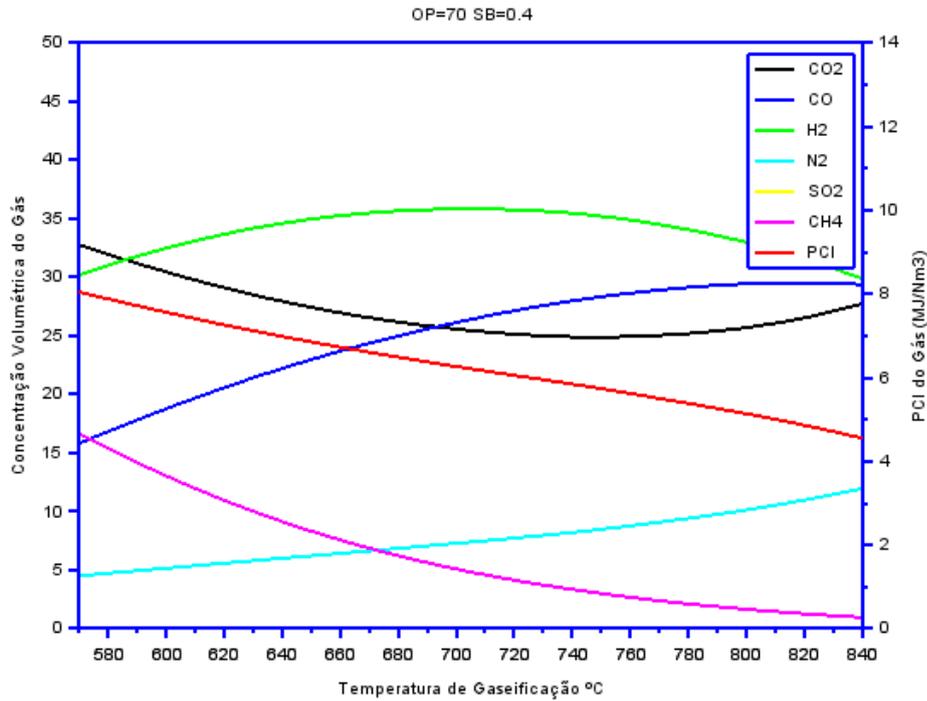


Figura 61 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% relação vapor biomassa=0,4.

Na condição de introdução de mais vapor para SB=1.0, o máximo de H₂ obtido fica na ordem de 36% para uma temperatura em torno de 700°C.

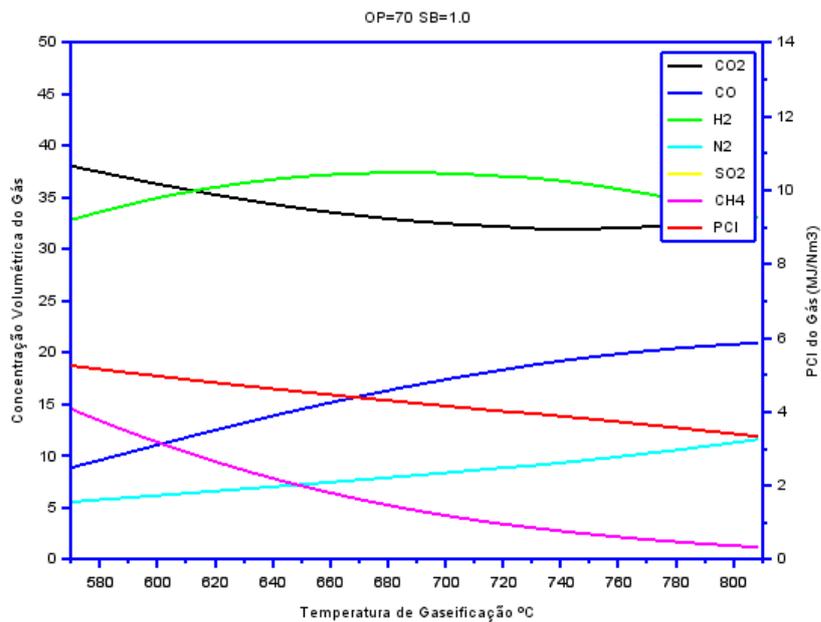


Figura 62 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% relação vapor biomassa=1,0.

5.6.4 Gaseificação com Misturas de Ar e Vapor e Oxigênio OP=100%

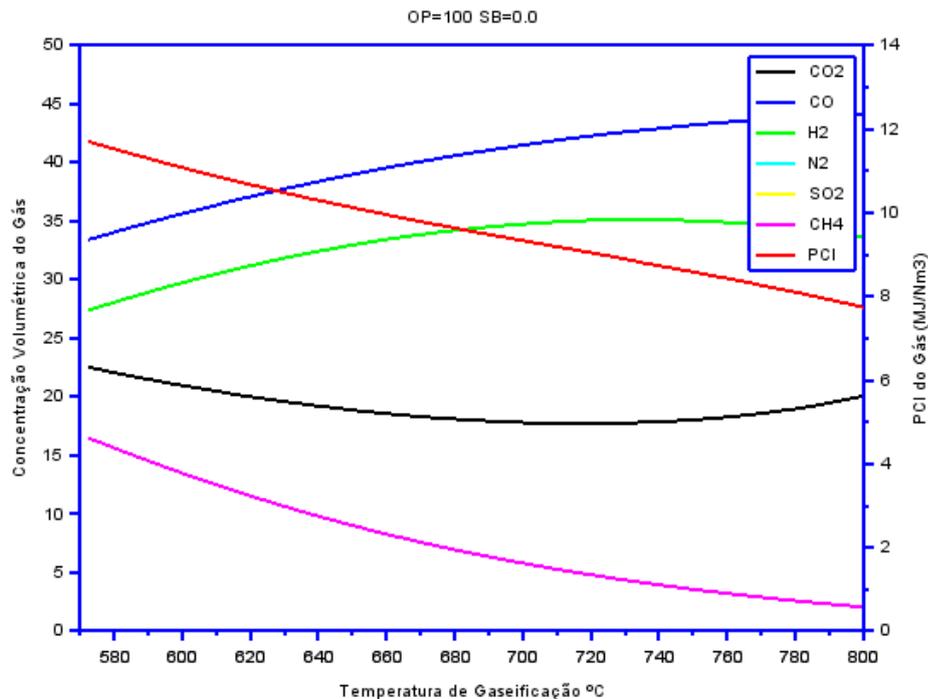


Figura 63 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% relação vapor biomassa=0,0.

Para a condição de gaseificação com 100% de oxigênio, a máxima concentração de hidrogênio é obtida em torno de 750°C e situa-se em torno de 36% e a máxima concentração de CO acima de 800 °C. Nesta condição é possível a obtenção de gás com relação H₂:CO em torno de 1:1 sendo que é possível afirmar que os teores de H₂ e CO atingem um ponto de máximo com o aumento da temperatura e o CO₂ uma condição de mínimo com o aumento da temperatura. Isto pode ser particularmente interessante, uma vez que este mínimo de CO₂ indica uma condição de máxima composição de gases combustíveis como CH₄, CO e H₂ no interior do reator.

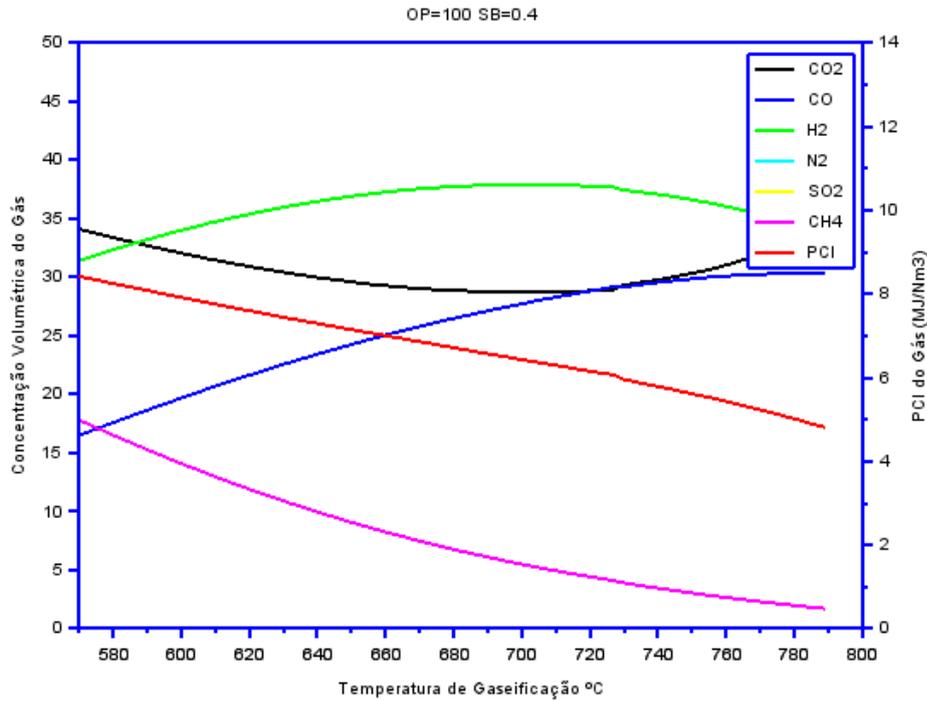


Figura 64 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% relação vapor biomassa=0,4.

Com adição de vapor nota-se mais uma vez o descolamento das curvas de CO e H₂, bem como o aumento do teor de CO₂ e o decréscimo do PCI, além de pequeno aumento da concentração de CH₄. Este fenômeno é aumentado com a introdução de mais vapor para a condição de SB=1.0, a concentração máxima prevista de H₂ fica próxima de 40% ainda para a temperatura de 700 °C.

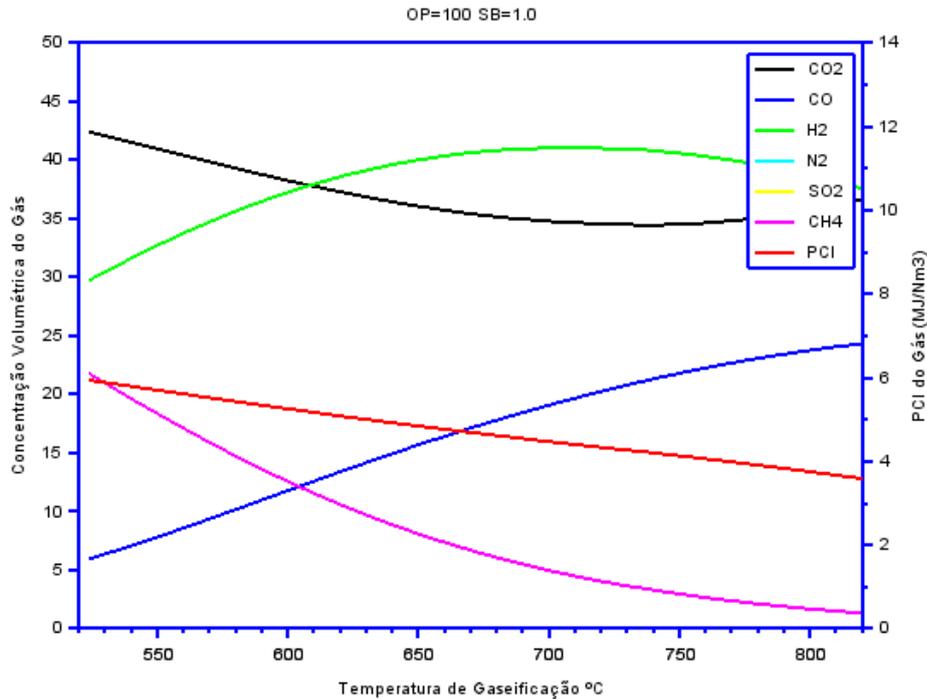


Figura 65 - Composição volumétrica dos gases vs. temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% relação vapor biomassa=1,0.

5.7 Taxas de Geração de Gás, Eficiência a Frio do Gaseificador e Relações H₂/CO

Kuo e Chen (2014) realizaram a análise da gaseificação de biomassa natural e torrefada em gaseificador co-corrente de leito fixo e apresentaram o comportamento da variação na eficiência a frio do gaseificador em função de ER modificado, conforme mostrado na figura 66:

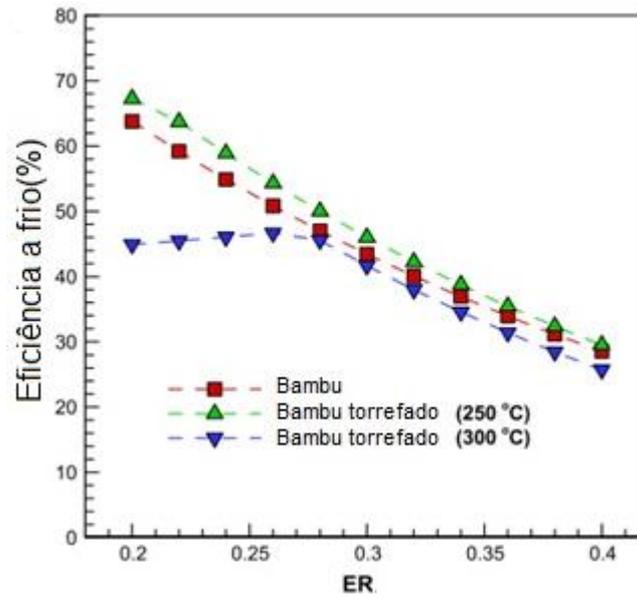


Figura 66 – Comportamento da Eficiência a frio em função de ER para gaseificador co-corrente de leito fixo obtido por Kuo et al. (2014)

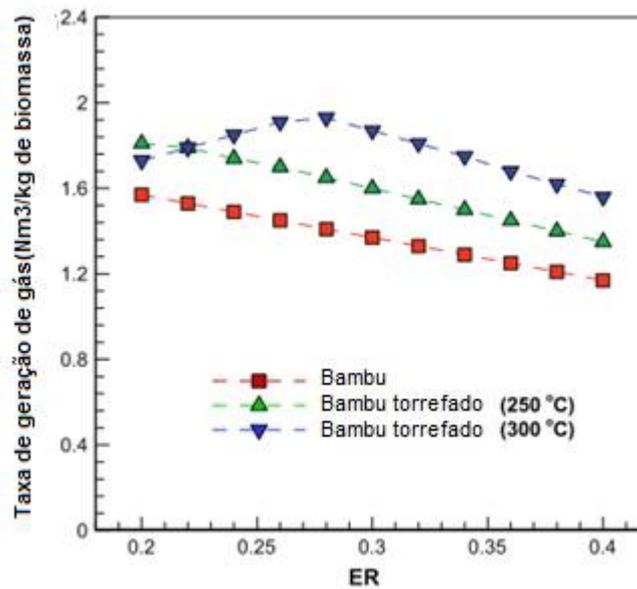


Figura 67 – Taxa de geração de gás em função de ER para gaseificador co-corrente de leito fixo obtido por Kuo et al. (2014)

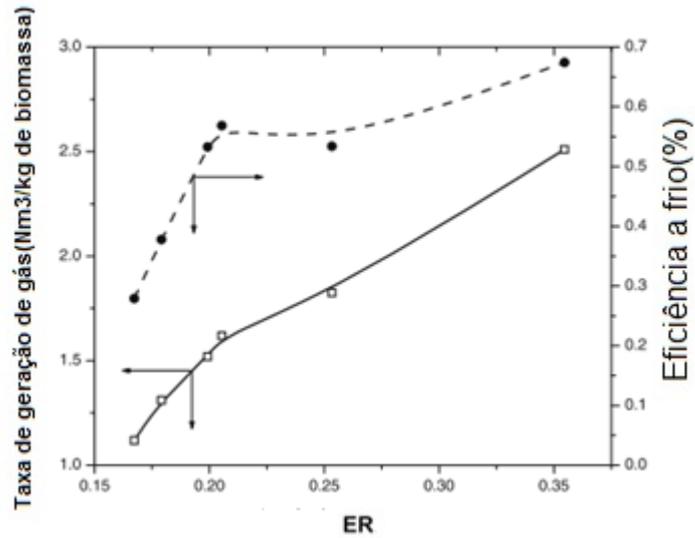


Figura 68 – Efeito da variação de ER na eficiência a frio e na taxa de geração de gás obtido de forma experimental em gaseificador co-corrente de leito fixo com resíduos de madeira por Sheth and Babu (2009).

O comportamento da eficiência a frio e taxa de geração de gás obtidos no presente trabalho seguem o mesmo comportamento apresentado pelos autores conforme mostrado nas figuras 69-70:

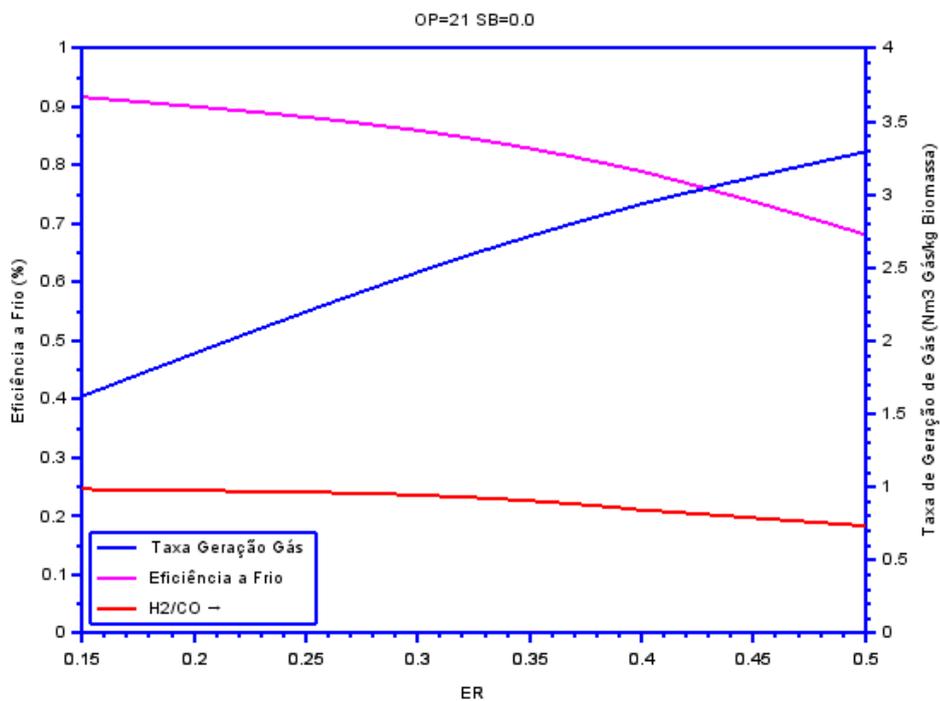


Figura 69 – Eficiência a frio, taxa de geração de gás e relação H₂ versus ER para gaseificação com ar e sem vapor.

Para gaseificação com ar, a relação H_2/CO tem um comportamento uniforme e o valor fica próximo de 1 para uma extensa faixa de ER, enquanto que a eficiência a frio decresce de 0,8 a 0,7 com o aumento de ER e a taxa de geração de gás é incrementada de 1,5 a 3 com o aumento de ER.

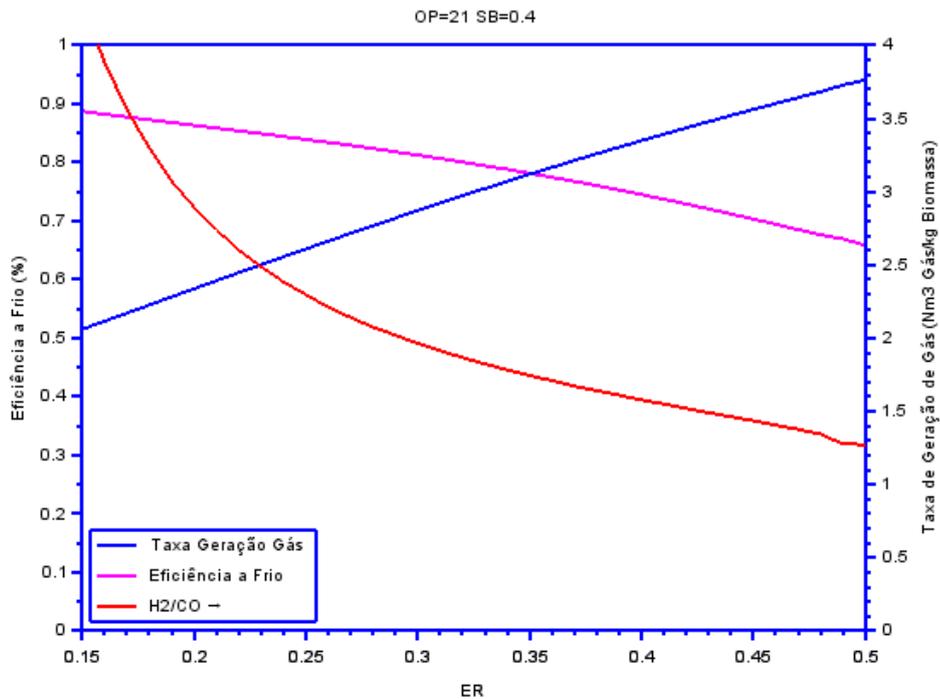


Figura 70 – Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com ar e vapor SB=0,4.

A introdução de vapor no interior do gaseificador na gaseificação com ar praticamente não altera a curva de eficiência a frio e causa um aumento na taxa de geração de gás, entretanto tem um acentuado efeito na relação H_2/CO que pode atingir valores próximos de três para ER mais baixo, decrescendo de forma significativa com o aumento de ER. Isto se dá em função da queda no teor de CO decorrente da introdução do vapor como mostrado no item 5.4.

Relações H_2/CO até maiores podem ser obtidas quando mais vapor é introduzido no interior do reator e estas relações são particularmente interessantes no caso de síntese de biocombustíveis via FT.

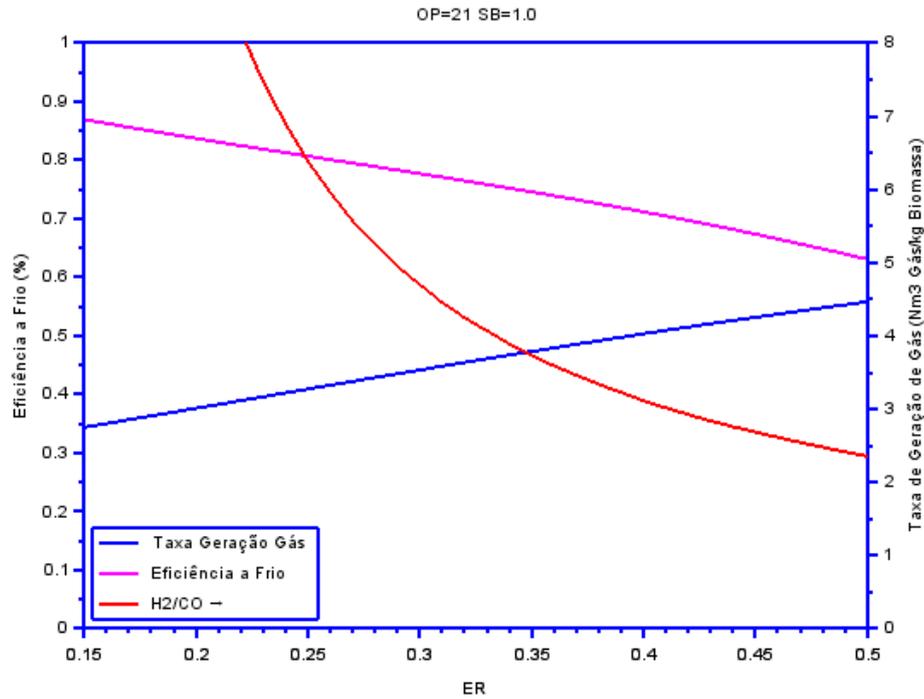


Figura 71 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com ar e vapor SB=1,0.

No caso da gaseificação com mistura rica em oxigênio a 40% conforme abaixo, a eficiência a frio não sofre alteração enquanto que a taxa de geração de gás é diminuída significativamente e a relação H₂/CO é mantida abaixo de 1,0 para toda a faixa de ER.

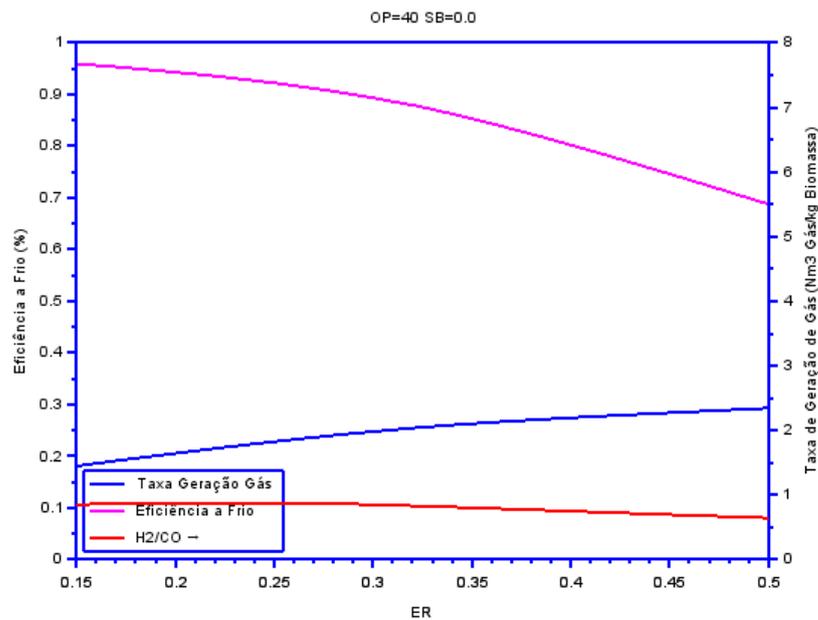


Figura 72 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=40% e vapor SB=0,0.

No caso de mistura rica com vapor, o impacto na relação H_2/CO não é tão significativo como na gaseificação com ar, atingindo valor máximo próximo de 2,0 e decrescendo com o aumento de ER até atingir valores próximos de 1,0.

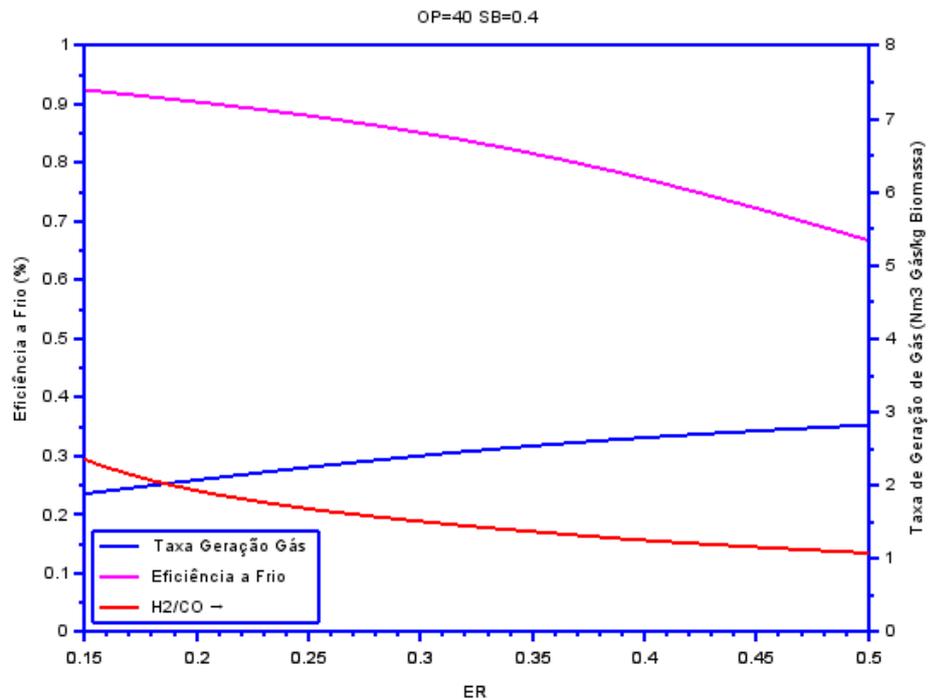


Figura 73 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=40% e vapor SB=0,4.

Para mistura rica OP=40% e SB=1,0 a relação H_2/CO atinge valores próximos de 7 decrescendo de forma logarítmica com o aumento de ER vindo a atingir valores próximo de 2 para ER próximo de 0,5. Interessante notar que o aumento na quantidade de vapor implica no aumento proporcional da taxa de geração de gás.

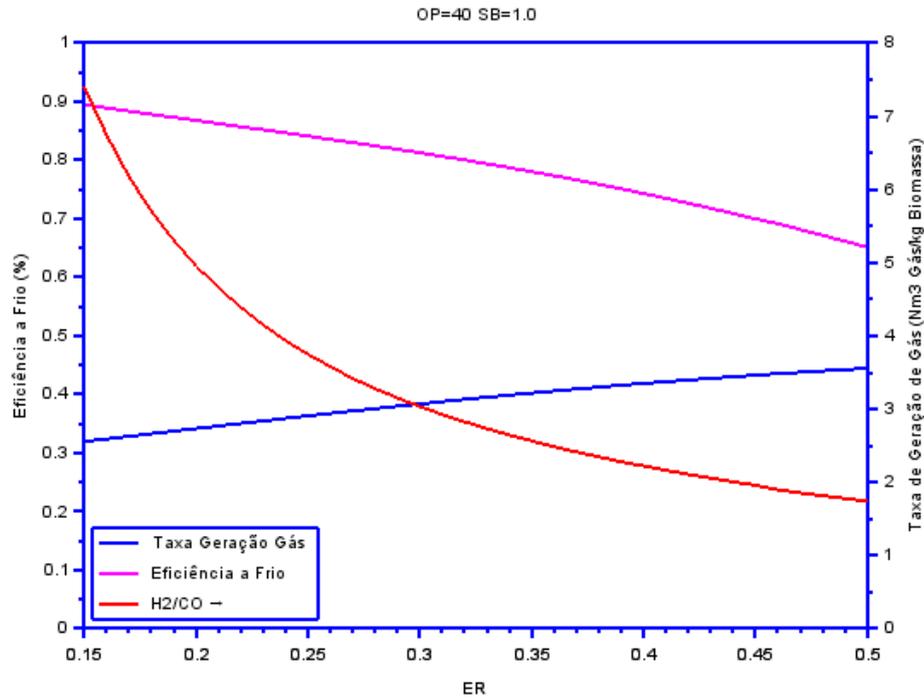


Figura 74 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=40% e vapor SB=1,0.

Para misturas ricas e sem vapor a relação H_2/CO se mantém próxima de 1,0, sendo que a taxa de geração de gás varia em torno de 1,5. A relação H_2/CO decresce com o aumento de ER e conseqüentemente para elevadas temperaturas e os resultados obtidos são consistentes com os o trabalho de Zheng (2013) e Rapagnà et al. (2000).

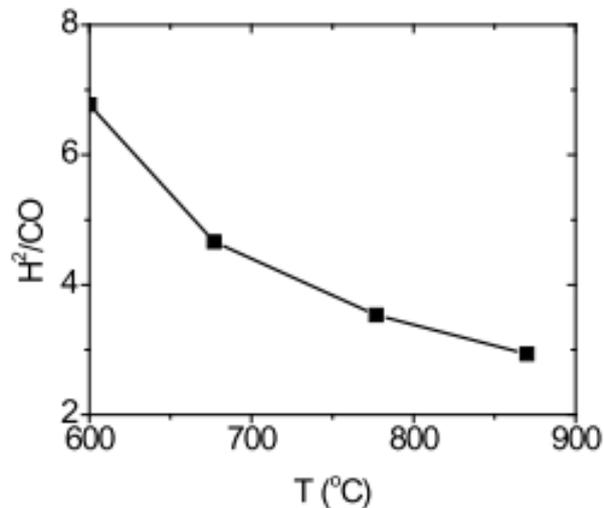


Figura 75 – Variação da relação H_2/CO obtida por Zheng (2013) em modelo de equilíbrio para gaseificação com vapor SB=1

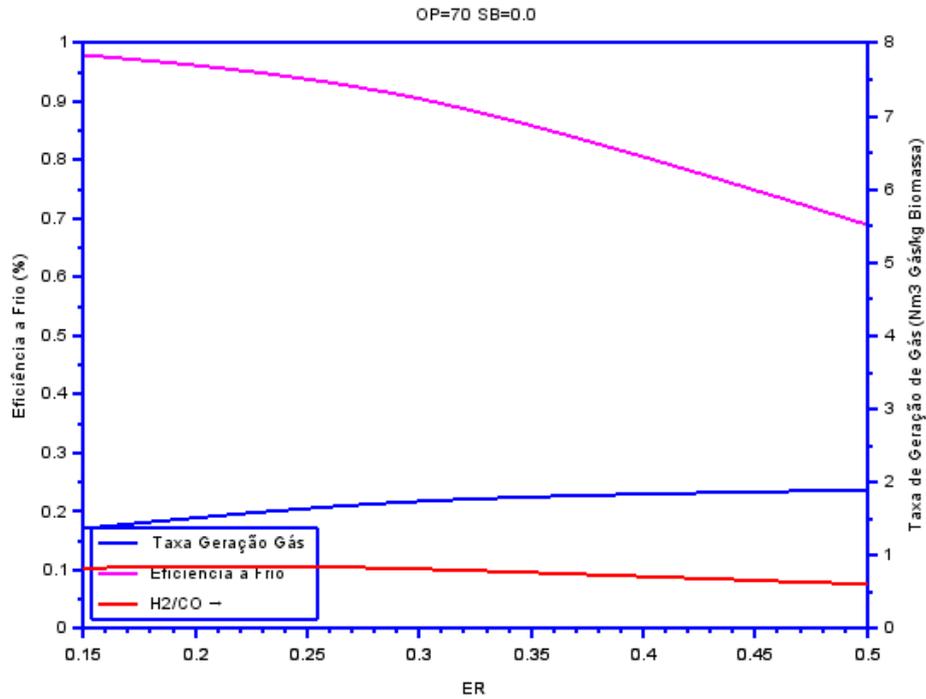


Figura 76 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=70% e sem vapor SB=0,0.

O comportamento descrito anteriormente se mantém para o caso de misturas mais ricas como mostrado abaixo para misturas a 70% e 100% de oxigênio conforme mostrado nas figuras a seguir:

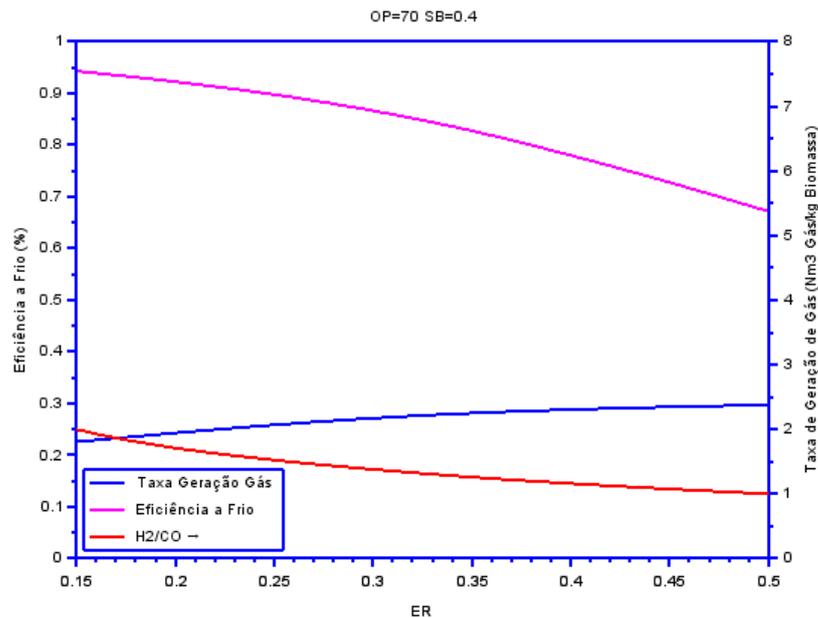


Figura 77 - Figura 78 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=70% e vapor SB=0,4.

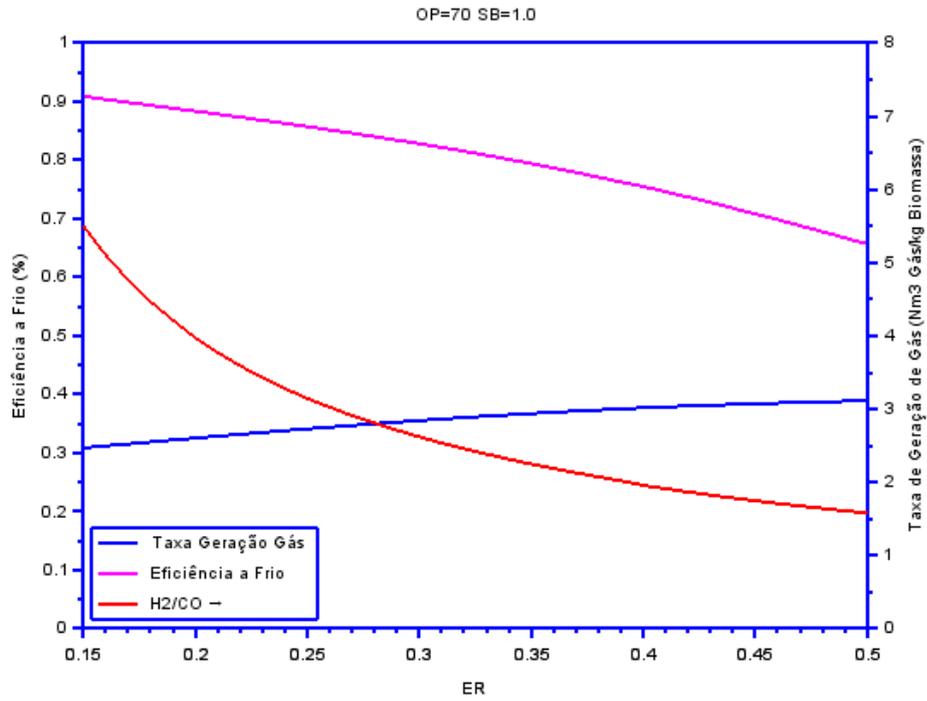


Figura 79 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=70% e vapor SB=1,0.

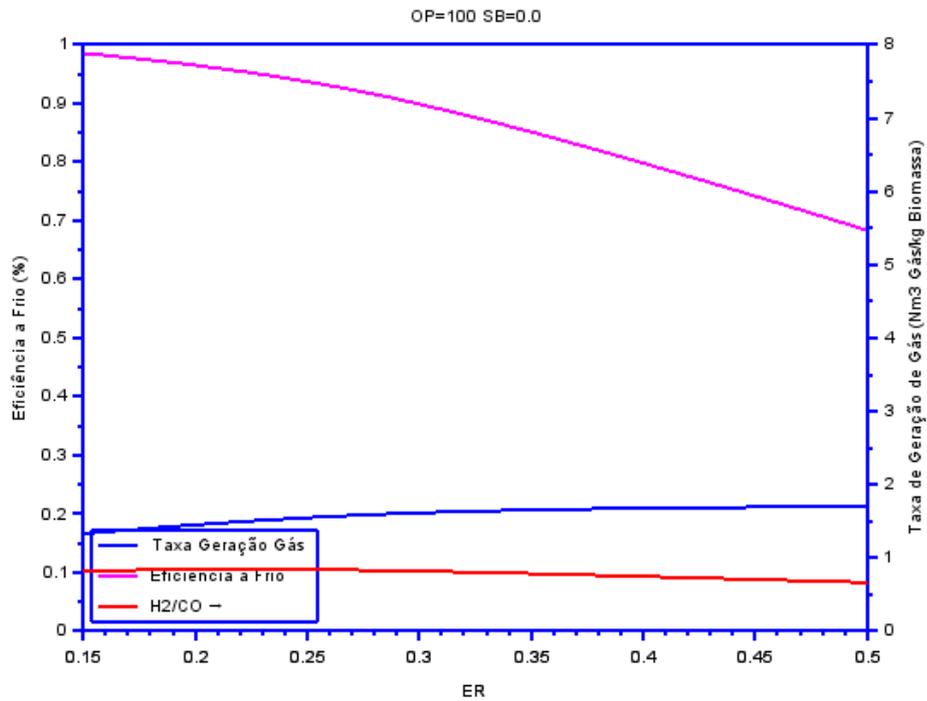


Figura 80 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=100% e vapor SB=0,0.

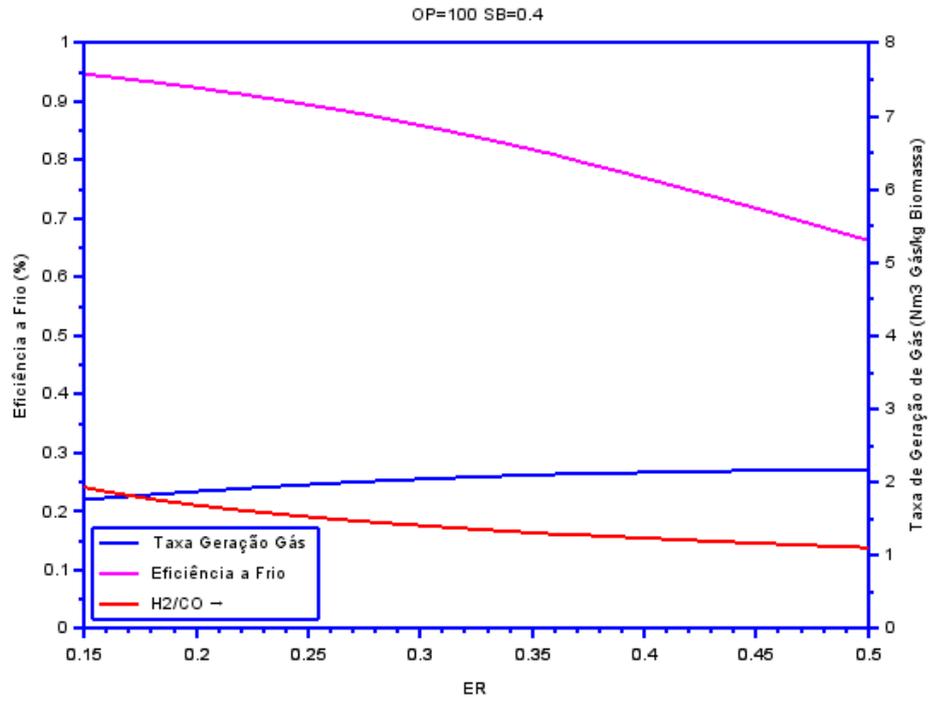


Figura 81 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=100% e vapor SB=0.4.

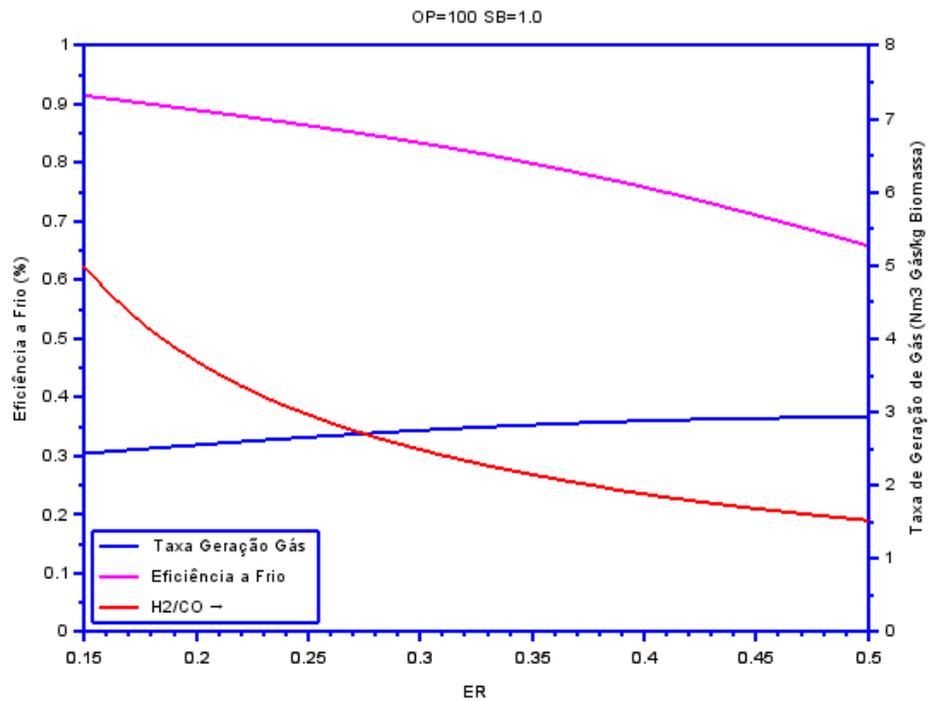


Figura 82 - Variação da eficiência a frio e taxa de geração de gás versus ER para gaseificação com mistura enriquecida de oxigênio OP=100% e vapor SB=1,0.

5.8 Efeitos da Variação da Concentração de Oxigênio e da Introdução de Vapor na Concentração das Espécies

5.8.1 Efeito na Composição volumétrica das Espécies

(Azzone et al. 2012) mostraram a variação do teor de O₂ em modelo de equilíbrio para a gaseificação de resíduos de agricultura e os resultados obtidos são mostrados na Figura 83:

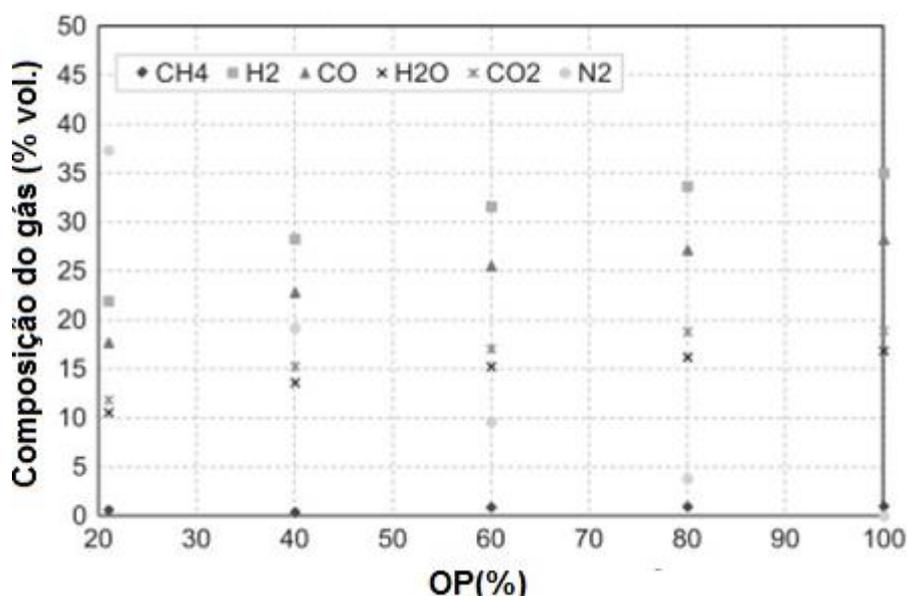


Figura 83 – Efeito da variação de OP na composição volumétrica do gás obtido por Azzone et al. (2012)

O presente trabalho apresenta as mesmas tendências das curvas obtidas e a gaseificação com misturas de O₂ e vapor são mostradas a seguir. Analisando, o incremento mais significativo de H₂ e CO ocorre na faixa de OP variando de 21 a 50% , sendo que valores maiores que 50% representam uma variação menor , o que poderá ser interessante em termos na análise econômica na operação com fluido de gaseificação enriquecido com oxigênio. Fixando-se ER e SB é possível observar que as concentrações de H₂, CO, CO₂ e CH₄ aumentam proporcionalmente ao incremento de OP, entretanto a variação mais significativa acontece para a faixa de 21 a 50%. A concentração de N₂ tem queda mais significativa neste intervalo. Já com o aumento de SB, nota-se um descolamento maior nas curvas de H₂ e CO.

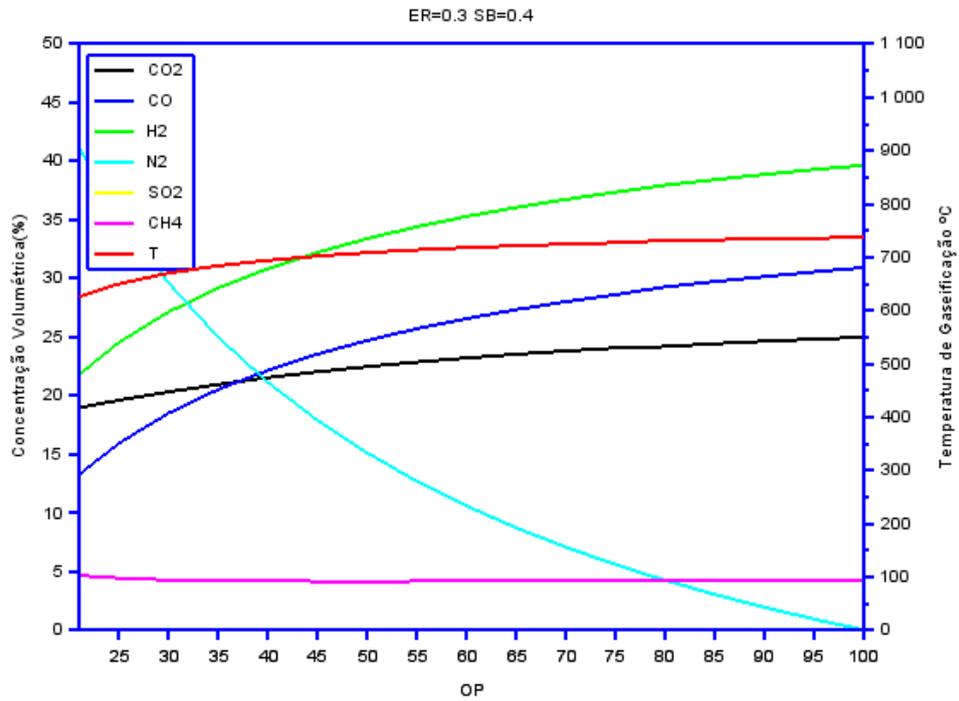


Figura 84 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =0,3 e razão de equivalência=0,4.

Com mais vapor introduzido, a queda na concentração de CO implica em relações H₂/CO da ordem de três.

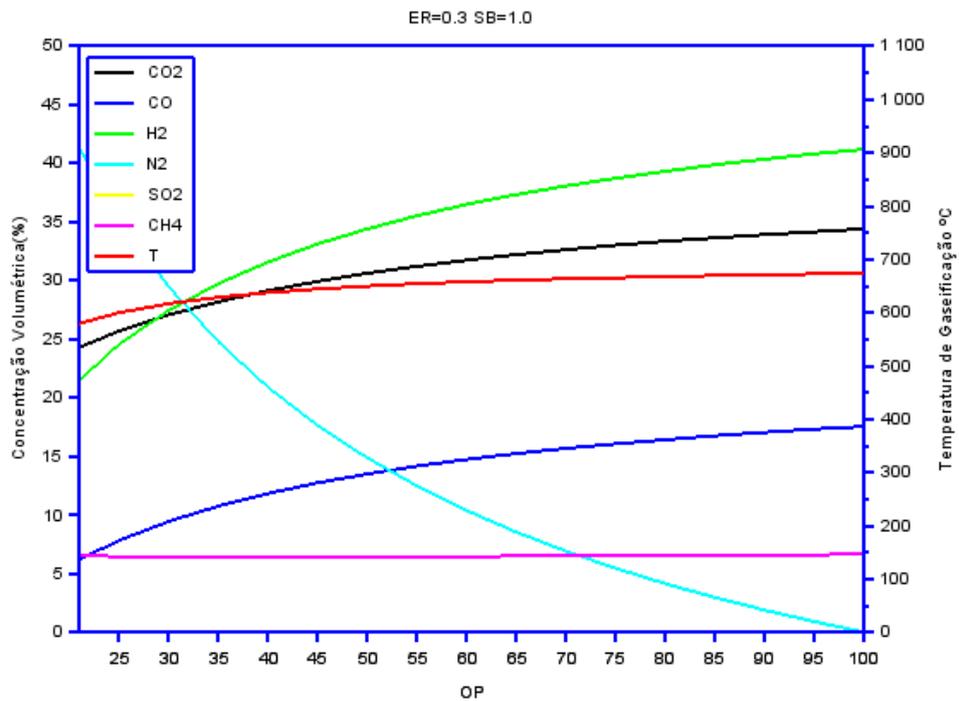


Figura 85 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =0,3 e razão de equivalência=1,0.

Já na condição de ER=0.4, é possível observar a queda no teor de CO₂ e aumento no teor de CO e também queda no teor de CH₄, tal como visto anteriormente no caso de aumento de ER.

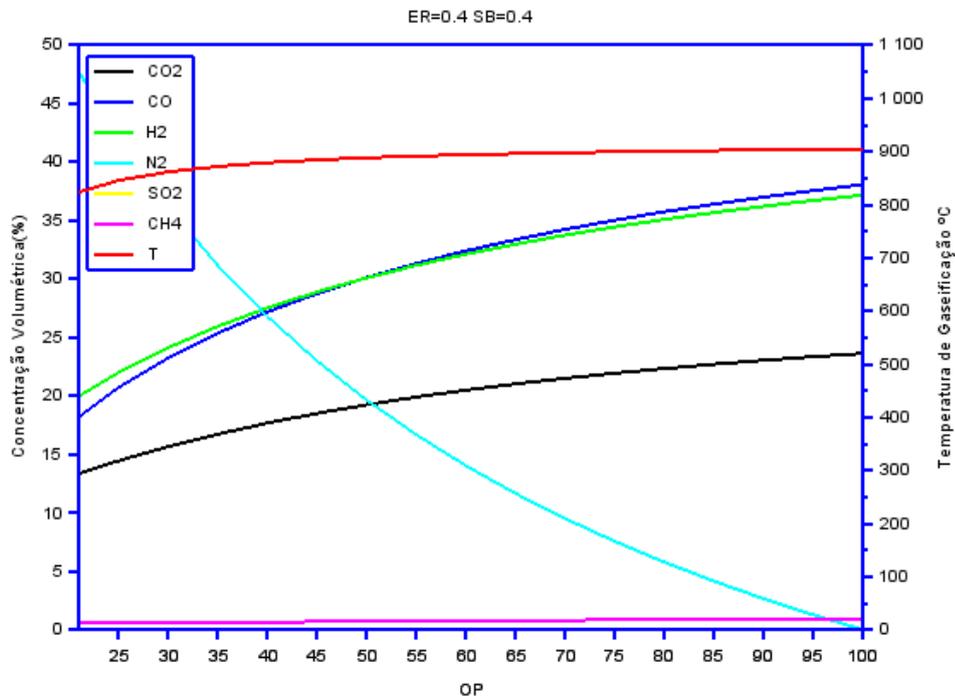


Figura 86 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =0,4 e razão de equivalência=0,4.

E como era de se esperar, na condição de mais vapor introduzido, tem-se a relação H₂/CO próximo de 2/1 e a temperatura praticamente constante conforme relatado em experimentos realizados por Campoy et al. (2009) e Huynh (2011).

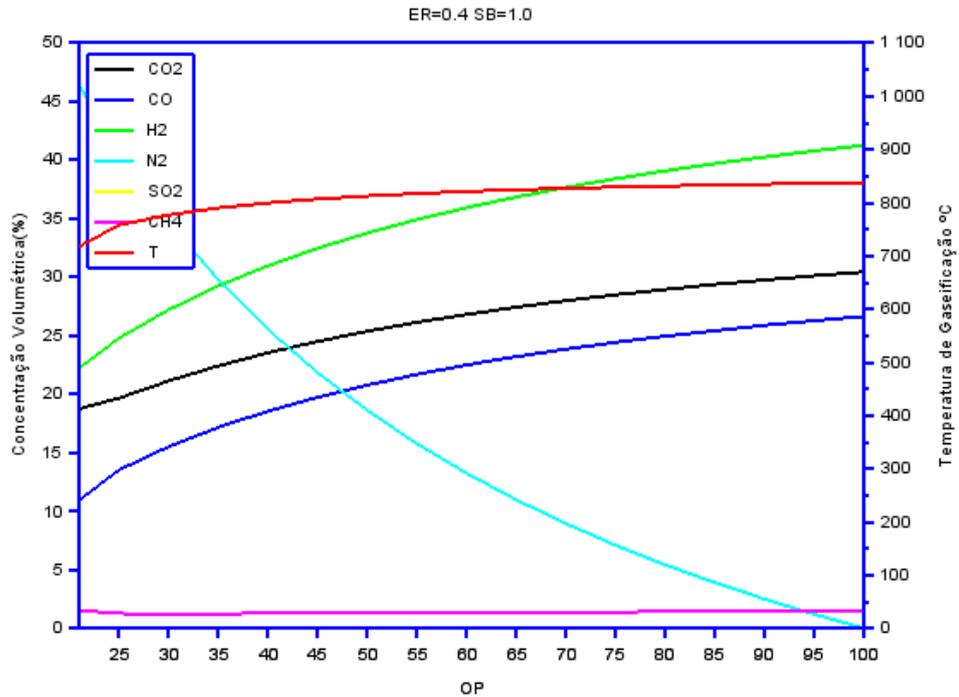


Figura 87 - Composição volumétrica dos gases vs. teor de oxigênio para gaseificação com relação vapor biomassa =1,0 e razão de equivalência=0,4

Também é possível observar que para a condição de gaseificação com 100% de oxigênio, irá resultar em um poder calorífico máximo em função dos conteúdos de H₂ e CO, serem maximizados nesta condição.

5.8.1 Efeito no Poder Calorífico Inferior do Gás

A variação do poder calorífico inferior do gás foi descrita por (Azzone et al. 2012) que desenvolveram um modelo de equilíbrio para gaseificação de talos de milho, talos de girassol e palha de canola e o resultado está mostrado na Figura 88 indicando a tendência crescente do PCI à medida que o teor de oxigênio é incrementado.

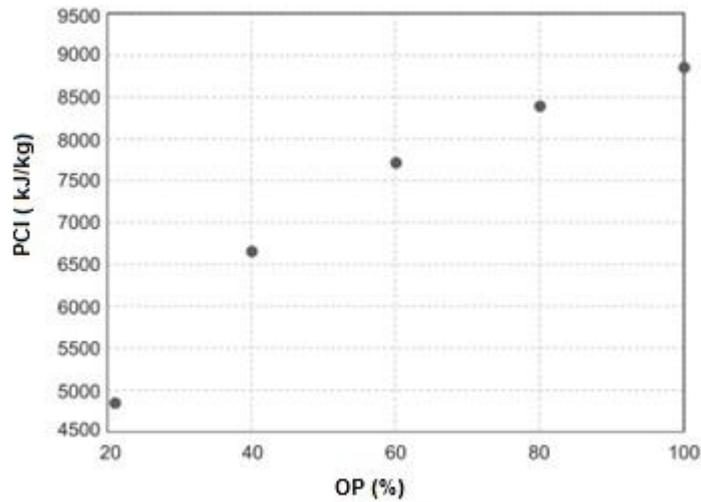


Figura 88 – Efeito da variação de OP no poder calorífico do gás obtido por Azzone et al. (2012)

O resultado da simulação do presente trabalho apresenta a mesma tendência obtida pelo autor na figura anterior quando introduzimos misturas de O_2 e vapor conforme mostrado na Figura 89. Conforme a figura abaixo, é interessante observar que existe um crescimento significativo do PCI até aproximadamente $OP=50\%$ e uma tendência de saturação do PCI para valores maiores que $OP=50\%$, o que indica uma saturação na quantidade de oxigênio e deve ser levado em conta na avaliação econômica para a gaseificação com misturas ricas em oxigênio.

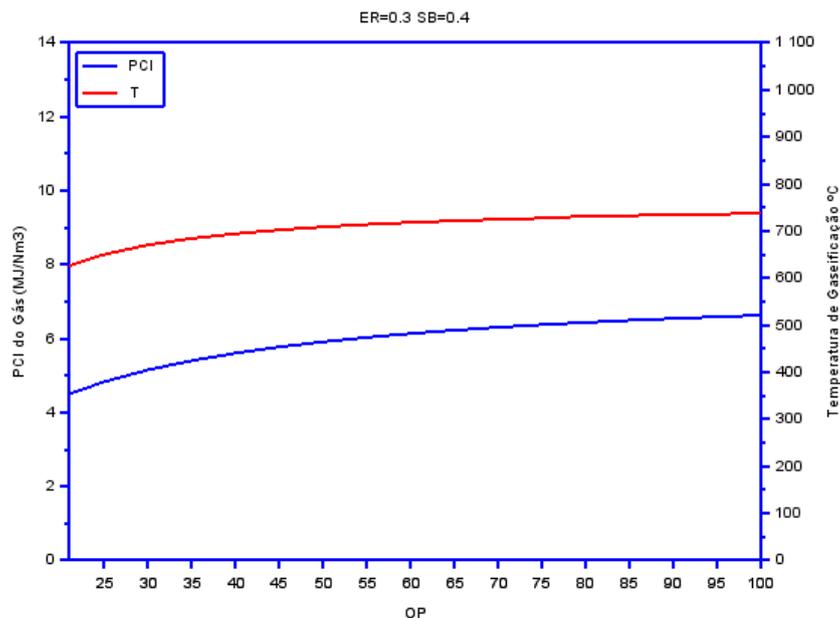


Figura 89 – Poder Calorífico Inferior vs. Teor de Oxigênio para relação vapor biomassa=0,4 e razão de equivalência=0,3.

Tal como descrito anteriormente, é possível observar a queda no PCI com a introdução de vapor e o aumento do PCI mais significativo se dá na região de 21 a 50% conforme os gráficos a seguir.

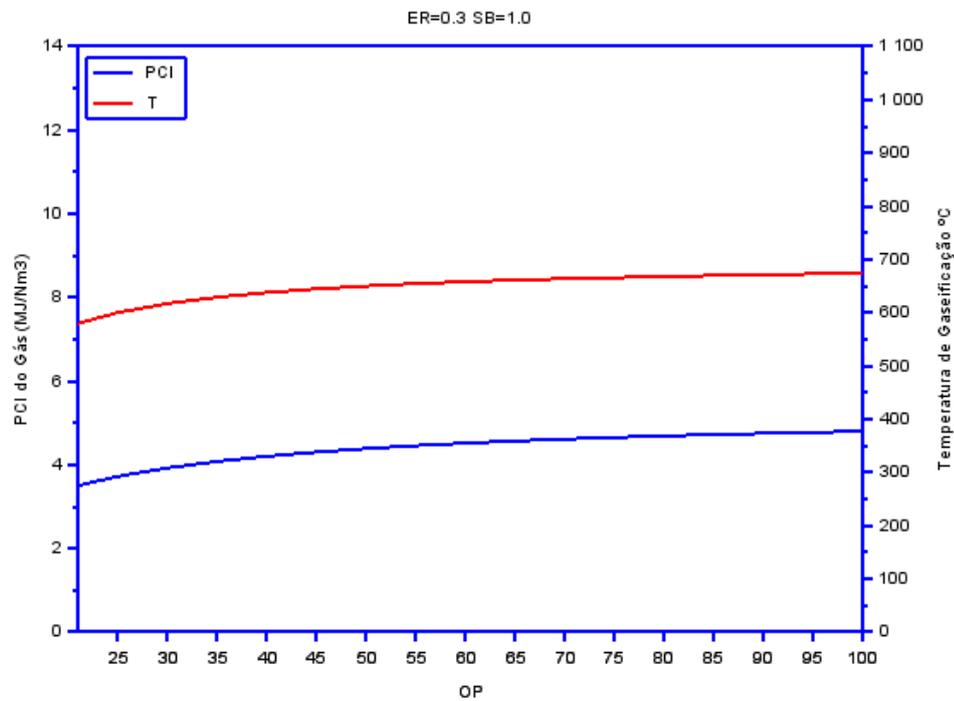


Figura 90 - Poder Calorífico Inferior vs. Teor de Oxigênio para relação vapor biomassa=1,0 e razão de equivalência=0,3.

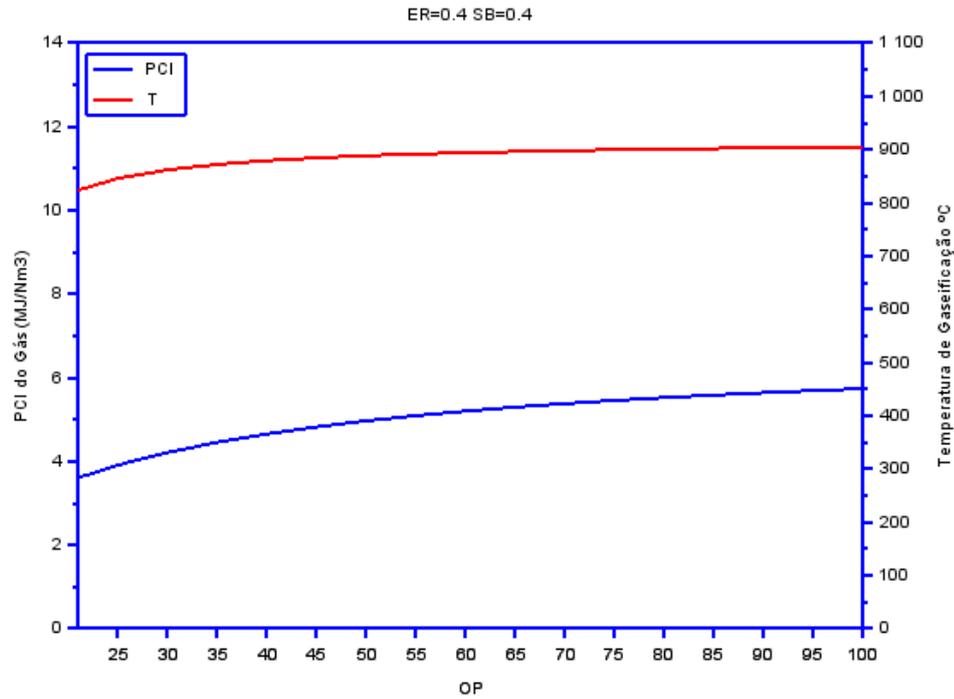


Figura 91 - Poder Calorífico Inferior vs. Teor de Oxigênio para relação vapor biomassa=0,4 e razão de equivalência=0,4.

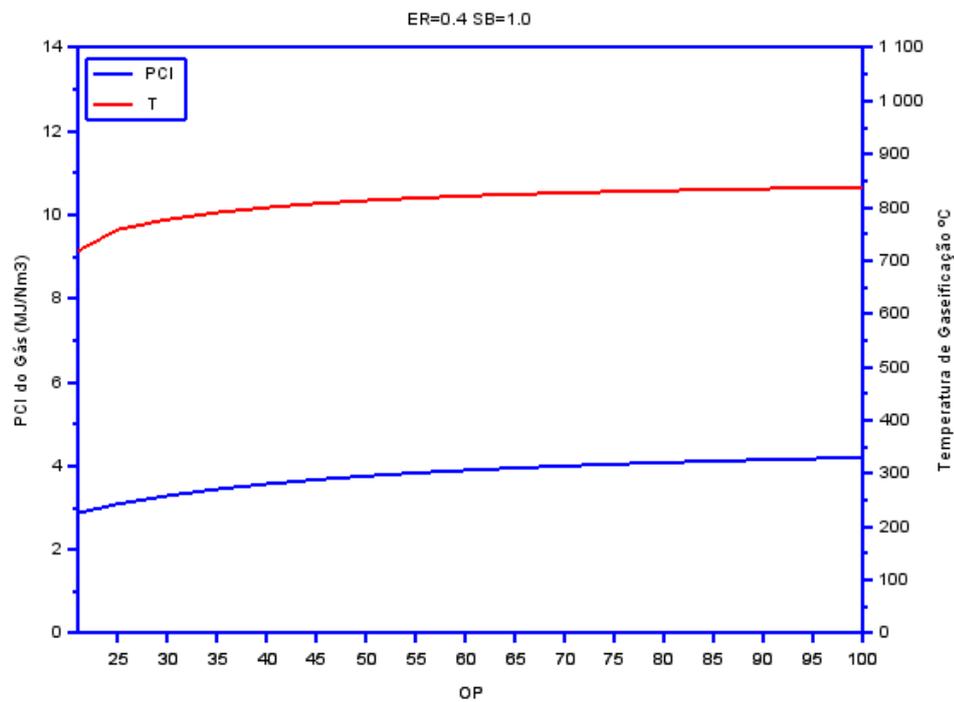


Figura 92 - Poder Calorífico Inferior vs. Teor de Oxigênio para relação vapor biomassa=1,0 e razão de equivalência=0,4.

5.9 Efeitos da Variação da Relação vapor biomassa (SB) na Concentração das Espécies

O efeito da introdução de vapor no interior o reator implica no aumento da quantidade de hidrogênio produzido, sendo que também a umidade presente na biomassa irá contribuir para este efeito. Através das análises das simulações efetuadas, pode-se inferir que a tendência do aumento no teor de CO_2 e o decréscimo do CO ocorre de forma assintótica com o aumento de ER. Uma explicação interessante sobre o efeito da introdução de vapor é descrita por (Thanapal et al. 2012) é a combinação de dois fenômenos, um físico e outro químico. Ocorre o aumento do valor de C_p da mistura, em decorrência da introdução de vapor devido de alto valor de C_p da água e redução da fração molar de oxigênio devido à introdução de vapor como meio gaseificante sendo que os dois efeitos tendem a reduzir a temperatura. A redução na fração molar de O_2 reduz a taxa de oxidação de C em CO e aumenta as reações de carbono com vapor e, portanto maior produção de H_2 e CO_2 além da redução de CO devido reações de $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Este efeito combinado dos dois primeiros implica em queda da temperatura enquanto que a reação de $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ libera calor e numa situação de equilíbrio químico não haveria queda na temperatura, entretanto esta reação ocorre mais a jusante da zona de oxidação e por este motivo a temperatura é reduzida com a introdução de vapor conforme valores experimentais obtidos de acordo com (Sales 2015)

No trabalho de Loha et al.(2011) para gaseificação com vapor superaquecido em leito fluidizado para vários tipos de biomassa, são mostrados os comportamentos das variações das concentrações das espécies em função de SB para temperatura constante:

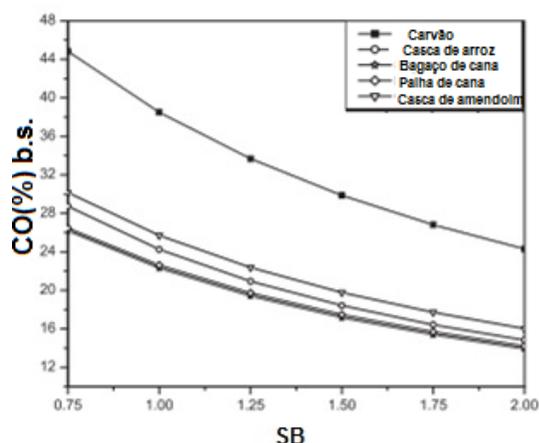


Figura 93 – Variação da porcentagem e CO com SB para temperatura de 750°C obtido por Loha et al. (2011).

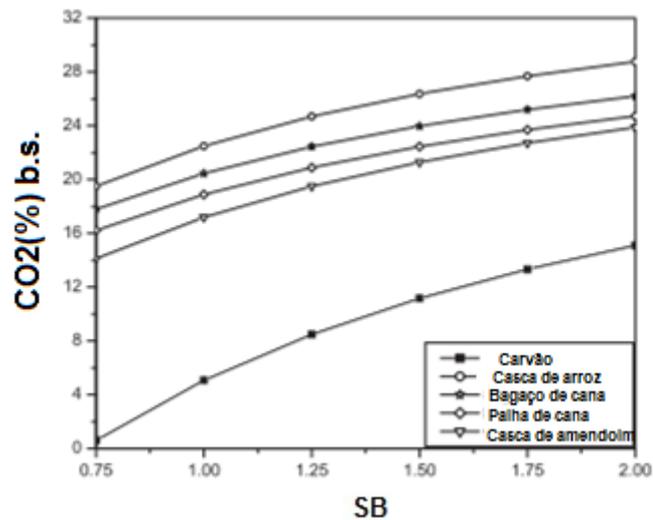


Figura 94 - Variação da porcentagem e CO₂ com SB para temperatura de 750°C obtido por Loha et al. (2011).

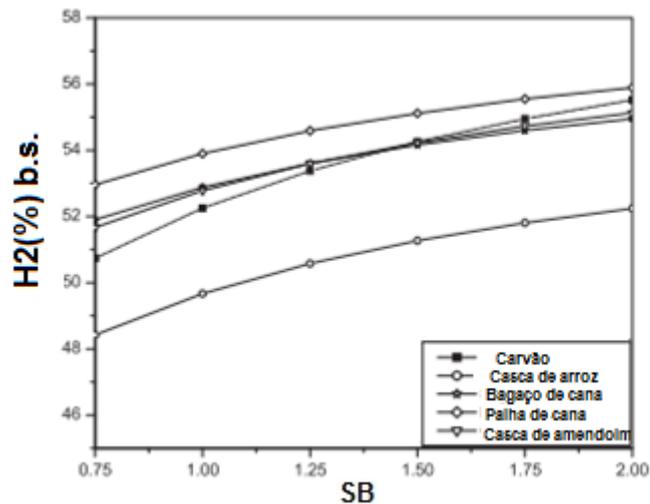


Figura 95 - Variação da porcentagem e H₂ com SB para temperatura de 750°C obtido por Loha et al. (2011).

Verifica-se que as tendências das variações das curvas obtidas seguem o mesmo comportamento dos observados no trabalho o autor e as variações percentuais são compatíveis. Há uma forte influência de SB na composição final do gás. Para a biomassa utilizada no presente trabalho, as situações de trabalho foram simuladas para gaseificação com ar OP=21% e com ER na fixado em 0,3 e 0,4 conforme as figuras a seguir:

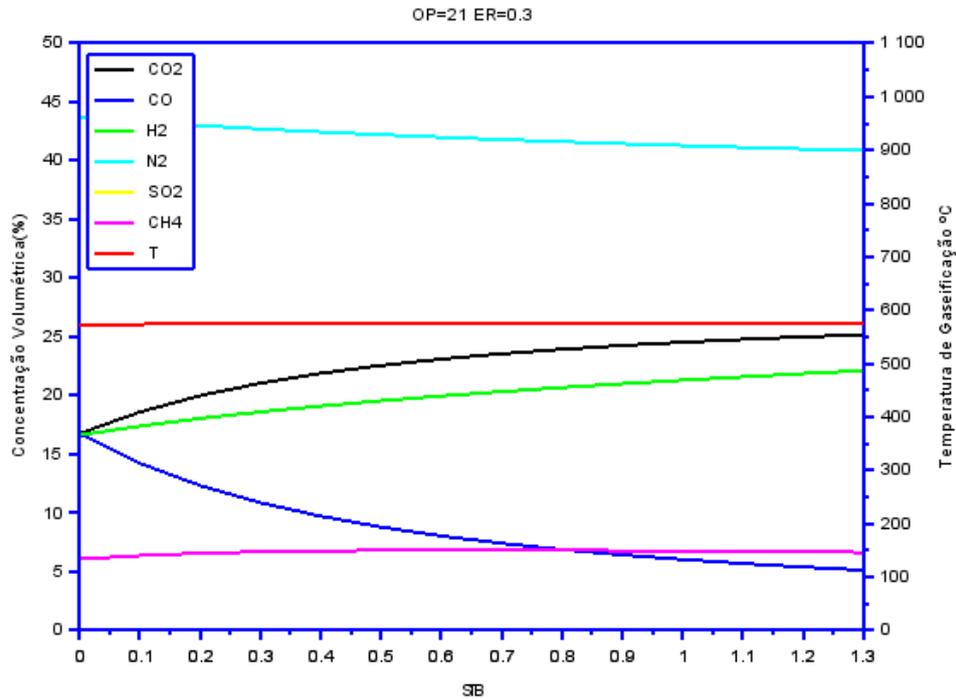


Figura 96 – Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,3.

Zheng (2013) obteve as seguintes concentrações volumétricas usando modelo de equilíbrio. Vale ressaltar que as tendências das curvas obtidas no presente trabalho são as mesmas obtidas pelo autor.

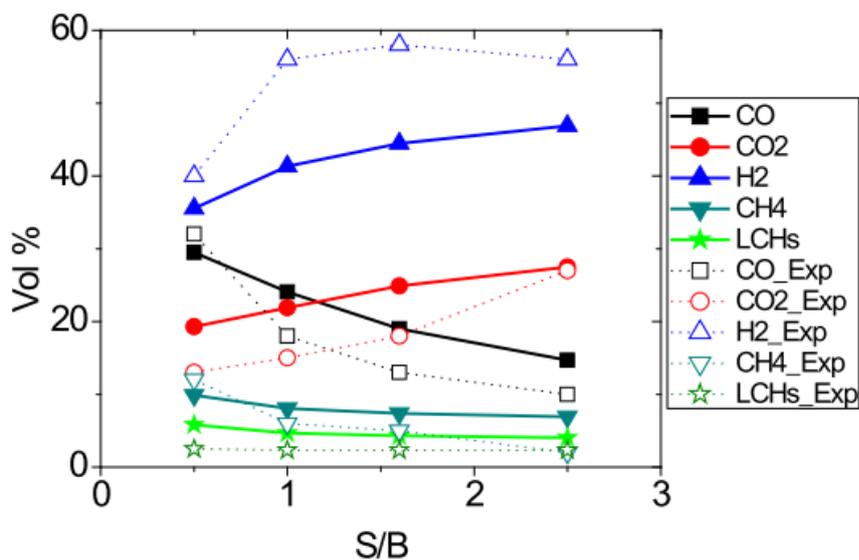


Figura 97 – Composição volumétrica dos gases em função de SB para gaseificação de madeira a 750°C em comparação com dados experimentais da literatura obtido por (Zheng (2013) 2013).

Aqui o gradual aumento do teor de H_2 é observado com o aumento de SB e consequentemente existe uma queda no teor de CO, enquanto que a temperatura permanece em um patamar praticamente constante conforme descrito por Campoy et al. (2009) e Huynh (2011).

(Parthasarathy and Narayanan 2014) reportaram que para valores baixos de SB, existe a formação de carbono sólido e metano. Com o incremento da introdução de vapor, tanto o metano quanto o carbono são reformados para monóxido de carbono e hidrogênio. Quando a quantidade de vapor introduzida excede a de biomassa, a formação de carbono sólido e metano são reduzidos, enquanto que as de hidrogênio e dióxido de carbono incrementam proporcionalmente. Por outro lado a quantidade CO é reduzida uma vez que o vapor aumenta as taxas de reações de gás d'água e reforma dos hidrocarbonetos.

Neste contexto, a introdução de vapor no gaseificador e o incremento do mesmo na forma de SB implicam no aumento direto da formação de hidrogênio no gás de síntese.

Inayat et al. (2012) descreveram que a presença de vapor incrementa a concentração de H_2 e reduz CO no gás produzido, mais biomassa e CH_4 são convertidas em CO e H_2 , entretanto o teor de CO é drasticamente reduzido devido ao excesso de vapor que muda as taxas de reações de gás d'água e Shift.

Conforme observado no resultado da modelagem conforme a Figura 96, a produção de hidrogênio cresce com o aumento de SB acompanhando as tendências apresentadas por (Inayat et al. 2012) e no trabalho de Wei et al. (2007).

Por outro lado, o excesso de vapor é prejudicial, uma vez que irá resultar numa queda de temperatura do gaseificador e consequente aumento significativo na formação de alcatrão.

Também, no trabalho realizado por (Franco et al. 2003), uma queda significativa no teor CO é reportada, como resultado da admissão de vapor no interior do reator. No trabalho deste autor, a máxima geração de H_2 ocorre entre SB=0,6 e 0,7. Ainda de acordo com o autor, o aumento do teor de CH_4 pode ser explicado devido à presença H_2 que favorece a reação de metanação. Entretanto, a concentração de metano é fortemente afetada pelo valor de ER conforme é possível concluir através da Figura 96 e Figura 100. O aumento de ER também implica no aumento significativo da temperatura de gaseificação, passando de 550 (ER=0,3) para 680°C (ER=0,4) aproximadamente.

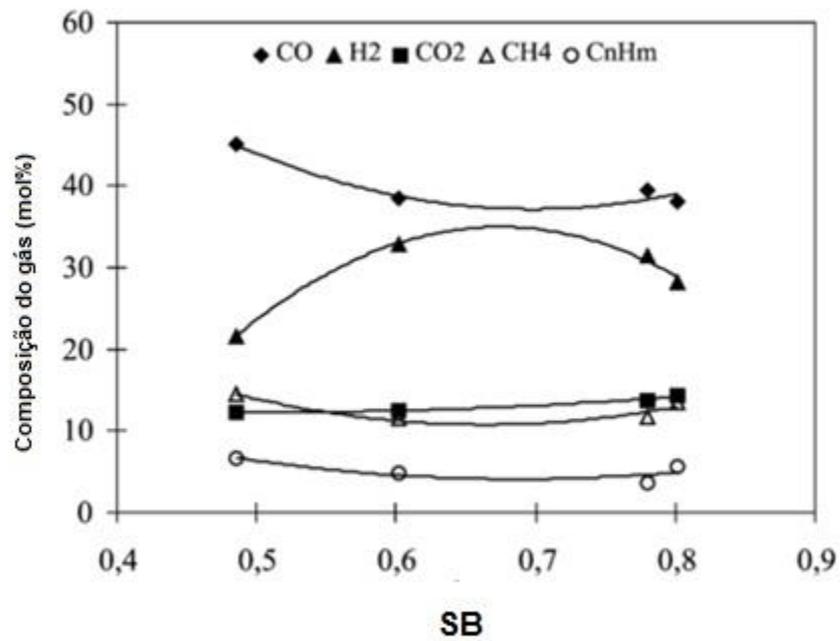


Figura 98 – Composição do gás adaptado de Franco et al.(2003) na gaseificação de Pinus a 800°C com injeção de vapor.

A queda no teor de CO e aumento no teor de CO₂ obtidos nos resultados a seguir são consistentes com os valores obtidos no trabalho de (Rapagnà et al. 2000).

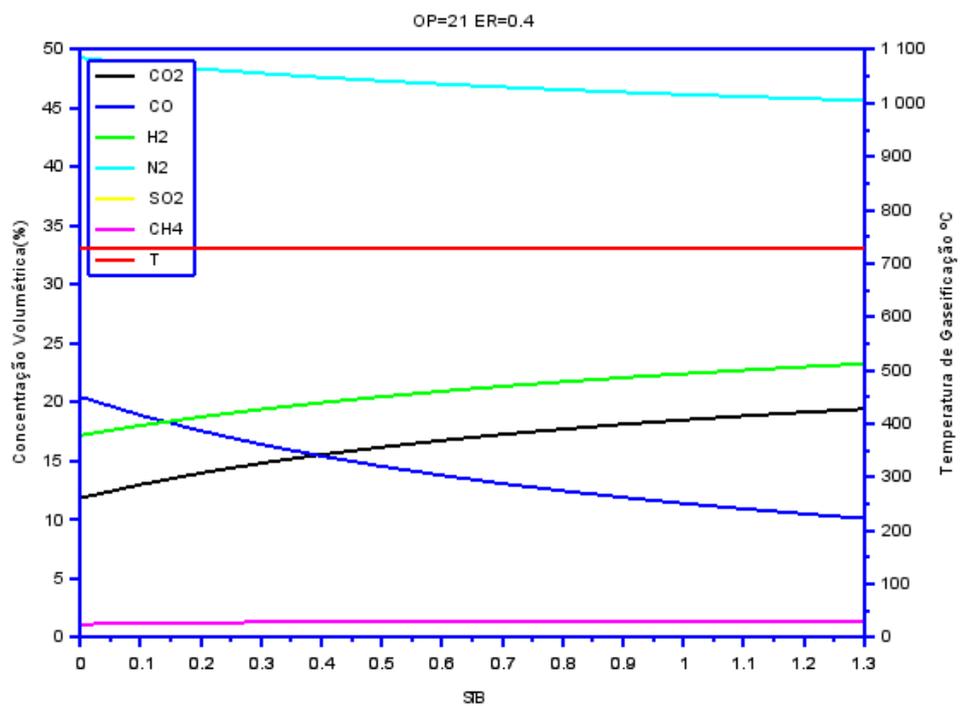


Figura 99 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,4.

Conforme é possível observar na Figura 99, o incremento no valor de ER de 0,3 para 0,4 implica em um aumento da concentração de H₂, mas de forma não tão significativa. O teor de CO₂ aumenta com o aumento de SB e decresce com o aumento de ER. O aumento do teor de N₂ acontece conforme era de se esperar com o aumento de ER.

O efeito de SB na composição do gás também foi descrito por (Inayat et al. 2012) em modelo cinético teórico experimental desenvolvido em Matlab® sendo que as tendências das curvas do modelo desenvolvido no presente trabalho apresentam maior concordância com os valores experimentais descritos, quando comparados com os teóricos apresentados em seu modelo conforme a Figura 100.

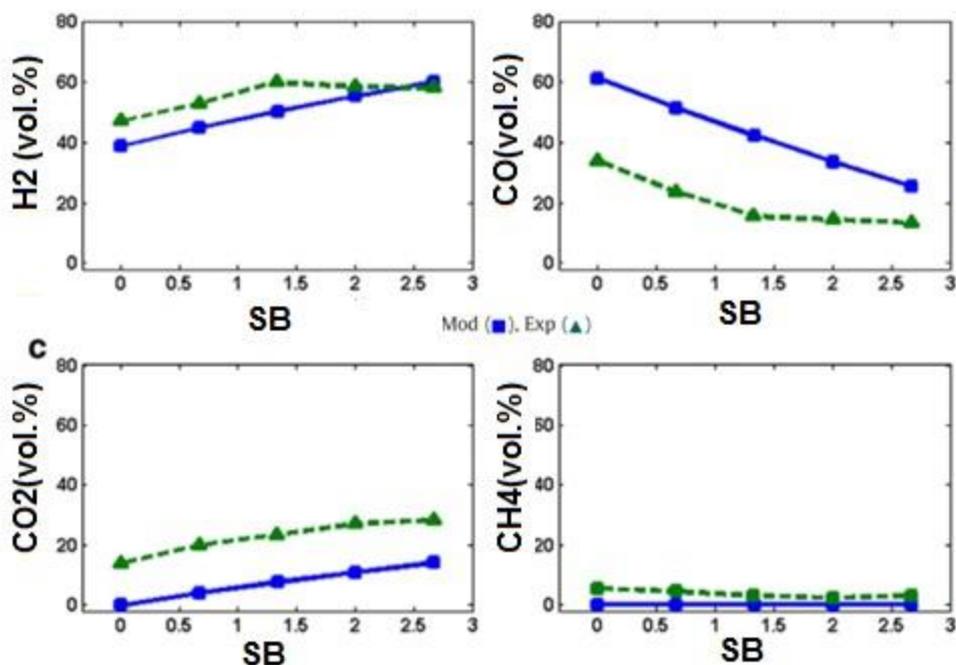


Figura 100 – Efeito de relação vapor biomassa na composição do gás adaptado de (Inayat et al. 2012)

Wei et al. (2007) estudaram o efeito de SB na composição do gás de 0,0 até 1,0 g/g e relataram que as concentrações de CO e CH₄ decrescem com o aumento de SB, enquanto que as concentrações de CO₂ e H₂ aumentam com a introdução de vapor no meio gaseificante.

Entretanto, para valores acima de 1,0 verifica-se um aumento da quantidade de CH₄ à medida que mais vapor é introduzido.

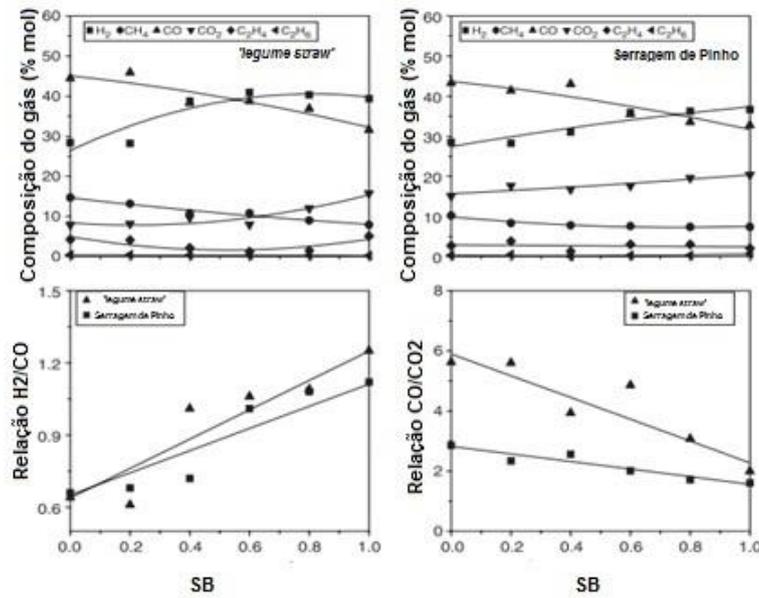


Figura 101 - Efeito de relação vapor biomassa na composição do gás adaptado de Wei et al. (2007)

No modelo de equilíbrio desenvolvido por Karmakar and Datta (2011) com base no modelo desenvolvido por Zainal et al. (2001), o efeito de SB na composição do gás foi obtido para um gaseificador de leito fluidizado de bancada. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 102.

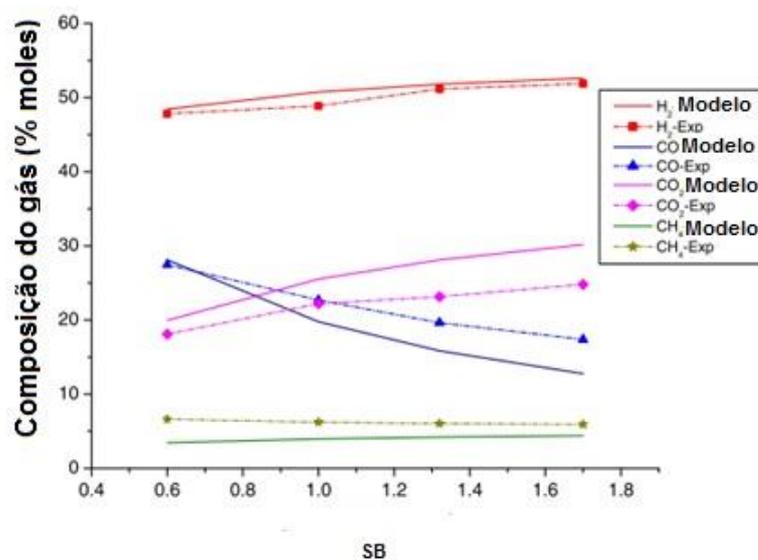


Figura 102 - Efeito de relação vapor biomassa na composição do gás adaptado de (Karmakar and Datta 2011) para gaseificação de casca de arroz com vapor superaquecido a 750°C.

Aumentando-se a concentração de O₂, de 21 para 40%, observa-se um aumento significativo na concentração de H₂ para a faixa de 25-30% comparando a Figura 96 com a Figura 103 e um correspondente aumento da temperatura de gaseificação. Também conforme esperado, o teor de N₂ decresce de forma significativa.

Também é possível concluir que o efeito da introdução de vapor na concentração de H₂ é pequeno comparado com o aumento da concentração de O₂.

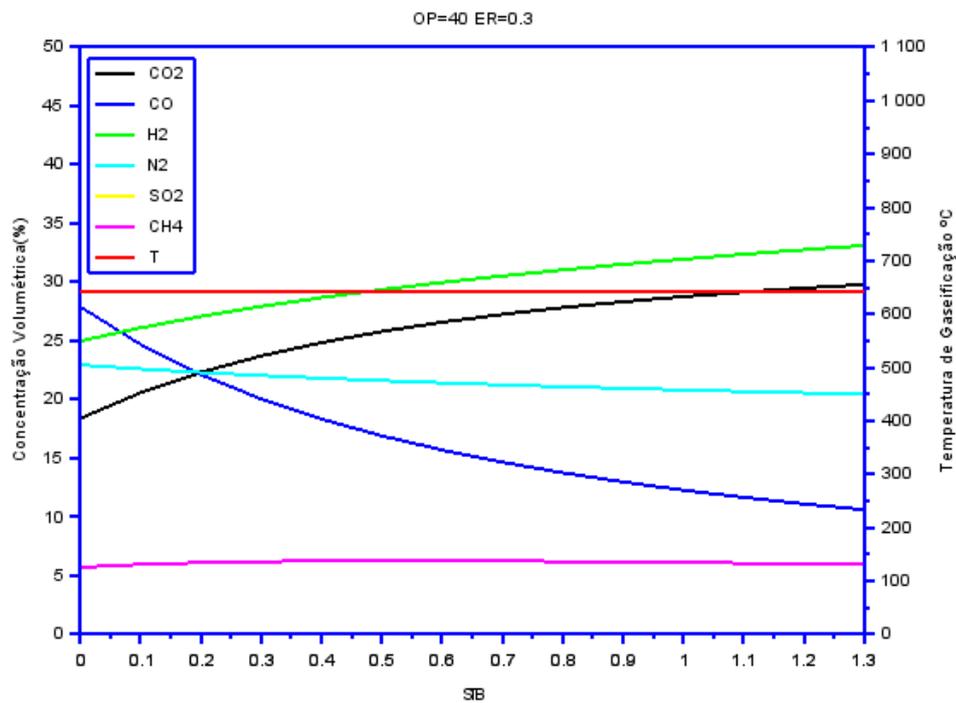


Figura 103 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,3.

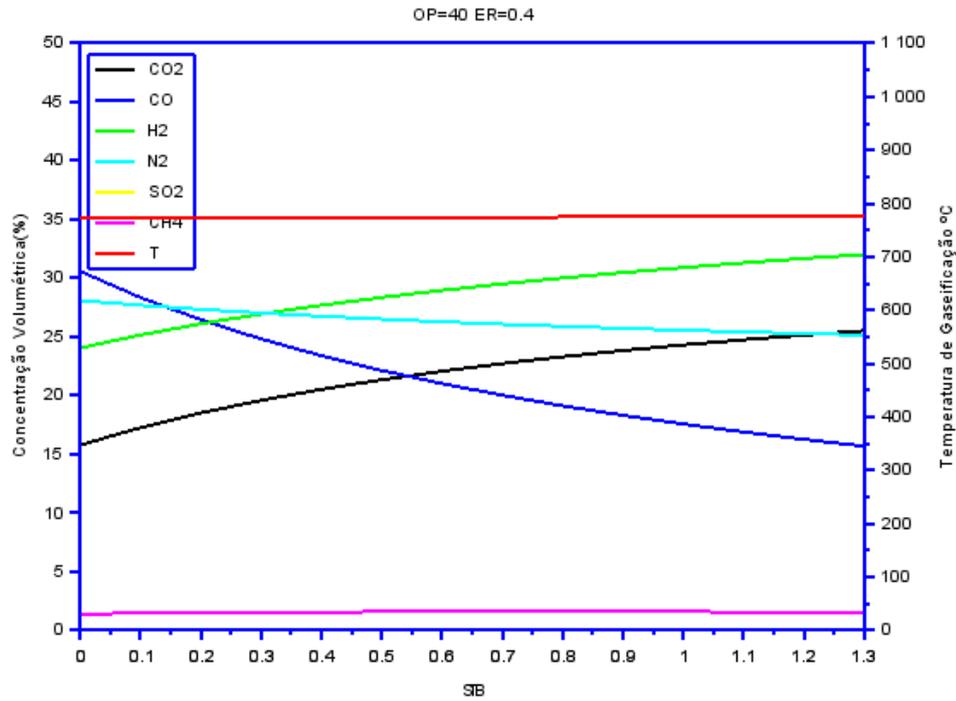


Figura 104 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,4.

Simulando uma concentração maior de O₂, de 40 para 70%, observa-se que a concentração máxima de H₂ apresenta um salto menor, de 20% para 30% conforme é possível verificar comparando a Figura 96 com a Figura 103.

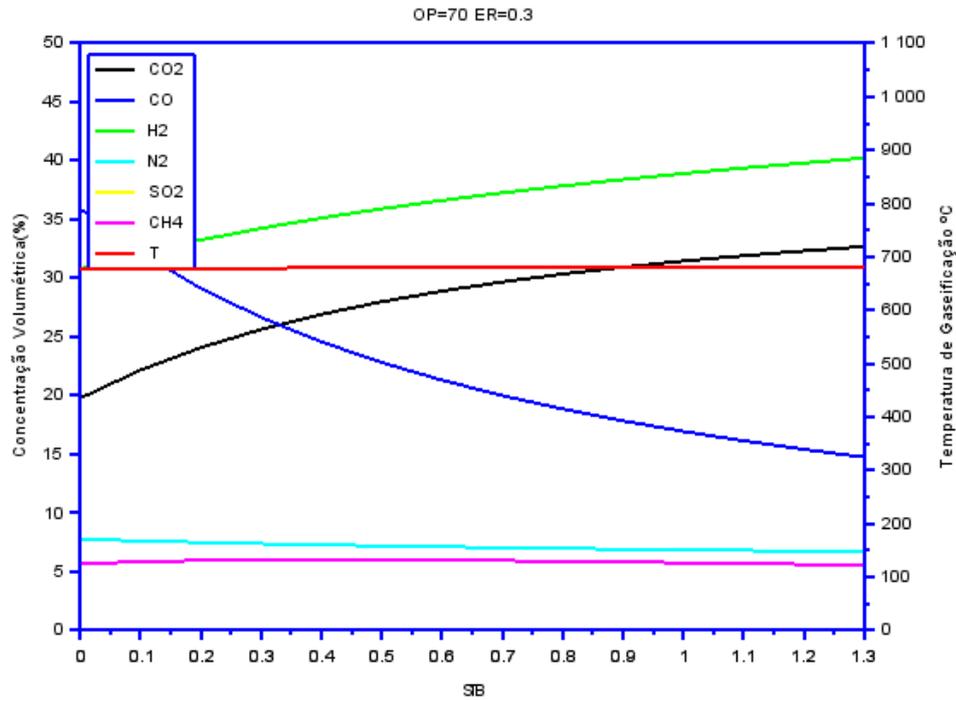


Figura 105 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,3.

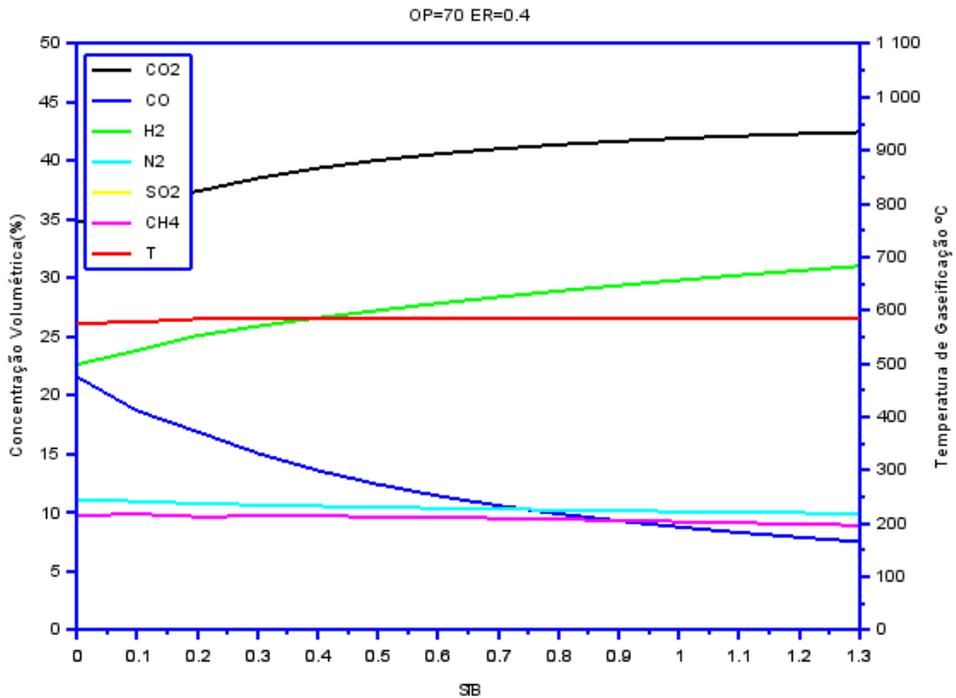


Figura 106 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,4.

Pequenas alterações na composição do gás são observadas quando o teor de O_2 é aumentado de 70% para 100%, o que indica uma saturação na quantidade de oxigênio que participa das reações de gaseificação.

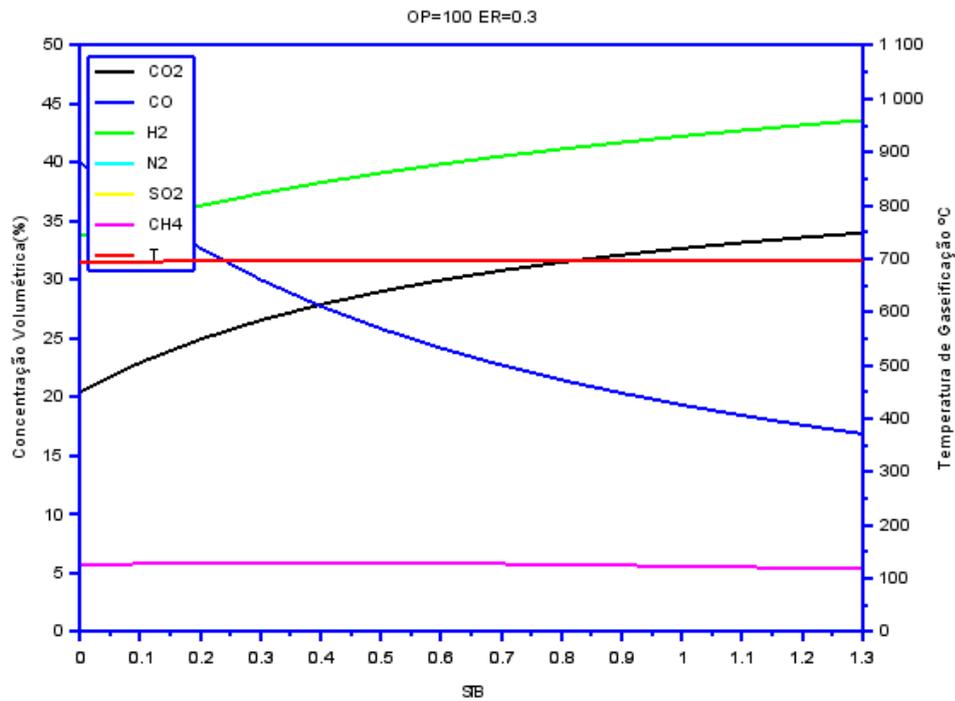


Figura 107 - Composição volumétrica dos Gases vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência=0,3.

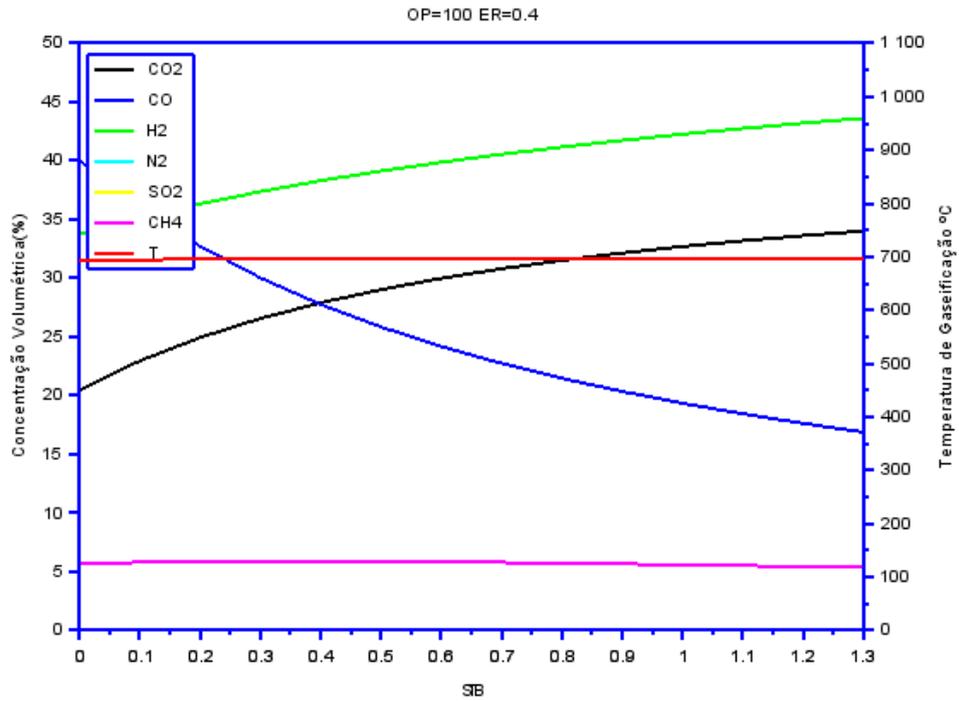


Figura 108 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 80% e razão de equivalência = 0,4. 5.9.3 Efeito da Variação da Relação vapor biomassa no Poder Calorífico do Gás

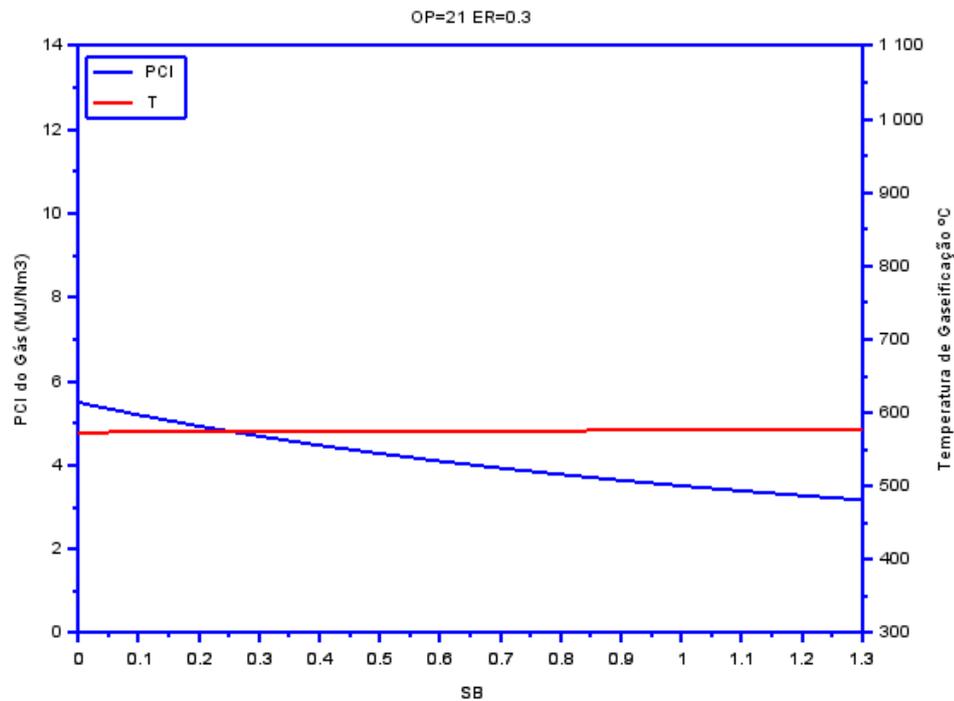


Figura 109 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,3.

Fixando-se OP e ER a temperatura de gaseificação permanece praticamente constante e o PCI decresce de forma linear com o aumento de SB. Para gaseificação com ar a temperatura resultante da simulação nesta condição apresenta-se em torno de 720°C, acima do valor experimental obtido por (Sales 2015). Já na condição de SB=0.4 conforme abaixo, ocorre a redução do PCI para valores variando de 4 a 3MJ/Nm³ com o aumento de SB.

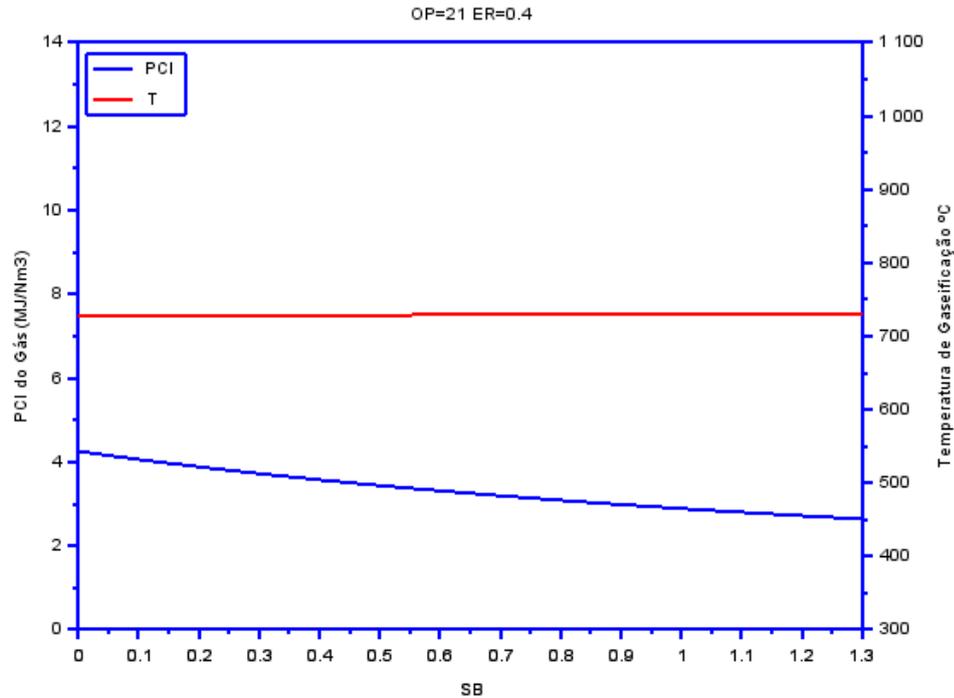


Figura 110 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com ar e razão de equivalência=0,4.

Já com mistura rica em oxigênio OP=40%, a temperatura apresenta um acréscimo significativo de 580°C para cerca de 720°C como era de se esperar devido ao aumento das reações de oxidação devido ao maior teor de oxigênio conforme mostrado na figura abaixo:

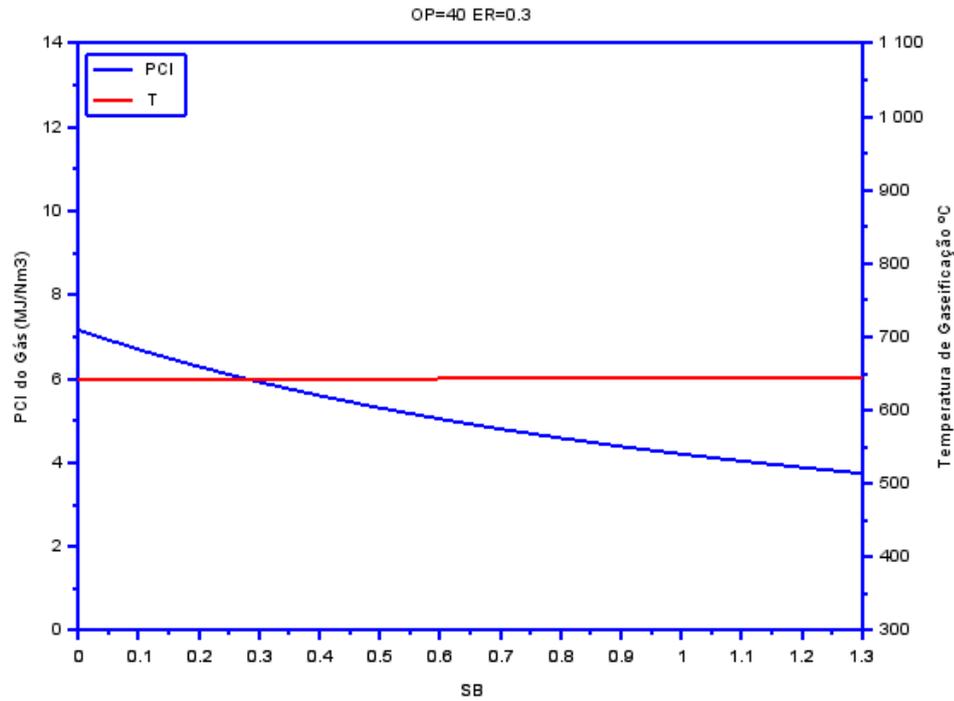


Figura 111 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,3.

O aumento de ER de 0,3 para 0,4 não implica em alterações significativas no PCI e na temperatura que se mantém praticamente constante com o aumento de SB.

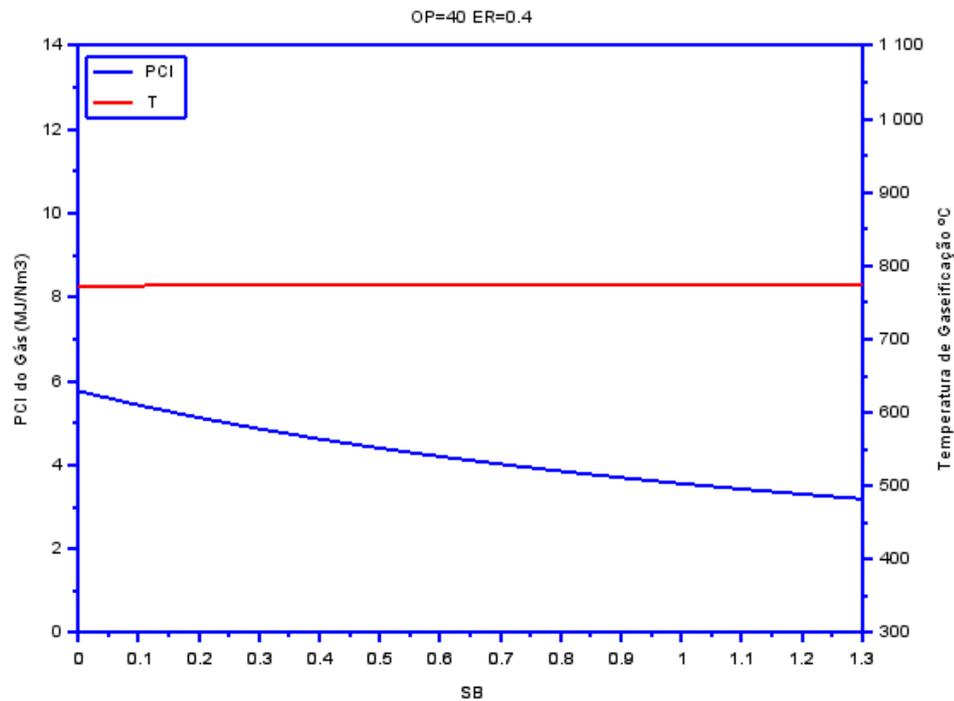


Figura 112 - - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência=0,4.

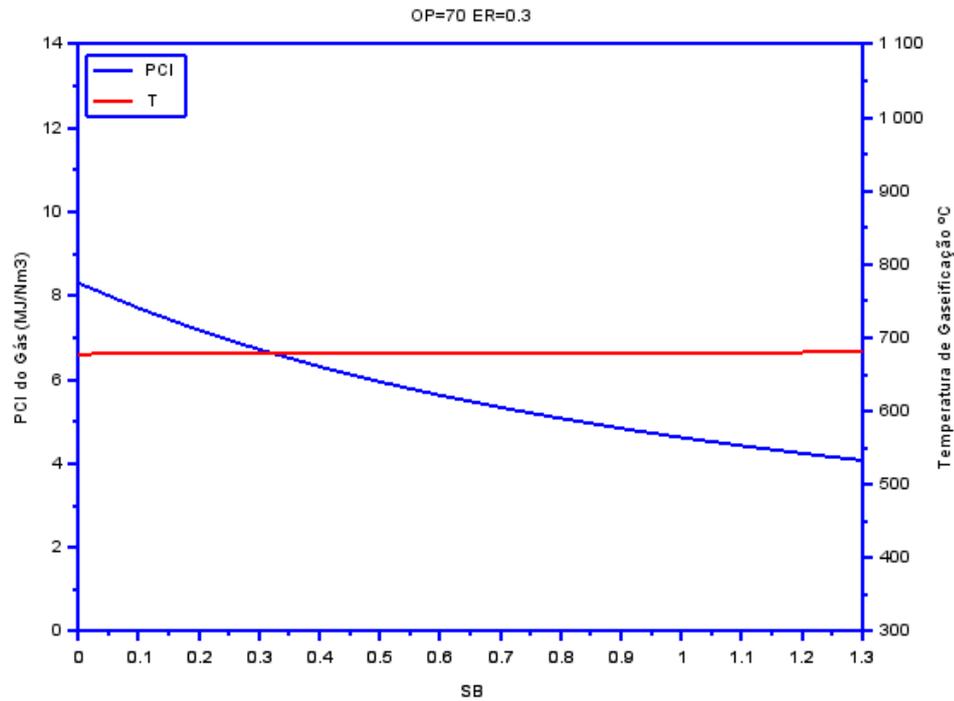


Figura 113 - - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,3.

Para mistura ainda mais rica em oxigênio, ocorre um aumento significativo no PCI variando na faixa de 8 a 4 MJ/Nm³ e decresce de forma praticamente linear com o aumento se SB.

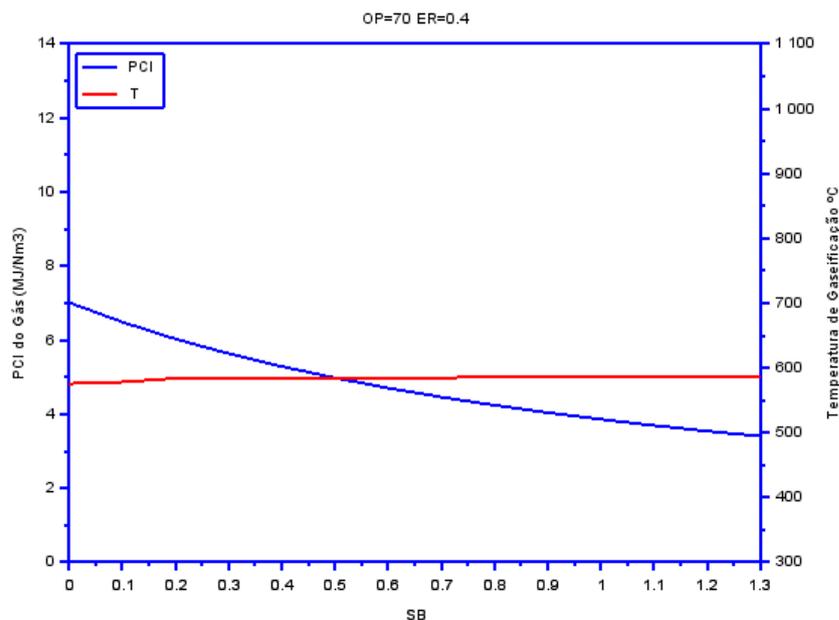


Figura 114 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência=0,4.

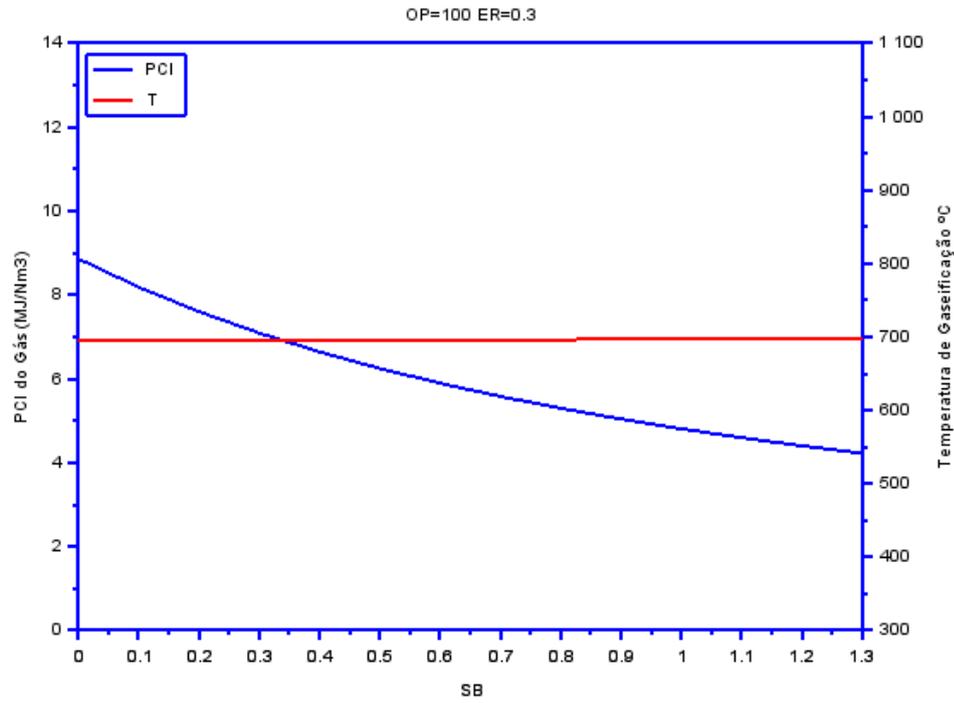


Figura 115 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência=0,3.

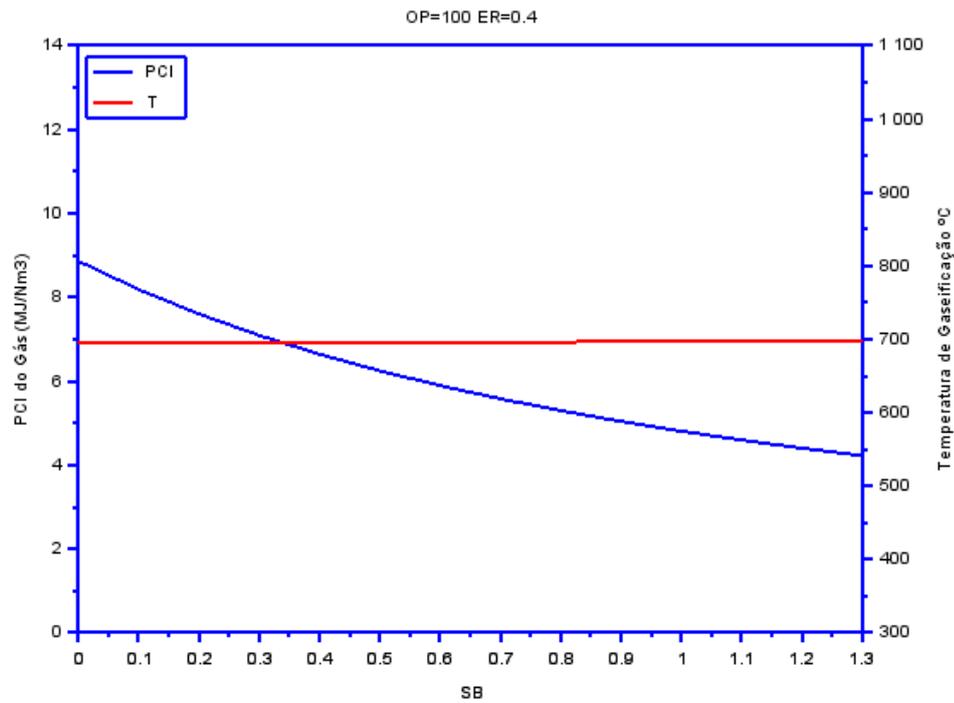


Figura 116 - Poder Calorífico Inferior vs. Relação vapor biomassa para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência=0,4.

5.10 Efeito da Variação da Relação vapor biomassa (SB) na Taxa de Geração de Gás e na Eficiência a Frio do Gaseificador

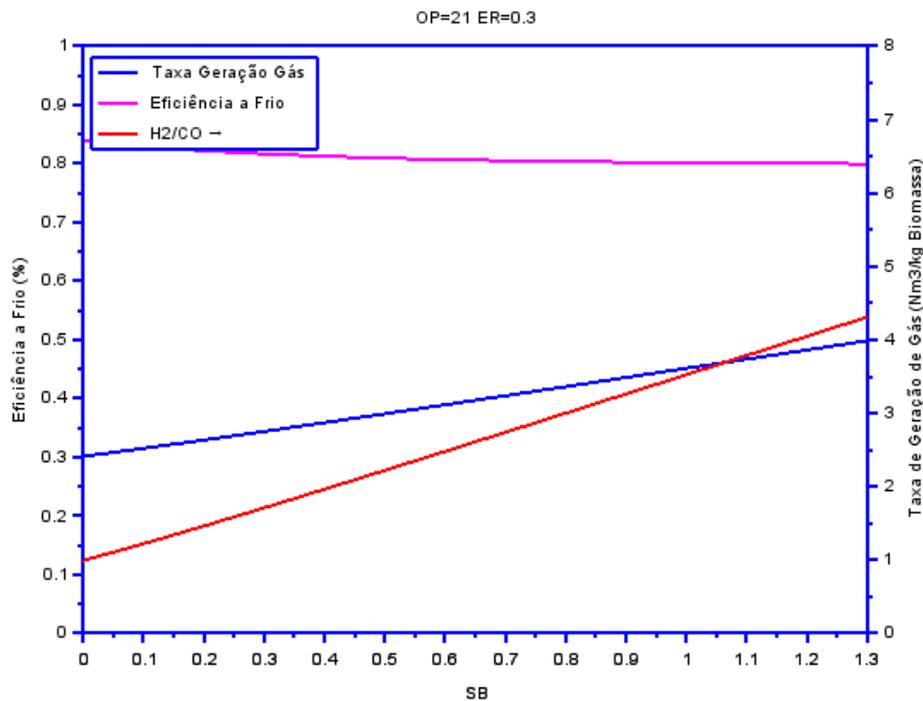


Figura 117 – Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e razão de equivalência = 0,3.

Para a gaseificação com ar e ER baixo, próximo de 0,3, o aumento de SB implica em uma variação significativa da relação H₂/CO conforme mostrado na figura acima. Fixando-se OP e ER, a eficiência a frio se mantém praticamente constante.

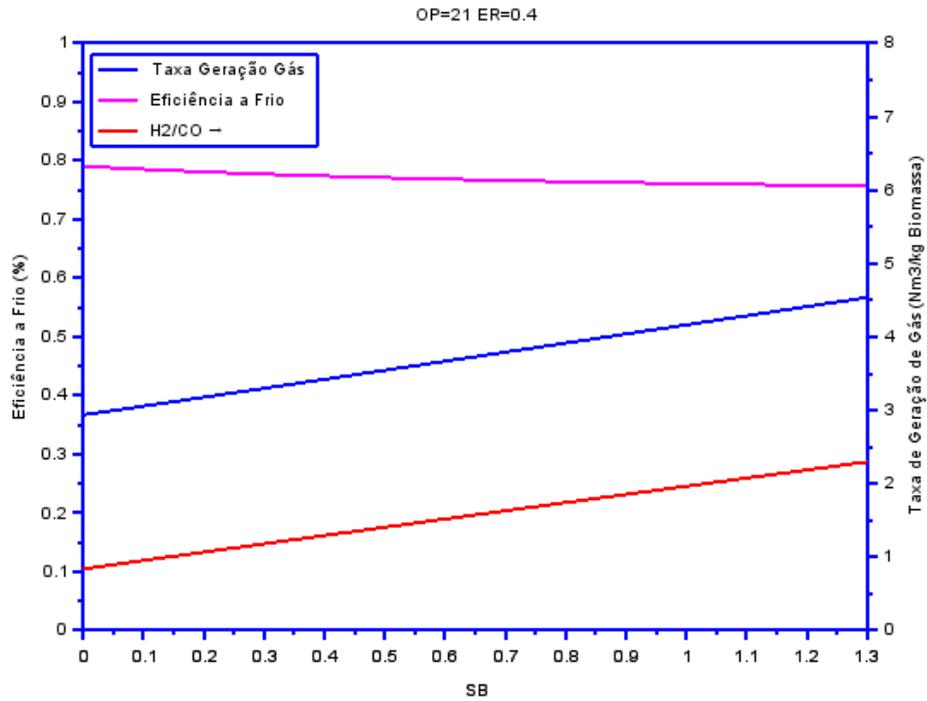


Figura 118 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com ar e razão de equivalência = 0,4.

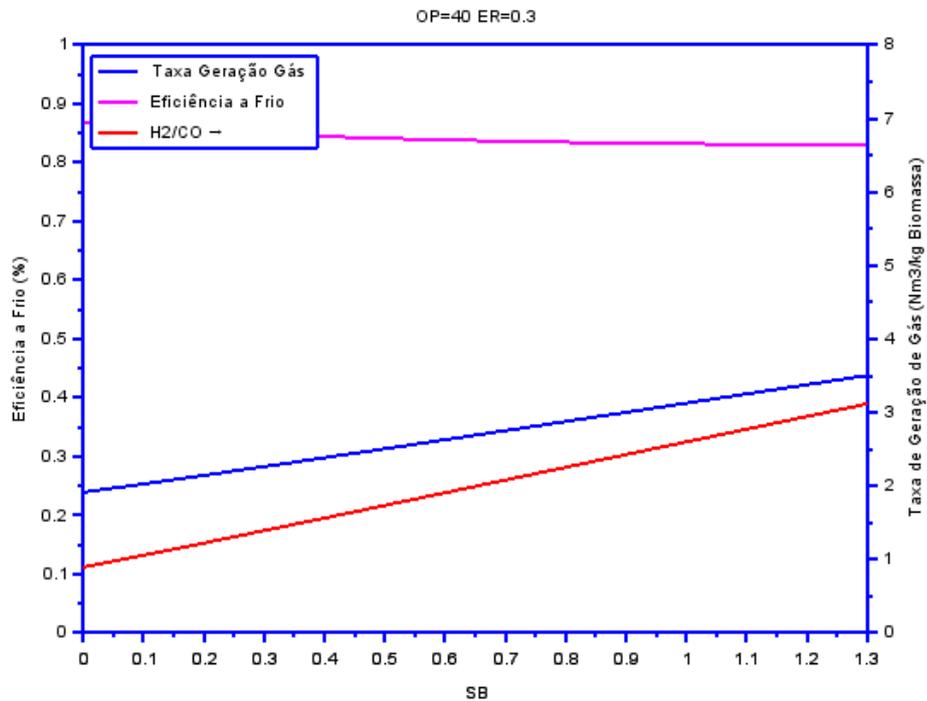


Figura 119 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência = 0,3.

Com o aumento de ER, a relação H_2/CO varia de forma menos sensível com o aumento de SB. Nas próximas figuras, com o aumento gradativo de OP, variações significativas na taxa de geração de gás, eficiência a frio e relações H_2/CO não são observadas.

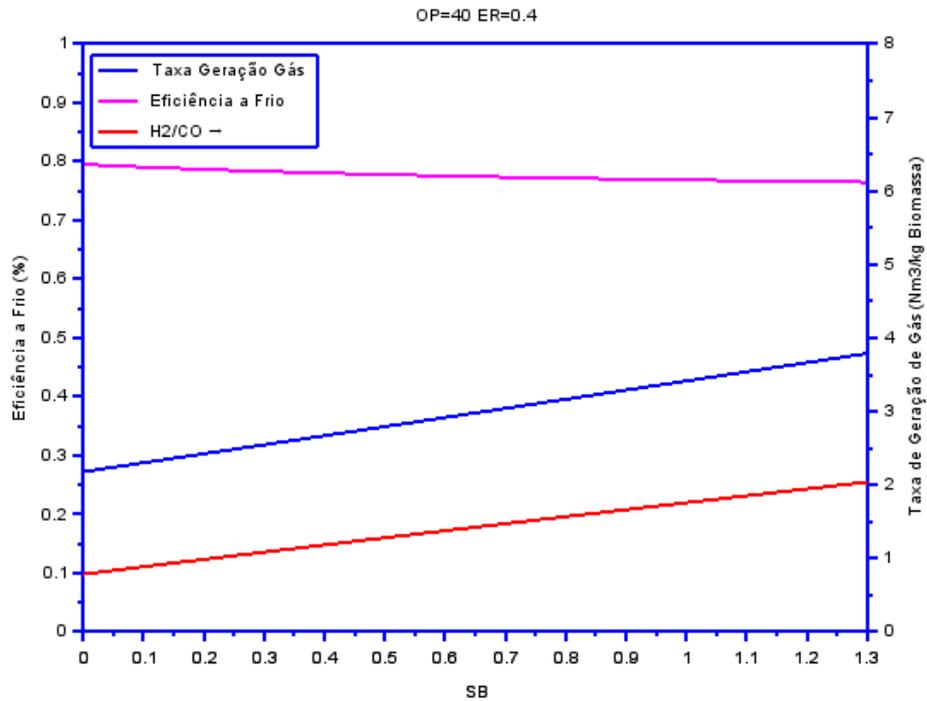


Figura 120 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 40% e razão de equivalência = 0,4.

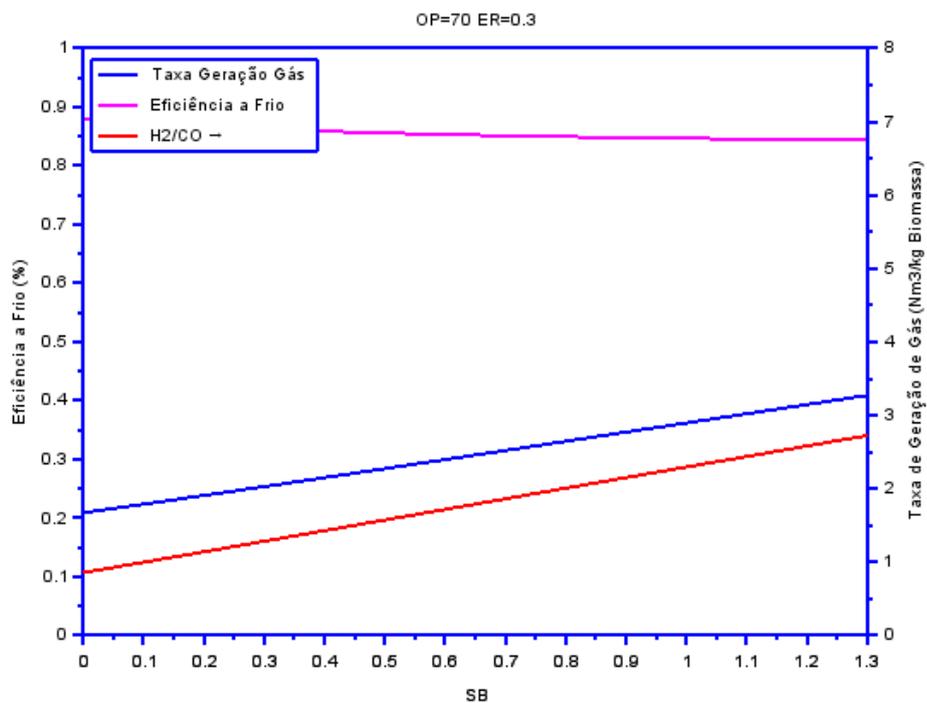


Figura 121 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência = 0,3.

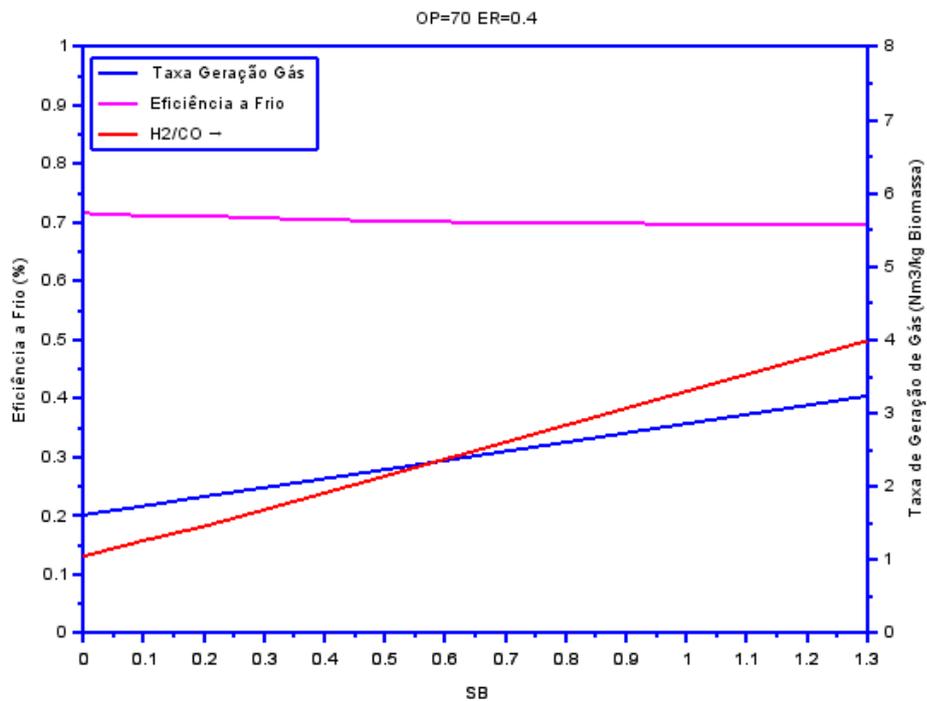


Figura 122 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 70% e razão de equivalência = 0,4.

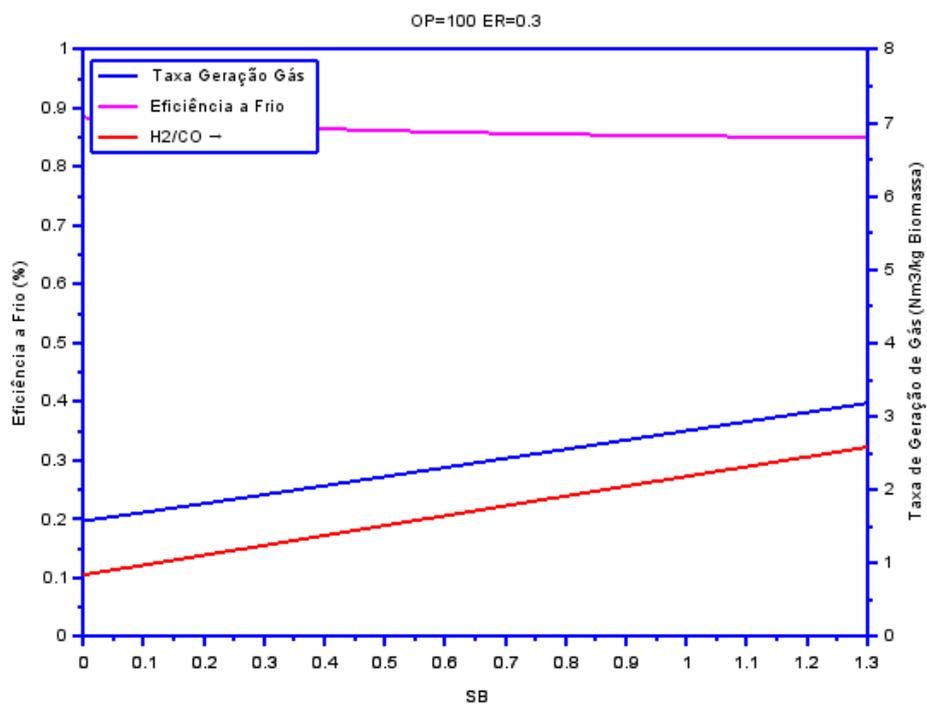


Figura 123 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência = 0,3.

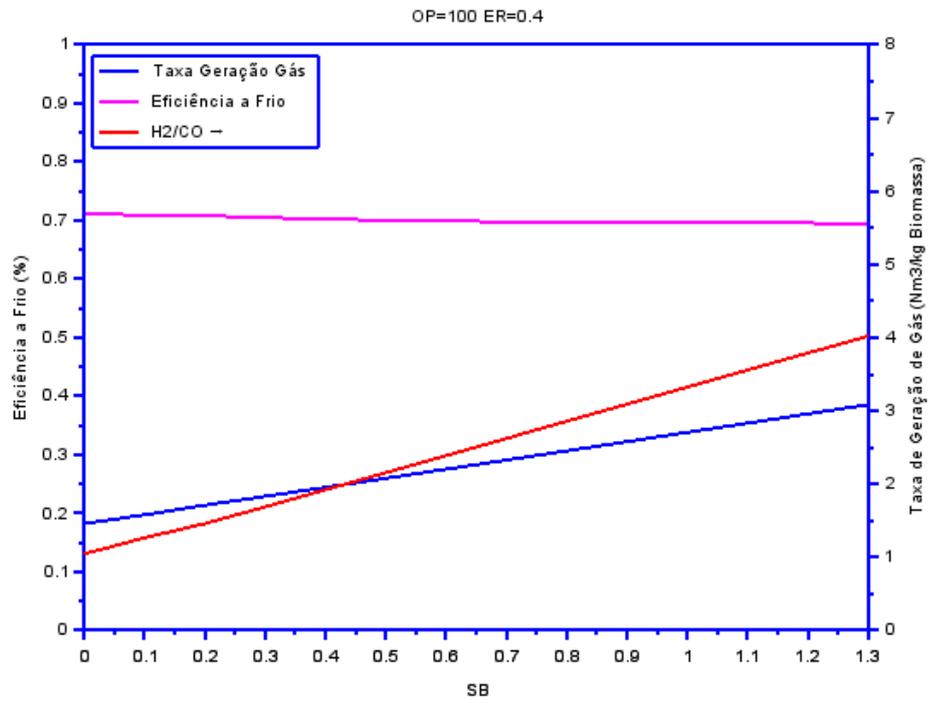


Figura 124 - Composição volumétrica dos gases vs. Temperatura de gaseificação para gaseificação com mistura de oxigênio a 100% e razão de equivalência = 0,4.

Capítulo 6

6.1 - CONCLUSÕES

- Modelo é interessante para a avaliação do PCI do gás para queima em MCI;
- Permite adequação do gás para diferentes tipos de máquinas.
- Boa ferramenta para definir as condições iniciais de operação;
- O poder calorífico do gás com a utilização de ar e vapor variou entre 3,50 e 4,50 MJ/Nm³, valores inferiores à gaseificação com ar, baixo para queima em MCI. Entretanto, a relação H₂/CO varia de 1,5 a 2,5, recomendado a aplicação do gás em processos de síntese e em célula a combustível.
- O máximo teor de hidrogênio para gaseificação com mistura oxigênio vapor ocorre em ER=0,35.
- Na gaseificação com mistura ar+ vapor a condição que apresentou maior concentração de hidrogênio (20%) ocorre para uma ER= 0,35 e SB= entre 0,4 e 1,0. A condição que apresentou maior poder calorífico (~4,0 MJ/N³) para ER= 0,35 e SB=0,4.
- A utilização de vapor produz gás com maior teor de hidrogênio, porém com baixo teor de monóxido de carbono e metano, como consequência um gás com baixo poder calorífico. Uso de vapor saturado que desfavorece as reações de Boudouard (Geração de CO).
- No uso de mistura vapor+ oxigênio, (ausência de nitrogênio) não há diluição do gás e a presença de oxigênio favorece as reações de gaseificação que produz um gás com maior teor de hidrogênio e monóxido de carbono.
- A utilização de mistura vapor+ oxigênio produz um gás com maior concentração de hidrogênio, variando entre 25 e 40 %, e maior teor de

monóxido de carbono, variando entre 15 e 25% produzindo um gás com um poder calorífico inferior em torno de 8 MJ/Nm³.

- O PCI do gás utilizando mistura vapor + oxigênio praticamente dobra se comparado à mistura ar+ vapor viabilizando a queima em MCI.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar vapor superaquecido nas misturas e comparar com resultados experimentais;
- Comparação de gaseificação com misturas para diferentes tipos de biomassa.
- Analisar a variação dos parâmetros de saída com a variação da umidade;
- Realizar análise econômica da gaseificação com misturas de ar/vapor e oxigênio de modo a aperfeiçoar a relação custo x benefício em função das proporções no cada componente da mistura no fluido de gaseificação.
- Desenvolver modelo 3D e determinar as equações das superfícies a fim de obter as concentrações das espécies em função de ER, SB e OP;
- Realizar análise econômica da gaseificação com misturas de ar/vapor e oxigênio de modo a aperfeiçoar a relação custo x benefício em função das proporções no cada componente da mistura no fluido de gaseificação.
- Introduzir no modelo os cálculos de eficiência de conversão de carbono e teor de cinzas.

7- BIBLIOGRAFIA

- Ahmed, Tigabwa Y., Murni M. Ahmad, Suzana Yusup, Abrar Inayat, and Zakir Khan. 2012. "Mathematical and Computational Approaches for Design of Biomass Gasification for Hydrogen Production: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(4):2304–15.
- Ahrenfeldt, Jesper, Tobias P. Thomsen, Ulrik Henriksen, and Lasse R. Clausen. 2013. "Biomass Gasification Cogeneration – A Review of State of the Art Technology and near Future Perspectives." *Applied Thermal Engineering* 50(2):1407–17.
- Azzone, Emanuele, Mirko Morini, and Michele Pinelli. 2012. "Development of an Equilibrium Model for the Simulation of Thermochemical Gasification and Application to Agricultural Residues." *Renewable Energy* 46:248–54.
- Baruah, Dipal, and D. C. Baruah. 2014. "Modeling of Biomass Gasification: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39:806–15.
- Basu, Prabir. 2009. *Biomass Gasification and Pyrolysis*.
- Bhattacharya, Atmadeep, Abhishek Bhattacharya, and Amitava Datta. 2012. "Modeling of Hydrogen Production Process from Biomass Using Oxygen Blown Gasification." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(24):18782–90.
- Bocci, E. et al. 2014. "State of Art of Small Scale Biomass Gasification Power Systems: A Review of the Different Typologies." *Energy Procedia* 45:247–56.
- Bridgwater, a. .. 2003. "Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass." *Chemical Engineering Journal* 91(2-3):87–102.
- Bridgwater, A. V. 1995. "The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation." 14(5):631–53.
- Budhathoki, Roshan. 2013. "Three Zone Modeling of Downdraft Biomass Gasification : Equilibrium and Finite Kinetic Approach."

- Burcat, Alexander. 2005. "Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables." (September).
- Campoy, Manuel, Alberto Gómez-Barea, Fernando B. Vidal, and Pedro Ollero. 2009. "Air-steam Gasification of Biomass in a Fluidised Bed: Process Optimisation by Enriched Air." *Fuel Processing Technology* 90(5):677–85.
- Centeno González. 2010. "Avaliação do Desempenho de um Sistema Integrado Gaseificador Co-corrente e Motor Ciclo Otto, Dissertação de Mestrado UNIFEI."
- Centeno, Felipe, Khamid Mahkamov, Electo E. Silva Lora, and Rubenildo V. Andrade. 2012. "Theoretical and Experimental Investigations of a Downdraft Biomass Gasifier-Spark Ignition Engine Power System." *Renewable Energy* 37(1):97–108.
- Chen, Jin-Shi, and Wesley W. Gunkel. 1987. "Modeling and Simulation of Co-Current Moving Bed Gasification Reactors — Part II. A Detailed Gasifier Model." *Biomass* 14(2):75–98.
- Franco, C., F. Pinto, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita. 2003. "The Study of Reactions Influencing the Biomass Steam Gasification Process." *Fuel* 82(7):835–42.
- Ghassemi, Hojat, and Rasoul Shahsavani-Markadeh. 2014. "Effects of Various Operational Parameters on Biomass Gasification Process; a Modified Equilibrium Model." *Energy Conversion and Management* 79:18–24.
- Giltrap, D. L., R. Mckibbin, and G. R. G. Barnes. 2003. "A Steady State Model of Gas-Char Reactions in a Downdraft Biomass Gasifier." 74:85–91.
- Haro, Pedro, Frederik Trippe, Ralph Stahl, and Edmund Henrich. 2013. "Bio-Syngas to Gasoline and Olefins via DME – A Comprehensive Techno-Economic Assessment." *Applied Energy* 108:54–65.
- Heidenreich, Steffen, and Pier Ugo Foscolo. 2014. "New Concepts in Biomass Gasification." *Progress in Energy and Combustion Science* 46:72–95.
- Hosseini, Mehdi, Ibrahim Dincer, and Marc a. Rosen. 2012. "Steam and Air Fed Biomass Gasification: Comparisons Based on Energy and Exergy." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(21):16446–52.
- Huang, Zhen et al. 2013. "Synthesis Gas Production from Biomass Gasification Using Steam Coupling with Natural Hematite as Oxygen Carrier." *Energy* 53:244–51.
- Huynh, Cuong Van. 2011. "Performance Characterization of a Pilot-Scale Oxygen Enriched-Air and Steam Blown Gasification and Combustion System."
- Huynh, Cuong Van, and Song-Charng Kong. 2013. "Performance Characteristics of a Pilot-Scale Biomass Gasifier Using Oxygen-Enriched Air and Steam." *Fuel* 103:987–96.

- Inayat, Abrar, Murni M. Ahmad, M. I. Abdul Mutalib, and Suzana Yusup. 2012. "Process Modeling for Parametric Study on Oil Palm Empty Fruit Bunch Steam Gasification for Hydrogen Production." *Fuel Processing Technology* 93(1):26–34.
- Itai, Yuu et al. 2014. "Numerical and Experimental Assessment of a Downdraft Gasifier for Electric Power in Amazon Using Açai Seed (*Euterpe Oleracea* Mart.) as a Fuel." *Renewable Energy* 66:662–69..
- Martinez et al. 2009. "Estudo Experimental do Conjunto Gaseificador de Biomassa Em Reator Co-Corrente Com Duplo Estágio de Fornecimento de Ar e Motor de Combustão Interna, dissertação de mestrado,Unifei."
- Perry's Chemical Engineers Handbook, 1998.*
- Jarunghammachote, S., and a. Dutta. 2007. "Thermodynamic Equilibrium Model and Second Law Analysis of a Downdraft Waste Gasifier." *Energy* 32(9):1660–69.
- Jayah, T. H., Lu Aye, R. J. Fuller, and D. F. Stewart. 2003. "Computer Simulation of a Downdraft Wood Gasifier for Tea Drying." *Biomass and Bioenergy* 25(4):459–69.
- Jayah, Tuan Haris. 2002. "Evaluation of a Downdraft Wood Gasifier for Tea Manufacturing in Sri Lanka."
- Jenkins, B. ..., L. .. Baxter, T. .. Miles, and T. .. Miles. 1998. "Combustion Properties of Biomass." *Fuel Processing Technology* 54:17–46.
- Karmakar, M. K., and A. B. Datta. 2011. "Generation of Hydrogen Rich Gas through Fluidized Bed Gasification of Biomass." *Bioresource technology* 102(2):1907–13.
- Kumar, Ajay, David D. Jones, and Milford a. Hanna. 2009. "Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology." *Energies* 2(3):556–81.
- Kuo, Po Chih, Wei Wu, and Wei Hsin Chen. 2014. "Gasification Performances of Raw and Torrefied Biomass in a Downdraft Fixed Bed Gasifier Using Thermodynamic Analysis." *Fuel* 117:1231–41.
- Loha, Chanchal, Pradip K. Chatterjee, and Himadri Chattopadhyay. 2011. "Performance of Fluidized Bed Steam Gasification of Biomass – Modeling and Experiment." *Energy Conversion and Management* 52(3):1583–88.
- Lv, Pengmei et al. 2007. "Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass Air and Oxygen/steam Gasification in a Downdraft Gasifier." *Renewable Energy* 32(13):2173–85. Retrieved December 9, 2013.
- Martínez, Juan Daniel, Electo Eduardo Silva Lora, Rubenildo Viera Andrade, and René Lesme Jaén. 2011. "Experimental Study on Biomass Gasification in a Double Air Stage Downdraft Reactor." *Biomass and Bioenergy* 35(8):3465–80.
- Melgar, Andrés, Juan F. Pérez, Hannes Laget, and Alfonso Horillo. 2007. "Thermochemical Equilibrium Modelling of a Gasifying Process." *Energy Conversion and Management* 48(1):59–67.

- Parikh, J., S. Channiwala, and G. Ghosal. 2005. "A Correlation for Calculating HHV from Proximate Analysis of Solid Fuels." *Fuel* 84(5):487–94. Retrieved August 7, 2014.
- Parthasarathy, Prakash, and K. Sheeba Narayanan. 2014. "Hydrogen Production from Steam Gasification of Biomass: Influence of Process Parameters on Hydrogen Yield – A Review." *Renewable Energy* 66:570–79.
- Pieratti, Elisa. 2011. "Biomass Gasification in Small Scale Plants : Experimental and Modelling Analysis."
- Puig-Arnavat, Maria, Joan Carles Bruno, and Alberto Coronas. 2010a. "Review and Analysis of Biomass Gasification Models." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(9):2841–51.
- Puig-Arnavat, Maria, Joan Carles Bruno, and Alberto Coronas. 2010b. "Review and Analysis of Biomass Gasification Models." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(9):2841–51.
- Rapagnà, S., N. Jand, a. Kiennemann, and P. U. Foscolo. 2000. "Steam-Gasification of Biomass in a Fluidised-Bed of Olivine Particles." *Biomass and Bioenergy* 19(3):187–97.
- Ratnadhariya, J. K., and S. a. Channiwala. 2009. "Three Zone Equilibrium and Kinetic Free Modeling of Biomass Gasifier – a Novel Approach." *Renewable Energy* 34(4):1050–58.
- Reed, T. B. et al. 1985. "Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems."
- Sales, C.A.V.B, Estudo experimental da gaseificação do eucalipto em gaseificador co-corrente de duplo estágio com ar, vapor saturado e oxigênio para produção de gás de síntese. Tese de doutorado, Universidade Federal de Itajubá. 156p., 2015.
- Sekhar, Niladri, Sudip Ghosh, and Sudipta De. 2012. "Bioresource Technology Gasification of Biomass in a Fixed Bed Downdraft Gasifier – A Realistic Model Including Tar." *Bioresource Technology* 107:505–11.
- Sheth, Pratik N., and B. V Babu. 2009. "Experimental Studies on Producer Gas Generation from Wood Waste in a Downdraft Biomass Gasifier." *Bioresource technology* 100(12):3127–33..
- Souza Santos M.L, 2004, Solid fuels combustion and gasification – Modeling, simulation and equipment operation, Marcel Dekker Inc., NewYork, Basel
- Sreejith, C. C., Navaneeth Haridasan, C. Muraleedharan, and P. Arun. 2014. "Allothermal Air–steam Gasification of Biomass with CO₂ (carbon Dioxide) Sorption: Performance Prediction Based on a Chemical Kinetic Model." *Energy* 69:399–408.
- World Bank 2014. "Sustainable Energy for All."

- Swain, Pravat K., L. M. Das, and S. N. Naik. 2011. "Biomass to Liquid: A Prospective Challenge to Research and Development in 21st Century." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(9):4917–33.
- Thanapal, Siva Sankar, Kalyan Annamalai, John M. Sweeten, and Gerardo Gordillo. 2012. "Fixed Bed Gasification of Dairy Biomass with Enriched Air Mixture." *Applied Energy* 97:525–31.
- Umeki, Kentaro, Kouichi Yamamoto, Tomoaki Namioka, and Kunio Yoshikawa. 2010. "High Temperature Steam-Only Gasification of Woody Biomass." *Applied Energy* 87(3):791–98.
- Wang, Y., and C. M. Kinoshita. 1993. "Kinetic Model of Biomass Gasification." *Solar Energy* 51(1):19–25.
- Wang, Zhiqi et al. 2015. "Gasification of Biomass with Oxygen-Enriched Air in a Pilot Scale Two-Stage Gasifier." *Fuel* 150:386–93.
- Wei, L. et al. 2007. "Steam Gasification of Biomass for Hydrogen-Rich Gas in a Free-Fall Reactor." *International Journal of Hydrogen Energy* 32(1):24–31.
- Zainal, Z. A., R. Ali, C. H. Lean, and K. N. Seetharamu. 2001. "Prediction of Performance of a Downdraft Gasi ® Er Using Equilibrium Modeling for Different Biomass Materials." 42.
- Zheng, 2013 - Corn Stove Steam Gasification, Phd Thesis, University of Minnesota.
- Zhou, Jinsong et al. 2009. "Biomass-Oxygen Gasification in a High-Temperature Entrained-Flow Gasifier." *Biotechnology advances* 27(5):606–11.

8- ANEXO

8.1 – Código da programação em Scilab®

```
//*****  
*****  
//UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI  
//PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
//NEST -NÚCLEO DE EXCELÊNCIA EM SISTEMAS TÉRMICOS  
//ALUNO:FRANCISCO REGIS MACHADO NASCIMENTO  
//MATRÍCULA 29393  
//ORIENTADOR: PROF. DR. ELECTO EDUARDO DA SILVA LORA  
//CO-ORIENTADOR: PROF.DR. JOSÉ CARLOS ESCOBAR PALACIO  
//ITAJUBÁ MG MAIO DE 2015  
//*****  
*****
```

// Este programa determina os parâmetros de saída de gaseificador tipo co-corrente a partir de biomassa. Os parâmetros de entrada são os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (CHONS), o teor de umidade da biomassa, a razão de equivalência, temperatura inicial dos reagentes e temperatura de referência. A partir dos dados de entrada são determinados os números de moles da umidade e o número de moles de oxidante, neste caso, misturas de ar vapor e oxigênio. A partir do poder calorífico da biomassa, a entalpia de formação da biomassa é obtida. Na sequência, o valor inicial de temperatura de reação é assumido, e esta temperatura corresponde à temperatura de gaseificação. A composição do gás produzido é estimada com base na minimização da energia livre de Gibbs para o cálculo das constantes de equilíbrio. Através do balanço de massa, um sistema de equações não lineares obtido e a solução do sistema é determinada através da utilização da função fsolve do Scilab. Após a determinação dos coeficientes molares da equação geral da gaseificação através do balanço de massa, são determinadas as entalpias absolutas dos reagentes e produtos. A partir da equação da energia, a temperatura de gaseificação é determinada. Quando o equilíbrio térmico e químico é estabelecido e a temperatura de equilíbrio converge para um valor menor que o erro estabelecido, a composição molar dos gases resultantes do processo de gaseificação e temperatura são obtidos e os parâmetros de saída são calculados.

clc

clear

```

//ANÁLISE ELEMENTAR DA BIOMASSA
// PESOS MOLECULARES PM_C. PM_H. PM_N. PM_O. PM_S. PM_ar. PM_CO.
PM_H2.PM_N2. PM_CO2. PM_SO2. PM_CH4
//ENTALPIAS A 298 K h_lv. h0_CO2. h0_CO. h0_CH4. h0_H2O_l. h0_H2O_g. h0_N2.
h0_H2.h_R_H2O.h0_O2. h0_SO2. h0_NO

//Constantes polinomiais de Burcat & Ruscic para o cálculo das propriedades termodinâmicas
dos componentes:

//N2
//N2_1.N2_2.N2_3.N2_4.N2_5.N2_6.N2_7

//H2
//H2_1.H2_2.H2_3.H2_4.H2_5.H2_6.H2_7

//H2O
//H2O_1.H2O_2.H2O_3.H2O_4.H2O_5.H2O_6.H2O_7

//CO2
//CO2_1.CO2_2.CO2_3.CO2_4.CO2_5.CO2_6.CO2_7

//CO
//CO_1.CO_2.CO_3.CO_4.CO_5.CO_6.CO_7

//CH4
//CH4_1.CH4_2.CH4_3.CH4_4.CH4_5.CH4_6.CH4_7

//O2
//O2_1.O2_2.O2_3.O2_4.O2_5.O2_6.O2_7

//SO2
//SO2_1.SO2_2.SO2_3.SO2_4.SO2_5.SO2_6.SO2_7
//%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
//VARIÁVEIS CALCULADAS
//%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
//NÚMERO DE MOLES
//X. Y. Z. W. V

//MASSA TOTAL DA umidade
//massa_Ubio, mt

//PESO MOLECULAR DA BIOMASSA E DA ÁGUA
//PM_BIO. PM_H2O

//MASSA
//MASSA DA BIOMASSA ÚMIDA
//Massabioumida

//VALORES NORMALIZADOS DE X. Y. Z. W e V CONSIDERANDO X = 1
//norm_X. norm_Y. norm_Z. norm_W. norm_V

//VALOR DE BETA ESEQUIOMÉTRICO. BETA E NÚMERO DE MOLES DA umidade

```

```

//BEST.BETA.ALFA

//RELAÇÃO AR COMBUSTÍVEL

//AFR ,AFR_est

//CALORES ESPECÍFICOS, ENTALPIAS E ENTROPIAS DOS PRODUTOS
//Cp_CO2.Cp_CO.Cp_H2.Cp_H2O.Cp_N2.Cp_CH4.Cp_R_N2. Cp_O2
//Cp_SO2.h_CO2.h_CO.h_CH4.h_H2.h_N2.h_H2O.h_R_N2. h_O2.
h_SO2.s_CO2.s_CO.s_CH4.s_H2.s_N2.s_H2O.s_R_N2. s_O2.
s_SO2.g_CO2.g_CO.g_CH4.g_H2.g_N2.g_H2O.g_R_N2. g_O2. g_SO2

//ENTALPIA DA BIOMASSA,FATOR DE RELAXAMENTO,CONSTANTES DE
EQUILÍBRIO,TEMPERATURA DOS PRODUTOS,ERRO, TEMPERATURA DOS REAGENTES,
TEMPERATURA DE REFERÊNCIA.
//urf.h_comb. k1. k2. TG_old. T_G. T_GR. ERROR. T0

//FRAÇÃO MOLAR DOS PRODUTOS
//fm_CO2. fm_CO. fm_H2. fm_H2O. fm_CH4. fm_N2. fm_SO2

//VARIÁVEIS AUXILIARES
// CTE T1. T2. T3. T4. T5.T6.T01.T02.T03.T04.T05.T06

//COMPOSIÇÃO VOLUMÉTRICA (mol/m3)
//v_T. v_CO2. v_CO. v_H2. v_H2O. v_CH4. v_N2. v_SO2
//v_CCO2. v_CCO. v_HH2. v_HH2O. v_CCH4. v_NN2. v_SSO2.v_H2ONorm. v_Ts
//c_T. c_CO2. c_CO. c_H2. c_H2O. c_CH4. c_N2. c_SO2

//MASSA DE ÁGUA,MASSA DE GÁS, PODER CALORÍFICO INFEIOR, MASSA
ESTEQUIOMÉTRICA DE AR
//m_H2O_u.m_H2O_c.mcomb_u.m_ar. m_R.m_gas. PCI_u. PCI_s. LHV.Y_e. m_ar_est.AF_m.
AF_v. m_ar_

//PCI_gasfrio
//BETA_gas. h_g. Qr_gas. aa1. aa2. aa3. aa4. aa5. PCI_gas2. PCI_gf.E_fg. E_fg2. PM_gas.
h_g2. h1_gas
//%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

//EQUAÇÃO GERAL DA GASEIFICAÇÃO

//C_x H_y O_z N_w S_v +aH_2 O+γH_2 O_steam+β(O_2+δN_2)→a_1 CO_2+a_2 CO+a_3
H_2+a_4 H_2O+ a_5CH_4+a_6 N_2+a_7 SO_2

//%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

//ENTRADA DE DADOS
//%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

// ANÁLISE ELEMENTAR DA BIOMASSA - BASE SECA
//ELEMENTOS C H O N S

// ENTRADA DE DADOS DA BIOMASSA COMPOSIÇÃO CHONS
C = 45.80//Carbon %
H = 6.26//Hydrogen %
O = 47.09//Oxygen %
N = 0.099// Nitrogen %

```

S = 0.099// Sulfur %

A = 0.65 //Ash %

//Campoy et al

//C = 50.76//Carbon %

//H = 5.92//Hydrogen %

//O = 43.32//Oxygen %

//N = 0.099// Nitrogen %

//S = 0.099// Sulfur %

//A = 0.65 //Ash %

//CONTEÚDO DE UMIDADE NA BIOMASSA (%)

Ubio = 11.2;

// CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NA MISTURA E CÁLCULO DO VALOR DE DELTA:

O_P=21;

DELTA=(100-O_P)/O_P;

//N2	O_P	DELTA
//79	21	3,762
//75	25	3,000
//70	30	2,333
//65	35	1,857
//60	40	1,500
//55	45	1,222
//50	50	1,000
//40	60	0,667
//30	70	0,429
//20	80	0,250
//10	90	0,111
//0	100	0,000

// O_P = 100 corresponde a gaseificação com 100% de oxigênio

//RELAÇÃO VAPOR BIOMASSA

SB=0;

//PESOS MOLECULARES

PM_C = 12.001 // PESO MOLECULAR DO CARBONO [kg/kmol]

PM_H = 1.0079 // PESO MOLECULAR DO HIDROGÊNIO [kg/kmol]

PM_N = 14.005 // PESO MOLECULAR DO NITROGÊNIO [kg/kmol]

PM_O = 15.9994 // PESO MOLECULAR DO OXIGÊNIO [kg/kmol]

PM_S = 32.066 // PESO MOLECULAR DO ENXOFRE [kg/kmol]

PM_ar = 28.85 // PESO MOLECULAR DO AR [kg/kmol]

//ENTALPIAS NA TEMPERATURA DE REFERÊNCIA 298 K (DAS TABELAS TERMODINÂMICAS)

h_lv = 2258 // ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DA ÁGUA [kJ/kg]

```
h0_CO2 = -393546 //ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO CO2[kJ/kmol]
h0_CO = -110541//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO CO[kJ/kmol]
h0_CH4 = -74831//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO CH4[kJ/kmol]
h0_H2O_l= -285855//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DA ÁGUA LÍQUIDA[kJ/kmol]
h0_H2O_g= -241845//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DA ÁGUA VAPOR[kJ/kmol]
h0_N2 = 0//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO N2[kJ/kmol]
h0_H2 = 0//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO H2[kJ/kmol]
h0_O2 = 0//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO O2[kJ/kmol]
h0_SO2 = -296842//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO SO2[kJ/kmol]
h0_NO = 90297//ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO NO[kJ/kmol]
```

```
//DENSIDADE DO AR
```

```
d_ar = 1.20114; //(kg/m^3)
```

```
//CONSTANTE UNIVERSAL DOS GASES
```

```
R=8.3144; //(kJ/kmolK)
```

```
//INICIALIZANDO OS VETORES DOS PARÂMETROS DE SAÍDA PARA CADA ER
j=1;
```

```
//ESTIMATIVA INICIAL DA TEMPERATURA
```

```
T_G = 400; // [K]
```

```
//TEMPERATURA DE REFERÊNCIA
```

```
T0 = 298.15 // [K];
```

```
//FATOR DE SUB-RELAXAMENTO
```

```
urf=0.0075
```

```
// AJUSTE DE CONVERGÊNCIA
```

```
x=[0 0.4 1]
```

```
y=[0.996 0.996 0.997]
```

```
x=x';
```

```
y=y';
```

```
a=splin(x,y);
```

```
xx=0:0.1:1;
```

```
yy=a(1)*x^2+a(2)*x+a(3);
```

```
k=interp(SB,x,y,a);
```

```
// PRESSÃO = 1 atm = 101325 kPa
```

```
P0 = 1.10325E05//(N/m^2)
```

```
// ESTIMATIVA INICIAL PARA OS COEFICIENTES DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE
GASEIFICAÇÃO
```

```
aa(1)= 0;
```

```
aa(2)= 0;
```

```
aa(3)= 0;
```

```
aa(4)= 0;
aa(5)= 0;
aa(6)= 0;
aa(7)= 1;
aa(8)= 0;
```

```
//INICIALIZANDO O VETOR XX, AUXILAR NO CÁLCULO DE AA
```

```
for i=1:8
    xx(i)=aa(i);
end
```

```
//EQUACÕES
```

```
X = C/PM_C;
Y = H/PM_H;
Z = O/PM_O;
W = N/PM_N;
V = S/PM_S;
```

```
//NORMALIZANDO PARA COLOCAR NA FORMA  $CH_yO_zN_w$ 
```

```
norm_X = X/X;
norm_Y = Y/X;
norm_Z = Z/X;
norm_W = W/X;
norm_V = V/X;
```

```
//PESOS MOLECULARES DOS PRODUTOS DA GASEIFICAÇÃO
```

```
PM_CO2 = PM_C + 2*PM_O;
PM_CO = PM_C + PM_O;
PM_H2 = 2*PM_H;
PM_N2 = 2*PM_N;
PM_CH4 = PM_C + 4*PM_H;
PM_SO2 = PM_S + 2*PM_O;
PM_H2O = PM_H*2 + PM_O;
PM_BIO = PM_C*norm_X + PM_H*norm_Y + PM_O*norm_Z + PM_N*norm_W +
PM_S*norm_V;
```

```
// INICIALIZANDO NÚMERO DE ITERAÇÕES
```

```
Ni=1;
```

```
// CALCULANDO A TEMPERATURA DE GASEIFICAÇÃO PARA CADA ER
```

```
for ER=0.15:0.01:0.60
```

```
//COEFICIENTES, BETA ESTEQUIOMÉTRICO, BETA, GAMA E RELAÇÃO AR
COMBUSTÍVEL
```

```
ALFA= (Ubio*PM_BIO)/(PM_H2O*(100-Ubio));
BEST = norm_X + norm_Y/4 - norm_Z/2 + norm_V;
BETA = ER/BEST;
GAMA=SB*(PM_BIO)/PM_H2O;
AFR_est = (PM_ar/PM_BIO)*(ALFA*BEST);
AFR = ER* AFR_est;
```

//PODER CALORÍFICO DA BIOMASSA

HHV = 0.3491*C + 1.1783*H + 0.1005*S - 0.1034*O -0.0151*N-0.0211*A; //(MJ/kg) //
Channiwala, 1992

// PODER CALORÍFICO INFERIOR DA BIOMASSA

LHV=(HHV*1000-h_{lv}*9*H/100)/1000 //(MJ/kg);

//ENTALPIA DA BIOMASSA

h_{comb}
=LHV*PM_BIO*1000+((norm_X*h₀_CO2)+(norm_Y/2*h₀_H2O_g)+(norm_V*h₀_SO2))+(norm_W*h₀_NO) //(kJ/kmol) //De Souza Santos 1994;

//INÍCIO DA ITERAÇÃO DE TEMPERATURA

//ERRO INICIAL

error=0.01

ERROR=1

// COMPARAÇÃO COM O ERRO ESTABELECIDO

while (abs(ERROR))>error

TG_old=T_G;

for i=1:8

aa_old(i)=aa(i)

if T_G <= 1000 then

//CONSTANTES POLINOMIAIS DAS EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DE BURCAT
& RUSCSIC 2005

// PARA TEMPERATURAS ABAIXO DE 1000K

//N2

N2_1 = 3.53100528E+00

N2_2 = -1.23660988E-04

N2_3 = -5.02999433E-07

N2_4 = 2.43530612E-09

N2_5 = -1.40881235E-12

N2_6 = -1.04697628E+03

N2_7 = 2.96747038E+00

// H2

H2_1 = 0.23443029E+01

H2_2 = 0.79804248E-02

H2_3 = -0.19477917E-04

H2_4 = 0.20156967E-07

H2_5 = -0.73760289E-11

H2_6 = -0.91792413E+03

H2_7 = 0.68300218E+00

// H2O

H2O_1 = 0.41986352E+01
H2O_2 = -0.20364017E-02
H2O_3 = 0.65203416E-05
H2O_4 = -0.54879269E-08
H2O_5 = 0.17719680E-11
H2O_6 = -0.30293726E+05
H2O_7 = -0.84900901E+00
// CO2

CO2_1 = 0.23568130E+01
CO2_2 = 0.89841299E-02
CO2_3 = -0.71220632E-05
CO2_4 = 0.24573008E-08
CO2_5 = -0.14288548E-12
CO2_6 = -0.48371971E+05
CO2_7 = 0.99009035E+01
// CO

CO_1 = 0.35795335E+01
CO_2 = -0.61035369E-03
CO_3 = 0.10168143E-05
CO_4 = 0.90700586E-09
CO_5 = -0.90442449E-12
CO_6 = -0.14344086E+05
CO_7 = 0.35084093E+01
// CH4

CH4_1 = 5.14911468E+00
CH4_2 = -1.36622009E-02
CH4_3 = 4.91453921E-05
CH4_4 = -4.84246767E-08
CH4_5 = 1.66603441E-11
CH4_6 = -1.02465983E+04
CH4_7 = -4.63848842E+00
// O2

O2_1 = 4.61017167E+00
O2_2 = -6.35951952E-03
O2_3 = 1.42425624E-05
O2_4 = -1.20997923E-08
O2_5 = 3.70956878E-12
O2_6 = 1.39742229E+05
O2_7 = -2.01326941E-01

//SO2

SO2_1= 3.26653380E+00
SO2_2= 5.32379020E-03
SO2_3= 6.84375520E-07
SO2_4= -5.28100470E-09
SO2_5=2.55904540E-12
SO2_6= -3.69081480E+04
SO2_7= 9.66465108E+00

else

//CONSTANTES PARA TEMPERATURAS ACIMA DE 1000K

//N2

N2_1 = 2.95257637E+00
N2_2 = 1.39690040E-03
N2_3 = -4.92631603E-07
N2_4 = 7.86010195E-11
N2_5 = -4.60755204E-15
N2_6 = -9.23948688E+02
N2_7 = 5.87188762E+00

//H2

H2_1 = 0.29328305E+01
H2_2 = 0.82659802E-03
H2_3 = -0.14640057E-06
H2_4 = 0.15409851E-10
H2_5 = -0.68879615E-15
H2_6 = -0.81305582E+03

H2_7 = -0.10243164E+01

//H2O

H2O_1 = 0.26770389E+01
H2O_2 = 0.29731816E-02
H2O_3 = -0.77376889E-06
H2O_4 = 0.94433514E-10
H2O_5 = -0.42689991E-14
H2O_6 = -0.29885894E+05
H2O_7 = 0.68825500E+01

//CO2

CO2_1 = 0.46365111E+01
CO2_2 = 0.27414569E-02
CO2_3 = -0.99589759E-06
CO2_4 = 0.16038666E-09
CO2_5 = -0.91619857E-14
CO2_6 = -0.49024904E+05
CO2_7 = -0.19348955E+01

//CO

CO_1 = 0.30484859E+01
CO_2 = 0.13517281E-02
CO_3 = -0.48579405E-06
CO_4 = 0.78853644E-10
CO_5 = -0.46980746E-14
CO_6 = -0.14266117E+05
CO_7 = 0.60170977E+01

//CH4

CH4_1 = 1.65326226E+00
CH4_2 = 1.00263099E-02
CH4_3 = -3.31661238E-06
CH4_4 = 5.36483138E-10
CH4_5 = -3.14696758E-14
CH4_6 = -1.00095936E+04
CH4_7 = 9.90506283E+00

//O2

O2_1 = 3.31675922E+00
O2_2 = 1.11522244E-03
O2_3 = -3.83492556E-07
O2_4 = 5.72784687E-11
O2_5 = -2.77648381E-15
O2_6 = 1.39876823E+05
O2_7 = 5.44726469E+00

//SO2

SO2_1= 5.24513640E+00
SO2_2= 1.97042040E-03
SO2_3= -8.03757690E-07
SO2_4= 1.51499690E-10
SO2_5=-1.05580040E-14
SO2_6= -3.75582270E+04
SO2_7= -1.07404892E+00

end

// PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

// REAGENTES

// CALORES ESPECÍFICOS DOS REAGENTES

$Cp_{O2} = (O2_1 + O2_2 * T0 + O2_3 * T0^2 + O2_4 * T0^3 + O2_5 * T0^4) * R;$
 $Cp_{R_N2} = (N2_1 + N2_2 * T0 + N2_3 * T0^2 + N2_4 * T0^3 + N2_5 * T0^4) * R;$

// ENTALPIA DOS REAGENTES

$h_{O2} = (O2_1 + O2_2/2 * T0 + O2_3/3 * T0^2 + O2_4/4 * T0^3 + O2_5/5 * T0^4 + O2_6/T0) * (R * T0);$
 $h_{R_N2} = (N2_1 + N2_2/2 * T0 + N2_3/3 * T0^2 + N2_4/4 * T0^3 + N2_5/5 * T0^4 + N2_6/T0) * (R * T0);$

// ENTROPIA DOS REAGENTES

$s_{O2} = (O2_1 * \log(T0) + O2_2 * T0 + O2_3/2 * T0^2 + O2_4/3 * T0^3 + O2_5/4 * T0^4 + O2_7) * R;$
 $s_{R_N2} = (N2_1 * \log(T0) + N2_2 * T0 + N2_3/2 * T0^2 + N2_4/3 * T0^3 + N2_5/4 * T0^4 + N2_7) * R;$

// FUNÇÃO DE GIBBS DOS REAGENTES

$$g_{O2} = h_{O2} - s_{O2} * T0;$$

$$g_{R_N2} = h_{R_N2} - s_{R_N2} * T0;$$

//PRODUTOS

//CALORES ESPECÍFICOS DOS PRODUTOS

$$Cp_CO = (CO_1 + CO_2 * T_G + CO_3 * T_G^2 + CO_4 * T_G^3 + CO_5 * T_G^4) * R;$$

$$Cp_CO2 = (CO2_1 + CO2_2 * T_G + CO2_3 * T_G^2 + CO2_4 * T_G^3 + CO2_5 * T_G^4) * R;$$

$$Cp_H2 = (H2_1 + H2_2 * T_G + H2_3 * T_G^2 + H2_4 * T_G^3 + H2_5 * T_G^4) * R;$$

$$Cp_H2O = (H2O_1 + H2O_2 * T_G + H2O_3 * T_G^2 + H2O_4 * T_G^3 + H2O_5 * T_G^4) * R;$$

$$Cp_N2 = (N2_1 + N2_2 * T_G + N2_3 * T_G^2 + N2_4 * T_G^3 + N2_5 * T_G^4) * R;$$

$$Cp_CH4 = (CH4_1 + CH4_2 * T_G + CH4_3 * T_G^2 + CH4_4 * T_G^3 + CH4_5 * T_G^4) * R;$$

$$Cp_SO2 = (SO2_1 + SO2_2 * T_G + SO2_3 * T_G^2 + SO2_4 * T_G^3 + SO2_5 * T_G^4) * R;$$

//ENTALPIA DOS PRODUTOS

$$h_CO2 = (CO2_1 + CO2_2/2 * T_G + CO2_3/3 * T_G^2 + CO2_4/4 * T_G^3 + CO2_5/5 * T_G^4 + CO2_6/T_G) * (R * T_G);$$

$$h_CO = (CO_1 + CO_2/2 * T_G + CO_3/3 * T_G^2 + CO_4/4 * T_G^3 + CO_5/5 * T_G^4 + CO_6/T_G) * (R * T_G);$$

$$h_CH4 = (CH4_1 + CH4_2/2 * T_G + CH4_3/3 * T_G^2 + CH4_4/4 * T_G^3 + CH4_5/5 * T_G^4 + CH4_6/T_G) * (R * T_G);$$

$$h_H2 = (H2_1 + H2_2/2 * T_G + H2_3/3 * T_G^2 + H2_4/4 * T_G^3 + H2_5/5 * T_G^4 + H2_6/T_G) * (R * T_G);$$

$$h_H2O = (H2O_1 + H2O_2/2 * T_G + H2O_3/3 * T_G^2 + H2O_4/4 * T_G^3 + H2O_5/5 * T_G^4 + H2O_6/T_G) * (R * T_G);$$

$$h_N2 = (N2_1 + N2_2/2 * T_G + N2_3/3 * T_G^2 + N2_4/4 * T_G^3 + N2_5/5 * T_G^4 + N2_6/T_G) * (R * T_G);$$

$$h_SO2 = (SO2_1 + SO2_2/2 * T_G + SO2_3/3 * T_G^2 + SO2_4/4 * T_G^3 + SO2_5/5 * T_G^4 + SO2_6/T_G) * (R * T_G);$$

//ENTROPIA DOS PRODUTOS

$$s_CO2 = (CO2_1 * \log(T_G) + CO2_2 * T_G + CO2_3/2 * T_G^2 + CO2_4/3 * T_G^3 + CO2_5/4 * T_G^4 + CO2_7) * R;$$

$$s_CO = (CO_1 * \log(T_G) + CO_2 * T_G + CO_3/2 * T_G^2 + CO_4/3 * T_G^3 + CO_5/4 * T_G^4 + CO_7) * R;$$

$$s_H2 = (H2_1 * \log(T_G) + H2_2 * T_G + H2_3/2 * T_G^2 + H2_4/3 * T_G^3 + H2_5/4 * T_G^4 + H2_7) * R;$$

$$s_H2O = (H2O_1 * \log(T_G) + H2O_2 * T_G + H2O_3/2 * T_G^2 + H2O_4/3 * T_G^3 + H2O_5/4 * T_G^4 + H2O_7) * R;$$

$$s_N2 = (N2_1 * \log(T_G) + N2_2 * T_G + N2_3/2 * T_G^2 + N2_4/3 * T_G^3 + N2_5/4 * T_G^4 + N2_7) * R;$$

$$s_CH4 = (CH4_1 * \log(T_G) + CH4_2 * T_G + CH4_3/2 * T_G^2 + CH4_4/3 * T_G^3 + CH4_5/4 * T_G^4 + CH4_7) * R;$$

$$s_SO2 = (SO2_1 * \log(T_G) + SO2_2 * T_G + SO2_3/2 * T_G^2 + SO2_4/3 * T_G^3 + SO2_5/4 * T_G^4 + SO2_7) * R;$$

//GIBBS DO PRODUTOS

g_CO2= h_CO2 - s_CO2*T_G;
g_CO= h_CO - s_CO*T_G;
g_H2= h_H2 - s_H2*T_G;
g_H2O= h_H2O - s_H2O*T_G;
g_N2= h_N2 - s_N2*T_G;
g_CH4= h_CH4 - s_CH4*T_G;
g_SO2= h_SO2 - s_SO2*T_G;

//Molar Fractions

fm_CO2 = aa(1)/aa(7);
fm_CO = aa(2)/aa(7);
fm_H2 = aa(3)/aa(7);
fm_H2O = aa(4)/aa(7);
fm_CH4 = aa(5)/aa(7);
fm_N2 = aa(6)/aa(7);
fm_SO2 = aa(8)/aa(7);

//CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

k1 = exp(-((g_CO2 + g_H2 - g_CO - g_H2O)/(R*T_G)));
k2 = exp(-((g_H2O+g_CH4-g_CO - 3*g_H2)/(R*T_G)));

//RESOLVENDO SISTEMA DE EQUAÇÕES NÃO LINEARES

deff ('[y]=f8(aa)', ['f_1 = aa(1) + aa(2)+ aa(5)- norm_X', 'f_2 = 2*aa(3)+2*aa(4)+4*aa(5)-
norm_Y - 2*ALFA-2*GAMA', 'f_3 = 2*aa(1)+aa(2)+aa(4)+ 2*aa(8) - norm_Z - 2*BETA -
ALFA-GAMA', 'f_4 = aa(6) - norm_W/2 - DELTA*BETA', 'f_5 = k2*aa(2)*aa(3)^3 -aa(5)*aa(4)
, 'f_6 = k1*aa(2)*aa(4) - aa(1)*aa(3)', 'f_7 = aa(1)+aa(2)+aa(3)+aa(4)+aa(5)+aa(6)-
aa(7)+aa(8)', 'f_8 = aa(8) - norm_V', 'y=real([f_1;f_2;f_3;f_4;f_5;f_6;f_7;f_8])'])

x0=[1,1,1,1,1,1,1,1]
[aa,fxs,m]=fsolve(x0,f8)
funcprot(0)
for i=1:8

aa_old(i)=aa(i)

end
end

*// CÁLCULO DAS CONSTANTES CONSIDERANDO ENTALPIA DOS PRODUTOS =
ENTALPIA DOS REAGENTES*

CTE=
h_comb+h0_H2O_1*ALFA+GAMA*h0_H2O_g+h0_O2*BETA+DELTA*h0_N2*BETA+h0_O
2*DELTA-
(h0_CH4*aa(5)+h0_CO*aa(2)+h0_CO2*aa(1)+h0_H2*aa(3)+h0_H2O_g*aa(4)+h0_N2*aa(6)+
h0_SO2*aa(8));
T1 = (CH4_1*aa(5)* R + CO_1*aa(2)* R+CO2_1*aa(1)* R + H2_1*aa(3)*
R+H2O_1*aa(4)* R + N2_1*aa(6)*R+SO2_1*aa(8)* R)-(BETA* O2_1+DELTA*BETA*
N2_1)*R;

$$T2 = ((CH4_2*aa(5)*R)/2+(CO_2*aa(2)*R)/2+(CO2_2*aa(1)*R)/2+(H2_2*aa(3)*R)/2+(H2O_2*aa(4)*R)/2+(N2_2*aa(6)*R)/2+(SO2_2*aa(8)*R)/2)-((BETA*O2_2)/2+DELTA/2*BETA*N2_2)*R;$$

$$T3 = ((CH4_3*aa(5)*R)/3+(CO_3*aa(2)*R)/3+(CO2_3*aa(1)*R)/3+(H2_3*aa(3)*R)/3+(H2O_3*aa(4)*R)/3+(N2_3*aa(6)*R)/3+(SO2_3*aa(8)*R)/3)-((BETA*O2_3)/3+DELTA/3*BETA*N2_3)*R;$$

$$T4 = ((CH4_4*aa(5)*R)/4+(CO_4*aa(2)*R)/4+(CO2_4*aa(1)*R)/4+(H2_4*aa(3)*R)/4+(H2O_4*aa(4)*R)/4+(N2_4*aa(6)*R)/4+(SO2_4*aa(8)*R)/4)-((BETA*O2_4)/4+DELTA/4*BETA*N2_4)*R;$$

$$T5 = ((CH4_5*aa(5)*R)/5+(CO_5*aa(2)*R)/5+(CO2_5*aa(1)*R)/5+(H2_5*aa(3)*R)/5+(H2O_5*aa(4)*R)/5+(N2_5*aa(6)*R)/5+(SO2_5*aa(8)*R)/5)-((BETA*O2_5)/5+DELTA/5*BETA*N2_5)*R;$$

$$T01=(CH4_1*aa(5)*R+CO_1*aa(2)*R+CO2_1*aa(1)*R+H2_1*aa(3)*R+H2O_1*aa(4)*R+N2_1*aa(6)*R+SO2_1*aa(8)*R)*T0-(BETA*O2_1*R+DELTA*BETA*N2_1*R+DELTA*O2_1*R)*T0;$$

$$T02=(((CH4_2*aa(5)*R)/2)+((CO2_2*aa(1)*R)/2)+((CO_2*aa(2)*R)/2)+((H2_2*aa(3)*R)/2)+((H2O_2*aa(4)*R)/2)+((N2_2*aa(6)*R)/2)+((SO2_2*aa(8)*R)/2))*T0^2-(BETA*O2_2*R/2+DELTA/2*BETA*N2_2*R+DELTA*O2_2/2*R)*T0^2;$$

$$T03=(((CH4_3*aa(5)*R)/3)+((CO2_3*aa(1)*R)/3)+((CO_3*aa(2)*R)/3)+((H2_3*aa(3)*R)/3)+((H2O_3*aa(4)*R)/3)+((N2_3*aa(6)*R)/3)+((SO2_3*aa(8)*R)/3))*T0^3-((BETA*O2_3*R)/3+(DELTA/3*BETA*N2_3*R)+(DELTA*O2_3/3)*R)*T0^3;$$

$$T04=(((CH4_4*aa(5)*R)/4)+((CO2_4*aa(1)*R)/4)+((CO_4*aa(2)*R)/4)+((H2_4*aa(3)*R)/4)+((H2O_4*aa(4)*R)/4)+((N2_4*aa(6)*R)/4)+((SO2_4*aa(8)*R)/4))*T0^4-((BETA*O2_4*R)/4+(DELTA/4*BETA*N2_4*R)+(DELTA*O2_4/4)*R)*T0^4;$$

$$T05=(((CH4_5*aa(5)*R)/5)+((CO2_5*aa(1)*R)/5)+((CO_5*aa(2)*R)/5)+((H2_5*aa(3)*R)/5)+((H2O_5*aa(4)*R)/5)+((N2_5*aa(6)*R)/5)+((SO2_5*aa(8)*R)/5))*T0^5-((BETA*O2_5*R)/5+(DELTA/5*BETA*N2_5*R)+(DELTA*O2_5/5)*R)*T0^5;$$

$$T06= T01 + T02 + T03 + T04 + T05;$$

// RESOLVENDO A EQUAÇÃO POLINOMIAL DA TEMPERATURA UTILIZANDO A FUNÇÃO FSOLVE

```
deff ('[y]=f1(T_G)', '[f_1 = ((CTE+T06)-T1*T_G-T2*(T_G)^2-T3*(T_G)^3-T4*(T_G)^4-T5*(T_G)^5)', 'y=real([f_1])'])
x0=[400]
[T_G, fxs, m]=fsolve(x0, f1);
funcprot(0);
```

// CALCULANDO TEMPERATURA DE GASEIFICAÇÃO

```
T_G = ((urf*T_G+(1-urf)*TG_old));
urf=urf*k;
ERROR =abs(T_G - TG_old);
```

// MOSTRANDO NA TELA OS VALORES DE ERRO E TEMPERATURAS (K) PARA CADA ER

```
disp("ERROR=",ERROR);  
disp("ER",ER);  
disp("temperatura(K)T_G old=",TG_old);  
disp("temperatura(K)T_G=",T_G);  
//TESTE DO ERRO ESTABELECIDO
```

```
if abs(ERROR) < 0.5 then
```

```
    break  
end  
//INCREMENTO DO NÚMERO DE ITERAÇÕES  
Ni=Ni+1;  
disp("Ni=",Ni);  
end
```

//DETERMINANDO A MASSA DO GÁS PRODUZIDO

```
m_gas= aa(1)*PM_CO2 + aa(2)*PM_CO + aa(3)*PM_H2 + aa(4)*PM_H2O +  
aa(5)*PM_CH4 + aa(6)*PM_N2 + aa(8)*PM_SO2;
```

//CALCULANDO AS CONCENTRAÇÕES VOLUMÉTRICAS

```
v_T = (aa(7) * R*T_G)/P0  
v_CO2= (aa(1) * R * T_G)/(P0*v_T)*100;  
v_CO = (aa(2) * R * T_G)/(P0*v_T)*100;  
v_H2 = (aa(3) * R * T_G)/(P0*v_T)*100;  
v_H2O= (aa(4) * R * T_G)/(P0*v_T)*100;  
v_CH4= (aa(5) * R * T_G)/(P0*v_T)*100;  
v_N2= (aa(6) * R * T_G)/(P0*v_T)*100;  
v_SO2= (aa(8) * R * T_G)/(P0*v_T)*100;
```

//CONCENTRAÇÕES VOLUMÉTRICAS EM PERCENTUAL (BASE SECA)

```
v_Ts = v_CO2 + v_CO + v_H2 + v_CH4 + v_N2 +v_SO2;  
v_CH2O = v_H2O/(v_Ts+v_H2O)*100;  
v_CCO2= v_CO2/v_Ts*100;  
v_CCO = v_CO/v_Ts*100;  
v_HH2 = v_H2/v_Ts*100;  
v_CCH4= v_CH4/v_Ts*100;  
v_NN2= v_N2/v_Ts*100;  
v_SSO2= v_SO2/v_Ts*100;
```

//CONCENTRAÇÃO(mol m-3)

```
c_T =(aa(7)*R*T_G)/P0;  
c_CO2=(aa(1)*R*T_G)/P0*c_T;  
c_CO =(aa(2)*R*T_G)/P0*c_T;  
c_H2 =(aa(3)*R*T_G)/P0*c_T;  
c_H2O=(aa(4)*R*T_G)/P0*c_T;  
c_CH4=(aa(5)*R*T_G)/P0*c_T;  
c_N2 =(aa(6)*R*T_G)/P0*c_T;
```

```

c_SO2=(aa(8)*R*T_G)/P0*c_T;

//MASSA DE BIOMASSA ÚMIDA

m_H2O_u= ALFA*PM_H2O;

// MASSA DE ÁGUA DO COMBUSTÍVEL
m_H2O_c= norm_Y/2*PM_H2O;

//MASSA DO COMBUSTÍVEL ÚMIDO
mcomb_u= PM_BIO + m_H2O_u;

//MASSA DE AR ESTEQUIOMÉTRICO
m_ar_est=(3.76*BEST*PM_N*2)+(2*PM_O*BEST);

//RELAÇÃO AR COMBUSTÍVEL MÁSSICO
AF_m = m_ar_est/PM_BIO;

//RELAÇÃO AR COMBUSTÍVEL VOLUMÉTRICO
AF_v = AF_m/d_ar;

// MASSA DE AR
m_ar=4.76*BETA*PM_ar;

//MASSA DE REAGENTES
m_R=mcomb_u+m_ar;

//PODER CALORÍFICO DA BIOMASSA
LHV=(HHV*1000-h_lv*9*H/100)/1000;
PCI_s = HHV*1000-9*h_lv*(H/100);
PCI_u = HHV*1000* PM_BIO/mcomb_u -(m_H2O_c+m_H2O_u)/mcomb_u*h_lv;

//PCI DO GÁS CONSIDERANDO A QUEIMA O GÁS COM O2 PRODUZINDO CO2. H2O e
N2 E SO2
//CÁLCULO DOS COEFICIENTES DOS PRODUTOS

X1 = fm_CO2 + fm_CO + fm_CH4;
X2 = fm_H2 + fm_H2O + fm_CH4*2;
X4 = fm_SO2;
X5 = fm_CO2*2 + fm_CO + fm_H2O + fm_SO2*2
BETA_gas = (X1*2 + X2 - X4*2 - X5)/2;
X3 = fm_N2 + DELTA*BETA_gas;

//CALCULO DAS ENTALPIAS

h_g = (fm_CO2*h0_CO2 + fm_CO*h0_CO + fm_H2*h0_H2 + fm_H2O*h0_H2O_g +
fm_CH4*h0_CH4 + fm_N2*h0_N2 + fm_SO2*h0_SO2);

Qr_gas = X1*h0_CO2 + X2*h0_H2O_g + X3*h0_N2 + X4*h0_SO2 - (h_g +
BETA_gas*(h0_O2 + DELTA*h0_N2));

PCI_gf = (-Qr_gas)*(P0/(R*273.15))/1E06; //MULTIPLICANDO POR P/R*T0 PARA MUDAR
DE kJ/kmol PARA kJ/Nm3;

```

```
PCI_gas = (126*v_CO+358*v_CH4 + 108*v_H2)/1000; // Nogueira & Lora (2004);
```

```
//TAXA DE GERAÇÃO DE GÁS
```

```
Y_e = (aa(7)*R*T0)/(P0*PM_BIO)*1000; // Nogueira & Lora (2004)  
disp("Y_e", Y_e);
```

```
//EFICIÊNCIA A FRIO
```

```
E_f=(Y_e*PCI_gf)/LHV;
```

```
//IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
```

```
printf("Razão de Equivalência(ER) =%g\n",ER);  
printf(" NUMERO DE ATOMOS\n")  
printf("CARBONO =%g\n",norm_X);  
printf("HIDROGENIO =%g\n" , norm_Y);  
printf("OfmGENIO =%g\n" , norm_Z);  
printf("NITROGENIO =%g\n" , norm_W);  
printf("ENXOFRE =%g\n" , norm_V);  
printf(" PESO MOLECULAR DO COMBUSTIVEL\n ");  
printf("Peso molecular do combustivel[kg/kmol] =%g\n ",PM_BIO)  
printf(" BETAS\n ")  
printf("BETA estequiometrico =%g\n",BEST)  
printf("BETA =%g\n" , BETA)  
printf(" NUMERO DE MOLES DA umidade\n ")  
printf(" ALFA[kmol] =%g\n",ALFA )  
printf(" ENTALPIAS DOS REAGENTES\n ")  
printf("Entalpia do O2[kJ/kmol] =%g\n ",h_O2 )  
printf("Entalpia do N2[kJ/kmol] =%g\n ",h_R_N2)  
printf(" ENTALPIAS DOS PRODUTOS\n ")  
printf("Entalpia do CO2[kJ/kmol] =%g\n ", h_CO2 )  
printf("Entalpia do CO[kJ/kmol] =%g\n ", h_CO )  
printf("Entalpia do H2 [kJ/kmol]=%g\n ", h_H2 )  
printf("Entalpia do H2O[kJ/kmol] =%g\n ", h_H2O )  
printf("Entalpia do CH4[kJ/kmol] =%g\n ", h_CH4 )  
printf("Entalpia do N2[kJ/kmol] =%g\n ", h_N2 )  
printf("Entalpia do SO2 [kJ/kmol]=%g\n ", h_SO2)  
printf("Entalpia do combustivel[kJ/kg] =%g\n ", h_comb )  
printf(" ENTROPIAS DOS REAGENTES\n ")  
printf("Entropia do O2[kJ/kmol] =%g\n ", s_O2)  
printf("Entropia do N2[kJ/kmol] =%g\n ", s_R_N2)  
printf(" ENTROPIAS DOS PRODUTOS\n ")  
printf("Entropia do CO2[kJ/kmol] =%g\n ", s_CO2)  
printf("Entropia do CO[kJ/kmol] =%g\n ", s_CO)  
printf("Entropia do H2O[kJ/kmol] =%g\n ", s_H2O)  
printf("Entropia do CH4[kJ/kmol] =%g\n ", s_CH4)  
printf("Entropia do N2[kJ/kmol] =%g\n ", s_N2 )  
printf("Entropia do SO2[kJ/kmol] =%g\n ", s_SO2)  
printf(" GIBBS DOS REAGENTES\n")  
printf("Gibbs do O2[kJ/kmol] =%g\n ", g_O2 )  
printf("Gibbs do N2[kJ/kmol] =%g\n ", g_R_N2)  
printf(" GIBBS DOS PRODUTOS\n")
```

```

printf("Gibbs do CO2[kJ/kmol] =%g\n ", g_CO2)
printf("Gibbs do CO[kJ/kmol] =%g\n ", g_CO)
printf("Gibbs do H2[kJ/kmol] =%g\n ", g_H2)
printf("Gibbs do H2O[kJ/kmol] =%g\n ", g_H2O)
printf("Gibbs do CH4[kJ/kmol] =%g\n ", g_CH4)
printf("Gibbs do N2[kJ/kmol] =%g\n ", g_N2)
printf("Gibbs do SO2[kJ/kmol] =%g\n ", g_SO2)
printf(" CPS DOS REAGENTES\n")
printf("CP do O2[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_O2)
printf("CP do N2[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_R_N2)
printf(" CPS DOS PRODUTOS\n")
printf("CP do CO2[kJ/kmol-K] =%g\n ",Cp_CO2)
printf("CP do CO[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_CO)
printf("CP do H2[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_H2)
printf("CP do H2O[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_H2O)
printf("CP do CH4[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_CH4)
printf("CP do N2[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_N2)
printf("CP do SO2[kJ/kmol-K] =%g\n ", Cp_SO2)
printf(" CONSTANTES DE EQUILIBRIO\n ")
printf("K1 =%g\n ",k1)
printf("K2 =%g\n ",k2)
printf(" NUMERO DE MOLES\n")
printf("Numero de moles de CO2[kmol/kmolbiom] =%g\n ", aa(1))
printf("Numero de moles de CO[kmol/kmolbiom] =%g\n ", aa(2))
printf("Numero de moles de H2[kmol/kmolbiom] =%g\n ", aa(3))
printf("Numero de moles de CH4[kmol/kmolbiom] =%g\n ", aa(5))
printf("Numero de moles de N2[kmol/kmolbiom] =%g\n ", aa(6))
printf("Numero de moles de SO2[kmol/kmolbiom] =%g\n ", aa(8))
printf("Numero total de moles[kmol/kmolbiom] =%g\n ", aa(7))
printf(" TEMPERATURA DE GASEIFICAÇÃO (°C) =%g\n ",T_G)
printf(" FRACOES MOLARES\n")
printf("Fracao molar de CO2 =%g\n ", fm_CO2)
printf("Fracao molar de CO =%g\n ", fm_CO)
printf("Fracao molar de H2 =%g\n ", fm_H2)
printf("Fracao molar de H2O =%g\n ", fm_H2O)
printf("Fracao molar de CH4 =%g\n ", fm_CH4)
printf("Fracao molar de N2 =%g\n ", fm_N2)
printf("Fracao molar de SO2 =%g\n ", fm_SO2)
printf(" CONCENTRACOES VOLUMETRICAS\n ")
printf("Concentração de H2O[porcent] =%g\n ", v_H2O)
printf("Concentração de CO[porcent] =%g\n ", v_CCO)
printf("Concentração de H2[porcent] =%g\n ", v_HH2)
printf("Concentração de CO2[porcent] =%g\n ", v_CCO2)
printf("Concentração de CH4[porcent] =%g\n ", v_CCH4)
printf("Concentração de N2[porcent] =%g\n ", v_NN2)
printf("Concentração de SO2[porcent] =%g\n ", v_SSO2)
printf(" CONCENTRACOES VOLUMETRICAS ")
printf("Concentração de CO[kmol/m3] =%g\n ", c_CO)
printf("Concentração de H2[kmol/m3] =%g\n ", c_H2)
printf("Concentração de CO2[kmol/m3] =%g\n ", c_CO2)
printf("Concentração de CH4[kmol/m3] =%g\n ", c_CH4)
printf("Concentração de N2[kmol/m3] =%g\n ", c_N2)
printf("Concentração de SO2[kmol/m3] =%g\n ", c_SO2)

```

```

printf("Concentração de H2O[kmol/m3] =%g\n ", c_H2O)
printf(" MASSAS E EFICIENCIA DE CONVERSAO DE MASSAS\n")
printf("Massa de H2O da umidade[kg] =%g\n ",m_H2O_u)
printf("Massa de H2O do combustivel[kg] =%g\n ",m_H2O_c)
printf("Massa de combustivel Ubioo[kg] =%g\n ",mcomb_u)
printf("Massa de ar[kg] =%g\n ",m_ar)
printf("Massa dos reagentes[kg] =%g\n ",m_R)
printf("Massa do gas[kg] =%g\n ",m_gas)
printf("Massa de ar estequiometrica[kg] =%g\n ",m_ar_est)
printf("Razao A-F estequiométrica massica[kg air/kg bio] =%g\n ",AF_m)
printf("Razao A-F estequiométrica volumetrica[m3/kg]=%g\n ",AF_v)
printf("COMBUSTIVEL FORMADO PELO GAS\n ")
printf("BETA estequiométrico da reacao gas =%g\n ",BETA_gas)
printf("Entalpia do gás[kJ/kmol] =%g\n ",h_g)
printf("Calor de reacao[kJ/kmol] =%g\n ",Qr_gas)
printf("PCI do gas frio[MJ/Nm3] =%g\n ",PCI_gf)
printf("PCI do gas - Lora & Nogueira (2004)[MJ/Nm3] =%g\n ",PCI_gas)
printf("EFICIENCIA A FRIO\n ")
printf("Eficiencia do gas frio - Lora & Nogueira (2004) =%g\n ",E_f)

```

//GERANDO VETORES PARA CADA ER

```

CH2O(j)=v_CH2O;
CCO(j)=v_CCO;
CCO2(j)=v_CCO2;
CCH4(j)=v_CCH4;
HH2(j)=v_HH2;
NN2(j)=v_NN2;
SSO2(j)=v_SSO2;
PCI(j)= PCI_gas;
t(j)=(T_G-273.15);
er(j)=ER
sb(j)=SB
op(j)=O_P
efrio(j)=E_f
ye(j)=Y_e
h2co(j)=v_HH2/v_CCO;
fi(j)=1/ER
j=j+1;

```

end

//INICIANDO AS JANELAS GRÁFICAS

```

scf()
f=gcf();
// Domínio
x = [0.2:0.1:0.50];

```

// CRIANDO O EIXO ESQUERDO E PLOTANDO A PRIMEIRA FUNÇÃO

```

a1 = newaxes();
a1.tight_limits = "on";

```

```

plot2d(fi,[CCO2 CCO HH2 SSO2 CCH4],[1,2,3,7,6],rect = [1.5, 0, 5,
50]);legends(['CO2';'CO';'H2';'SO2';'CH4'],[1,2,3,4,7,6],2)

xtitle(" OP=21 SB=0.0 ")
xlabel('ER')
xlabel('ER')
ylabel('Composição volumétrica(%)')
a = gca(); //set(gca(),"grid",[-1 1]);
a.box = "on";
da=gda(); // recebe manipulador do modelo do eixo
da.thickness = 2; // Espessura da linha dos eixos
da.foreground = 2; // cor das linhas dos eixos
//CRIANDO O EIXO DIREITO E PLOTANDO A SEGUNDA FUNÇÃO
a2 = newaxes();
a2.filled = "off"; // SEM PANO DE FUNDO PARA ESTA PLOTAGEM
a2.axes_visible(1) = "off"; // SEGUNDO EIXO X OCULTO
a2.y_location = "right";
a2.tight_limits = "on";

//plot2d(fi,t,5,rect = [1,0,3,1100])

// xlabel('ER')
//ylabel('Temperatura de Gaseificação °C')

//INICIANDO AS JANELAS GRÁFICAS

scf()
f=gcf();
// Domínio
x = [0.2:0.1:0.50];

// CRIANDO O EIXO ESQUERDO E PLOTANDO A PRIMEIRA FUNÇÃO
a1 = newaxes();
a1.tight_limits = "on";

plot2d(er,[CCO2 CCO HH2 NN2 SSO2 CCH4 t],[1,2,3,4,7,6,5],rect = [0.2, 0, 0.5,
50]);legends(['CO2';'CO';'H2';'N2';'SO2';'CH4';'T'],[1,2,3,4,7,6,5],2)

xtitle(" OP=70 SB=0.4 ")
xlabel('ER')
xlabel('ER')
ylabel('Composição volumétrica(%)')
a = gca(); //set(gca(),"grid",[-1 1]);
a.box = "on";
da=gda(); // recebe manipulador do modelo do eixo
da.thickness = 2; // Espessura da linha dos eixos
da.foreground = 2; // cor das linhas dos eixos
//CRIANDO O EIXO DIREITO E PLOTANDO A SEGUNDA FUNÇÃO
a2 = newaxes();
a2.filled = "off"; // SEM PANO DE FUNDO PARA ESTA PLOTAGEM
a2.axes_visible(1) = "off"; // SEGUNDO EIXO X OCULTO
a2.y_location = "right";
a2.tight_limits = "on";

```

```

plot2d(er,t,5,rect = [0.2,0,0.5,1100])

xlabel('ER')
ylabel('Temperatura de Gaseificação °C')

scf()
// DOMÍNIO
x = [0.2:0.1:0.50];

// CRIANDO O EIXO ESQUERDO E PLOTANDO A PRIMEIRA FUNÇÃO
a1 = newaxes();
a1.tight_limits = "on";

plot2d(er,[PCI,t],[2,5],rect = [0.20, 0, 0.50, 14]);legends(['PCI';'T'],[2,5],2)
xtitle("OP=40 SB=1.0")
xlabel('ER')
ylabel('PCI do Gás (MJ/Nm3)')
a = gca(); //set(gca(),"grid",[-1 1]);
a.box = "on";
da=gda(); // recebe manipulador do modelo do eixo
da.thickness = 2; // Espessura da linha dos eixos
da.foreground = 2; // cor das linhas dos eixos
//CRIANDO O EIXO DIREITO E PLOTANDO A SEGUNDA FUNÇÃO

// CRIANDO O EIXO ESQUERDO E PLOTANDO A PRIMEIRA FUNÇÃO
a2 = newaxes();
a2.filled = "off"; // em fundo para esta plotagem
a2.axes_visible(1) = "off"; // SEGUNDO EIXO X OCULTO
a2.y_location = "right";
a2.tight_limits = "on";

plot2d(er,t,5,rect = [0.20,0,0.50,1000])

xlabel('ER')
ylabel('Temperatura de Gaseificação °C')

scf()
// Domain
x = [0.2:0.1:0.50];

// CRIANDO O EIXO ESQUERDO E PLOTANDO A PRIMEIRA FUNÇÃO
a1 = newaxes();
a1.tight_limits = "on";

plot2d(er,[ye,efrio],[2,6],rect = [0.15, 0, 0.50, 1]);legends(['Taxa Geração Gás';'Eficiência a
Frio';'H2/CO →'],[2,6,5],3)
xtitle("OP=70 SB=0.4 ")
xlabel('ER')
ylabel('Eficiência a Frio (%)')
a = gca(); //set(gca(),"grid",[-1 1]);
a.box = "on";
da=gda(); // recebe manipulador do modelo do eixo

```

```

da.thickness = 2; // Espessura da linha dos eixos
da.foreground = 2; // cor das linhas dos eixos
//CRIANDO O EIXO DIREITO E PLOTANDO A SEGUNDA FUNÇÃO

// CRIANDO O EIXO DIREITO E PLOTANDO A SEGUNDA FUNÇÃO
a2 = newaxes();
a2.filled = "off"; // Sem fundo para esta plotagem
a2.axes_visible(1) = "off"; // Segundo eixo x oculto
a2.y_location = "right";
a2.tight_limits = "on";

plot2d(er,[ye,h2co],[2,5],rect = [0.15, 0,0.50, 8]);

xlabel('ER')
ylabel('Taxa de Geração de Gás (Nm3 Gás/kg Biomassa)')

scf()

// Domínio
x = [0.2:0.1:0.50];

// CRIANDO O EIXO ESQUERDO E PLOTANDO A PRIMEIRA FUNÇÃO
a1 = newaxes();
a1.tight_limits = "on";
plot2d(t,[CCO2 CCO HH2 NN2 SSO2 CCH4],[1,2,3,4,7,6,5],rect =
[570,0,840,50]);legends(['CO2';'CO';'H2';'N2';'SO2';'CH4';'PCI'],[1,2,3,4,7,6,5],1)
xtitle("OP=70 SB=0.4 ")
xlabel("Temperatura de Gaseificação °C")
ylabel("Composição volumétrica do Gás")
a = gca(); //set(gca(),"grid",[-1 1]);
a.box = "on";
da=gda(); // recebe manipulador do modelo do eixo
da.thickness = 2; // Espessura da linha dos eixos
da.foreground = 2; // cor das linhas dos eixos
//CRIANDO O EIXO DIREITO E PLOTANDO A SEGUNDA FUNÇÃO

// Criando o eixo direito e plotando a segunda função;
a2 = newaxes();
a2.filled = "off"; // sem fundo para esta plotagem
a2.axes_visible(1) = "off"; // segundo eixo x oculto
a2.y_location = "right";
a2.tight_limits = "on";

plot2d(t,PCI,5,rect = [570, 0, 840, 14])

ylabel('PCI do Gás (MJ/Nm3)')

```