REINALDO GIUDICI

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO
DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM REATOR
ELETROTÉRMICO DE LEITO MÓVEL

Biblioteca da Escola Politécnica
São Paulo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de "Mestre em Engenharia" .

SÃO PAULO - 1986

CONSULTA
FD-665

REINALDO GIUDICI

Engenheiro Químico, Escola Politécnica da USP, 1983

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO
DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM REATOR
ELETROTÉRMICO DE LEITO MÓVEL**

**Biblioteca da Escola Politécnica
São Paulo**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de "Mestre em Engenharia".

**Orientador: Prof.Dr. Cláudio Augusto
Oller do Nascimento**

Professor do Departamento
de Engenharia Química da
EPUSP.

SÃO PAULO - 1986

para Maria Regina, minha esposa

e

para meus pais e minhas irmãs

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento, pela orientação e contribuição que deu a esta dissertação, pela sua grande amizade e pelo incentivo em todas as etapas deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, pelas facilidades concedidas.

Ao Instituto de Eletrotécnica da USP (IEUSP) e à Companhia Energética de São Paulo (CESP), pela possibilidade de desenvolver este trabalho.

À Eng. Angélica Chiappetta, pela amizade e pela colaboração e discussão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Giorgio Gambirasio, do Departamento de Engenharia de Eletricidade da EPUSP e do Instituto de Eletrotécnica da USP, pelos ensinamentos de modelagem dos fenômenos elétricos dos reatores eletrotérmicos.

À Prof. Dr. Carmen C. Prado, do Instituto de Física da USP, pelo fornecimento do programa de cálculo de equilíbrio químico.

Ao Prof. Tah Wun Song, pela amizade e cooperação.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Um agradecimento especial a Maria Regina, minha esposa, pelo carinho e compreensão com que acompanhou as diversas etapas deste trabalho, e a meus pais, que sempre souberam incentivar meus estudos.

RESUMO

A gaseificação de madeira com vapor é baseada na reação entre carbono e vapor de água, a qual é fortemente endotérmica. Nos processos convencionais de gaseificação a energia para esta reação é obtida da combustão de parte do sólido que alimenta o gaseificador. No processo eletrotérmico o calor é suprido pela passagem de corrente elétrica entre eletrodos colocados no topo e no fundo do leito. O leito funciona como um aquecedor a resistência.

Neste trabalho é desenvolvido um modelo unidimensional estacionário para o gaseificador eletrotérmico de leito móvel. A cinética das reações heterogêneas gás-sólido é descrita pelo modelo de núcleo exposto e a pirólise da madeira por modelo de equilíbrio.

Foi obtido um sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem. A solução foi obtida por um método semi-implícito de Runge-Kutta.

O modelo é capaz de prever a curva elétrica característica do reator, o perfil de temperatura, o consumo de madeira e a produção e composição do gás de síntese.

As previsões do modelo são comparadas com dados de planta piloto de gaseificadores eletrotérmicos da Companhia Energética de São Paulo (CESP).

ABSTRACT

Gasification of wood by reaction with steam is based upon the highly endothermic carbon-steam reaction. In the conventional gasification processes, the energy for this reaction is provided by combustion of part of the solid fed to the gasifier. In the electrothermal process heat is supplied electrically by passing current between electrodes placed in the top and bottom of bed. The bed works as resistance heater.

In this work is developed a one-dimensional steady state model for the moving bed electrothermal gasifier. The kinetics of heterogeneous gas-solid reactions is described by ash segregated model and the wood pyrolysis by equilibrium model.

A system of nonlinear ordinary differential equations was obtained. The solution has been undertaken by a semi-implicit Runge Kutta method.

The model is capable of predicting the characteristic electric curve, temperature profile, wood consumption and synthesis gas production and composition.

Model predictions are compared to available pilot plant data for electrothermal gasifiers from Companhia Energética de São Paulo (CESP).

ÍNDICE

NOTAÇÃO	i
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xiii
 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	 1.1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2.1
2.1 - INTRODUÇÃO	2.1
2.2 - MODELOS DE REAÇÃO GÁS-SÓLIDO	2.2
2.3 - CINÉTICA DAS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO	2.11
2.3.1 - Considerações sobre as reações heterogêneas	2.11
2.3.2 - Cinética das reações gás-sólido	2.15
2.3.3 - Cinética da reação de deslocamento	2.25
2.4 - SECAGEM E PIRÓLISE	2.26
2.5 - MODELOS MATEMÁTICOS DE GASEIFICAÇÃO E DE GASEIFICA- DOR	2.33
2.6 - GASEIFICADORES ELETROTÉRMICOS	2.39
 CAPÍTULO 3 - MODELO MATEMÁTICO PARA A REGIÃO ENTRE OS ELE- TRODOS DO GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO	 3.1
3.1 - INTRODUÇÃO	3.1
3.2 - O GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO	3.1
3.3 - HIPÓTESES ADOTADAS	3.5
3.4 - REAÇÕES QUÍMICAS CONSIDERADAS NO MODELO MATEMÁTICO .	3.9
3.5 - EQUAÇÕES QUE DESCREVEM OS FENÔMENOS ELÉTRICOS	3.10
3.6 - BALANÇOS DE MASSA	3.12
3.7 - BALANÇO DE ENERGIA	3.14

3.8 - EQUAÇÃO PARA A VARIAÇÃO DA PRESSÃO	3.15
3.9 - CÁLCULO DAS TAXAS DAS REAÇÕES	3.17
3.9.1 - Reações gás-sólido	3.17
3.9.2 - Reação de Deslocamento	3.20
3.9.3 - Constantes de Equilíbrio	3.20
3.10 - EQUAÇÕES AUXILIARES	3.22
3.11 - FORMA ADIMENSIONAL DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DO MODELO	3.22
3.12 - INJEÇÃO LATERAL DE VAPOR	3.24
3.13 - MÉTODO NUMÉRICO	3.27
3.14 - APRESENTAÇÃO DO PROGRAMA DE COMPUTADOR GAS/ELET	3.31

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO MODELO DA REGIÃO INTERELETRODOS

4.1 - INTRODUÇÃO	4.1
4.2 - ESTUDO NUMÉRICO	4.1
4.3 - ESTUDO PARAMÉTRICO	4.5
4.3.1 - Influência da Corrente Elétrica (I)	4.8
4.3.2 - Influência da Temperatura Inicial (T_0)	4.12
4.3.3 - Influência da Pressão Inicial (P_0)	4.15
4.3.4 - Influência das Vazões de Processo	4.15
4.3.5 - Influência da Vazão de Vapor de Água	4.18
4.3.6 - Influência da Vazão de Sólidos (W_s)	4.18
4.3.7 - Influência da Condutividade Elétrica do Leito (σ)	4.21
4.3.8 - Influência do Coeficiente de Transferência de Calor para o Meio Exterior	4.23
4.3.9 - Influência da Distância entre os Eletrodos (L)	4.26
4.3.10 - Influência do Diâmetro do Reator (D_t)	4.26
4.3.11 - Influência do Diâmetro Inicial das Partículas	4.28
4.3.12 - Influência da Distribuição de Vapor pelas Injeções Laterais	4.28

4.4 - DISCUSSÃO DO ESTADO PARAMÉTRICO	4.35
CAPÍTULO 5 - MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO DA REGIÃO DE PIROLISE E SECAGEM DA MADEIRA EM REATOR ELETRO-TÉRMICO	
5.1 - INTRODUÇÃO	5.1
5.2 - HIPÓTESES DO MODELO	5.2
5.3 - EQUAÇÕES DO MODELO	5.3
5.4 - PROGRAMAS DE COMPUTADOR UTILIZADOS	5.5
5.5 - RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO MODELO DA REGIÃO ACIMA DOS ELETRODOS	5.7
5.6 - ADAPTAÇÃO DO MODELO DE PIRÓLISE E SECAGEM AO MODELO DA REGIÃO INTERELETRODOS	5.13
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO - ZONAS DE SECAGEM E PIRÓLISE E DE GASEIFICAÇÃO	
6.1 - INTRODUÇÃO	6.1
6.2 - ESTUDO PARAMÉTRICO DO MODELO COMPLETO	6.1
6.2.1 - Influência da Umidade da Madeira	6.1
6.2.2 - Influência da Temperatura de Pirólise	6.3
6.2.3 - Influência do Comprimento L_p	6.3
6.3 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	6.5
6.4 - ESTUDO DE UM CASO: PREVISÃO DE AUMENTO DE PRODUÇÃO DE GASES	6.10
6.5 - DISCUSSÃO	6.15
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES	7.1
APÊNDICE A - EXPRESSÃO DA TAXA DE REAÇÃO GÁS-SÓLIDO PELO MODELO DE NÚCLEO EXPOSTO	A.1

APÊNDICE B - PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS	B.1
APÊNDICE C - PROGRAMA DE COMPUTADOR GAS/ELET	C.1
APÊNDICE D - PROGRAMA DE COMPUTADOR PIROLISE	D.1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	R.1

NOTAÇÃO

a, a', a''	parâmetros cinéticos das equações (2.21), (2.22) e (2.26), Pa^{-1}
a_0, a_0'	fatores pré-exponenciais das tabelas (2.2) e (2.3) Pa^{-1}
a_1	constante definida na equação (3.64)
a_s	área externa específica da partícula, m^2/m^3
a_t	área total específica da partícula, m^2/m^3
a_σ	constante empírica da equação (3.7), $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
A_t	área da seção transversal ao escoamento, m^2
A_{lat}	área da superfície interna do reator, m^2
b, b', b''	parâmetros cinéticos das equações (2.21), (2.22) e (2.26), Pa^{-1}
b_0, b_0'	fatores pré-exponenciais das tabelas (2.2) e (2.3) Pa^{-1}
b_2, b_{31}, b_{32} ..	constantes definidas nas equações (3.65), (3.66) e (3.67)
b_σ	constante empírica da equação (3.7), $(^\circ\text{C})^{-1}$
B_j	fator pré-exponencial dos parâmetros cinéticos , unidades variáveis, ver tabela 3.2
c_1, c_2, c_3	constantes definidas nas equações (3.68), (3.69) e (3.70)
$c_{ai}, c_{bi}, c_{ci}, c_{di}$	- constantes empíricas da equação (B.3)
c_{pg}, c_{pi}	calor específico molar da fase gasosa e do gás i, J/kmol/K
$c_{ps}, c_{pchar}, c_{pcinza}$	- calor específico da corrente sólida, do "char" e da cinza, J/kg/K
C_i	concentração molar do reagente i, kmol/m^3
C_c	concentração molar do "char", kmol/m^3
C_1, C_2, C_3	constante das equações (2.28) e (2.29)
C_s	concentração do reagente gasoso na superfície externa da partícula, kmol/m^3

d_p	diâmetro da partícula, m
D_r	diâmetro do reator, m
D_i	difusividade do componente i na fase gasosa, m^2/s
D_{ief}	difusividade efetiva do componente i no sólido po- roso, m^2/s
$D_{z,i}$	difusividade efetiva do componente i nas cinzas , m^2/s
E	vetor campo elétrico, V/m
E_t	vetor erro de truncamento do método numérico, defi- nido na eq. (3.70)
E_j	energia de ativação da reação j, J/kmol
E_k, E_a, E_b ...	energia de ativação para os parâmetros k,a,b, J/kmol
E_m	parâmetro da equação (2.8), J/kmol
E_{ap}	energia de ativação aparente, equação (2.16), J/kmol
E_K	parâmetro para o cálculo da constante de equilí- brio pela equação (3.41), J/kmol
f	relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro da partícula em $z = 0$
f_a	fator de atrito
$f(y)$	função genérica utilizada na equação (3.57)
F_i	vazão molar do componente i, kmol/s
F_g	vazão molar da corrente gasosa, kmol/s
F_ℓ	vazão molar do vapor que entra pela injeção late- ral, kmol/s
g	parâmetro do método numérico, definido na equação (3.71)
h, h_1, h_2	coeficiente efetivo de transferência de calor pa- ra o exterior, $W/m^2/K$
h', h'_1, h'_n	passo de integração do método numérico
h'_{n+1}	valor do próximo passo de integração
h_i	entalpia específica do componente i, J/kg, J/kmol
$h_{ai}, h_{bi}, h_{ci}, h_{di}, h_{ei}$ -	constantes para o cálculo da entalpia de reação pela equação (B.12)
h_{fi}	entalpia de formação do componente i, J/kg, J/kmol
ΔH_j	entalpia da reação j, J/kmol

I	corrente elétrica, A
I_0, I_1	funções de Bessel
j_D	fator j de transferência de massa, equação (2.7)
J	densidade de corrente, A/m^2
J_n	matriz jacobiana
J_{ij}	elemento da matriz jacobiana, equação (3.59)
k, k', k''	parâmetros cinéticos das equações (2.21), (2.22) e (2.23)
k_0, k'_0	fatores pré-exponenciais das tabelas (2.2) e (2.3) $kmol/kg/s/Pa$
k_m	coeficiente de transporte de massa, m/s
k_{m0}	fator pré-exponencial para o coeficiente de transferência de massa, m/s
k_r	parâmetro cinético
k_{rj}	coeficiente cinético da reação j
k_{ap}	coeficiente aparente, equação (2.15)
k_{pi}	coeficiente de transporte de massa, $kmol/s/m^2/Pa$
k_{ef}	condutividade térmica efetiva, $W/m/K$
k_1, k_2, k_3	parâmetros do método numérico definidos nas equações (3.60), (3.61) e (3.62)
K_j	constante de equilíbrio da reação j
K_{0j}	parâmetro para o cálculo da constante de equilíbrio
L	distância intereletrodos, m
L_p	comprimento da região intereletrodos que suporta a carga térmica para a região acima dos eletrodos, m
M_i	massa molar da espécie i , $kg/kmol$
M_g	massa molar média da fase gasosa, $kg/kmol$
P_i	pressão parcial do gás i , Pa
P_{ieq}	pressão parcial de equilíbrio do gás i , Pa
P	pressão, Pa
P_{el}	potência elétrica, W
Pe_L	número de Peclet axial
Q_J	potência elétrica dissipada por unidade de volume do reator, W/m^3

Q_p	taxa de calor transmitido para o exterior por unidade de volume do reator, W/m^3
Q_R	taxa de energia por unidade de volume do reator devido à entalpia das reações químicas, W/m^3
Q_T	taxa de calor por unidade de volume do reator devido à região de pirólise e secagem, W/m^3
Q_{PIR}	carga térmica da região de pirólise e secagem da madeira, W
r	velocidade de reação, $kmol/m^3/s$
r_j	velocidade da reação j , $kmol/m^3/s$
r_p	raio médio dos poros da partícula sólida, m
r_{sup}	velocidade da reação calculada nas condições da superfície externa da partícula, $kmol/m^3/s$
r'	velocidade de reação, $kmol/m^3sol/s$
R	constante do gás ideal, J/kmol/K
R_i	taxa de produção da espécie i , $kmol/m^3/s$
R_{sec}	taxa de secagem, kg/s
Re	número de Reynolds
Sc	número de Schmidt
t	variável independente genérica
T	temperatura, K
T_g	temperatura da fase gasosa, K
T_ℓ	temperatura do vapor que entra por injeção lateral K
T_s	temperatura da fase sólida, K
T_A	temperatura limite para controle cinético da taxa de reação, K
T_B	temperatura limite para controle da taxa de reação pela difusão nos poros, K
T_{ext}	temperatura do ambiente exterior, K
u	velocidade entre o gás e o sólido, m/s
u_g	velocidade superficial da fase gasosa, m/s
u_s	velocidade superficial da fase sólida, m/s
U	diferença de potencial entre os eletrodos, V
v_p	volume da partícula, m^3
V	volume do reator, m^3
W	vazão mássica, kg/s

x_w	umidade da madeira, equação (2.29)
x_{char}	fração mássica de "char" na corrente sólida
x_{cinza}	fração mássica de cinzas na corrente sólida
x_{crit}	umidade crítica, equação (2.29)
X_c	fração de "char" convertida
y	função genérica da equação (3.57)
y_i	fração molar do componente i na fase gasosa
y_i'	fração molar do componente i na fase gasosa, base seca
y_n	solução numérica após o n-ésimo passo de integração
$y_{n+1,1}$	solução numérica obtida com um passo de integração
$y_{n+1,2}$	solução numérica obtida com dois meios passos de integração
Y_i	fração molar de cada produto i da pirólise
Y_c	fração molar do "char" produzido na pirólise
z	coordenada axial, m
α	relação molar (H/C) no "char"
β	relação molar (O/C) no "char"
δ	espessura do filme estagnante de gás ao redor da partícula, m
Λ	coeficiente do "char" na reação heterogênea
ν_{ij}	coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j
ϕ	potencial elétrico, V
ϕ_j	módulo de Thiele para a reação j
η_j	fator de efetividade da reação j
ρ	resistividade elétrica do leito, Ωm
ρ_g	densidade da fase gasosa, kg/m^3
ρ_s	densidade do sólido, kg/m^3
μ	viscosidade, $kg\ m^{-1}s^{-1}$
ϵ_ℓ	fração de vazios do leito
ϵ_c	fração de vazios da partícula
ϵ	vetor tolerância do método numérico
σ	condutividade elétrica do leito, $\Omega^{-1}m^{-1}$
ψ	fator de esfericidade
ρ_ℓ	densidade aparente do leito, kg/m^3

ψ_{ik} parâmetro auxiliar para o cálculo da viscosidade da mistura gasosa, equação (B.15)

Índices

g gás
i componente
j reação
ℓ injeção lateral
o na posição $z = 0$ (eletrodo superior)
s sólido
u umidade
ms madeira seca
char "char"
cinza cinzas

Superescrito

(o) na posição $z = 0$
+ imediatamente após a mistura com a injeção lateral
* variável adimensional

LISTA DE FIGURAS

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Esquema para a representação do modelo homogêneo	2.6
2.2	Esquema para a representação do modelo volumétrico	2.6
2.3	Esquema para a representação do modelo de núcleo não-reagido	2.6
2.4	Esquema do modelo de zona de reação móvel	2.7
2.5	Esquema para representação do modelo de núcleo exposto	2.7
2.6	Esquema para representação do modelo de grão ("particle-pellet model")	2.7
2.7	Esquema de partícula porosa (fonte: Grabosky (1979))	2.16
2.8	Efeito da temperatura na velocidade de reações heterogêneas (fonte: Grabosky (1979))	2.16
2.9	Influência da perda de massa na velocidade de gaseificação de diversos materiais em mistura de 73% de vapor de água e 27% de argônio (fonte: Rensfelt et alii (1978))	2.20

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.10	Influência da perda de massa na velocidade de gaseificação de madeira "POPLAR" em mistura de 73% de vapor de água e 27% de argônio (fonte: Rensfelt et alii (1978))	2.20
2.11	Exemplo de resultados de análise termogravimétrica de madeira de algodão e seus componentes (fonte: Milne (1979))	2.32
2.12	Distribuição de produtos da pirólise de serragem de pinho em função da temperatura (fonte: Knight (1976))	2.32
2.13	Previsão do campo elétrico em reator de leito fluidizado para duas configurações diferentes: (a) eletrodos concêntricos e (b) eletrodos no fundo e no topo do reator (fonte: Knowlton et alii (1973))	2.44
2.14	Resistividade elétrica de leitos de carvão. Resultados obtidos por diversos autores	2.47
2.15	Previsão da distribuição de temperaturas e potenciais elétricos em gaseificador eletrotérmico, obtida com modelo bidimensional estático. Configuração geométrica com eletrodo superior cilíndrico e inferior anelar (fonte: IEUSP (1984d))	2.50

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.16	Análise da operação com a curva elétrica característica do reator eletrotérmico. (a) resistividade elétrica do leito constante. (b) resistividade elétrica variando exponencialmente com a temperatura. Curva elétrica característica (—), reta do gerador (---), pontos de operação estável (•) e instável (o)	2.53
3.1	Esquema do gaseificador eletrotérmico G3 da Companhia Energética de São Paulo (CESP)	3.3
3.2	Esquema do gaseificador eletrotérmico G5 da Companhia Energética de São Paulo (CESP)	3.4
3.3	Esquema da injeção lateral	3.25
3.4	Diagrama de blocos simplificado do programa GAS/ELET	3.32
4.1	Estudo numérico: teste do vetor de tolerância ϵ . Conversão incompleta do sólido (condições mesmas da tabela 4.1)	4.3
4.2	Estudo numérico: teste do vetor de tolerância ϵ . Conversão do sólido completada antes do final do reator (condições mesmas da tabela 4.2)	4.6
4.3	Influência da corrente elétrica sobre os perfis de conversão e de temperatura (mesmas condições da tabela 4.3)	4.9

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
4.4	Influência da temperatura em $z = 0$ sobre a curva elétrica característica ..	4.13
4.5	Influência da temperatura em $z = 0$ sobre os perfis de temperatura, conversão do sólido e composição do gás	4.14
4.6	Influência da pressão P_0 sobre a curva elétrica característica	4.16
4.7	Influência das vazões de processo sobre a curva elétrica característica ..	4.17
4.8	Influência da vazão de vapor sobre a curva elétrica do reator	4.19
4.9	Influência da vazão de vapor sobre os perfis de composição do gás (condições mesmas da figura 4.8)	4.19
4.10	Influência da vazão de vapor sobre os perfis de temperatura e conversão do sólido (condições mesmas da figura 4.8)	4.20
4.11	Influência da vazão de "char" sobre a curva elétrica característica do reator	4.22
4.12	Influência da condutividade elétrica sobre a curva elétrica do reator	4.22
4.13	Influência dos coeficientes de transmissão de calor sobre a curva elétrica característica	4.24

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
4.14	Influência do coeficiente efetivo de transmissão de calor para o exterior sobre os perfis de composição do gás (condições mesmas da figura 4.13)	4.24
4.15	Influência dos coeficientes efetivos de transmissão de calor para o meio exterior sobre os perfis de temperatura e conversão do "char" (condições mesmas da figura 4.13)	4.25
4.16	Influência da distância intereletrodos sobre a curva elétrica característica do reator	4.27
4.17	Influência do diâmetro do reator e do tamanho inicial das partículas sobre a curva elétrica característica	4.27
4.18	Esquema dos casos estudados de distribuição de vapor na região intereletrodos nos bocais de injeção lateral nas cotas $z^* = 0,25; 0,50$ e $0,75$	4.30
4.19	Influência da distribuição do vapor pelos pontos de injeção lateral sobre os perfis de conversão de sólido e de temperatura	4.32
4.20	Influência da distribuição do vapor pelos pontos de injeção lateral sobre os perfis de conversão do sólido e de temperatura (condições mesmas da figura 4.19)	4.33

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
4.21	Influência da distribuição de vapor pelos pontos de injeção lateral sobre a curva elétrica característica do reator	4.36
5.1	Esquema dos fluxos que entram e saem da região de pirólise e secagem da madeira	5.5
6.1	Influência da umidade da madeira sobre os perfis de conversão do "char" e de temperatura	6.2
6.2	Influência da temperatura de pirólise sobre os perfis de temperatura e de conversão do "char" na região intereletródos	6.4
6.3	Influência do parâmetro L_p sobre os perfis de conversão e de temperatura do leito	6.6
6.4	Comparação das previsões do modelo com dados experimentais (condições mesmas das Tabelas 6.4 e 6.5)	6.12

LISTA DE TABELAS

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Parâmetros cinéticos para a gaseificação de materiais diversos sob $7,4 \times 10^4$ Pa de vapor [segundo Grabosky (1979)] .	2.18
2.2	Constantes da expressão de Arrhenius para o cálculo dos parâmetros da equação (2.21). Gaseificação com CO_2 [segundo Fredersdorff e Elliot (1963)] ..	2.22
2.3	Constantes da expressão de Arrhenius para o cálculo dos parâmetros da equação (2.22). Gaseificação com H_2O [segundo Fredersdorff e Elliot (1963)] ..	2.23
2.4	Comparação entre os principais modelos unidimensionais de gaseificadores autotérmicos de leito móvel	2.37
3.1	Coefficiente estequiométrico v_{ij}	3.13
3.2	Constantes da expressão de Arrhenius para o cálculo das velocidades das reações heterogêneas	3.19
3.3	Termo de força motriz $(p_i - p_{ieq})$ para as reações heterogêneas	3.21
3.4	Parâmetros para o cálculo das constantes de equilíbrio K_j usando a equação (3.41)	3.21

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
4.1	Estudo numérico: influência do vetor de tolerância ϵ	4.4
4.2	Estudo numérico: influência do vetor de tolerância ϵ	4.7
4.3	Influência da corrente elétrica	4.10
4.4	Influência da pressão em $z = 0$ sobre os resultados da simulação	4.16
4.5	Influência do tamanho inicial das partículas sobre os resultados da simulação	4.29
4.6	Influência da distribuição de vapor pelos pontos de injeção lateral sobre os resultados da simulação (condições mesmas da figura 4.19)	4.34
5.1	Dados de caracterização da madeira de <i>Eucalipto grandis</i>	5.6
5.2	Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira seca)	5.8
5.3	Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira com 10% de umidade)	5.9
5.4	Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira com 20% de umidade)	5.10

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
5.5	Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira com 30% de umidade)	5.11
5.6	Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira com 40% de umidade)	5.12
6.1	Influência da umidade da madeira sobre alguns resultados da simulação (mesmas condições da figura 6.1)	6.7
6.2	Influência da temperatura de pirólise sobre alguns resultados da simulação (mesmas condições da figura 6.2)	6.7
6.3	Influência do parâmetro L_p sobre alguns resultados da simulação (mesmas condições da figura 6.3)	6.7
6.4	Comparação dos resultados da simulação com dados experimentais	6.9
6.5	Comparação dos resultados da simulação com dados experimentais	6.11
6.6	Estudo de um caso em que se dobra a <u>va</u> zão de madeira	6.14
B.1	Entalpia padrão de formação, coeficientes da correlação de calor específico a pressão constante e faixa de validade da correlação	B.3

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
B.2	Constantes para o cálculo das ental- pias de reação	B.6
B.3	Coeficientes e faixa de validade da correlação de viscosidade dos gases a baixa pressão	B.6
C.1	Dados de entrada do programa GAS/ELET	C.13
D.1	Dados de entrada do programa PIROLISE	D.4

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A gaseificação é um importante processo de conversão de combustíveis sólidos em gasosos. Consiste no processamento de matérias carboníferas (carvões, madeiras, etc.) podendo reagir com gases (vapor de água, ar, etc.) para obter gases combustíveis (H_2 , CO , CH_4 , etc.) e resíduos sólidos (cinzas).

Os gases gerados por este processo, dependendo do seu poder calorífico e composição, podem ser usados como combustível ou na síntese de combustíveis líquidos.

A utilização de combustíveis sólidos exige fornalhas especiais, com pouca flexibilidade de controle e automação da queima, além de equipamentos adicionais para o controle da poluição do ar por particulados.

Por outro lado, combustíveis líquidos e gasosos apresentam queima facilmente controlada e automatizada e podem ser utilizados em motores de combustão interna.

Apesar de a gaseificação ser uma técnica relativamente antiga — a Alemanha já a utilizava em escala industrial durante a Segunda Guerra Mundial para gaseificar carvão e usar o gás de síntese gerado na obtenção de gasolina sintética —, tem sido valorizada em estudos recentes como processo de utilização de fontes de energia alternativas, em especial as de caráter renovável como biomassa (madeiras, resíduos agrícolas).

O material em processamento num gaseificador sofre uma série de processos. Inicialmente uma secagem provoca a perda de umidade. Na volatilização ocorre a liberação de produtos orgânicos e inorgânicos da pirólise do material, o que au-

menta seu teor de carbono. Na gaseificação com vapor de água a principal reação que ocorre

é endotérmica, sendo necessário um suprimento de energia ao gaseificador para que a conversão em gases ocorra.

O suprimento de energia para a reação endotérmica de gaseificação é realizado convencionalmente pela combustão de parte do material com oxigênio ou ar, injetado continuamente junto com o vapor de água, ou ciclicamente, isto é, alternadamente com o vapor. Os gaseificadores que operam desta maneira são ditos autotérmicos.

Por outro lado, há os processos ditos alotérmicos em que o suprimento de energia pode ser feito via aquecimento pelas paredes do reator ou pela passagem de corrente elétrica no próprio leito de sólidos, por dissipação pelo efeito Joule. Este último processo, conhecido por eletrotérmico, é objeto de estudo deste trabalho.

O desenvolvimento de gaseificadores eletrotérmicos de leito móvel tem sido realizado pela Companhia Energética de São Paulo (CESP), visando a utilização do processo em uma planta para produção de metanol a partir do gás de síntese gerado da gaseificação de madeira.

Pesquisadores da Escola Politécnica, do Instituto de Eletrotécnica e do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, sob o patrocínio da CESP, tem estudado o processo, contribuindo para um melhor conhecimento dos gaseificadores eletrotérmicos. O presente trabalho insere-se neste esforço e objetiva obter um modelo matemático capaz de simular o comportamento do gaseificador eletrotérmico.

O modelo matemático foi desenvolvido em duas partes, correspondentes a duas regiões do gaseificador. Para a região intereletrodos, em que ocorre dissipação por efeito Joule, foi elaborado um modelo unidimensional, estático, com base em balanços diferenciais de massa, energia, quantidade de movimento e equações para o campo elétrico. Considerou-se a presença de 5 espécies gasosas e 2 na fase sólida e a ocorrência de 4 reações químicas, 3 das quais heterogêneas – para as quais se utilizou o modelo cinético de núcleo exposto. O modelo resultou em um sistema de equações diferenciais ordinárias de condição inicial, que foi resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta semi-implícito.

Para a região acima do eletrodo superior, correspondente aos processos de secagem e pirólise da madeira, foi elaborado um modelo macroscópico (dimensão zero) que supõe que a distribuição de produtos seja dada pelo equilíbrio químico.

Foram feitos estudos paramétricos e comparadas as previsões da simulação do modelo com dados experimentais de gaseificadores eletrotérmicos.

Assim, após uma revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 2, é apresentado o modelo para a região intereletrodos no Capítulo 3 e seu estudo paramétrico no Capítulo 4.

No Capítulo 5 é apresentado o modelo macroscópico da pirólise e secagem e sua simulação.

No Capítulo 6 é feita a simulação do modelo completo, a comparação dos resultados com dados experimentais, e a discussão dos resultados.

Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões deste estudo e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Como parte de importantes subsídios aos capítulos que tratam do modelo matemático do gaseificador eletrotérmico, são apresentadas neste capítulo as principais informações encontradas na literatura concernentes ao processo de gaseificação.

São apresentados os modelos de reação não-catalítica gás-sólido, a cinética das reações envolvidas na gaseificação, os processos de secagem e devolatização, bem como os modelos de gaseificadores tradicionais. Obviamente estes assuntos são objeto de estudo e investigação de vários pesquisadores e são, portanto, muito amplos. Não se pretendeu por isso, rever completamente a bibliografia sobre tais assuntos, mas apresentá-los, algumas vezes de maneira qualitativa, com maior ênfase nos aspectos de interesse para os capítulos seguintes.

Também é apresentada uma revisão sobre gaseificadores eletrotérmicos. Neste caso, ao contrário, o assunto é relativamente restrito. Na literatura internacional os poucos trabalhos existentes sobre gaseificadores eletrotérmicos referem-se a reatores de leito fluidizado. Dada a escassez de informações na literatura, apresentou-se uma revisão destes trabalhos, mesmo não se tratando do tipo de reator estudado nesta dissertação - o de leito fixo. Espera-se, assim, mostrar o que existe desenvolvido, ou em desenvolvimento, sobre reatores eletrotérmicos. Finalmente, os trabalhos relacionados a gaseificadores eletrotérmicos de leito fixo são apresentados.

Aspectos quantitativos diretamente relacionados com o modelo matemático foram algumas vezes, quando convenientes,

te, deixados para se apresentar junto ao modelo matemático.

2.2 - MODELOS DE REAÇÃO GÁS-SÓLIDO

As reações químicas que ocorrem nos processos de gaseificação de combustíveis sólidos envolvem fenômenos físicos e químicos em sistemas heterogêneos gás-sólido. A velocidade global de reação é influenciada pelos processos físicos associados à reação.

Alguns modelos são normalmente utilizados para representar a interação entre fenômenos físicos e químicos na velocidade global do processo.

Apresenta-se neste item uma discussão qualitativa desses modelos e sua aplicação para as reações de gaseificação. Não é apresentada aqui a formulação matemática rigorosa dos modelos de reação gás-sólido, o que pode ser encontrado na literatura especializada [Wen (1968), Wen (1970), Carberry (1976), Froment e Bischoff (1976), Smith (1970), Nascimento (1982), Wen e Dutta (1978)].

As reações sólido-fluido foram classificadas por Wen (1968) por dois critérios: um com base nas fases em que se encontram reagentes e produtos da reação e outro com base na maneira com que a reação progride.

A classificação baseada nas fases em que as várias espécies aparecem apresenta os seguintes tipos:

reagente sólido	→	produtos sólidos	(A)
reagentes sólidos	→	produtos sólido e fluido	(B)
reagentes fluido e sólido	→	produtos fluidos	(C)
reagentes fluido e sólido	→	produtos sólidos	(D)
reagentes fluido e sólido	→	produtos fluido e sólido	(E)

A gaseificação e combustão de materiais carboníferos são exemplos de reações do tipo C. Entretanto, se o material encerrar quantidade apreciável de sólidos que não reagem com o reagente gasoso — as cinzas — a reação pode ser melhor representada pelo tipo E. A pirólise de materiais carboníferos enquadra-se no tipo B desta classificação.

Outra classificação é baseada na maneira pela qual a reação avança. Esta classificação considera não apenas como a reação química ocorre mas também as condições do sistema, tais como estrutura interna do sólido, velocidades relativas de reações químicas e difusão de reagentes e produtos, geometria do sólido. Por esta classificação, quatro tipos são considerados [Wen (1968)] :

- a) A reação se dá na superfície do sólido ou na interface entre o sólido não reagido e uma camada de produto sólido poroso. Este caso ocorre quando a porosidade do sólido não reagido é muito pequena de tal sorte que o sólido fica praticamente impermeável aos reagentes fluidos. Este comportamento é também observado quando a reação química é muito rápida e a difusão do fluido no sólido é suficientemente lenta. Nesta situação a zona de reação fica confinada entre uma estreita região na interface entre o sólido não reagido e o produto.
- b) Quando a porosidade do sólido for suficientemente grande para permitir a livre passagem de reagentes e produtos fluidos (ou seja, quando a difusividade efetiva de cada componente da fase fluida através do sólido for elevada) pode-se considerar que a reação ocorre homogeneamente através da fase sólida.
- c) Nas reações acompanhadas de mudança de fase dos componentes sólidos ou evolução de matérias voláteis, os sólidos fundem ou sublimam antes de entrar em contato e

reagir com os reagentes gasosos. Isto pode ocorrer devido a uma condução de calor insuficiente na matriz sólida onde está ocorrendo reação exotérmica. Tal mudança de fase pode ocorrer, por exemplo, na pirólise e de volatilização freqüentemente associadas aos processos de combustão e gaseificação de combustíveis sólidos.

- d) Em muitos casos o reagente sólido não pode ser considerado distribuído de modo homogêneo na fase sólida, mas na forma de um conjunto de grãos distribuídos na matriz sólida. A reação ocorre entre cada pequeno grão de reagente sólido e o reagente fluido, que difunde pela matriz até atingir o grão.

Alguns modelos conceituais são comumente utilizados como uma razoável representação das situações descritas. Esses modelos são descritos a seguir.

No modelo conhecido por homogêneo, considera-se que o gás penetra na partícula sólida e reage simultaneamente em toda a extensão da partícula. Dessa forma o reagente sólido é convertido continuamente e progressivamente como um todo, conforme ilustra a figura 2.1.

O modelo volumétrico [Wen e Dutta (1979)] ou de conversão progressiva [Levenspiel (1974)] trata da reação ocorrendo sobre todo o volume da partícula sólida mas com a concentração dos reagentes sólido e gasoso distribuída não uniformemente, levando em conta a difusão do reagente gasoso para dentro da partícula e a difusão dos produtos para fora da mesma. A figura 2.2 ilustra o modelo volumétrico.

Os modelos homogêneo e volumétrico são normalmente aplicados às reações do tipo (b) da classificação descrita.

O modelo de núcleo não reagido ou de frente mó-

vel considera a reação ocorrendo em uma frente que se move progressivamente em direção ao centro da partícula, deixando atrás de si as cinzas do sólido convertido. As cinzas permanecem na estrutura como uma camada ao redor do núcleo não reagido. A situação está ilustrada na figura 2.3, em que a partícula é praticamente impermeável ao gás ou a reação é muito rápida em relação à difusão.

No caso de sólidos porosos, a reação não se dá em uma superfície mas estende-se em uma zona mais ou menos difusa, caracterizando uma situação representada pelo modelo de zona móvel, como ilustrado na figura 2.4.

Nos casos em que a cinza formada não permanece ligada ao núcleo não reagido, mas separa-se deste, a partícula diminui gradativamente de tamanho à medida em que a reação ocorre. Nesta situação não há uma camada de cinza que constituiria uma resistência a mais à difusão dos reagentes gasosos. Para este caso há o modelo de núcleo exposto ou de segregação de cinza, ilustrado na figura 2.5. Este modelo é aplicável aos casos em que o material sólido possui pequeno teor de cinzas ou quando as cinzas são formadas de maneira frágil, não aderente, ou ainda quando as condições de escoamento das duas fases provocam o desprendimento das cinzas, por atrito ou choques entre as partículas.

Há também um modelo conhecido por modelo de grão ("particle-pellet model"), em que a partícula sólida é considerada como um conjunto de pequenos grãos, cada um deles reagindo por exemplo, segundo o modelo de núcleo não reagido. Este tipo de modelo, ilustrado na figura 2.6, representa um comportamento intermediário entre as classificações (a) e (b) descritas anteriormente, e constitui uma boa representação para o tipo (d) da quela classificação.

De uma maneira geral os modelos mais utilizados para representar as reações de gaseificação são o de núcleo não

Figura 2.1. Esquema para a representação do modelo homogêneo.

Figura 2.2. Esquema para a representação do modelo volumétrico.

Figura 2.3. Esquema para a representação do modelo de núcleo não-reagido.

Figura 2.4. Esquema do modelo de zona de reação móvel.

Figura 2.5. Esquema para representação do modelo de núcleo exposto.

Figura 2.6. Esquema para representação do modelo de grão ("particle-pellet model").

reagido e o de núcleo exposto, motivo pelo qual são enfocados a seguir.

No modelo de núcleo não reagido a cinética global do processo pode ser limitada por três resistências a saber:

- a resistência à transferência de massa do seio do gás até a superfície externa da partícula;
- a resistência à transferência de massa através da camada de cinza que envolve o núcleo central e,
- a resistência correspondente à cinética da reação no núcleo central.

Estas três resistências em série podem ser combinadas para fornecer a velocidade global da reação, na forma [Yoon et alii (1978)] :

$$r_j = \frac{(1 - \varepsilon_\ell) (p_i - p_{ieq})}{\frac{dp^{(0)}}{6 k_{pi}} + \frac{dp^{(0)2} (1-f_p)}{12 f_r D_{z,i}} + \frac{1}{\eta_j f_r^3 k_{rj} C_c^{(*)}}} \quad (2.1)$$

No modelo de núcleo exposto ou de segregação de cinza não há uma camada de cinza separando o núcleo do gás. A segunda resistência do modelo anterior deixa de existir e a taxa de reação pode ser expressa por [Yoon et alii (1978)] :

$$r_j = \frac{(1-\varepsilon_\ell)(p_i - p_{ieq})}{\frac{dp^{(0)} f_r}{6 k_{pi}} + \frac{1}{\eta_j k_{rj} C_c^{(*)}}} \quad (2.2)$$

Na dedução dessas expressões (ver Apêndice A) é assumido que a partícula seja isotérmica e é adotada a aproximação de estado pseudo-estacionário, isto é, a retração do núcleo considerada muito lenta em relação à velocidade de difusão do

reagente gasoso até o núcleo.

Em ambas as expressões considera-se a possibilidade de limitação da reação pelo equilíbrio químico no termo da "força motriz" ($p_i - p_{ieq}$).

Também é considerada a resistência à difusão nos poros do núcleo do material pelo uso do fator de efetividade da reação, η_j . Este é definido como a relação entre a taxa média em todo o volume da partícula e a taxa de reação calculada nas condições da superfície externa do núcleo do material, e será tratado no item 2.3.2.

É possível ainda estabelecer um tratamento mais simplificado, adotando-se temperaturas limitantes para a mudança do passo controlador da reação global. Um exemplo deste tratamento é apresentado por Biba et alii (1978), que escreveram a taxa de reação limitada pela cinética, pela difusão nos poros e pela difusão no filme gasoso externo, respectivamente, na forma:

$$r_j = k_j(T) a_t C_i = k_j(T) a_t C_i \quad (2.3)$$

$$r_j = \sqrt{k_j(T) D_i} \frac{\sqrt{2 r_p}}{d_p} a_t C_i = \sqrt{k_j(T) k_j(T_A)} a_t C_i \quad (2.4)$$

$$r_j = \frac{D_i}{\delta} a_s C_i = \sqrt{k_j(T_A) k_j(T_B)} a_t C_i \quad (2.5)$$

onde $k_j(T_A)$ e $k_j(T_B)$ representam a influência da difusão nos poros e difusão externa, sendo calculadas por:

$$k_j(T_A) = \sqrt{D_i} \frac{\sqrt{2 r_p}}{d_p} = B_j \exp \left[\frac{-E_j}{RT_A} \right] \quad (2.6)$$

$$k_j(T_B) = \sqrt{D_i} \frac{d_p}{\sqrt{2 r_p}} \frac{1}{\delta} \frac{a_s}{a_t} = B_j \exp \left[\frac{-E_j}{RT_B} \right] \quad (2.6)$$

Assim T_A e T_B são limites de temperatura para o passo controlador:

- se $T < T_A$, limitação pela cinética [eq.(2.3)]
- se $T_A < T < T_B$, limitação pela difusão nos poros [eq.(2.4)]
- se $T_B < T$, limitação pela difusão externa [eq.(2.5)].

Sobre a aplicabilidade desses modelos, Wen (1968) concluiu, com base em estudos de numerosos sistemas, que o modelo de núcleo não reagido é a melhor e a mais simples representação para a maioria das reações gás-sólido.

No caso específico de gaseificação de carvão, Wen e Dutta (1979) sugerem o modelo de núcleo não reagido para representar a reação de combustão rápida de carvão, enquanto as reações de gaseificação com vapor de água, dióxido de carbono e hidrogênio seriam melhor representadas pelo modelo volumétrico, por serem relativamente mais lentas. Os mesmos autores advertem, porém, que se as concentrações dos gases reagentes forem altas, as velocidades serão comparáveis, cabendo o uso do modelo de núcleo não reagido.

Souza Santos (1984) indica que os diversos tipos de carvão mineral apresentam normalmente características de cinza bem aderente à partícula, enquadrando-se bem no modelo de núcleo não reagido, enquanto madeira e por consequência carvão vegetal tipicamente não apresentam cinzas aderentes, caracterizando um comportamento melhor representado pelo modelo de núcleo exposto.

Este argumento é reforçado pelos dados de Grabosky e Bain (1979) que reportam composições de vários materiais carbonáceos, os quais mostram que grande parte das madeiras e carvões vegetais apresentam teores de cinza menores que 3% (base

seca), o das madeiras freqüentemente menores que 1%. Os carvões minerais, ao contrário, podem chegar a teores bem maiores que 15% dependendo de sua origem. A pequena porcentagem de cinza nas madeiras e carvões vegetais justificam a escolha para esses materiais, do modelo de núcleo exposto.

2.3 - CINÉTICA DAS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO

2.3.1 - Considerações sobre as reações heterogêneas

Tanto os carvões vegetais como os minerais são compostos principalmente de carbono. As principais reações heterogêneas de gaseificação são as com vapor de água, dióxido de carbono, hidrogênio e oxigênio. Apesar de importante para o estudo dos gaseificadores autotérmicos tradicionais, onde ocorre combustão parcial do carvão junto ao processo de gaseificação, a reação com oxigênio não será tratada neste trabalho, visto que sua importância é secundária em gaseificadores eletrotérmicos.

A reatividade dos carvões em presença de atmosferas reativas é função complexa da temperatura, da estrutura da partícula sólida, da origem da fonte de carbono e do pré-tratamento térmico sofrido pelo sólido. A cinética global pode ser afetada não só pela cinética química mas também pela transferência de massa externa e interna à partícula. Além disso os efeitos térmicos associados às reações podem causar gradientes de temperatura significantes na partícula. Assim qualquer discussão sobre a cinética deve incluir os efeitos de transferência de calor e massa.

Grabosky (1979) utiliza para esta discussão o modelo de partícula porosa típica de materiais de pequeno teor de cinzas - como a madeira -, conforme ilustra a figura 2.7. Dentro dessa óptica, os fenômenos que ocorrem na gaseificação podem ser considerados nos seguintes estágios:

- 1) Difusão dos reagentes através do filme estagnante que envolve a superfície externa da partícula;
- 2) Difusão do gás reagente dentro dos poros da partícula;
- 3) Adsorção, reação de superfície e dessorção da matriz sólida;
- 4) Difusão dos produtos da reação para fora do poro;
- 5) Difusão dos produtos da reação através do filme estacionário para o meio exterior.

Considera-se também a transferência de calor que deve suprir as necessidades energéticas para que as reações ocorram nos níveis desejados.

Os estágios 1 e 5 são transferências de massa externas em geral expressas por um coeficiente de transporte de massa. Para operações com leito de enchimento, várias correlações são disponíveis, por exemplo a de Gupta e Thodos (1963):

$$j_d = \frac{k_m}{u} (Sc)^{2/3} = \frac{2,06}{\epsilon_g} \left(\frac{\mu}{\rho \, dp \, u} \right)^{0,575} \quad (2.7)$$

Observa-se que a influência do transporte de massa externo na velocidade global do processo pode ser minimizada aumentando-se a velocidade de passagem do gás pelas partículas ou diminuindo-se o tamanho das partículas.

O estudo de Grabosky (1979) mostraram que na faixa de 1073 a 1273 K o coeficiente de transferência de massa dos estágios 1 e 5 não é afetado significativamente pela temperatura. Se se representar esta influência por uma expressão do tipo Arrhenius:

$$k_m = k_{m0} \exp \left(- \frac{E_m}{R T} \right) \quad (2.8)$$

um valor de E_m menor que 17×10^3 J/mol é obtido para faixas de temperatura acima de 1073 K, o que é um valor muito pequeno em comparação com energias de ativação da ordem de 210×10^3 J/mol para a cinética da reação de superfície (k).

Assim, para altas temperaturas k tende a ser maior do que k_m devido à diferença entre as energias de ativação dos dois processos em questão. Como k_m apresenta pequena energia de ativação a taxa global torna-se independente da temperatura para temperaturas altas.

A transferência de calor pode ser tratada de modo análogo à de massa. Para reações heterogêneas muito rápidas, com alta entalpia de reação, partículas grandes ou velocidades de escoamento pequenas, a temperatura do sólido pode diferir significativamente da do gás. Este problema, no entanto, desperta menor interesse em reatores eletrotérmicos, onde a dissipação por efeito Joule ocorre no próprio leito de partículas.

O efeito da difusão nos poros para o gás reagir dentro da partícula pode ser considerado pelo fator de efetividade da reação, definido como a relação entre a taxa média de reação em todo o volume da partícula e a taxa calculada nas condições da superfície externa:

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p} \int_{V_p} r \, dv}{r_{sup}} \quad (2.9)$$

O fator de efetividade é expresso em função do grupo adimensional módulo de Thiele, o qual leva em conta a difusividade efetiva do gás nos poros da matriz sólida (D_{ef}), a cinética intrínseca da reação (k), a ordem da reação (m), con-

centração do gás na superfície externa (C_S):

$$\Phi = L \left(\frac{k_r C_S^{m-1}}{\Lambda D_{ef}} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

onde L é uma dimensão característica (meia espessura para placa plana, raio para esfera ou cilindro), Λ o coeficiente estequiométrico do reagente sólido.

Para larga faixa de modelos cinéticos o fator de efetividade difere pouco do caso de primeira ordem. Para partícula isotérmica e reação de primeira ordem tem-se:

$$\eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad \text{geometria plana} \quad (2.11)$$

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \frac{I_1 \left(\frac{2}{3} \Phi \right)}{I_0 \left(\frac{2}{3} \Phi \right)} \quad \text{geometria cilíndrica} \quad (2.12)$$

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad \text{geometria esférica} \quad (2.13)$$

Bird et al (1960) mostraram que para geometrias diferentes da esférica pode-se exprimir o fator de efetividade pela equação (2.13) em função de um módulo de Thiele modificado, Φ' , com erro menor que 10%, para reações de primeira ordem:

$$\Phi' = \frac{1}{a_s} \left(\frac{k_r}{\Lambda D_{eF}} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

onde a_s é a superfície externa por unidade de volume da partícula.

Se o processo é controlado pela difusão nos poros a velocidade aparente de reação fica:

$$k_{ap} \propto (k D_j)^{1/2} \quad (2.15)$$

Na hipótese de ser a energia de ativação para a difusão muito menor que a da reação, tem-se

$$E_{ap} = \frac{E_{reação} + E_{difusão}}{2} \approx \frac{E_{reação}}{2} \quad (2.16)$$

ou seja a energia da ativação do processo global será aproximadamente igual à metade da energia de ativação da reação de superfície.

O comportamento geral, mostrado na figura 2.8, combina os efeitos dos vários estágios. Sob baixas temperaturas a cinética da reação tende a zero e os demais processos tornam-se relativamente mais rápidos, uma vez que são menos influenciados pela temperatura. Nestas condições a reação de superfície é o estágio limitante da gaseificação. Aumentando-se a temperatura, a difusão nos poros passa a ser importante e para temperaturas muito altas é o transporte de massa externo que controla o processo.

2.3.2 - Cinética das reações gás-sólido

O comportamento da velocidade das reações de gaseificação é estudado em vários textos e artigos mas, ainda hoje, vários aspectos não estão suficientemente esclarecidos. Revisões sobre o assunto são dadas por Baltchelder et alii (1953), Walker et alii (1959), Smoot e Pratt (1979), Wen e Dutta (1979).

Foi observado que a velocidade de reação com um mesmo reagente gasoso pode apresentar variações significativas dependendo do material que está sendo gaseificado. Os pesquisadores explicam este fato pelas diferenças na composição das cinzas dos materiais, compostas de várias substâncias inorgânicas que podem agir como catalisadores das reações e outras que pode

Figura 2.7. Esquema de partícula porosa (fonte: Grabosky(1979)).

Figura 2.8. Efeito da temperatura na velocidade de reações heterogêneas (fonte: Grabosky (1979)).

riam atuar como venenos catalíticos. Por exemplo Johnson(1979) mostrou que certos sais e óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCl , $NaCl$, CaO) e de alguns outros metais podem agir como catalisadores das reações de gaseificação. Impurezas presentes na superfície podem também catalisar a reação de deslocamento, homogênea. Na literatura encontram-se estudos sobre impregnação artificial de catalisadores em carvões e madeiras a serem gaseificados.

Outro fator que pode estar associado às variações encontradas nas taxas de reação de superfície é a estrutura "cristalina", ou grau de grafitização ou grau de aromatização do carvão a ser gaseificado. O "char" de carvão mineral, que guarda semelhança com o carvão vegetal, apresenta estrutura química polinuclear aromática. Pilcher et alii (1955) observaram que a reatividade decresce com o aumento da "cristalinidade" da estrutura do material.

A maior parte dos estudos disponíveis sobre gaseificação expressam sua velocidade em termos de massa de carbono consumida por massa de carbono original por unidade de tempo, sem estudar a composição do gás gerado.

Alguns resultados experimentais de cinética de gaseificação sob $7,4 \times 10^4$ Pa de vapor de água são mostrados na Tabela 2.1. Analisando estes dados, verifica-se que a natureza do material é evidenciada pelo fator pré-exponencial que, de modo geral, diminui com o grau de grafitização. O fator pré-exponencial está associado ao número de sítios ativos enquanto a energia de ativação relaciona-se com a atividade química dos sítios (Grabosky (1979)). Os dados da Tabela 2.1 aparentam que a disponibilidade de sítios ativos é maior nos carvões vegetais que nos minerais, sugerindo maior superfície ativa ou estrutura menos ordenada.

O efeito da perda de massa ("carbon burnoff" ou "burnout") sobre a velocidade de gaseificação tem sido objeto

TABELA 2.1 - Parâmetros cinéticos para a gaseificação de materiais diversos sob $7,4 \times 10^4$ Pa de vapor [segundo Grabosky (1979)].

$$k = k_0 \exp (-E/RT)$$

Material	Energia de Ativação E (kJ/mol)	Fator pré-exponencial k_0 (kg/kg/s)
madeira "poplar"	181	$2,0 \times 10^6$
palha	181	$9,8 \times 10^5$
casca	155	$9,7 \times 10^4$
turfa	169	$8,5 \times 10^4$
carvão betuminoso	204	$9,8 \times 10^5$

de numerosos estudos e a dependência se apresenta de maneira complexa e algo confusa. Sabe-se que a perda de massa altera a distribuição de tamanho dos poros, o volume do poro e consequentemente a área disponível para a reação. Alguns resultados de estudos feitos por Rensfelt et alii (1978) são mostrados nas figuras 2.9 e 2.10, ilustrando a influência da perda de massa na velocidade de reação de vapor de água com diversos materiais e para diferentes temperaturas, respectivamente.

Os estudos cinéticos da reação de gaseificação em atmosfera de dióxido de carbono são mais comum que os com vapor de água devido a não ocorrência, no primeiro caso, de reações secundárias com os produtos da reação. A reação com hidrogênio é menos estudada.

O mecanismo mais comumente atribuído à reação do "char" com gás carbônico supõe dois passos: a colisão de uma molécula de CO_2 com um sítio ativo livre (C_ℓ) produzindo uma molécula de CO e deixando um átomo de oxigênio adsorvido, seguida do desprendimento de uma molécula de CO deixando n sítios ativos livres.

O mecanismo normalmente usado para a reação com vapor de água é análogo ao exposto acima:

Tais mecanismos são consistentes com as expressões tipo adsorção de Langmuir, normalmente utilizadas para representar a velocidade destas reações:

Figura 2.9. Influência da perda de massa na velocidade de gaseificação de diversos materiais em mistura de 73% de vapor de água e 27% de argônio (fonte: Rensfelt et alii(1978)).

Figura 2.10. Influência da perda de massa na velocidade de gaseificação de madeira "POPLAR" em mistura de 73% de vapor de água e 27% de argônio (fonte: Rensfelt et alii(1978)).

$$r_{C+CO_2} = \frac{k \cdot p_{CO_2}}{1 + a \cdot p_{CO} + b \cdot p_{CO_2}} \quad (2.21)$$

$$r_{C+H_2O} = \frac{k' \cdot p_{H_2O}}{1 + a' \cdot p_{H_2} + b' \cdot p_{H_2O}} \quad (2.22)$$

Estas expressões mostram a possibilidade de a reação com CO_2 ser inibida por CO ou CO_2 e de a reação com H_2O ser inibida por H_2 ou H_2O .

Há diversos outros mecanismos ou passos complementares propostos para explicar comportamentos menos comuns destas reações. Estes outros mecanismos e passos podem ser vistos em Walker et alii (1959) e Fredersdorff e Elliot (1963). Dessa última revisão foram reproduzidas as tabelas 2.2 e 2.3 que mostram as constantes de Arrhenius para o cálculo dos parâmetros das equações (2.21) e (2.22), para alguns materiais.

A reação de gaseificação com hidrogênio para formar metano é conhecida por hidrogaseificação. Sabe-se que esta reação pode ocorrer de duas formas. Se o "char" é preparado e estabilizado em atmosfera inerte, a taxa de hidrogaseificação é pequena, ao passo que a reação de hidrogênio com "char" recém formado da pirólise é bem mais rápida. Uma revisão sobre hidrogaseificação foi feita por Anthony e Howard (1976). O mecanismo proposto por Zielke e Gorin (1955) para esta reação envolve a saturação reversível de uma ligação do anel aromático do "char" por hidrogênio, seguido da ruptura do anel com a entrada de outra molécula de H_2 e finalmente a desalquilação para formar metano:

TABELA 2.2 - Constantes da expressão de Arrhenius para o cálculo dos parâmetros da equação (2.21).
Gaseificação com CO₂ [segundo Fredersdorff e Elliot (1963)].

Material	Faixa de Temperatura (K)	Parâmetro k''		Parâmetro a''		Parâmetro b''	
		$\left(\frac{k_{mol}}{kg.s.Pa}\right)$	$E_k \left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$a_o (Pa^{-1})$	$E_a \left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$b_o (Pa^{-1})$	$E_b \left(\frac{kJ}{mol}\right)$
Carvão de casca de côco	1007 - 1103	$1,0 \times 10^2$	246	$1,24 \times 10^{-13}$	-190	$3,12 \times 10^1$	126
Coque	1073 - 1363	$1,1 \times 10^{-1}$	199	$1,4 \times 10^{-7}$	-62,8	$2,1 \times 10^{-6}$	-26
Coque	—	5,2	258	$3,9 \times 10^{-11}$	-169	$3,12 \times 10^{-7}$	-26
Carbono de eletrodo	—	$1,6 \times 10^{-1}$	210	$3,12 \times 10^{-14}$	-254	$1,6 \times 10^{-6}$	-27
Carvão de píce	1199 - 1423	1,73	168	$2,0 \times 10^{-14}$	-231	—	—
Antracito	1073 - 1363	$3,6 \times 10^{-4}$	136	$4,5 \times 10^{-8}$	-70,7	$1,8 \times 10^{-8}$	-69,5

TABELA 2.3 - Constantes da expressão de Arrhenius para o cálculo dos parâmetros da equação (2.22). Gaseificação com H₂O (segundo Fredersdorff e Elliot (1963)).

Material e % perda de massa	Faixa de Temperatura (K)	Parâmetro k'		Parâmetro a'		Parâmetro b'	
		k_o' $\left(\frac{\text{kmol}}{\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}}\right)$	E_k' $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	a_o' (Pa^{-1})	E_a' $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	b_o' (Pa^{-1})	E_b' $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$
Tubo de grafite	0%						
	1%						
	2%						
	5%						
	7,5%						
Carvão de casca de côco	1135 - 1211	$2,92 \times 10^{-4}$	137	$9,30 \times 10^{-16}$	-255	$6,98 \times 10^{-21}$	-332
Grafite	1135 - 1211	$2,21 \times 10^{-5}$	109	$6,40 \times 10^{-16}$	-260	$6,11 \times 10^{-21}$	-334
Grafite	1135 - 1211	$3,52 \times 10^{-6}$	88,7	$4,15 \times 10^{-16}$	-264	$4,74 \times 10^{-21}$	-336
Coque	1135 - 1211	$6,07 \times 10^{-7}$	67,0	$9,87 \times 10^{-17}$	-279	$2,10 \times 10^{-21}$	-345
Grafite de eletro- do	1135 - 1211	$2,32 \times 10^{-7}$	54,8	$3,72 \times 10^{-17}$	-290	$1,93 \times 10^{-21}$	-347
Coque grafitizado	957 - 1043	$1,56 \times 10^5$	261	$3,3 \times 10^{-4}$	0	$3,12 \times 10^{-1}$	84,1
Coque de piche	1123 - 1273	-	208	-	-	-	-
Coque de piche	1273 - 1433	-	147	-	-	-	-
Coque de piche	1173 - 1273	-	112	-	-	-	-
Coque de piche	1173 - 1573	-	149	-	-314	-	-
Coque de piche	1273 - 1373	-	170	-	-	-	-
Coque de piche	1253 - 1423	-	188	-	-	-	-
Coque de piche	1253 - 1423	7,64	247	$1,69 \times 10^{-8}$	85,8	-	-

Considerando-se o último passo mais rápido que os demais, chega-se a seguinte expressão para a taxa de reação:

$$r_{\text{C}+2\text{H}_2} = \frac{k'' p_{\text{H}_2}^2}{1 + a'' p_{\text{H}_2}} \quad (2.26)$$

A expressão assim obtida prevê que a reação apresentará ordem próxima de 2 para pequenas pressões parciais de hidrogênio e ordem próxima de 1 para pressões de H_2 muito altas.

Da exposição feita até aqui é possível compreender a dificuldade de se utilizar no modelo expressões cinéticas como as mostradas neste item. Cada um dos parâmetros é função da concentração de sítios ativos e da reatividade desses sítios e, por isso, variam de material para material. Assim, fica claro que materiais de diferentes procedências, com estrutura e composição distintas, apresentam taxas de reação distintas.

A gaseificação de madeira foi, até o momento, menos estudada que a dos carvões minerais. Dessa maneira, o levantamento da cinética das reações de gaseificação específica para o particular material de interesse é desejável e pode ser, em muitos casos, essencial para uma representação adequada do processo.

É possível, e às vezes preferível, expressar a velocidade de reação através de uma relação empírica, visto que os dados experimentais relativos a energia de ativação, constantes pré-exponenciais e ordem de reação se apresentam dispersos em intervalos bastante grandes de valores [Watanabe (1983)] .

Por outro lado, não é incomum a utilização de fatores de correção para adaptar a expressão obtida com um tipo de material aos dados de gaseificação de outro. De maneira geral os trabalhos de modelagem e simulação de gaseificadores utilizam tal procedimento ou então expressões cinéticas empíricas, de ordem simples, caracterizadas por um único par de valores de constante pré-exponencial e energia de ativação. Este último procedimento foi adotado nesta dissertação.

2.3.3 - Cinética da reação de deslocamento

A reação de deslocamento ("water-gas shift reaction")

tem importância nos processos de gaseificação, pois altera a composição do gás gerado nas reações gás-sólido.

Em vários artigos sobre modelos de gaseificadores a reação de deslocamento é considerada em equilíbrio [Caram e Amundson(1979), Yoon et alii (1978), Srinivas e Amundson(1980), Haynes (1982), Arri e Amundson(1978)] enquanto em outros é considerada cineticamente, isto é, não necessariamente em equilíbrio [Biba et alii (1978), Massaquoi e Riggs (1983), Govind e Shah (1984), Wen e Chuang (1979) Purdy et alii (1981), Cho e Joseph (1983), Desai e Wen (1978), Watanabe (1983), Stillman (1979), Souza Santos e Jen (1982)] .

Quando tratada cineticamente nestes modelos, via de regra sua expressão de velocidade é adaptada de trabalho em

que a reação de deslocamento é feita cataliticamente. A adaptação é feita por um fator de correção que leva em conta a atividade catalítica do "char" ou de suas cinzas e impurezas presentes. Cinéticas como as obtidas por Moe (1962) e Singh e Saraf (1977) com catalisadores comerciais são muito utilizadas desta maneira. O primeiro obteve uma cinética de 2ª ordem com energia de ativação da ordem de $40,6 \times 10^3$ J/mol. Já os dois últimos pesquisadores obtiveram uma expressão de primeira ordem em relação ao CO, que leva em conta efeitos de resistências difusionais, envelhecimento do catalisador, pressão e até envenenamento por H₂S; a energia de ativação obtida é da ordem de $116,2 \times 10^3$ J/mol.

O fato de se utilizar nos modelos de gaseificadores as taxas catalíticas empiricamente corrigidas por um fator de correção e as próprias diferenças entre as cinéticas catalíticas normalmente utilizadas vem revelar o quão pouco se conhece sobre a velocidade da reação de deslocamento acompanhando os processos de gaseificação.

Talvez por isso, a hipótese de se considerá-la em equilíbrio seja tão comum. Yoon et alii (1978) testaram esta hipótese em seu modelo de gaseificador autotérmico e observaram que a inclusão da cinética desta reação não alterou substancialmente as previsões do modelo, mas aumentou o tempo de computação.

Do ponto de vista da resolução das equações do modelo, quando a reação de deslocamento é considerada em equilíbrio ocorre maior dificuldade na solução numérica. Isto porque o cálculo do equilíbrio demanda um tratamento numérico diferente do cálculo pela cinética das demais reações.

2.4 - SECAGEM E PIRÓLISE

Normalmente associados à gaseificação estão os

processos de secagem e pirólise. Embora esses processos ocorram não necessariamente de maneira separada, são, via de regra, para efeito de estudo, considerados separadamente.

Os materiais processados em gaseificadores – carvões e madeiras – apresentam umidade variando entre 5 e 50%, ou mais. Esta água se encontra tanto na forma livre, como na forma combinada, ligada a nível intermolecular. A água livre é removida sob pressão ambiente a temperaturas até 378 K e a água combinada a temperaturas em torno de 573 K por intervalo de tempo suficientemente longo.

Análises de secagem de carvão mineral feita por McIntosh (1976), incluindo a influência do fluxo de água na partícula sólida e o transiente de temperatura no núcleo úmido, mostraram que o tempo de secagem é proporcional ao quadrado do diâmetro médio da partícula. Yoon et alii (1978) utilizaram este resultado para estimar em 60 a 90 segundos o tempo de secagem de carvão com 10% de umidade, nas condições típicas de um gaseificador de leito móvel contracorrente. Sendo o tempo de residência do sólido nestes reatores da ordem de 1 hora ou mais, concluíram que o processo de secagem é rápido e o modelaram como instantâneo. Isto é feito na maioria dos modelos estudados.

Em seus modelos de gaseificadores de leito móvel Biba et alii (1978) assumiram taxa de secagem constante, enquanto Stillman (1979) e Watanabe (1983) usaram um modelo de secagem por convecção proposto por McIntosh (1976), exprimindo a taxa de secagem como

$$R_{\text{sec}} = \frac{C_1}{1 + \exp(C_2 - C_3 T)} \quad (2.28)$$

e uma taxa variável com a umidade x_w quando esta for menor que um valor crítico x_{crit}

$$R_{\text{sec}} = \frac{C_1}{1 + \exp(C_2 - C_3 T)} \cdot \frac{x_w}{x_{\text{crit}}} \quad (2.29)$$

Há ainda modelos mais detalhados de secagem de sólidos porosos. Um exemplo destes é dado por Kansa (1982) aplicado as condições de queima de combustíveis sólidos, junto com um modelo simplificado de pirólise.

Quanto a pirólise, embora desperte interesse também como processo industrial independente [Probstein e Hicks - (1982)], no presente trabalho será enfocado apenas como um processo associado à gaseificação.

O fenômeno de pirólise de materiais carboníferos consiste de uma degradação térmica em ausência de ar em que macromoléculas orgânicas são quebradas em unidades menores e reagem entre si, resultando em produtos gasosos não condensáveis, líquidos (alcatrão e, no caso de madeiras, pirolenhosos) e um resíduo sólido de alto teor de carbono.

A liberação dos produtos pode ser entendida como se dando em duas etapas. Um estágio inicial ocorre para a maioria dos materiais, entre 573 e 873 K. Nesta etapa são liberadas, dependendo do tipo de sólido, cerca de 80% da matéria volátil. Um segundo estágio se completa usualmente em torno de 1273 K com a possibilidade de várias reações secundárias entre os voláteis formados.

Segundo a taxa de aquecimento a que o material é submetido, a pirólise é classificada em lenta, intermediária, rápida e instantânea ("flash"). Nos gaseificadores de leito móvel, que operam com partículas relativamente grandes, sujeitas a um aquecimento lento e com elevado tempo de residência, ocorre a pirólise lenta ou intermediária. Neste caso o tempo necessário para completar a pirólise é significativamente menor que o requerido para o aquecimento das partículas até sua temperatura de processo.

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura tratam de pirólise de carvão mineral, devido a grande im-

portância deste processo para a indústria siderúrgica. Anthony e Howard (1976) e Wen e Dutta (1979) apresentam revisões sobre a pirólise de carvão.

Muitos pesquisadores tem estudado a pirólise de madeira e materiais celulósicos. Sabe-se que o processo depende, como no caso de carvão, da temperatura, pressão, composição do meio gasoso, presença de traços de cinzas, tamanho da partícula, tipo, estrutura e composição do material sólido, taxa de aquecimento. Estes mesmos parâmetros influem na composição dos produtos da pirólise.

Qualquer que seja o material sólido, os fenômenos envolvidos ainda não são muito bem entendidos. Além disso a maioria dos estudos é feita com amostras pequenas, o que torna os dados obtidos difíceis de serem interpretados em nível de previsão de comportamento sob condições reais de processamento.

Assim, apesar dos inúmeros estudos sobre os fenômenos de pirólise, não há um consenso no modo de tratá-los quantitativamente. Dada a complexidade do processo e devido ao grande número de compostos orgânicos envolvidos, a maioria dos estudos utilizam um tratamento global, acompanhando a perda de massa durante um aquecimento controlado do material. As técnicas experimentais típicas deste tipo de abordagem são a análise termogravimétrica linear e diferencial.

Desse modo, a grande parte dos estudos cinéticos da pirólise empregam modelos de 1ª ordem ou de ordem variável para a perda de massa do sólido. Outros modelos usam representar a evolução de cada um dos produtos voláteis gerados por uma cinética de primeira ordem.

Há também esquemas alternativos envolvendo duas reações competitivas ou duas reações paralelas independentes .

Anthony et alii (1976) adaptaram o modelo de um número infinito de reações de 1ª ordem independentes, cujas energias de ativação seguiam uma distribuição gaussiana, e seus resultados concordaram bem com dados experimentais de pirólise de linhito e carvão betuminoso. Wen e Chen (1979) obtiveram bom ajuste aos dados de pirólise de carvão mineral com um modelo de três reações: carvão se decompondo em alcatrão e coque e o alcatrão se decompondo por duas reações paralelas dando gás ou coque.

Thurner e Mann (1981) utilizaram esquema semelhante para a pirólise de madeira. Os produtos foram considerados em três grupos: gás, alcatrão e "char". A decomposição da madeira é descrita por três reações paralelas, cada qual dando um produto e o alcatrão sofrendo decomposição em duas reações secundárias paralelas dando "char" e gás. Os resultados apresentaram boa concordância com experimentos de pirólise de serragem de carvalho.

Broido (1976) estudou o mecanismo da pirólise da celulose, o que possibilitou analisar uma curva termogravimétrica de pirólise de celulose e a decompor em trechos que representam uma sequência de reações em série para a formação do "char" e uma etapa em paralelo para a formação de alcatrão:

Neste esquema a etapa 1 representa uma despolimerização inicial da celulose, sem perda de massa. O produto B sofre nova despolimerização com liberação de voláteis pesados (alcatrões) e uma série de reações leva a formação do resíduo sólido ("char"). Uma descrição mais detalhada destes processos pode ser encontrada em Watanabe (1983), que o utilizou em seu modelo de gaseificador, supondo, adicionalmente, o craqueamento posterior do alcatrão para formar os gases não condensáveis, supostos em equilíbrio.

Um interessante trabalho de Pyle e Zaror (1984) apresenta o estudo da importância relativa da cinética e transferência de calor interna e externa à partícula no comportamento da pirólise de madeira e outros sólidos. Seus resultados mostram que para partículas pequenas o controle é exercido pela cinética ao passo que a transferência de calor parece comandar o processo em partículas de diâmetro acima de 5 a 10 cm.

Revisões sobre pirólise de madeira são apresentadas por Roberts (1970) e Milne (1979). Este último autor apresenta resultados de análise termogravimétrica típica de madeira e de seus principais componentes – celulose, hemicelulose (xilano) e lignina. Estes resultados são mostrados na figura 2.11 e sua análise evidencia que o comportamento da madeira reflete as propriedades de seus principais constituintes. A hemicelulose é o constituinte mais reativo e a lignina o menos.

Roberts (1970) analisa os efeitos de composição, catálise e autocatálise, estrutura física da madeira, pressão, tamanho da amostra e efeitos de mudanças das condições experimentais sobre a cinética da pirólise de madeira e seus constituintes. O uso de cinética de 1ª ordem para descrever a perda de massa durante a pirólise é questionável teoricamente – pois ocorrem várias reações simultaneamente e a perda de massa não é a única representação do grau de avanço das reações de pirólise –, mas ainda assim é recomendada por suas vantagens práticas na interpretação e comparação de dados cinéticos.

Quanto à distribuição de produtos gerados na pirólise depende do material e da temperatura, entre outros aspectos. Um exemplo é mostrado na figura 2.12, com os dados de pirólise de serragem de pinho obtidos por Knight (1976).

A composição do gás obtido também apresenta grandes variações com os parâmetros de processo, devido à ocorrência de reações secundárias na fase gasosa. Este tipo de in-

Figura 2.11. Exemplo de resultados de análise termogravimétrica de madeira de algodão e seus componentes (fonte: Milne (1979)).

Figura 2.12. Distribuição de produtos da pirólise de serragem de pinho em função da temperatura (fonte: Knight (1976)).

fluência foi estudado por Antal (1983).

Os métodos usuais de modelar a pirólise que acompanha a gaseificação de carvão mineral envolvem normalmente considerá-la como um processo instantâneo e fixar a composição dos gases obtidos nesta etapa. Yoon et alii (1978) comentam que o comportamento global do modelo não é afetado significativamente pelas simplificações feitas na pirólise pois esta contribui com apenas cerca de 10% do gás total produzido.

Entretanto esta conclusão não deve ser extrapolada aos modelos para gaseificação de madeiras, uma vez que nestas o teor de voláteis é expressivamente maior que nos carvões minerais.

2.5 - MODELOS MATEMÁTICOS DE GASEIFICAÇÃO E DE GASEIFICADOR

Os principais trabalhos pesquisados sobre o assunto referem-se a gaseificação de uma única partícula [Wen e Wu (1976), Srinivas e Amundson(1980), Haynes (1982), Massaguoi e Riggs (1983), Arri e Amundson(1978), Kumpinsky et alii (1979)] gaseificadores de leito fluidizado [Purdy et alii (1981), Caram e Amundson(1978), Raman et alii (1981)] gaseificador de transporte [Wen e Chuang (1979), Govind e Shah (1984)] e gaseificador de leito móvel [Amundson e Arri (1978), Yoon et alii (1978), Cho e Joseph (1981), Klm e Joseph (1983), Biba et alii (1978), Kosky e Floess (1980), Denn et alii (1979), Souza Santos (1984), Loureiro (1984), Stillman (1979), Watanabe (1983), Desai e Wen (1978)].

Os trabalhos relativos a gaseificação de uma partícula são úteis para o entendimento da cinética de gaseificação a nível de partícula. Os modelos sobre gaseificadores autotérmicos de leito fluidizado e de transporte tem menos relação com o trabalho desenvolvido nesta dissertação.

Quanto aos modelos de gaseificadores de leito móvel, apresentam interesse maior já que, apesar das diferenças existentes entre o gaseificador eletrotérmico e os autotérmicos tradicionais, o equacionamento matemático dos balanços de massa e energia guarda semelhança. Por isso esses modelos são descritos e discutidos brevemente a seguir.

A grande maioria dos trabalhos de simulação de gaseificadores de leito móvel apresenta modelos unidimensionais em regime permanente, usados para analisar certos parâmetros operacionais dos gaseificadores autotérmicos. Por exemplo, um destes parâmetros é a máxima temperatura atingida no reator e sua posição. A máxima temperatura determina se a operação se dará com cinzas sólidas ou fundidas. Outro importante parâmetro é a conversão final da matéria prima, relacionada com a eficiência do processo. A composição do gás gerado é também importante dependendo da utilização a que se destina o gás produzido.

Arri e Amundson(1978) desenvolveram um estudo matemático analítico para a gaseificação de uma partícula de carvão em um meio contendo oxigênio e vapor de água, considerando o modelo de núcleo não reagido. Este modelo foi aplicado [Amundson e Arri (1978)] para simular em gaseificador de leito móvel em contracorrente. Apesar de não ter sido feita nenhuma comparação com dados de gaseificadores industriais, vários estudos paramétricos foram realizados, com concordância qualitativa de suas previsões com dados experimentais.

Yoon et alii (1978) desenvolveram um modelo detalhado de gaseificador de leito móvel em contracorrente, incluindo os processos de secagem e pirólise do carvão tratados simpli-ficadamente como instantâneo. As temperaturas das fases sólida e gasosa foram consideradas iguais em qualquer ponto do gaseificador. Consideraram-se as reações de carvão com dióxido de carbono e com hidrogênio controladas pela cinética e as reações com oxigênio e vapor de água podendo seguir o modelo de núcleo não reagido ou o de núcleo exposto. A resolução do sistema de equa

ções diferenciais ordinárias de condição de contorno requereu, a cada passo de integração, o ajuste da composição do gás e da temperatura devido à reação de deslocamento ter sido considerada em equilíbrio.

Cho e Joseph (1983) estenderam o modelo de Yoon et alii (1978) incluindo balanços de energia separados para as fases sólida e gasosa, isto é, considerando diferentes as temperaturas do sólido e do gás. O sistema de equações diferenciais ordinárias apresentou problemas de "stiffness" no balanço de energia da fase sólida, devido à pequena capacidade térmica do sólido próximo ao fundo do reator. A hipótese de estado pseudo-estacionário para a temperatura da fase sólida eliminou o problema. Os perfis de temperatura apresentaram-se fortemente influenciados pelo coeficiente de transferência de calor entre as fases. Recomenda-se um valor menor deste coeficiente do que o calculado por correlações para sistemas não reativos. Os estudos paramétricos indicaram que a eficiência térmica máxima ocorre para conversões praticamente completas de carvão.

Desai e Wen (1978) simularam um gaseificador para carvão mineral com um modelo homogêneo, empregando expressões empíricas para as taxas de gaseificação e o modelo de núcleo exposto para a combustão. Stillman (1979) apresenta modelo semelhante, mas considerando diferentes as temperaturas de sólido e gás. Neste último trabalho, ao contrário dos anteriores, a secagem é modelada cineticamente e a pirólise é tratada como reações de 1ª ordem para a evolução de cada gás obtido do carvão mineral.

Biba et alii (1978) modelaram o gaseificador de carvão sob pressão dividindo-o em 4 regiões, onde cada processo é considerado separadamente. Na região de secagem e na de pirólise aplicam-se simplificações usuais como velocidade dos processos constante e composição do gás obtido pré-fixada. As expressões cinéticas para as regiões de gaseificação e combustão

também foram simplificadas com a especificação de temperaturas limitantes para a transição do passo controlador da taxa global.

Há também trabalhos voltados para carvão vegetal e madeira. Souza Santos e Jen (1982) simularam gaseificador de leito móvel com modelo homogêneo em que adaptaram expressões cinéticas obtidas na literatura para o caso de carvão vegetal. Versão posterior do modelo, com balanços de energia separados para as duas fases foi apresentada por Souza Santos (1984). Watanabe (1983) apresentou modelo semelhante, heterogêneo, para carvão vegetal, com cinéticas empíricas obtidas na literatura. Loureiro (1984) adaptou o modelo de Yoon et alii (1978) introduzindo expressões cinéticas de gaseificação de madeira e de devolatilização.

Uma comparação entre os modelos citados evidencia uma estrutura semelhante no que se refere ao equacionamento dos balanços diferenciais, cuja resolução é feita numericamente por algum método "passo a passo". As maiores diferenças se referem a considerar ou não equilíbrio térmico entre as fases, ou no cálculo da perda de calor para o exterior [Stillman (1979) e Loureiro (1984) consideram reator adiabático, Yoon et alii (1978) Souza Santos e Jen (1982) consideram uma camada limite envolvendo um núcleo adiabático, Desai e Wen (1978) fixam uma porcentagem da entalpia de reação como perdas; Cho e Joseph (1983), Souza Santos (1984), Watanabe (1983) e Biba et alii (1978) consideram um termo de perda por convecção no balanço de energia da fase sólida ou da gasosa]. Alguns consideram a variação de pressão com o escoamento do gás linear com a extensão do reator e outros consideram o processo essencialmente isobárico. Também o número de compostos considerados e de equações diferenciais do modelo diferem de um trabalho para outro. Estas diferenças podem ser comparadas na Tabela 2.4.

Em todos estes trabalhos são apresentadas comparações de resultados da simulação com dados experimentais obtidos

TABELA 2.4 - Comparação entre os principais modelos unidimensionais de gaseificadores autotérmicos de leito móvel.

Pesquisador (ano)	Materia sólido	Equações diferenciais do modelo	Nº de espécies consideradas gasosas não gasosas	Temperatura	Calor perdido para exterior	Queda de Pressão	Reação de deslocamento	Pirólise e Secagem
Arri e Amundson (1978)	carvão mineral	11	6 1	$T_g \neq T_s$	convectivo na fase sólida	-	EQ	-
Yoon et alii (1979)	carvão mineral	5	6 1	$T_g = T_s$	núcleo adiabático circundado por camada da limite	-	EQ	Instantânea
Cho e Joseph (1981)	carvão mineral	9	6 1	$T_g \neq T_s$	convectivo, na fase gasosa	-	não EQ	Instantânea
Sttillman (1979)	carvão mineral	29	10 17	$T_g \neq T_s$	adiabático	linear com z	não EQ	cinética
Desai e Wen (1978)	carvão mineral	19	12 6	$T_g = T_s$	% pré-fixada da entalpia de combustão	-	não EQ	Instantânea
Biba et alii (1978)	carvão mineral	9	7 2	$T_g \neq T_s$	convectivo, ambas as fases	-	não EQ	taxa constante
Souza Santos e Jen (1982)	carvão mineral vegetal	19	6 1	$T_g = T_s$	núcleo adiabático com camada limite	linear com z	não EQ	Instantâneo
Souza Santos (1984)	carvão mineral vegetal	21	13 6	$T_g \neq T_s$	convectivo na fase gasosa	linear com z	não EQ	cinética
Loureiro (1984)	madeira	5	3 1	$T_g = T_s$	adiabático	-	EQ	cinética
Watanabe (1983)	madeira / carvão vegetal	20	12 6	$T_g \neq T_s$	convectivo na fase sólida	linear com z	não EQ	cinética

- : não considerada ; T_g : temperatura da fase gasosa ; T_s : temperatura da fase sólida
EQ : equilíbrio químico

em gaseificadores de escala piloto ou industrial. Loureiro (1984) foi o único a apresentar comparações com perfis experimentais de composição de alguns gases e de temperatura, obtidos por Derosiers (1981). Os demais fazem comparações com medidas feitas nos efluentes dos gaseificadores, com relativamente boa concordância. Todos os trabalhos apresentam estudos paramétricos do processo ou de parâmetros do modelo.

Trabalhos com modelo unidimensional transiente de gaseificadores de leito móvel são mais raros. Klm e Joseph (1983) o fizeram com um modelo semelhante ao de Cho e Joseph (1981) com a presença dos termos de variação com o tempo nas equações de balanços de massa e energia. O sistema de equações diferenciais parciais foi resolvido pelos métodos numéricos de diferenças finitas e Runge-Kutta. As previsões de estado estacionário concordam com dados experimentais publicados e se apresentam estudos paramétricos de controle do reator frente a perturbações típicas das variáveis de processo. Yoon et alii (1979a) usaram seu modelo estacionário para a previsão aproximada do comportamento dinâmico do gaseificador. Assumiram uma estreita zona de reação onde o carbono é quase totalmente consumido por reações de combustão e gaseificação. O comportamento dinâmico foi aproximado por uma série de modelos estacionários nos quais a zona de reação se move lentamente.

A quase totalidade dos modelos unidimensionais de gaseificadores em regime permanente é validada, como dito anteriormente, comparando a composição, temperatura e conversão à saída, com dados experimentais. Denn et alii (1979) criticaram este procedimento, mostrando que o comportamento das saídas destes modelos é normalmente pouco sensível às variações paramétricas. Já os perfis de temperatura e composição são sensíveis a certas condições de entrada e operação e, dessa forma, validação completa de um modelo unidimensional deveria incluir a comparação com perfis experimentais, além das condições dos efluentes. Sugerem, assim, um modelo "sem cinética", que seria útil na estimativa da performance do reator para altas conversões de

carbono. Os resultados deste modelo apresentaram boa concordância para carvões minerais com pequena reatividade à hidrogaseificação.

Dentro desse enfoque, Kosky e Floess (1980) relatam um modelo "global" para gaseificadores contracorrente, baseados na hipótese de equilíbrio da reação de deslocamento na região de gaseificação, considerando completa a conversão de carbono.

Outros trabalhos como os de Makray (1984), Assumpção (1981), Derosiers (1979), Desai e Wen (1978) apresentam modelos para a previsão da composição de equilíbrio dos efluentes de gaseificadores.

Wei (1979) apresenta uma análise da gaseificação de carvão baseada em considerações estequiométricas e de balanço térmico das reações envolvidas. Yoon et alii (1979b) mostram que as operações de gaseificadores autotérmicos podiam ser analisadas em um diagrama triangular de relações de alimentação de carbono, vapor de água e oxigênio. Foi possível delimitar neste diagrama regiões limites de operação a partir de considerações estequiométricas e termodinâmicas. Mostrou-se, também, que os pontos usuais de operação de gaseificadores não correspondem às linhas de equilíbrio termodinâmico.

2.6 - GASEIFICADORES ELETROTÉRMICOS

Os fornos elétricos são conhecidos há muitas décadas, sendo empregados em processos que requeiram altas temperaturas. Por exemplo, o processo de fabricação de carvão de silício utiliza um reator semelhante a um forno elétrico de resistência, fazendo a corrente elétrica passar na própria massa de reagente sólidos, operando em batelada [Shreve e Brink (1977)].

A idéia de se utilizar o aquecimento elétrico di-

retamente no reator, por dissipação joule no próprio leito de reagentes não é nova. Diferentes concepções de reatores que utilizam tal técnica de modo contínuo, em especial no campo da gaseificação, é que são mais recentes.

Johnson (1961) foi talvez o primeiro pesquisador a descrever um reator eletrotérmico de leito fluidizado, suas características de projeto e operação, propriedades elétricas e eficiência térmica para leitos de coque. Sugeriu seu uso em processos com reações que, por efeitos cinéticos ou termodinâmicos, fossem favorecidos pelas elevadas temperaturas obtidas. Dentre as aplicações citadas estão a fabricação de dissulfeto de carbono a partir de coque e enxofre ou sulfeto de hidrogênio, a gaseificação de carvão com vapor de água ou dióxido de carbono, a fabricação de gás cianídrico a partir de amônia, coque e hidrocarbonetos. Vários desses processos foram patenteados na primeira metade da década de 1960.

Goldberger et alii (1965) descreveram o reator eletrotérmico de leito fluidizado como um sistema de rápido aquecimento e fácil controle, através da variação da velocidade do gás fluidizante, ou pela aproximação dos eletrodos, ou pela variação da potência elétrica fornecida. Dentre as possíveis aplicações citam cloração de óxido de zircônio, produção de fósforo e adaptações para leitos fluidizados de processos químicos e metalúrgicos tradicionalmente realizados em forno elétrico.

Um processo de calcinação de coque em reator eletrotérmico de leito fluidizado foi estudado por Paquet e Foulkes (1965).

A maior parte da literatura a respeito de gaseificadores eletrotérmicos consiste nos trabalhos da equipe de pesquisadores da Iowa State University [Pulsifier et alii (1969), Beeson et alii (1970; Pulsifer e Wheelock (1972), Beeson et alii (1974), Pulsifer e Wheelock (1977/78)] que estudaram a gaseificação de carvão mineral com vapor de água a pressão atmosférica

em reator de leito fluidizado.

Operando em batelada sob temperaturas de 816 a 1071 K em reator de $10,2 \times 10^{-2}$ m de diâmetro com várias amostras de carvão mineral, Pulsifer et alii (1969) obtiveram as seguintes conclusões:

- a taxa de gaseificação aumenta com a temperatura, com a vazão de vapor e com a perda de massa;
- a velocidade de reação não é significativamente afetada pela passagem de corrente elétrica no leito;
- o gás resultante era constituído de 60% de hidrogênio, o restante predominantemente monóxido e dióxido de carbono;
- não houve problema no controle da temperatura e da potência inserida no reator;
- os eletrodos apresentaram vida muito curta, devido a um elevado desgaste.

Posteriormente passaram a estudar um reator contínuo de $30,5 \times 10^{-2}$ m de diâmetro [Beeson et alii (1970), (1974)]. Testaram diferentes amostras de carvão, diferentes materiais de eletrodo, utilizando corrente alternada mono e trifásica. Os ensaios duraram de 10 a 20 horas e a conversão de vapor e a velocidade de reação atingiam níveis satisfatórios a temperaturas superiores a 1143 K.

A configuração nestes reatores, com um eletrodo central e outro sendo a própria parede lateral, causava problemas de superaquecimento e erosão no eletrodo central. Uma nova configuração foi testada, com eletrodos na parte superior e inferior do leito, portanto com fluxo de corrente elétrica longitudinal ao contrário do antigo sistema de fluxo transversal radial. A parede lateral foi trocada por outra de material não condutor de corrente elétrica. Nesta nova configuração foram

realizados vários ensaios sem maiores problemas de erosão ou superaquecimento dos eletrodos [Pulsifer e Wheelock (1977/78)].

Estudos sobre as características elétricas dos reatores de leito fluidizado foram realizados por Goldschmidt e Le Goff (1963), em leitos constituídos de coque e metais. Seus dados mostram um aumento contínuo na resistência elétrica do leito com a velocidade do gás, desde a condição de leito fixo até a de fluidizado.

A resistência elétrica total intereletrodos pode ser dividida em uma parcela de resistência de contato entre o leito e os eletrodos e outra correspondente à resistência do próprio leito. Graham e Harvey (1965) mediram a resistência total de leitos fluidizados de grafite e coque de petróleo e sugeriram ser pequena a resistência de contato nesses leitos. Glidden e Pulsifer (1968) mediram a resistência de contato pelo seguinte método: posicionaram-se quatro sensores de potencial elétrico a várias distâncias entre os eletrodos; foram feitos gráficos de queda de potencial entre os sensores e o eletrodo em função da distância ao eletrodo; extrapolando o gráfico para distância igual a zero o valor do potencial obtido era considerado a queda de potencial no contato leito-eletrodo. A resistência de contato era obtida a partir desses valores e da densidade de corrente elétrica.

Pulsifer e Wheelock (1977/78) reportam que a resistência de contato varia inversamente com a área do eletrodo e depende da velocidade do gás, da densidade de corrente, da natureza do leito e depende fortemente do material do eletrodo. Por exemplo, à temperatura ambiente a resistência de contato entre o eletrodo de grafite e o leito fluidizado de coque calcinado é desprezível mas não é para eletrodos de carbeto de silício ou aço inoxidável.

A passagem de corrente elétrica em leitos fluidi

zados pode ser entendida por um mecanismo de cadeias sucessivas de partículas condutoras, com ocorrência de alguns arcos entre as partículas para voltagens mais elevadas. A condutividade desas cadeias, e, portanto, do leito, é influenciada pela velocidade do gás, temperatura, tamanho da partícula e condutividade inerente a cada partícula individual. Resultados experimentais mostram que para pequenos valores de densidade de corrente elétrica, a resistividade é independente deste parâmetro mas para maiores valores surge alguma dependência. O efeito da densidade de corrente na resistividade do leito é, no entanto, muito menos pronunciada que o efeito sobre a resistência de contato [Pulsifer e Wheelock (1977/78)] .

Quando a resistividade do leito for independente da densidade de corrente e uniforme através do leito é possível aplicar as equações básicas de campos eletromagnéticos para analisar e prever o comportamento elétrico do leito. Knowlon et alii (1973) aplicaram a teoria do campo eletromagnético ao gaseificador eletrotérmico de leito fluidizado. Assumiram que o leito se comportava como um condutor homogêneo axialmente simétrico, com resistividade constante e submetido a corrente estacionária. Sob essas condições o campo elétrico é conservativo e irrotacional, representado pela equação de Laplace:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.31)$$

A resolução desta equação permite obter um diagrama mostrando as linhas equipotenciais e isocorrentes que dividem o leito em incrementos de igual queda de potencial ou igual corrente, como na figura 2.13. Das informações contidas no diagrama e o conhecimento da resistividade do leito é possível prever a resistência elétrica do leito. O espaçamento das linhas equipotenciais indica o gradiente de potencial elétrico. Altos gradientes de potencial podem provocar o aparecimento de arcos. Desde que a mesma quantidade de energia é dissipada em cada segmento do leito limitado pelas equipotenciais e isocorrentes, é

Figura 2.13. Previsão do campo elétrico em reator de leito fluidizado para duas configurações diferentes: (a) eletrodos concêntricos e (b) eletrodos no fundo e no topo do reator (fonte: Knowlton et alii(1973)).

possível visualizar onde haverá maior "geração de calor".

Os perfis de potencial obtidos da resolução da equação de Laplace foram confirmados com perfis medidos experimentalmente, mostrando que o modelo parece representar satisfatoriamente o sistema estudado por Knowton et alii (1973).

Um modelo simples para a previsão da composição dos gases efluentes e das necessidades de energia nos gaseificadores eletrotérmicos de leito fluidizado foi apresentado por Pulsifer e Wheelock (1972). Trata-se de um modelo macroscópico, que supõe a ocorrência das reações de deslocamento e de hidrogaseificação em equilíbrio, além da reação carbono-vapor de água. Fixando a temperatura e a pressão de operação, a conversão de vapor pela reação com carbono e a conversão final de carbono, utilizam-se balanços de massa e estequiometria das reações para a previsão da composição do gás produzido e balanço de energia para a previsão da energia elétrica e da energia requerida para o superaquecimento do vapor.

No que se refere a reator eletrotérmico de leito móvel, um processo de gaseificação de madeira neste tipo de reator vem sendo desenvolvido no Brasil pela Companhia Energética de São Paulo - CESP. Paula (1982) e Zagatto (1981) reportam descrições deste processo, que visa a utilização de madeira de eucalipto como matéria prima.

O gaseificador eletrotérmico de leito móvel consta na sua forma atual, de um corpo cilíndrico contendo um eletrodo de grafite superior, e um eletrodo inferior, metálico, na forma de uma coroa, por onde são retiradas as cinzas. O agente de gaseificação, vapor de água, pode ser injetado em diversos níveis e o gás produto é retirado pelo fundo. O gaseificador é descrito com mais detalhes no capítulo seguinte.

As condições de operação deste tipo de reator de-

pendem fortemente das características elétricas do leito. Assim, a resistividade elétrica do leito é um importante parâmetro de funcionamento do equipamento. Medidas de resistividade elétrica realizadas no IEUSP (1982) permitiram observar que em temperaturas menores que 873 K há ocorrência de arcos nas pontas de contato entre os pedaços de carvão. Tais arcos tendem a desaparecer à medida que a temperatura se eleva, não tendo sido observados acima de 1173 K. Isto sugere um comportamento de uma mistura de dois condutores diferentes – o sólido e o gás que o envolve – com importância maior na condução pelos sólidos a baixas temperaturas mas com participação maior do gás à medida em que aumenta a temperatura.

Os resultados deste estudo são mostrados na figura 2.14 junto a outros dados obtidos na literatura. Foram levantados dois tipos de resistividade, sob condições de corrente contínua e alternada: uma dita "aparente", do leito, correspondente aos sólidos mais ar e gases de combustão presentes no leito, e outra dita resistividade "de massa", correspondente ao sólido apenas. Apesar da grande dispersão da nuvem de pontos experimentais foi possível quantificar a resistividade aparente do leito como cerca de 13 vezes maior que a resistividade de massa (valores médios da ordem de $4,0 \times 10^{-2} \Omega m$ e $0,3 \times 10^{-2} \Omega m$, respectivamente). O aumento de temperatura e o da pressão exercida sobre a amostra provocam uma diminuição da resistividade, o que também foi observado por Silveira (1977).

Este pesquisador estudou a resistividade elétrica dos leitos de coque e carvão vegetal em forno elétrico de redução. A dependência da resistividade com a temperatura mostrou-se ser na forma exponencial. Tal fato se deve possivelmente a mudanças na estrutura e grau de grafitização do material e à expansão térmica das partículas.

A diminuição da resistividade elétrica com o aumento do tamanho das partículas, observada por Silveira e Melo

Figura 2.14. Resistividade elétrica de leitos de carvão.
Resultados obtidos por diversos autores.

(1973) poderia ser explicada, segundo Silveira (1977), pela estrutura física do leito. A resistência total compõe-se da resistência do sólido e da resistência de passagem nas áreas de contato entre os dois grãos. Se esta resistência nas áreas de contato for considerada uma resistência ôhmica, dependerá do número de contatos e portanto do tamanho das partículas. Para um dado volume de leito, quanto menores as partículas, maior o número de contatos. Para partículas pequenas, a extensão da área de contato entre duas partículas será pequena; isto causa maior contração nas linhas de fluxo de corrente elétrica, aumentando a resistividade do leito. Para partículas maiores, a extensão das áreas de contato será maior e a resistividade elétrica dos leitos de carvão é influenciada tanto pelo número de áreas de contato como pela sua extensão.

A diminuição da resistividade elétrica do leito com o aumento da pressão é explicada pelo aumento das áreas de contato devido à solicitação mecânica, sem mudar significativamente o número de contatos entre as partículas [Silveira (1977)].

Chiappetta et alii (1985a) mediram a resistividade elétrica de leito fixo de carvão vegetal em reator eletrotérmico paralelepipedal de dimensões 0,25 x 0,25 x 0,75 m, com corrente elétrica contínua passando na direção da maior dimensão, com e sem passagem de vapor através do leito. Os resultados puderam ser representados pela expressão:

$$\rho = 0,9 \exp \left[-0,0033 (T - 273) \right] \quad (2.32)$$

que dá a dependência exponencial da resistividade elétrica com a temperatura. As demais influências, como granulometria, pressão, natureza do material não foram estudadas.

A comparação entre os resultados de resistividade elétrica de leitos de carvão obtidos por diversos pesquisadores, ilustrada na figura 2.14, mostra uma dispersão acentuada. Esta

dispersão deve-se possivelmente ao fato de tais estudos foram feitos com amostras de carvão de origens diversas, com granulometria diferente, não controlada, usando densidade de corrente de diferentes ordens de grandeza. Outro ponto de dificuldade é uniformização da temperatura em todo o leito em que se faz a medida, que é muito difícil neste tipo de experiência.

Um grupo de pesquisadores da Escola Politécnica e do Instituto de Eletrotécnica da Universidade de São Paulo tem estudado o processo de gaseificação em reator eletrotérmico visando modelar matematicamente o comportamento do gaseificador. As considerações básicas para a modelagem dos reatores eletrotérmicos são dadas em IEUSP (1984a). Nesse trabalho inicial estabeleceu-se uma forma gradual de abordar o problema da modelagem. Partiu-se inicialmente de modelos parciais, simples, com a inclusão de fenômenos elétricos e térmicos, ou fenômenos químicos e de escoamento separadamente, modelos de estado estacionário e considerando um menor número de dimensões, passando-se posteriormente à modelos que incluem maior número de fenômenos, em maior número de dimensões e que considerem variações no tempo (dinâmicos).

Assim, alguns trabalhos tratam apenas de fenômenos elétricos e térmicos que ocorrem no reator, sem maiores considerações sobre o escoamento das fases e sobre as reações químicas [IEUSP (1984b), (1984c), (1984d), Bennaton et alii (1985); Gambirasio e Bennaton (1985)]. Dentro deste enfoque as equações que descrevem os fenômenos elétricos e térmicos foram resolvidas, obtendo-se deste modo as linhas equipotenciais (elétricas) e isotérmicas para a operação em estado estacionário. As configurações geométricas utilizadas variaram desde considerar o reator como um cilindro vertical com os eletrodos constituindo suas tampas superior e inferior, até geometrias mais complexas, como a ilustrada na figura 2.15, geometria esta mais de acordo com os gaseificadores eletrotérmicos existentes. Resultados como estes, obtidos com modelos bidimensionais permitem

Figura 2.15. Previsão da distribuição de temperaturas e potenciais elétricos em gaseificador eletrotérmico, obtida com modelo bidimensional estático. Configuração geométrica com eletrodo superior cilíndrico e inferior anelar (fonte: IEUSP (1984d)).

avaliar níveis de temperatura em diversos pontos do gaseificador e do refratário das paredes laterais.

Em outros trabalhos apresentam-se modelos voltados à descrição dos fenômenos químicos e do escoamento das fases. Um modelo unidimensional foi utilizado para descrever o gaseificador supondo a ocorrência de apenas uma reação química – a mais importante nos gaseificadores eletrotérmicos, entre carbono e vapor de água, gerando hidrogênio e monóxido de carbono. As temperaturas das fases sólida e gasosa foram consideradas iguais. O escoamento do vapor através do leito foi considerado sem dispersão e não se considerou a condução de calor no leito [IEUSP (1984e)]. A validade desta última hipótese foi verificada por IEUSP (1984f) e Chiappetta et alii (1985b), pela introdução do termo de condução de calor na equação de conservação de energia do modelo. Estudos paramétricos mostraram que a influência da condução de calor no leito sobre o comportamento do reator é pequena em comparação com a de outros parâmetros, quando há escoamento do vapor através do leito.

A simulação dinâmica dos fenômenos elétricos e térmicos foi realizada com modelos de dimensão zero [IEUSP(1984a)] para a avaliação dos transitórios do reator eletrotérmico quando ocorre mudança na tensão aplicada.

Um modelo dinâmico unidimensional foi usado para simular um reator eletrotérmico cujo campo elétrico está em direção perpendicular ao escoamento das fases [IEUSP (1984g), Chiappetta et alii (1985c)] supondo uma configuração diferente daquela mostrada na figura 2.15. Estudou-se de maneira qualitativa a possibilidade de controle do reator pela variação da tensão aplicada aos eletrodos.

Embora todos os modelos até aqui propostos constituam abordagens parciais do gaseificador, deve ser lembrado que mesmo os modelos simples possibilitam o levantamento de informações úteis à análise da operação e mesmo ao projeto de unidades maiores.

Um exemplo deste tipo de informação é a relação entre a tensão aplicada aos eletrodos e a corrente elétrica que atravessa o reator. Modelos para a operação em regime permanente permitem obter esta relação que caracteriza o comportamento elétrico do reator em operação em estado estacionário. Esta relação pode ser apresentada graficamente no plano tensão-corrente como uma curva característica do reator. No mesmo plano, a equação da fonte de alimentação elétrica ou gerador é representada por uma reta de coeficiente linear igual ao valor de sua força eletromotriz (ou tensão em vazio) e de coeficiente angular igual ao valor de sua resistência interna, com sinal negativo. A intersecção da reta do gerador com a curva elétrica característica define um ou mais pontos de operação do sistema reator-gerador em regime permanente.

Observa-se que para um leito cuja resistividade é constante, a curva característica do gaseificador é uma reta e haverá um único ponto de intersecção com a reta do gerador, e, portanto, apenas um ponto de operação estacionário. Por outro lado, se a resistividade elétrica varia exponencialmente com a temperatura, como na equação (2.32), a curva elétrica característica apresenta um ponto de máximo. Neste caso, pelo número de intersecções possíveis com a reta do gerador, poderá haver nenhum, um ou dois pontos de operação em regime estacionário. A situação é ilustrada na figura 2.16.

Resultados como este são úteis não só na análise da operação do conjunto gerador-reator mas também para o projeto adequado de um gerador para alimentar um reator de determinadas características.

(a)

(b)

Figura 2.16. Análise da operação com a curva elétrica característica do reator eletrotérmico. (a) Resistividade elétrica do leito constante. (b) Resistividade elétrica variando exponencialmente com a temperatura. Curva elétrica característica (—), reta do gerador(---) pontos de operação estável (•) e instável(o).

CAPÍTULO 3

MODELO MATEMÁTICO PARA A REGIÃO ENTRE OS ELETRODOS DO GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO

3.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentado o gaseificador eletrotérmico de leito móvel descendente e o modelo matemático para a região entre os eletrodos.

O modelo foi elaborado com base em balanços diferenciais de massa e energia no gaseificador. É um modelo unidimensional, pseudo-homogêneo, que simula a região entre os eletrodos com o gaseificador operando em regime permanente. O escoamento foi considerado pistonado para ambas as fases e utilizou-se o modelo de núcleo exposto para as taxas de reações gás-sólido.

A verificação do modelo foi feita comparando-se os resultados com dados experimentais de dois gaseificadores eletrotérmicos, de escala piloto, descritos a seguir.

3.2 - O GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO

Os reatores aqui descritos como base para a elaboração do modelo matemático são os gaseificadores eletrotérmicos G3 e G5 da Companhia Energética de São Paulo (CESP), instalados no Núcleo Experimental de Corumbataí, no estado de São Paulo.

Tais gaseificadores foram desenvolvidos como parte de um programa de pesquisas de novas alternativas energéticas, que se fundamenta na gaseificação de madeira de eucalipto. O gás gerado pode ser utilizado como combustível de médio a bai

o poder calorífico ou como gás de síntese, matéria-prima para a produção de metanol.

O nome dos gaseificadores (G3 e G5) apresenta um número que dá indicação de sua capacidade nominal de geração de gás para a produção de metanol. Por exemplo, o reator G5 tem capacidade nominal de produção de 600 Nm³/h de gás de síntese equivalente a 5 toneladas/dia de metanol.

Esquemas destes gaseificadores são mostrados nas figuras 3.1 e 3.2, com indicação de suas dimensões principais. Em ambos os reatores, a madeira é alimentada pelo topo, de maneira intermitente; à medida em que o leito descendente se aproxima da região intereletrodos a madeira passa por regiões de temperatura crescente, e sofre os processos de secagem e pirólise. Na região intereletrodos há bocais de injeção de vapor em várias cotas. As cinzas são retiradas pelo centro do eletrodo inferior, através de um mecanismo de caçamba rotativa com rampa em espiral, vedada por selo de água.

O eletrodo inferior é metálico, em forma de anel, refrigerado internamente por água corrente. O eletrodo superior é de grafite.

A retirada dos gases é feita pelo fundo, em saídas próximas ao eletrodo inferior. Testes realizados com o gaseificador G3 operando em contracorrente — parte do gás retirado por um bocal ao nível do eletrodo superior e outra parte pelo topo, ao nível da entrada da madeira, reinjetada próxima ao eletrodo inferior — mostraram que o gás apresentava relativa contaminação por pirolenhosos e, por esse motivo, nas demais campanhas, operou-se em versão concorrente, ou seja, retirando os gases pelo fundo.

A principal diferença entre os gaseificadores G3 e G5 está no topo. O eletrodo superior do reator G3 é formado

Figura 3.1 - Esquema do gaseificador eletrotérmico G3 da Companhia Energética de São Paulo (CESP).

Figura 3.2. Esquema do gaseificador eletrotérmico G5 da Companhia Energética de São Paulo (CESP).

por um feixe de três cilindros de grafite, dispostos de maneira inclinada a partir da parede lateral. Esta disposição apresentou inconvenientes em relação ao escoamento do leite e excessivo desgaste dos eletrodos. No reator G5 este sistema foi modificado, com a colocação vertical de um único eletrodo superior, cilíndrico, de grafite, coaxial ao corpo do reator. Este eletrodo é sustentado na carcaça do reator por um mecanismo que permite sua movimentação vertical, possibilitando variar, dentro de certa faixa de valores a distância entre os eletrodos superior e inferior. A entrada de madeira, no G5, foi dividida em duas partes, com volume total acima da região intereletrodos menor que no G3.

Esta configuração do reator G5 possibilita uma operação mais versátil por permitir compatibilizar a distância intereletrodos, e por consequência o volume desta região, com a potência elétrica disponível. Além disso, favorece o escoamento da carga no reator.

Os bocais laterais de injeção de vapor, existentes em vários níveis (com quatro bocais em cada cota, dispostos simetricamente sobre o perímetro da seção cilíndrica) permitem manter a temperatura do refratário da parede interna sob temperaturas adequadas.

O aquecimento é obtido por efeito Joule, com o leite atuando como resistência elétrica. A corrente elétrica é do tipo contínua, obtida a partir de uma fonte de potência máxima 300 kW.

3.3 - HIPÓTESES ADOTADAS

São apresentadas a seguir as hipóteses simplificadas adotadas na elaboração do modelo matemático.

- a) Regime permanente. Embora na operação real do gaseificador a alimentação de madeira seja de operação intermitente, é esperado um efeito pequeno desses transitórios na região entre os eletrodos. O modelo não se aplica, em princípio, à situação de partida ou encerramento da operação.
- b) Modelo unidimensional. As variações de propriedades e fenômenos são consideradas apenas na direção axial do gaseificador. Isto significa considerar achata dos perfis de velocidade, temperatura e concentração, o que é um comportamento característico de leitos de enchimento. Isto também significa considerar os eletrodos como placas (tampas) estendendo-se por toda a seção transversal do cilindro. Nas demais direções não foi considerado nenhum fenômeno, exceto a interação de calor com o ambiente exterior, através das paredes laterais do reator.
- c) O calor transferido ao exterior foi considerado proporcional à diferença de temperatura entre o leito e o ambiente exterior e à área da superfície lateral cilíndrica que os separa. Um coeficiente global médio representa as várias resistências de transferência de calor - condução radial no leito, convecção com a parede interna, condução na parede, convecção exterior, radiação. Este enfoque permite diminuir o número de parâmetros do modelo.
- d) Considerou-se que o transporte de energia na direção axial é dado apenas pela contribuição da convecção dos gases e sólidos, sendo desprezada a condução de calor nessa direção. A condução radial está implicitamente incluída no coeficiente de transferência de calor para o exterior. A hipótese de desprezar a condução na direção axial facilita a resolução das equações diferen

ciais do modelo, pois evita o aparecimento de um termo diferencial de 2ª ordem no balanço de energia. Esta hipótese está apoiada nos trabalhos de Chiappetta et alii (1985c) e IEUSP (1984f) que mostraram que o termo de condução de calor na direção axial não é importante quando há um escoamento apreciável no reator.

Esta hipótese também é justificada no trabalho de Yoon et alii (1978), através das seguintes considerações. A convecção e a radiação são os dois principais mecanismos de transmissão de calor em reatores de leito fixo com fluxo axial dominante e temperaturas elevadas. A condutividade térmica efetiva por estes dois mecanismos a 1373 K e para partículas de diâmetro médio 0,01m é da ordem de 10 W/m/K, com a radiação contribuindo com cerca de 10% da condutividade térmica efetiva e a mistura turbilhonar (convecção) com cerca de 90%. Sob estas condições o número de Peclet axial ($Pe_L = c_p \rho u L / k_{ef}$) é de cerca de 500 para o leito e 2 para a partícula. Isto indica que o leito pode ser aproximado por 250 reatores de mistura em série [Levenspiel (1972)], que equivale a aproximadamente a um reator de escoamento pistonado sem dispersão térmica.

- e) Não se considerou a difusão de massa na direção axial, por ser a convecção de massa muito maior que a difusão nesta direção. A difusão de massa entre o gás e as partículas sólidas é, no entanto, considerada nos modelos de cinética das reações gás-sólido, onde a difusão tem uma contribuição importante.

As hipóteses (b), (d) e (e) constituem o modelo de escoamento pistonado, do reator tubular ideal [Grove et alii (1969)].

- f) Modelo pseudo-homogêneo, isto é, não se considerou a distinção entre as fases sólida e gasosa. Apesar de o

sistema ser heterogêneo, as equações dos balanços de massa e energia foram escritas considerando-se uma única fase. Isto diminuiu o número de equações de balanço de massa e energia, facilitando a resolução. Esta simplificação mostrou-se satisfatória quando usada em outros trabalhos, como os de Yoon et alii (1978), Loureiro (1984) e Souza Santos e Jen (1982).

Os efeitos de transferência de massa entre as partículas e a fase gasosa foram consideradas nos modelos de cinética de reação heterogênea, o que, segundo Souza Santos e Jen (1982) poderia compensar, de certo modo, o desvio que o equacionamento pseudo-homogêneo introduz.

Também as temperaturas das fases sólidas e gasosa são consideradas iguais em cada secção transversal do reator. Isto equivale a desprezar a resistência à transferência de calor entre o gás e o sólido, o que pode ser parcialmente justificado pela grande área específica do leito disponível para a troca de calor e massa entre as fases.

- g) As partículas foram consideradas isotérmicas, o que pode ser justificado pela alta condutividade térmica das partículas de carvão a temperaturas elevadas.
- h) A geometria das partículas sólidas foi considerada esférica. No processo em questão, o reator é alimentado com toletes de madeira de eucalipto, com formato cilíndrico de comprimento médio 0,085 m e diâmetro médio 0,075 m. Assim, sendo a forma aproximadamente de um cilindro equilátero, não há grande erro em se considerar a forma esférica, cujo tratamento matemático é mais simples.

Associada a esta hipótese, considerou-se também que as partículas sólidas são isotrópicas, isto é, desprezou-

se as diferenças de propriedades nas diferentes direções da partícula.

3.4 - REAÇÕES QUÍMICAS CONSIDERADAS NO MODELO MATEMÁTICO

As reações consideradas no modelo são:

O asterisco que aparece junto ao símbolo do carbono indica que a reação se dá com o carbono contido no "char" e não com carbono puro.

Aqui, como no trabalho de Cho e Joseph (1981), considerou-se que "char" apresenta composição aproximada $C H_\alpha O_\beta$, onde α e β são calculados a partir da análise elementar da madeira e de balanços de massa sobre a região de pirólise. Desse modo, as reações consideradas podem ser escritas como:

3.5 - EQUAÇÕES QUE DESCREVEM OS FENÔMENOS ELÉTRICOS

Considerando um sistema no qual a corrente elétrica é estacionária, ou seja, com distribuição de carga independente do tempo, tem-se

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (3.1)$$

O campo elétrico está relacionado com a densidade de corrente pela lei de Ohm:

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (3.2)$$

onde σ é a condutividade elétrica do meio.

Para um campo estacionário, a cada ponto da região está associado uma função escalar ϕ , o potencial elétrico, cuja relação com o campo elétrico é

$$\mathbf{E} = - \nabla \phi \quad (3.3)$$

Substituindo (3.3) em (3.2) e esta em (3.1) obtêm-se a equação que rege a distribuição de potenciais elétricos:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0 \quad (3.4)$$

Considerando-se que a corrente elétrica se distribui uniformemente na seção transversal do reator, a densidade de corrente é dada por:

$$J = I/A_t \quad (3.5)$$

Para o caso do presente trabalho, onde o modelo é unidimensional, é conveniente substituir (3.3) em (3.2) para obter a distribuição do potencial elétrico ao longo da dimensão

z do reator:

$$\frac{d\phi}{dz} = \pm \frac{J}{\sigma} \quad (3.6)$$

A escolha do sinal na equação acima está relacionada à orientação do eixo z e à polaridade da tensão aplicada entre os eletrodos.

A condutividade elétrica σ é uma propriedade do meio, no caso do leito, que depende do material e da temperatura, além de outras variáveis. Para um dado meio pode-se obter a relação empírica entre a condutividade elétrica e a temperatura. Estudos feitos por IEUSP (1982) mostraram que para leitos de carvão vegetal esta relação podia ser expressa na forma:

$$\sigma = a_{\sigma} \exp [b_{\sigma}(T - 273)] \quad (3.7)$$

No presente trabalho foram utilizados os valores $a_{\sigma} = 8,795 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ e $b_{\sigma} = 6,89 \times 10^{-4} (^{\circ}C)^{-1}$, conforme IEUSP (1982).

3.6 - BALANÇOS DE MASSA

Com base nas hipóteses de regime permanente, modelo unidimensional, e desprezado o transporte de massa por difusão, o balanço de massa para cada componente i da corrente gasosa pode ser escrito na forma:

$$\frac{dF_i}{dz} = A_t R_i \quad (3.8)$$

A taxa de produção do componente i por unidade de volume do reator pode ser expressa em função das taxas das várias reações químicas:

$$R_i = \sum_{j=1}^m v_{ij} r_j \quad (3.9)$$

onde v_{ij} é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j , como apresentado na tabela 3.1. Aqui seguiu-se a convenção usual:

$$\begin{cases} v_{ij} > 0 & \text{para produtos} \\ v_{ij} < 0 & \text{para reagentes} \\ v_{ij} = 0 & \text{para inertes} \end{cases} \quad (3.10)$$

As expressões para o cálculo das taxas r_j das reações são apresentadas no item 3.9.

Os balanços diferenciais de massa [equação (3.8)] são escritos apenas para os componentes da fase gasosa. Não é necessário considerar o balanço diferencial de massa para os sólidos. Considerou-se que a fase sólida é formada de "char" e cinzas. A vazão molar do "char" pode ser obtida em cada cota do gaseificador por um balanço do elemento carbono entre o final da região de pirólise e cada cota da região de gaseificação:

$$F_{\text{char}} = F_{\text{char}}^{(0)} - \left[(F_{\text{CO}} - F_{\text{CO}}^{(0)}) + (F_{\text{CO}_2} - F_{\text{CO}_2}^{(0)}) + (F_{\text{CH}_4} - F_{\text{CH}_4}^{(0)}) \right] \quad (3.11)$$

A vazão de cinzas é constante ao tempo longo da fase sólida e a vazão da corrente sólida é dada em cada cota por:

$$W_s = W_{\text{char}} + W_{\text{cinza}} \quad (3.12)$$

A composição da fase sólida em termos de fração mássica é calculada em cada cota por:

TABELA 3.1 - Coeficiente estequiométrica v_{ij} .

Reação R_j	Componente i	H ₂ O 1	H ₂ 2	CO 3	CO ₂ 4	CH ₄ 5	CH _α O _β
R1		$-(1 - \beta)$	$(1 - \beta + \frac{\alpha}{2})$	1	0	0	-1
R2		β	$(\frac{\alpha}{2} - \beta)$	2	-1	0	-1
R3		β	$-(2 + \beta - \frac{\alpha}{2})$	0	0	1	-1
R4		-1	1	-1	1	0	0

3.14

$$x_{\text{char}} = \frac{W_{\text{char}}}{W_s} \quad (3.13)$$

$$x_{\text{cinza}} = \frac{W_{\text{cinza}}}{W_s} \quad (3.14)$$

A fração de "char" convertida (gaseificada) é dada por:

$$X_c = 1 - \frac{F_{\text{char}}}{F_{\text{char}}^{(0)}} \quad (3.15)$$

A composição da fase gasosa em termos de fração molar de cada componente é calculada por:

$$y_i = \frac{F_i}{F_g} = \frac{F_i}{\sum_{i=1}^5 F_i} \quad (3.16)$$

ou, em base seca, por:

$$y'_i = \frac{F_i}{F_g - F_{H_2O}} = \frac{F_i}{\sum_{i=2}^5 F_i} \quad (3.17)$$

3.7 - BALANÇO DE ENERGIA

De acordo com as hipóteses descritas no item 3.3, o balanço de energia pode ser escrito como:

$$\frac{1}{A_t} (W_s C_{ps} + F_g C_{pg}) \frac{dT}{dz} = Q_R + Q_J - Q_P \quad (3.18)$$

Deve-se observar que as temperaturas das fases são

lida e gasosa foram consideradas iguais e que foram desprezados termos usualmente pouco importantes em reatores químicos tais como dissipação viscosa, energia cinética e potencial.

O termo de entalpia de reação leva em conta o efeito de todas as reações químicas consideradas:

$$Q_R = \sum_{j=1}^4 (-\Delta H_j) r_j \quad (3.19)$$

O termo de interação de calor com o meio exterior conforme a hipótese (c) descrita no item 3.3 é dada por:

$$Q_p = h \frac{A_{lat}}{V} (T - T_{ext}) \quad (3.20)$$

Para a geometria cilíndrica, a superfície lateral por unidade de volume é:

$$\frac{A_{lat}}{V} = \frac{\pi D L}{\frac{\pi D^2 L}{4}} = \frac{4}{Dt} \quad (3.21)$$

A potência dissipada por efeito Joule por unidade de volume do reator é dada em cada ponto do reator, por:

$$Q_J = \frac{J^2}{\sigma} \quad (3.22)$$

3.8 - EQUAÇÃO PARA A VARIAÇÃO DA PRESSÃO

A variação da pressão do gás ao longo do leito foi prevista usando-se a equação de Ergun [Bird et alii (1960), Froment e Bischoff (1979), Sheel e Grove (1969)] :

$$\frac{dP}{dz} = -2 f_a \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (3.23)$$

$$f_a = \frac{1 - \epsilon \ell}{\epsilon \ell^3} \left[1,75 + 150 \frac{1 - \epsilon \ell}{Re} \right] \quad (3.24)$$

válida para $10 < Re/(1 - \epsilon \ell) < 1000$,

onde o número de Reynolds é:

$$Re = \psi \frac{d_p u \rho_g}{\mu_g} \quad (3.25)$$

e ψ é o fator de forma ou esfericidade da partícula definido como a relação entre a superfície de uma esfera de mesmo volume que a partícula e a superfície da partícula.

Neste trabalho as partículas foram consideradas esféricas e, portanto, ψ foi assumido igual a 1.

A velocidade u é a velocidade relativa entre o gás e o sólido:

$$u = u_g - u_s \quad (3.26)$$

onde:

$$u_g = \frac{F_g M_g}{\rho_g A_t \epsilon \ell} \quad (3.27)$$

$$u_s = \frac{W_s}{\rho_s A_t (1 - \epsilon \ell)} \quad (3.28)$$

$$M_g = \sum_i y_i M_i \quad (3.29)$$

3.9 - CÁLCULO DAS TAXAS DAS REAÇÕES

3.9.1 - Reações gás-sólido

Seguindo a discussão apresentada no item 2.2, para as reações heterogêneas (R1), (R2) e (R3) foi adotado o modelo cinético de núcleo exposto. Neste modelo a resistência ao transporte de massa exterior à partícula e a resistência devido à reação química são combinadas para obter a taxa global [ver Apêndice A] :

$$r_j = \frac{[1-\epsilon_\ell] [P_i - P_{ieq}]}{\frac{d_p^0}{6} \frac{f_r}{k_{pi}} + \frac{1}{\eta_j k_{rj} C_c^{(0)}}} \quad (3.30)$$

O coeficiente de transferência de massa entre o gás e a superfície da partícula é obtido a partir da correlação de Gupta e Thodos (1963), rearranjada na forma:

$$k_{pi} = \frac{2,06}{\epsilon_\ell P} S_c^{-2/3} Re^{-0,575} \frac{F_g}{A_t} \quad (3.31)$$

onde o número de Reynolds é definido na equação (3.25) e o número de Schmidt é

$$S_c = \frac{\mu_g}{\rho_g D_i} \quad (3.32)$$

Para o cálculo da difusividade do componente i na mistura de gases foi tomada como a média da difusividade dos principais componentes através da mistura como em Souza Santose Jen (1982) e dada por:

$$D_i = \frac{43,16}{P} \left[\frac{T}{1800} \right]^{1,75} \quad (3.33)$$

A relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro inicial é calculado por:

$$f_r = [1 - X_c]^{1/3} \quad (3.34)$$

O efeito da difusão interna é levado em conta no fator de efetividade que é calculado considerando-se a reação de 1ª ordem e partícula esférica. Assim o fator de efetividade e o módulo de Thiele são calculados por [Yoon et alii (1978)].

$$\eta_j = \frac{1}{\phi_j} \left[\frac{1}{\tanh(3 \phi_j)} - \frac{1}{3 \phi_j} \right] \quad (3.35)$$

$$\phi_j = \frac{d_p^{(0)} f_r}{6} \left[\frac{k_{rj} C_c^{(0)} RT}{\Lambda D_{ief}} \right]^{1/2} \quad (3.36)$$

onde Λ é o coeficiente estequiométrico do "char" na reação considerada ($\Lambda = 1$).

A difusividade efetiva da espécie i na matriz sólida é expressa por:

$$D_{ief} = D_i \epsilon_c^2 \quad (3.37)$$

A cinética intrínseca de cada reação segue a expressão de Arrhenius:

$$k_{rj} = B_j \exp \left[- \frac{E_j}{RT} \right] \quad (3.38)$$

e seus parâmetros estão apresentados na tabela 3.2.

A "força motriz" para a reação química ($p_i - p_{ieq}$) leva em conta a limitação da velocidade de reação pelo equilíbrio químico e a possibilidade de uma inversão quando a composi

TABELA 3.2 - Constantes da expressão de Arrhenius para o cálculo das velocidades das reações heterogêneas.

Reação R _j	B _j (unidade)	$\frac{E_j}{R}$ (K ⁻¹)	Fonte
R1	1,37 x 10 ² (kmol) (kmol c) ⁻¹ (Pa) ⁻¹ (s) ⁻¹	26100	Loureiro (1984)
R2	1,37 x 10 ² (kmol) (kmol c) ⁻¹ (Pa) ⁻¹ (s) ⁻¹	26100	
R3	8,12 x 10 ⁻¹⁴ (kmol) (kmol c) ⁻¹ (Pa) ⁻² (s) ⁻¹	8059	

ção do meio assim o requerer.

Os termos $(p_i - p_{i_{eq}})$ para as reações consideradas estão mostrados na tabela 3.3.

3.9.2 - Reação de Deslocamento

A reação de deslocamento (R4):

foi considerada elementar de 2ª ordem, homogênea, reversível, cuja expressão cinética adotada é a dada por Biba et alii (1978):

$$r_4 = k_{r4} \left[y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{y_{\text{H}_2} y_{\text{CO}_2}}{K_4} \right] \left[\frac{P}{RT} \right]^2 \quad (3.39)$$

$$k_{r4} = 2,78 \times 10^4 \exp \left[- \frac{1511}{T} \right] \quad (3.40)$$

3.9.3 - Constantes de Equilíbrio

As constantes de equilíbrio das reações foram calculadas pela expressão:

$$K_j = K_{0j} \exp \left[- \frac{E_K}{T} \right] \quad (3.41)$$

sendo seus parâmetros mostrados na tabela 3.4.

TABELA 3.3 - Termo de força motriz ($p_i - p_{i\text{eq}}$) para as reações heterogêneas.

REAÇÃO R_j	REAGENTE GASOSO		$(p_i - p_{i\text{eq}})$
	FÓRMULA	i	
R1	H ₂ O	1	$p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} / K_1$
R2	CO ₂	4	$p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}}^2 / K_2$
R3	H ₂	2	$p_{\text{H}_2}^2 - p_{\text{CH}_4} / K_3$

TABELA 3.4 - Parâmetros para o cálculo das constantes de equilíbrio K_j usando a equação (3.41).

REAÇÃO R _j	RELAÇÃO DE K _j COM AS PRESSÕES PARCIAIS	K _{0j} *	E _K (K ⁻¹)	FONTE
R1	(P _{H2} P _{CO} P _{H2O} ⁻¹) _{eq}	3,139 x 10 ¹²	16335	Yoon et alii (1978)
R2	(P _{CO} ² P _{CO2} ⁻¹) _{eq}	1,238 x 10 ¹⁴	20282	
R3	(P _{CH4} P _{CO2} ⁻²) _{eq}	1,453 x 10 ⁻¹¹	-10999	
R4	(P _{H2} P _{CO2} P _{H2O} ⁻¹ P _{CO} ⁻¹) _{eq}	2,65 x 10 ⁻²	- 3956	
* para pressões parciais expressas em Pa.				

3.10 - EQUAÇÕES AUXILIARES

Para a resolução numérica das equações do modelo são necessárias equações auxiliares para o cálculo das propriedades físicas e termodinâmicas das substâncias envolvidas. Tais equações são apresentadas no Apêndice B.

A potência elétrica utilizada no reator é calculada por

$$P_{el} = U I \quad (3.42)$$

onde U é a diferença de potencial entre os eletrodos

$$U = \phi_{z=L} - \phi_0 \quad (3.43)$$

3.11 - FORMA ADIMENSIONAL DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DO MODELO

O modelo para a região entre os eletrodos fica formado basicamente pelas equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem:

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{J}{\sigma} \quad (3.6)$$

$$\frac{dF_i}{dz} = A_t R_i \quad (3.8)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(Q_R + Q_J - Q_P) A_t}{W_s c_{ps} + F_g c_{pg}} \quad (3.18)$$

$$\frac{dP}{dz} = -2 f_a \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (3.23)$$

com condição inicial

$$\begin{aligned} z = 0 \quad \phi &= 0 \\ F_i &= F_i^{(0)} \\ T &= T_0 \\ P &= P_0 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Quando resolvidas no domínio de $z = 0$ até $z = L$, obtêm-se os perfis de potencial elétrico, vazões, temperatura e pressão na região entre os eletrodos.

É conveniente, para efeitos computacionais, utilizar variáveis dependentes e independentes na forma adimensional. Assim foram definidas as seguintes variáveis adimensionais:

$$\phi^* = \frac{\phi \sigma_0}{J L_f} \quad (3.44)$$

onde σ_0 é o valor da condutividade elétrica do leito calculada à temperatura T_0

$$F_i^* = F_i / F_g(o) \quad (3.45)$$

$$T^* = T / T_0 \quad (3.46)$$

$$P^* = P / P_0 \quad (3.47)$$

$$z^* = z / L \quad (3.48)$$

Substituindo-se no conjunto de equações diferenciais do modelo, resulta o sistema de equações adimensionais apresentado a seguir:

$$\frac{d\phi^*}{dz^*} = \frac{\sigma_0}{\sigma} \quad (3.49)$$

$$\frac{d F_i^*}{dz^*} = \frac{A_t R_i L}{F_g(o)} \quad (3.50)$$

$$\frac{dT^*}{dz^*} = \frac{(Q_R + Q_J - Q_P) A_t \cdot L}{(W_s c_{ps} + F_g C_{pg}) T_0} \quad (3.51)$$

$$\frac{dP^*}{dz^*} = -2 f_a \frac{\rho_g u^2 L}{d_p P_0} \quad (3.52)$$

As condições iniciais são também expressas na forma adimensional:

$$\begin{aligned} z^* &= 0 & \phi^* &= 0 \\ F_i^* &= F_{i,1}^*(0) \\ T^* &= 1 \\ P^* &= 1 \end{aligned} \quad (3.53)$$

3.12 - INJEÇÃO LATERAL DE VAPOR

O fato de o gaseificador eletrotérmico possuir bocais de injeção lateral de vapor em várias cotas deve ser também considerado no modelo. O vapor entra radialmente no reator para, em seguida, escoar no sentido axial, em concorrente com o sólido, sendo que o gás é retirado por um anel colocado no fundo do reator, próximo ao eletrodo inferior.

Dentro do contexto do modelo proposto neste trabalho, a modelagem desta região onde ocorre injeção de vapor pelas laterais apresenta certas dificuldades, das quais destaca-se:

- o vapor apresenta velocidade na direção radial, e esta direção não fora considerada no modelo (unidimensional);
- o vapor entra com temperatura diferente da temperatura do leito (menor que a temperatura do leito);
- ao entrar no leito o vapor pode reagir com o "char" próximo ao bocal de entrada lateral, pela reação endotérmica (R-1), resfriando esta fração do leito. Isto certamente causa diferenças de temperatura na mesma seção do leito, apesar de que em cada nível de injeção o vapor entra por quatro bocais distribuídos circularmente no perímetro da seção. (Este fato é utilizado na operação prática do gaseificador, regulando-se a vazão de

injeção lateral para manter as paredes internas de material refratário sob temperaturas controladas).

Tendo em vista a complexidade em se modelar a injeção lateral de uma maneira rigorosa, adotou-se nesta dissertação um modelo simplificado para esta região do reator.

A figura 3.3 mostra um esquema de um trecho do gaseificador em que ocorre na cota z_ℓ a injeção lateral de vapor de água de vazão F_ℓ e temperatura T_ℓ . Nesta cota passam, vindas do topo, a corrente de gases com vazão F_g e a corrente de sólidos com vazão W_s , ambas à temperatura T . Estas correntes entram em contato com a corrente lateral de vapor, com a qual tendem a se misturar.

Figura 3.3 - Esquema da injeção lateral.

Com respeito a este processo, foram adotadas as seguintes hipóteses simplificadoras:

- (h.1) mistura perfeita da injeção lateral com a corrente descendente gasosa;
- (h.2) a mistura se completa após as correntes percorrerem no reator uma extensão de comprimento desprezível;
- (h.3) ocorre equilíbrio térmico entre as fases após uma extensão do reator de comprimento desprezível.

As hipóteses (h.1) e (h.2) estão relacionadas com o caráter unidimensional do modelo, enquanto que a hipótese (h.3) baseia-se no fato de o modelo ser pseudo-homogêneo, onde não há distinção de fases.

As hipóteses (h.1), (h.2) e (h.3) podem parecer drásticas demais em relação à maneira como ocorre o processo de injeção lateral na prática. Entretanto apresentam a vantagem de gerar um modelo bastante simples para a injeção lateral, permitindo obter informações de caráter qualitativo bastante importantes.

Considerando-se as hipóteses adotadas e tomando-se um volume de controle englobando a seção em que ocorre injeção lateral, pode-se calcular os novos valores das variáveis:

- a vazão de vapor de água e a vazão total de gás são acrescidas da vazão que entra lateralmente:

$$F_1^+ = F_1 + F_\ell \quad (3.54)$$

$$F_g^+ = F_g + F_\ell \quad (3.55)$$

- a temperatura do leito é alterada para a de equilíbrio térmico com a corrente lateral:

$$T^+ = \frac{(F_g c_{p_g} + W_s c_{p_s}) T + F_\ell c_{p_\ell} T_\ell}{F_g^+ c_{p_g}^+ + W_s^+ c_{p_s}^+} \quad (3.56)$$

- a vazão e composição de corrente sólida, a pressão e o potencial elétrico não se alteram.

A adaptação deste modelo da injeção lateral com o modelo diferencial do gaseificador é feita do modo descrito a seguir. A integração das equações diferenciais ao longo da direção axial do reator é iniciada ao nível do eletrodo superior ($z=0$) e finda ao nível do eletrodo inferior ($z=L$). Existindo um ponto em que há injeção lateral, a integração é interrompida neste ponto, e são aplicadas as equações (3.54), (3.55) e (3.56) para calcular as variáveis imediatamente abaixo do ponto de injeção. Calculadas estes novos valores, a integração das equações diferenciais é reiniciada. Para cada ponto de injeção lateral o procedimento acima descrito é repetido.

Deve-se ressaltar que, devido à maneira como fora concebido este modelo, a injeção lateral não afeta as variações nos pontos superiores à cota em que ocorre injeção. Isto gera, como será visto adiante, pontos de descontinuidade nos perfis de temperatura, composição da fase gasosa e vazão dos gases.

3.13 - MÉTODO NUMÉRICO

O sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem (EDO) de valor inicial formado pelas equações (3.7), (3.10), (3.20) e (3.25) foi resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta semi-implícito proposto por Michelsen (1976). Tal método, apresentado a seguir se aplica à resolução de sistemas

de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem que apresentam problemas de "stiffness".

O desenvolvimento do método é feito da seguinte forma: dado o sistema de equações diferenciais

$$\frac{d}{dt} \mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{y}) \quad (3.57)$$

com condição inicial

$$\mathbf{y}(t_n) = \mathbf{y}_n \quad (3.58)$$

calcula-se a matriz Jacobiana, cujos elementos são dados por:

$$J_{ij} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_j} \right)_{\mathbf{y}_n} \quad (3.59)$$

A solução a $t = t_n + h'$, $\mathbf{y}_{n+1}$ é obtida a partir do seguinte algoritmo:

$$\mathbf{k}_1 = h \left[\mathbf{I} - h' a_1 \mathbf{J}_n \right]^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{y}_n) \quad (3.60)$$

$$\mathbf{k}_2 = h \left[\mathbf{I} - h' a_1 \mathbf{J}_n \right]^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{y}_n + b_2 \mathbf{k}_1) \quad (3.61)$$

$$\mathbf{k}_3 = \left[\mathbf{I} - h' a_1 \mathbf{J}_n \right]^{-1} \left[b_{31} \mathbf{k}_1 + b_{32} \mathbf{k}_2 \right] \quad (3.62)$$

$$\mathbf{y}_{n+1} = \mathbf{y}_n + c_1 \mathbf{k}_1 + c_2 \mathbf{k}_2 + c_3 \mathbf{k}_3 \quad (3.63)$$

onde h' é o passo da variável independente t , $\mathbf{I}$ é a matriz identidade e o índice n denota o número do passo.

As constantes ou parâmetros das equações acima tem seus valores dados por:

$$a_1^3 - 3a_1^2 + \frac{3}{2} a_1 - \frac{1}{6} = 0 \quad ; \quad a_1 = 0,435867... \quad (3.64)$$

$$b_2 = 0,75 \quad (3.65)$$

$$b_{31} = \frac{-1}{6a_1} (8a_1^2 - 2a_1 + 1) = -0,630172 \quad (3.66)$$

$$b_{32} = \frac{2}{9a_1} (6a_1^2 - 6a_1 + 1) = -0,24235 \quad (3.67)$$

$$c_1 = \frac{11}{27} - b_{31} = 1,03758 \quad (3.68)$$

$$c_2 = \frac{16}{27} - b_{32} = 0,83494 \quad (3.69)$$

$$c_3 = 1 \quad (3.70)$$

A cada passo de integração a matriz jacobiana é calculada apenas uma vez e é necessário calcular f em apenas um ponto intermediário.

O ajuste do passo de integração é feito do seguinte método: inicialmente integra-se de t_n até t_{n+1} com passo completo $h' = h'_1$ obtendo $y_{n+1,1}$. A mesma integração é realizada por dois passos de comprimento $h' = h'_1/2$ obtendo $y_{n+1,2}$. Seja ϵ o vetor de tolerância, calcula-se

$$g = \max_i \left| \left[\frac{y_{n+1,2} - y_{n+1,1}}{\epsilon} \right]_i \right| \quad (3.71)$$

Se $g \leq 1$ o resultado da integração é aceito e o erro de truncamento E_t é dado por:

$$E_t = \frac{8}{7} (y_{n+1,2} - y_{n+1,1}) \quad (3.72)$$

e a solução é dada por:

$$y_{n+1} = y_{n+1,2} + \frac{Et}{8} \quad (3.73)$$

Se, por outro lado, $g > 1$, o resultado não é aceito e a integração a partir de t_n é repetida com passos $h'_1/2$ e $h'_1/4$. Apenas a integração com dois passos $h'_1/4$ é requerida já que a integração com $h'_1/2$ já fora realizada.

Uma vez que o passo foi aceito, o novo passo de integração é dado por:

$$h'_{n+1} = h'_n \cdot \min \left[(4g)^{-0,25}, 3 \right] \quad (3.74)$$

Esta expressão permite um aumento no passo quando $g < 0,25$ e uma aceleração por um fator de 3 quando $g \ll 1$. O fator de 4 na equação (3.74) e a restrição empírica de um aumento máximo por um fator de 3 são recomendados por Michelsen (1976) como margem de segurança, para evitar a seleção de novos passos muito grandes que levariam a sua rejeição posterior (com valores de $g > 1$).

A combinação linear das duas soluções aproximadas dada na equação (3.73) fornece um valor mais preciso de y_{n+1} do que $y_{n+1,1}$ ou $y_{n+1,2}$, pois o termo dominante do erro $O(h'^4)$ tende a se cancelar quando as duas soluções são combinadas e o método torna-se de 4ª ordem [Holland e Liapis (1983)].

Este método numérico foi programado na forma de uma subrotina, denominada RKSI, que pode ser aplicada à solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem que apresentem problemas de "stiffness". Para a utilização desta subrotina à integração de um sistema de EDOs basta dispor de uma subrotina que calcule o vetor $f(y)$, das equações particula-

res do problema. A matriz jacobiana pode ser calculada numericamente ou analiticamente; neste último caso é necessário acrescentar as expressões para o cálculo de seus elementos.

3.14 - APRESENTAÇÃO DO PROGRAMA DE COMPUTADOR GAS/ELET

A resolução das equações do modelo é efetuado numericamente através do programa de computador GAS/ELET. O roteiro básico de resolução é apresentado no diagrama de blocos simplificado, apresentado na figura 3.4.

As variáveis de entrada são fornecidas na forma de um arquivo de dados, em formato livre, conforme descrito na Apêndice C.

As subrotinas utilizadas são as seguintes:

- a) RKSI - Efetua a integração de um sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem de valor inicial, utilizando o método de Runge-Kutta semi-implícito com ajuste do passo de integração pelo método proposto por Michelsen (1976).
- b) DYCALC - Calcula as derivadas das variáveis ϕ^* , F_i^* , T^* e P^* , em relação ao comprimento adimensional z^* , utilizadas pela RKSI. Para este cálculo são utilizadas as equações diferenciais do modelo e as demais equações algébricas associadas.
- c) IMPRIM - Promove a impressão das variáveis de interesse a cada passo de integração.
- d) HMATF - Multiplica uma matriz $N \times N$ por uma matriz $N \times 1$. É utilizada pela RKSI.

Fig. 3.4 - Diagrama de blocos simplificado do programa GAS/ELET.

- e) MINV - Inverte uma matriz $N \times N$. É utilizada pela RKSI para inverter a matriz jacobiana.
- f) ADERIV - Reservada para o cálculo analítico da matriz jacobiana. Não foi efetivamente utilizada pois a matriz jacobiana foi calculada numericamente, dentro da subrotina RKSI.
- g) RATES - Calcula as taxas de reações químicas.

Além dessas subrotinas, são utilizadas as seguintes funções:

- a) CP - Calcula o calor específico dos gases.
- b) VISCM - Calcula a viscosidade da mistura gasosa.
- c) CPC - Calcula o calor específico da corrente sólida.
- d) EQK - Calcula as constantes de equilíbrio das reações químicas.
- e) DELTAH - Calcula a entalpia das reações químicas.
- f) RST - Calcula a resistividade elétrica do leito (inverso da condutividade elétrica).

A saída do programa contém as seguintes informações:

- condições de operação do gaseificador;
- impressão, a cada passo de integração, dos seguintes resultados:
 - . cota (z) e cota adimensional (z^*)
 - . fração de "char" convertido (X_C)

- . vazão (F_g) e composição da fase gasosa (y_i , y_i')
 - . pressão (P)
 - . potencial elétrico (ϕ)
 - . temperatura (T)
- potência elétrica (P_{el}), diferença de potencial (U), vazão de gás seco gerado (F_{gs}), temperatura média do leito ($\bar{T}$).

A listagem completa do programa, um exemplo de arquivo de dados de entrada e listagem de resultados são apresentados no Apêndice B.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO MODELO DA REGIÃO INTERELETRODOS

4.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através da simulação do modelo matemático apresentado no Capítulo 3. É apresentado um estudo paramétrico para mostrar a influência das principais variáveis do processo e dos parâmetros do modelo.

Os resultados apresentados neste capítulo, a menos de indicação em contrário, se referem a condição em que o sólido que entra na região intereletrodos apresenta composição 98% de carbono e 2% de cinzas, base mássica, e o gás que entra também junto ao eletrodo superior é apenas vapor de água. Nos casos em que o sólido possui composição diferente da citada, ou que o vapor entra através de injeções laterais haverá indicação explícita destas condições.

4.2 - ESTUDO NUMÉRICO

Quando sistemas de equações diferenciais ordinárias são resolvidas por métodos explícitos, por exemplo o de Runge-Kutta de 4ª ordem, o passo de integração é o parâmetro cujo valor deve ser convenientemente escolhido para garantir um bom desempenho do método. A estabilidade de tais métodos requer que o passo de integração seja inversamente proporcional ao maior autovalor do sistema de equações e isto faz com que, em sistemas com "stiff", frequentemente seja requerido um passo tão pequeno que o tempo de computação torna-se proibitivo.

Neste trabalho utilizou-se um método semi-implícito, estável. Como se pode observar no item 3.14 o método de Michelsen promove um ajuste e controle do passo durante a integração. Este controle é feito a partir da comparação entre um vetor de tolerância e a diferença dos resultados da integração com um passo e com dois meios-passos. O parâmetro de precisão do método é o vetor de tolerância ϵ , utilizado na equação(3.71).

Foram realizados testes numéricos para a escolha adequada do vetor de tolerância. Uma vez que as variáveis a integrar foram convenientemente tornadas adimensionais, foi possível estipular um valor único de ϵ para todas as variáveis (embora este procedimento não seja necessário para a utilização do método).

Na figura 4.1 são apresentados os perfis de conversão do "char", X_C , e de temperatura T , ao longo do reator, obtidos para $\epsilon = 10^{-1}$, 10^{-2} e 10^{-3} . Pode-se observar que os perfis obtidos com diferentes valores de tolerância são praticamente coincidentes. Não se observam problemas de "stiff", e pode-se perceber a aceleração do passo ao longo da integração, sendo o número de passos total 5, 9 e 15 respectivamente.

Os valores finais das variáveis de integração são apresentados na tabela 4.1. Observa-se que os desvios destas variáveis são pequenos em relação ao caso com $\epsilon = 10^{-3}$, ficando em torno de 2% o desvio máximo. Trata-se de um caso em que não se observam variações bruscas de comportamento das funções integradas, que ocorre normalmente quando não há conversão completa do "char" antes do final do gaseificador.

O mesmo teste foi realizado para um caso em que a conversão do "char" se completava antes do final do reator. Neste caso, por não ocorrer reações endotérmicas de gaseificação nos pontos posteriores àqueles em que $X_C = 1$, a temperatura se eleva bruscamente. Na figura 4.2 são mostrados os perfis de

Fig. 4.1 - Estudo numérico: teste do vetor de tolerância ϵ . Conversão incompleta do sólido (condições mesmas da tabela 4.1).

TABELA 4.1 - Estudo numérico: influência do vetor de tolerância ϵ .

ϵ	n.º de passos	$\bar{T}$ (K)	U (V)	P_{el} (kW)	F_g (Nm ³ /h)	X_c	Y_{H_2O}	$Y_{H_2}^{'}$	$Y_{CO}^{'}$	$Y_{CO_2}^{'}$	$Y_{CH_4}^{'}$	$T_{z=L}$ (K)
0,1	5	1092	257,4	257,4	268,9	0,840	0,130	0,543	0,369	0,088	0,001	1130
0,01	9	1091	257,5	257,5	268,0	0,839	0,133	0,542	0,372	0,086	0,001	1130
0,001	15	1091	257,6	257,6	257,9	0,839	0,133	0,542	0,372	0,086	0,001	1130

$F_1^{(o)} = 2,315 \times 10^{-3} \text{ kmol/s}$

$L = 2 \text{ m}$

$W_s^{(o)} = 0,0222 \text{ kg/s}$

$D = 0,8 \text{ m}$

$T_o = 973 \text{ K}$

$h_1 = h_2 = 10 \text{ W/m}^2/\text{K}$

$d_p^{(o)} = 0,08 \text{ m}$

$T_{ext} = 300 \text{ K}$

$P_o = 101325 \text{ Pa}$

$I = 1000 \text{ A}$

x_c e T obtidos pela simulação com $\epsilon = 10^{-3}$, 10^{-2} e 10^{-1} . Observa-se que enquanto a conversão não se completa e não se manifestam problemas de "stiff", os perfis são praticamente coincidentes, mas além do ponto $z^* = 0,77$, em que ocorre conversão completa, o resultado numérico obtido com $\epsilon = 0,1$ é bastante discordante dos demais.

O mesmo se pode verificar na tabela 4.2 em relação aos valores finais da integração. Os desvios para $\epsilon = 0,1$ são acentuados, ao passo que os para $\epsilon = 0,01$ são aceitáveis.

A figura 4.2 permite apreciar também uma importante característica do método numérico empregado: nos pontos em que as variações são acentuadas, o passo é desacelerado, permitindo melhor conhecimento da evolução do perfil, enquanto que nas regiões onde não há variações significativas no perfil o passo é acelerado.

4.3 - ESTUDO PARAMÉTRICO

Este estudo visa conhecer a sensibilidade dos resultados da simulação frente a variações dos parâmetros do modelo e das variáveis do processo.

Neste estudo foram considerados os seguintes parâmetros:

- coeficiente de transferência de calor para o meio exterior;
- condutividade elétrica do leito;

e as seguintes variáveis do processo:

- temperatura em $z = 0$
- pressão do gás em $z = 0$

Fig. 4.2 - Estudo numérico: teste do vetor de tolerância ϵ . Conversão do sólido completa antes do final do reator (condições mesmas da tabela 4.2).

TABELA 4.2 - Estudo numérico: influência do vetor de tolerância ε.

ε	nº de passos	T̄ (K)	U (V)	Peℓ (kW)	Fg (Nm³/h)	Xc	YH2O	YH2	YCO	YCO2	YCH4	Tℓ (K)
0,1	8	1158	320,7	416,9	334,0	1,0	0,046	0,510	0,468	0,022	0,001	1419
0,01	16	1185	316,0	410,7	295,7	1,0	0,102	0,517	0,447	0,036	0,001	1623
0,001	33	1186	315,8	410,5	294,1	1,0	0,104	0,517	0,446	0,036	0,001	1632

$F_1^{(o)} = 2,315 \times 10^{-3} \text{ kmol/s}$

$W_s^{(o)} = 0,0222 \text{ kg/s}$

$T_o = 673 \text{ K}$

$d_p^{(o)} = 0,08 \text{ m}$

$P_o = 101325 \text{ Pa}$

$L = 2 \text{ m}$

$D = 0,8 \text{ m}$

$h_1 = h_2 = 10 \text{ W/m}^2/\text{K}$

$T_{ext} = 300 \text{ K}$

$T = 1300 \text{ A}$

- vazão de sólidos
- vazão de vapor de água
- corrente elétrica
- distribuição do vapor pelas injeções laterais
- diâmetro inicial das partículas sólidas

e os seguintes característicos geométricos:

- diâmetro do reator
- comprimento do reator.

Analisou-se a influência dos parâmetros e variáveis acima sobre os principais resultados obtidos pela simulação: os perfis de temperatura, conversão de "char" e composição da fase gasosa, a vazão de gás seco produzido e sua composição, a queda de pressão do escoamento dos gases, a potência elétrica.

Também foi estudada a influência dos citados parâmetros e variáveis sobre a chamada curva elétrica característica do reator eletrotérmico. Esta curva, conforme explicado no item 2.6, permite uma análise da operação do sistema fonte elétrica-reator.

4.3.1 - Influência da Corrente Elétrica (I)

Os níveis de temperatura e conversão de "char" são bastante influenciados pela corrente elétrica que passa no leito, como ilustrado na figura 4.3. Este é um fato esperado, uma vez que aumentando a corrente, aumenta a potência dissipada no leito, o que eleva a temperatura do reator. A temperatura influencia nas taxas de gaseificação e, portanto, na conversão. Também a composição do gás obtido é influenciada. Estes fatores podem ser observados na tabela 4.3.

Para obter a curva elétrica característica do reator

Fig. 4.3 - Influência da corrente elétrica sobre os perfis de conversão e de temperatura (mesmas condições da tabela 4.3).

TABELA 4.3 - Influência da corrente elétrica.

I (A)	X _C	y _{H2O}	y _{H2} [']	y _{CO} [']	y _{CO2} [']	y _{CH4} [']	T̄ (K)	U (V)	P _{el} (kW)	F _g (Nm ³ /h)
900	0,585	0,257	0,577	0,268	0,155	0	987	250	224,7	202,1
1000	0,746	0,170	0,555	0,334	0,111	0	1015	272	272,1	245,3
1100	0,918	0,101	0,535	0,396	0,069	0,001	1043	294	323,0	288,3
1200	1,0	0,081	0,523	0,429	0,048	0,001	1078	313	375,5	304,8
1300	1,0	0,054	0,512	0,463	0,025	0	1122	329	428,1	327,7

$F_1^{(o)} = 2,315 \times 10^{-3} \text{ kmol/s}$

$w_s^{(o)} = 0,0222 \text{ kg/s}$

$T_o = 600 \text{ K}$

$d_p^{(o)} = 0,05 \text{ m}$

$P_o = 101325 \text{ Pa}$

$L = 2 \text{ m}$

$D = 0,8 \text{ m}$

$h_1 = h_2 = 10 \text{ W/m}^2/\text{K}$

$T_{ext} = 300 \text{ K}$

tor eletrotérmico é preciso resolver as equações para diversos valores de corrente elétrica, obtendo assim diversos pares de valores (U, I) . As curvas $U \times I$ apresentadas nesta dissertação apresentam um ponto que as dividem em dois ramos. Este ponto corresponde à operação em que a conversão do "char" é completa exatamente ao final do reator ($z = L$). Ao ramo da esquerda (linha cheia) com menores valores de corrente elétrica, correspondem pontos de operação com conversão incompleta do "char". Ao ramo da direita, com maiores valores de corrente elétrica, correspondem pontos de operação em que a conversão completa se dá antes do final do reator ($z < L$).

O ramo da direita das curvas $U \times I$ é representado por uma linha tracejada. Para a obtenção de tais pontos fixou-se no modelo $x_c = 0,99$ como a máxima conversão possível, garantindo, deste modo, a presença de partículas de sólido (de diâmetro não nulo) quando a conversão for máxima. Isto é necessário para que não ocorra problema com a equação para a queda de pressão. Este procedimento está relacionado à hipótese implicitamente adotada no uso da equação (3.30) para as taxas de reação gás-sólido: a de que a retração da partícula sólida seja lenta relativamente aos demais fenômenos envolvidos na reação. No caso de a conversão ser muito próxima de 1 a taxa de retração do diâmetro da partícula torna-se excessivamente alta.

Deve-se observar que na operação real a taxa de retirada de sólidos pelo fundo do reator é que controla a conversão final do "char" e isto é feito, na prática, de maneira a se ter no fundo uma conversão de 90 a 95% do "char". Portanto, do ponto de vista da operação real há interesse em se operar o gaseificador em pontos do ramo à esquerda do ponto de conversão completa da curva $U \times I$, próximo a este ponto.

4.3.2 - Influência da Temperatura Inicial (T_0)

A influência da temperatura inicial T_0 sobre a curva elétrica $U \times I$ é apresentada na figura 4.4. Variando o valor de T_0 as correspondentes curvas $U \times I$ apresentam-se praticamente com a mesma forma, levemente deslocadas. Esta pequena sensibilidade se deve aos parâmetros utilizados na equação (3.7) do modelo, que indicam uma variação pequena da condutividade elétrica do leito com a temperatura.

A influência de T_0 sobre os perfis de temperatura conversão do sólido e composição do gás é ilustrada na figura 4.5.

A influência de T_0 sobre os perfis de temperatura mostrou-se acentuada apenas no trecho inicial dos perfis, sendo que, após este trecho inicial os perfis de temperatura tendem a se comportar de maneira semelhante. Porém, os perfis de conversão do sólido e composição da fase gasosa são mais sensíveis à T_0 . A figura 4.5 ilustra que as reações só se iniciam após a temperatura atingir um valor suficientemente elevado (em torno de 900 K). Isto é devido à influência da temperatura nas taxas de reação (energias de ativação).

A defasagem de conversão no trecho inicial do reator causada por valores diferentes de T_0 não é compensada no restante do reator, o que leva a diferentes graus de conversão do sólido no final do reator.

A composição do gás na saída do reator apresentou-se pouco sensível a T_0 , apesar de os perfis de composição serem sensíveis a T_0 no trecho inicial do reator.

Fig.4.4 - Influência da temperatura em $z = 0$ sobre a curva elétrica característica.

Fig. 4.5 - Influência da temperatura em $z = 0$ sobre os perfis de temperatura, conversão do sólido e composição do gás.

4.3.3 - Influência da Pressão Inicial (P_0)

Foram simulados quatro casos, com valores de P_0 iguais a 101325, 1013250, 4053000 e 8106000 Pa. Os resultados são apresentados na figura 4.6 e na tabela 4.4.

O ramo inicial das curvas $U \times I$ não apresenta grandes variações para diferentes valores de P_0 . O ponto de operação para conversão completa do sólido é, no entanto, bastante influenciado por P_0 . O aumento da pressão de operação eleva as taxas de reação e isso permite ocorrer conversão completa com valores menores de corrente elétrica.

Na tabela 4.4 são mostrados os valores de composição do gás, corrente, tensão e potência elétrica, conversão e queda de pressão para a operação com mesmas vazões de vapor e "char". Verifica-se, como esperado, que o aumento da pressão de operação eleva o teor final de CH_4 e CO_2 , diminuindo o de H_2 e CO .

4.3.4 - Influência das Vazões de Processo

Este estudo relaciona-se com o aumento da capacidade de processamento do reator. Foram variadas simultaneamente as vazões do "char" e de vapor de água, mantendo-se entre elas uma proporção constante.

As curvas $U \times I$ são mostradas na figura 4.7. As vazões não afetam a inclinação do trecho das curvas $U \times I$ correspondentes à conversão incompleta do sólido. O ponto em que ocorre conversão completa é, no entanto, bastante influenciado pelas vazões de processo, uma vez que o aumento das vazões de processo requer um aumento na potência elétrica.

Fig. 4.6 - Influência da pressão P_O sobre a curva elétrica característica.

TABELA 4.4 - Influência da pressão em $z = 0$ sobre os resultados da simulação.

I = 800 A ; demais condições dadas na figura 4.6										
P_O (Pa)	x_c	$\dot{y}_{H_2O}$	y'_{H_2}	y'_{CO}	y'_{CO_2}	y'_{CH_4}	F_g (Nm ³ /h)	ΔP (Pa)	U (V)	P_{el} (kW)
101325	0,520	0,299	0,587	0,239	0,174	0	184,1	38	216,5	173,2
1013250	0,616	0,245	0,554	0,249	0,175	0,022	202,3	4	223,3	178,6
4053000	1,0	0,184	0,316	0,259	0,198	0,227	199,1	3	217,4	174,0
8106000	1,0	0,221	0,152	0,266	0,262	0,319	173,8	3	210,7	173,8

Figura 4.7 - Influência das vazões de processo sobre a curva elétrica característica.

4.3.5 - Influência da Vazão de Vapor de Água

Foi estudada a influência da vazão de vapor de água mantida constante a vazão de "char" ($W_s = 0,0222 \text{ kg/s}$).

A figura 4.8 ilustra esta influência sobre as curvas $U \times I$. As curvas correspondentes a $F_1^{(0)} \leq 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/s}$ não apresentam conversão completa do sólido, pois corresponde a um excesso de "char".

Os perfis de temperatura e conversão, mostrados na figura 4.10, apresentam-se influenciados pela vazão de vapor, principalmente na metade final do comprimento do reator. Isto se deve ao fato de que havendo excesso de vapor no sistema, a temperatura é mantida sem maiores elevações à custa da reação endotérmica do vapor com o "char", que é a principal reação do sistema.

A vazão de vapor também influi nos perfis de composição, apresentados na figura 4.9. O excesso de vapor de água desloca o equilíbrio da reação de deslocamento, aumentando os teores de H_2 e CO_2 e diminuindo o de CO .

4.3.6 - Influência da Vazão de Sólidos (W_s)

Dentro da faixa de variação estudada de W_s (entre 100 e 60 kg/h) a curva $U \times I$ não apresenta grande variação no seu trecho inicial, como ilustra a figura 4.11.

No entanto, o ponto de conversão completa se dá com corrente elétrica menor à medida em que se diminui a vazão de "char".

Fig. 4.8 - Influência da vazão de vapor sobre a curva elétrica do reator.

Fig. 4.9 - Influência da vazão de vapor sobre os perfis de composição do gás (condições mesmas da figura 4.8).

Fig. 4.10 - Influência da vazão de vapor sobre os perfis de temperatura e conversão do sólido (condições mesmas da figura 4.8).

4.3.7 - Influência da Condutividade Elétrica do Leito (σ)

Na apresentação do modelo matemático, no capítulo anterior, foi estabelecida que a condutividade elétrica do leito seria calculada pela expressão:

$$\sigma = a_{\sigma} \exp [b_{\sigma}(T - 273)] \quad (3.7)$$

Esta expressão fora obtida experimentalmente para uma amostra de carvão vegetal de granulometria não controlada. Entretanto, sabe-se que a condutividade elétrica de leitos de carvão é função não só da temperatura, mas da granulometria, da pressão exercida sobre o leito e do próprio material que constitui o leito — composição e origem do carvão, grau de volatilização a que foi previamente submetido, gás que envolve as partículas sólidas. Como foi mostrado no Capítulo 2, os valores experimentais de resistividade elétrica (e de seu inverso, a condutividade elétrica) apresentam grande dispersão, podendo variar de até uma ordem de grandeza.

Assim, uma vez que a condutividade elétrica não pode ser considerada uma propriedade bem conhecida, procedeu-se a um estudo de sua influência sobre os resultados da simulação.

Este estudo foi feito através da variação da condutividade elétrica σ dentro de uma faixa em torno do valor da correlação. O efeito desta variação sobre a curva elétrica do reator é mostrado na figura 4.12.

Como seria de se esperar, uma variação no valor da condutividade elétrica influencia fortemente a curva elétrica do gaseificador. É, portanto, um parâmetro importante no ajuste do modelo.

Fig. 4.11 - Influência da vazão de "char" sobre a curva elétrica característica do reator.

Fig. 4.12 - Influência da condutividade elétrica sobre a curva elétrica do reator.

4.3.8 - Influência do Coeficiente de Transferência de Calor para o Meio Exterior

O coeficiente convectivo efetivo (h) é um parâmetro que representa a interação de calor do leito com o meio exterior.

Sua influência sobre a curva elétrica do reator pode ser observada na figura 4.13. Tal curva apresenta razoável sensibilidade ao valor de h .

O coeficiente convectivo influencia fortemente os perfis de temperatura e, conseqüentemente, os de conversão e de composição, como ilustra as figuras 4.14 e 4.15. Isto revela ser um parâmetro importante para o ajuste do modelo.

No caso real os gaseificadores eletrotérmicos possuem o eletrodo inferior refrigerado. Este efeito não é levado em conta explicitamente no modelo matemático equacionado no Capítulo 3. No entanto, esta influência de maior saída de calor junto ao eletrodo inferior pode ser feita por uma condição artificial, através de um aumento das perdas pelas paredes próximo à região do eletrodo inferior. Utilizam-se então valores diferentes do coeficiente efetivo de transferência de calor h ao longo do reator.

No presente estudo empregou-se um valor h_1 para os primeiros 85% do comprimento do reator e um valor h_2 para os últimos 15%. Embora esta abordagem não seja estritamente rigorosa, ela permite representar, com alguma aproximação, o fato de o eletrodo inferior ser refrigerado.

A influência da mudança do valor do coeficiente h ao longo do reator é ilustrado na figura 4.15. Dependendo dos valores utilizados observa-se uma apreciável queda de temperatura próximo ao eletrodo inferior. Esta queda de temperatura no

Fig. 4.13 - Influência dos coeficientes de transmissão de calor sobre a curva elétrica característica.

Fig. 4.14 - Influência do coeficiente efetivo de transmissão de calor para o exterior sobre os perfis de composição do gás (condições mesmas da figura 4.13).

Fig. 4.15 - Influência dos coeficientes efetivos de transmissão de calor para o meio exterior sobre os perfis de temperatura e conversão do "char" (condições mesmas da figura 4.13).

fundo do reator é observada na operação prática dos gaseificadores eletrotérmicos.

4.3.9 - Influência da Distância entre os Eletrodos (L)

Este é um parâmetro geométrico, e também um parâmetro de operação dos gaseificadores com eletrodo superior de posição ajustável, como o reator G5 da CESP.

A influência deste parâmetro sobre a curva elétrica característica é mostrada na figura 4.16. O aumento da distância intereletrodos desloca a curva para maiores valores de tensão. Este comportamento é esperado pois o aumento da distância intereletrodos provoca um aumento da resistência elétrica do reator.

Isto permite dissipar mais energia no leito, fator intimamente ligado à capacidade de processamento do reator.

4.3.10 - Influência do Diâmetro do Reator (D_t)

A influência deste parâmetro sobre a curva elétrica do reator eletrotérmico é mostrada na figura 4.17. O aumento de D_t causa uma queda no valor da tensão necessária para uma dada corrente passar no reator. Dentro da hipótese de modelo unidimensional, este comportamento é também esperado pois aumentando D_t aumenta a área da seção transversal diminuindo a resistência elétrica do leito.

Entretanto, o aumento do diâmetro do reator eletrotérmico pode levar a distribuição menos homogênea de corrente na seção transversal, fato que não pode ser previsto com um modelo unidimensional. Portanto, o estudo correto desta influência não pode ser realizado com este modelo e os resultados aqui

Fig. 4.17 - Influência do diâmetro do reator e do tamanho inicial das partículas sobre a curva elétrica característica.

Fig. 4.16 - Influência da distância intereletrodos sobre a curva elétrica característica do reator.

mostrados devem ser interpretados dentro das limitações do modelo.

4.3.11 - Influência do Diâmetro Inicial das Partículas

A influência do diâmetro inicial das partículas sobre a curva elétrica do reator não pode ser bem estabelecida pelo modelo, porque a condutividade elétrica (σ) do leito é função da granulometria. Este fato não está expresso na equação (3.7) utilizada para o cálculo de σ , e por isso, as previsões do modelo indicam ser muito reduzida a influência do diâmetro das partículas sobre a curva elétrica, como ilustra a figura 4.17.

Por outro lado, o modelo prevê corretamente que com a diminuição do tamanho das partículas aumentam a queda de pressão e as taxas de gaseificação (e, portanto, a conversão do "char"), como se observa na tabela 4.5.

4.3.12 - Influência da Distribuição de Vapor pelas Injeções Laterais

Para a verificação desta influência foram simulados casos em que, além dos outros parâmetros, a vazão total de vapor era mantida constante. A variação da distribuição ao longo dos bocais está esquematizada na figura 4.18. Cada caso é referido por um número que indica o tipo de distribuição.

Na figura 4.19 são apresentados perfis de temperaturas e conversão do "char" para os casos de distribuição equilibrada do vapor ao longo do reator e o caso sem injeção lateral (vapor entra só em $z = 0$). Os perfis de temperatura apresentam descontinuidades nos pontos de injeção lateral, ao passo que na ausência de injeção lateral o perfil de temperatura é

TABELA 4.5 - Influência do tamanho inicial das partículas sobre os resultados da simulação.

$I = 1000 \text{ A} \ ; \ T_O = 873 \text{ K} \ ; \ P_O = 101325 \text{ Pa} \ ; \ h_1 = h_2 = 10 \text{ W/m}^2/\text{K} \ ; \ T_{\text{ext}} = 300 \text{ K}$ $F_1^{(o)} = 2,315 \times 10^{-3} \text{ kmol/s} \ ; \ W_s^{(o)} = 0,02222 \text{ kg/s} \ ; \ L = 2 \text{ m} \ ; \ D_t = 0,8 \text{ m}$										
$d_p^{(o)}$ (m)	X_c	Y_{H_2O}	$Y_{H_2}^i$	Y_{CO}^i	$Y_{CO_2}^i$	$Y_{CH_4}^i$	F_g (Nm ³ /h)	ΔP (Pa)	U (V)	$\bar{T}$ (K)
0,08	0,784	0,158	0,547	0,356	0,096	0	253,6	31	257,7	1091
0,05	0,838	0,130	0,544	0,366	0,090	0,001	269,0	58	264,0	1055
0,03	0,865	0,116	0,542	0,371	0,086	0	276,7	120	276,7	1037

Fig. 4.18 - Esquema dos casos estudados de distribuição de vapor na região intereletrodos nos bocais de injeção lateral nas cotas $z^* = 0,25$; $0,50$ e $0,75$.

contínuo. Esta descontinuidade, que também ocorre nos perfis de composição do gás e no perfil de vazão de vapor, é decorrente da maneira como a injeção lateral foi modelada. O salto de temperatura no ponto de injeção lateral corresponde ao efeito de resfriamento do leito devido à mistura com o vapor que entra com menor temperatura.

Diminuindo-se a quantidade de vapor que entra em $z = 0$, a elevação de temperatura que o leito apresenta é maior. Por outro lado, ocorre maior salto de temperatura quando a vazão injetada lateralmente é maior. Se a vazão total de vapor é a mesma, os efeitos podem se compensar, para obter no final do reator praticamente a mesma temperatura.

No caso 1333 ocorre uma elevação muito grande na temperatura a partir do ponto $z^* = 0,15$. Isto é devido ao consumo praticamente completo do vapor, impedindo a continuação da principal reação endotérmica de gaseificação.

Nas condições mostradas na figura 4.19 a injeção lateral afeta muito pouco o perfil de conversão do "char".

O efeito da desigualdade na distribuição do vapor ao longo do comprimento do reator é mostrado na figura 4.20. O trecho inicial dos perfis (entre $z^* = 0$ e $z^* = 0,25$) é o mesmo para todos os casos, uma vez que as vazões que entram em $z = 0$ são as mesmas. Os perfis de temperatura apresentam-se bem diferentes em função da distribuição do vapor. Em pontos onde o vapor é completamente consumido a temperatura apresenta significativa elevação e o consumo do "char" torna-se mais lento.

Na tabela 4.6 são apresentados os resultados comparativos da simulação do efeito da injeção lateral. O modelo prevê que a conversão, a produção de gases e a eficiência são sensivelmente maiores para o caso 10.000, ou seja, com todo o vapor em $z = 0$ e sem injeção lateral.

Fig. 4.19 - Influência da distribuição do vapor pelos pontos de injeção lateral sobre os perfis de conversão de sólido e de temperatura.

Fig. 4.20 - Influência da distribuição do vapor pelos pontos de injeção lateral sobre os perfis de conversão do sólido e de temperatura (condições mesmas da figura 4.19).

TABELA 4.6 - Influência da distribuição de vapor pelos pontos de injeção lateral sobre os resultados da simulação (condições mesmas da figura 4.19).

Caso	10.000	7111	4222	1333	1531	1252	1135
X_c	0,918	0,897	0,885	0,855	0,866	0,844	0,800
y_{H_2O}	0,101	0,111	0,116	0,129	0,123	0,133	0,154
y_{H_2}	0,534	0,535	0,536	0,539	0,538	0,540	0,543
y_{CO}	0,396	0,392	0,389	0,380	0,382	0,375	0,364
y_{CO_2}	0,069	0,072	0,074	0,080	0,079	0,083	0,091
y_{CH_4}	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
F_g (Nm ³ /h)	288,3	282,5	279,2	271,2	274,5	268,6	256,3
U (V)	293,7	290,0	287,0	278,5	282,5	277,6	266,6
P_{el} (kW)	323,0	319,0	315,7	306,3	310,8	305,4	293,2
$\bar{T}$ (K)	1043	1060	1075	1118	1097	1123	1186
ΔP (Pa)	63	54	47	40	45	39	31

Na figura 4.21 observa-se a influência da injeção lateral sobre a curva elétrica. Dependendo da distribuição do vapor ao longo do reator, a influência pode ser importante ou não. Quanto mais o vapor é distribuído no final do reator e menos no início, a temperatura média se eleva e com isso aumenta a condutividade elétrica do leito.

4.4 - DISCUSSÃO DO ESTADO PARAMÉTRICO

Ao finalizar o estudo paramétrico do modelo matemático apresentado no Capítulo 3, cabem algumas considerações e comentários.

Dentro das condições simuladas, os parâmetros de maior influência sobre a curva elétrica são a condutividade elétrica, o diâmetro e o comprimento do reator e o coeficiente efetivo de transferência de calor para o exterior. As vazões de gás e de sólido e a pressão influenciam principalmente o ponto de conversão completa, mas muito pouco a posição de curva elétrica.

Apesar de a condutividade elétrica do leito ser um dos parâmetros mais importantes do modelo, sua variação com a granulometria, pressão, origem e mesmo com a temperatura não são bem estabelecidas. No modelo foi considerada apenas sua variação com a temperatura, que é a dependência mais estudada até o momento.

Em todos os casos simulados, a queda de pressão no leito sempre se mostrou muito pequena, menor que 1% da pressão inicial. Isto indica que a variação de pressão ao longo do reator é muito pequena, desprezível até. Assim, o equacionamento apresentado no item 3.8, relacionado à equação diferencial para a queda de pressão no leito, não se faz necessário. Poder-se-ia, sem prejudicar sobremaneira as previsões do modelo, descar

Fig. 4.21 - Influência da distribuição de vapor pelos pontos de injeção lateral sobre a curva elétrica característica do reator.

tar a equação diferencial para a pressão total (diminuindo o número de equações diferenciais do modelo) e considerar a pressão constante ao longo do gaseificador.

Os pontos do modelo, cujos tratamentos podem ser ditos não estritamente rigorosos, referem-se às perdas associadas ao eletrodo inferior e às injeções laterais de vapor. Embora o tratamento adotado nestes casos seja apenas aproximado, os resultados concordam qualitativamente com observações experimentais dos gaseificadores eletrotérmicos sobre a diminuição da temperatura do leito que ocorrem nestes pontos.

Com exceção aos casos em que a pressão fora feita muito elevada, em todos os casos simulados a formação de metano apresentou-se muito pequena (frações molares menores que 0,002). O modelo prevê, portanto, que operando a pressões próximas à atmosférica, o metano praticamente não é formado na região intereletrodos.

Por fim, o modelo da região intereletrodos necessita, como dados de entrada, da vazão e composição do gás e do sólido que entram no topo, passando pelo eletrodo superior. Estes dados não correspondem necessariamente às correntes de entrada. A madeira que alimenta o reator sofre os processos de secagem e pirólise, gerando gases e "char" e estes entram na região intereletrodos. Um modelo para prever esta distribuição de produtos da pirólise da madeira, necessário para complementar o modelo da região intereletrodos, é apresentado no Capítulo seguinte.

CAPÍTULO 5

MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO DA REGIÃO DE PIRÓLISE E SECAGEM DA MADEIRA EM REATOR ELETROTÉRMICO

5.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se um modelo simplificado para a região acima do eletrodo superior do gaseificador eletrotérmico, onde ocorrem os processos de secagem e pirólise da madeira. Trata-se de um modelo macroscópico, para regime permanente e supõe-se que a distribuição de produtos seja dada pelo equilíbrio químico entre as espécies presentes.

Este modelo fornece resultados que são usados posteriormente como dados de entrada do modelo diferencial da região entre os eletrodos, para a simulação do gaseificador eletrotérmico.

A opção pelo modelo macroscópico para a região de pirólise e secagem, ao invés de um modelo diferencial, pode ser justificada pelos seguintes aspectos:

- maior simplicidade do modelo macroscópico;
- dificuldade em se estabelecer um modelo diferencial devido ao pouco conhecimento existente sobre os processos fundamentais dos fenômenos de pirólise da madeira;
- facilidade no acoplamento com o modelo da região inter-eletrodos.

Modelos diferenciais de pirólise de madeira em leito móvel como os de Chan et alii (1983) e Prado e Moreira (1985), apesar de apresentarem uma correta descrição dos processos físicos e químicos, não permitem obter a composição do gás

produzido. Por outro lado, modelos cinéticos de evolução de ca da gás gerado na pirólise, como o de Hajaligol et alii (1982) tem validade restrita às condições experimentais (taxa de aquecimento, tamanho e origem da amostra, tempo de residência) sob as quais os parâmetros cinéticos foram obtidos. Por isso, tor na-se difícil a utilização destes modelos para prever a distribuição dos produtos da pirólise, resultado este necessário para o acoplamento com o modelo da região intereletrodos.

Finalmente, a abordagem com modelos empíricos e semi-empíricos, baseados em dados experimentais, é de aplicação difícil à medida em que os dados experimentais disponíveis são escassos e incompletos — por exemplo, foram encontrados dados de composição do gás de pirólise de eucalipto em função da temperatura [CESP (1985)] mas não a quantidade relativa de gás e "char" em função da temperatura.

5.2 - HIPÓTESES DO MODELO

A consideração fundamental deste modelo é a de que a distribuição de produtos resultantes da região de pirólise e secagem obedeça à condição de equilíbrio químico. Esta hipótese foi discutida no trabalho de Derosiers (1979) onde se afirma que abaixo de 773 K as reações em fase gasosa são muito lentas e o equilíbrio raramente é obtido, enquanto que acima desta temperatura as reações envolvidas na pirólise são rápidas e usualmente tendem ao equilíbrio. Adverte-se, entretanto, que esta tendência ao equilíbrio é função não só da temperatura mas também do tempo de residência e taxa de aquecimento do material.

As espécies gasosas consideradas foram as citadas no Capítulo 2: H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 , todas consideradas com comportamento de gás ideal.

O "char" é tratado simplifcadamente como carbo-

no. As cinzas, presentes em pequena quantidade, foram consideradas inertes.

Alcatrões e produtos pirolenhosos não foram considerados no modelo; supôs que na saída da região de pirólise tais produtos tenham sido degradados em "char" e gases.

5.3 - EQUAÇÕES DO MODELO

O cálculo da distribuição de produtos foi realizado por um programa de computador que calcula a composição de equilíbrio químico, estabelecendo as frações (molares) dos diferentes produtos, a partir da minimização da função de Gibbs do sistema.

Este programa foi obtido na literatura [Gordon e McBride (1971)], tendo sido desenvolvido pela NASA visando a simulação de reações químicas e ondas de choque presentes na detonação e queima de combustíveis em foguetes.

Partindo da distribuição de produtos em termos de frações molares é necessário calcular as vazões resultantes e o fluxo de calor necessário ao processo.

A relação entre as vazões de gás e de "char" produzidos na região acima dos eletrodos é dada por:

$$\frac{W_g}{W_{char}} = \frac{M_g \sum_{i=1}^5 Y_i}{M_{char} Y_c} = \frac{M_g (1 - Y_c)}{M_{char} Y_c} \quad (5.1)$$

onde Y denota as frações molares de "char" (índice c) e dos gases (índice i).

A massa molar da mistura gasosa é dada por

$$M_g = \sum_{i=1}^5 y_i M_i \quad (5.2)$$

onde as frações molares de cada gás na fase gasosa é

$$y_i = \frac{Y_i}{1 - Y_c} \quad (5.3)$$

O balanço de massa global do processo de pirólise e secagem, conforme a figura 5.1, é

$$W_{ms} + W_u + W_{cinza} = W_g + W_{char} + W_{cinza} \quad (5.4)$$

Das equações (5.1) e (5.4) chega-se a

$$W_g = \frac{W_{ms} + W_u}{1 + \frac{12 Y_c}{M_g (1 - Y_c)}} \quad (5.5)$$

$$W_{char} = W_{ms} + W_u - W_g \quad (5.6)$$

e a vazão molar de gás é

$$F_g = W_g / M_g \quad (5.7)$$

O fluxo de calor necessário ao processo pode ser calculado aplicando-se a primeira lei da termodinâmica [Van Wylen e Sontag (1976)] ao sistema aberto em regime permanente, esquematizado na figura 5.1. Considerando desprezíveis a energia cinética e potencial das correntes e sendo nulo o trabalho realizado nas fronteiras do sistema, pode-se escrever:

$$Q_{PIR} = \left\{ W_{char} h_{char} + W_{cinza} h_{cinza} + F_g \sum_{i=1}^5 y_i h_i \right\}_{saída} - (W_{ms} h_{ms} + W_u h_u + W_{cinza} h_{cinza})_{entrada} \quad (5.8)$$

Figura 5.1 - Esquema dos fluxos que entram e saem da região de pirólise e secagem da madeira.

Na expressão (5.8) considerou-se nula a entalpia de ligação da umidade à madeira.

A entalpia de cada "substância" é calculada a partir da entalpia de formação padrão e do calor específico. Os calores específicos da madeira e o da umidade ($H_2O(l)$) foram considerados constantes enquanto que o do "char", das cinzas e dos gases são expressos em função da temperatura. Maiores informações sobre estas propriedades são apresentadas no Apêndice B.

5.4 - PROGRAMAS DE COMPUTADOR UTILIZADOS

Como foi mencionado no item anterior, o cálculo

da composição de equilíbrio resultante da região de pirólise e secagem foi realizado por um programa de computador obtido na literatura. Este programa é aqui denominado NASA/OBJ.

São dados de entrada deste programa:

- a composição elementar da corrente de entrada (madeira mais umidade);
- a temperatura e a pressão de operação.

Dados de caracterização da madeira de *Eucalypto grandis* foram obtidos nos trabalhos de Makray (1984) e CESP (1985a), sendo tais dados apresentados na tabela 5.1.

TABELA 5.1 - Dados de caracterização da madeira de *Eucalypto grandis*.

análise imediata da madeira seca - matéria volátil 85,1% - carbono fixo 14,3% - cinzas 0,6%	CESP (1985a)
composição elementar da madeira seca e sem cinza C 50,1% H 6,1% O 43,7% N 0,1%	Makray (1984)
fórmula em base de C ₁ C H _{1,461} O _{0,654} N _{0,0017} (M = 23,949 kg/kmol) fórmula em base de C ₁ desprezando N C H _{1,461} O _{0,654} (M = 23,925 kg/kmol)	calculada com os dados acima
poder calorífico superior 4627 kcal/kg = 1,937 . 10 ⁷ J/kg = 4,634 x 10 ⁸ J/kmol C H _{1,461} O _{0,654}	CESP (1985a)

Como resultados, o programa NASA/OBJ fornece as frações molares de $C(s)$ e dos gases H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Embora apenas estas espécies sejam de interesse, o programa considera várias espécies adicionais mas, em todos os casos simulados, as respectivas frações molares não excederam o valor de 5×10^{-4} .

Um segundo programa, denominado PIROLISE, foi estruturado para obter as vazões resultantes da região acima dos eletrodos e o calor necessário ao processo que aí ocorre. Este programa utiliza as equações (5.2), (5.3), (5.5), (5.6), (5.7) e (5.8) além de uma subrotina para o cálculo das entalpias das várias substâncias envolvidas.

A listagem do programa PIROLISE é apresentada no Apêndice D.

5.5 - RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO MODELO DA REGIÃO ACIMA DOS ELETRODOS

Os resultados da simulação da região de pirólise são apresentados nas tabelas 5.2 a 5.6. Estes resultados foram obtidos variando-se a temperatura de pirólise entre 573 e 1173K e a umidade da madeira entre 0 e 40% em base úmida. Em todos os casos a pressão foi mantida 101325 Pa, a temperatura de entrada 300 K, e a vazão de madeira úmida 1 kg/s.

Observa-se que para temperatura e umidade menores o modelo prevê valores negativos de Q , isto é, o calor não entraria mas sim sairia da região de pirólise. Este resultado pode ser interpretado tendo em vista que o termo Q representa a entalpia de secagem, a entalpia sensível correspondente à elevação de temperatura e a entalpia de pirólise (mais reações secundárias). As duas primeiras parcelas correspondem a processos endotérmicos e a última a um processo exotérmico.

TABELA 5.2 - Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira seca).

MMAD (KG/S)	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
UMIDADE(BU)	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
P (PASCAL)	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
T (KELVIN)	573	623	573	573	773	373	373	373	373	1073	1173		
Y(1)	0.28061	0.26420	0.24473	0.19360	0.12835	0.06292	0.02172	0.00680					
Y(2)	0.01555	0.03167	0.05712	0.13737	0.24007	0.33306	0.38822	0.40900					
Y(3)	0.00012	0.00055	0.00200	0.01574	0.07367	0.20613	0.32456	0.36610					
Y(4)	0.09097	0.09816	0.10321	0.11437	0.10578	0.06323	0.01983	0.00482					
Y(5)	0.10737	0.10763	0.10246	0.07733	0.04502	0.02123	0.00916	0.00413					
Y(C)	0.50627	0.49780	0.48348	0.46158	0.40712	0.31343	0.23606	0.20915					
FG(KMOL/S)	0.02940	0.02989	0.03070	0.03372	0.03932	0.04757	0.05415	0.05661					
YG(1)	0.56835	0.52609	0.47844	0.35957	0.21649	0.09164	0.02843	0.00860					
YG(2)	0.03149	0.06306	0.11167	0.25514	0.40492	0.48511	0.50818	0.51717					
YG(3)	0.00024	0.00110	0.00391	0.02923	0.12426	0.30023	0.42540	0.46292					
YG(4)	0.18243	0.19546	0.20568	0.21242	0.17842	0.09210	0.02596	0.00609					
YG(5)	0.21747	0.21432	0.20030	0.14352	0.07593	0.03092	0.01202	0.00522					
WCHAR(KG/S)	0.35835	0.35220	0.34357	0.34371	0.32111	0.25849	0.19928	0.17833					
WZ (KG/S)	0.00600	0.00600	0.00600	0.00600	0.00600	0.00600	0.00600	0.00600					
QPIR (J/S)	-658452	-516524	-341947	167983	1047129	2392625	3555515	4122121					

TABELA 5.3- Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira com 10% de umidade).

WMAD (KG/S)	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
UMIDADE(BU)	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000
P (PASCAL)	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
T (KELVIN)	573	623	673	773	773	373	973	1073	1173			
Y(1)	0.32042	0.30172	0.27918	0.21966	0.21966	0.14466	0.07063	0.02434	0.00761			
Y(2)	0.01754	0.03575	0.06445	0.15429	0.15429	0.26300	0.37027	0.43076	0.45343			
Y(3)	0.00014	0.00064	0.00230	0.01803	0.01803	0.03376	0.23341	0.36754	0.41382			
Y(4)	0.10531	0.11462	0.12258	0.13231	0.13231	0.12142	0.07228	0.02266	0.00550			
Y(5)	0.111975	0.12022	0.11445	0.08606	0.08606	0.04982	0.02339	0.01010	0.00453			
Y(C)	0.43683	0.42706	0.41704	0.38965	0.38965	0.33234	0.23002	0.14460	0.11510			
FG (MMGL/S)	0.03205	0.03258	0.03346	0.03673	0.03673	0.04281	0.05183	0.05905	0.06175			
YG(1)	0.56896	0.52662	0.47890	0.35989	0.35989	0.21667	0.09173	0.02845	0.00860			
YG(2)	0.03115	0.05240	0.11056	0.25279	0.25279	0.40140	0.48088	0.50358	0.51241			
YG(3)	0.00025	0.00112	0.00395	0.02954	0.02954	0.12545	0.30314	0.42967	0.46765			
YG(4)	0.18700	0.20006	0.21027	0.21678	0.21678	0.18186	0.09387	0.02649	0.00622			
YG(5)	0.21264	0.20983	0.19633	0.14100	0.14100	0.07462	0.03038	0.01181	0.00512			
WCHAR(KG/S)	0.29607	0.28922	0.28509	0.27927	0.27927	0.25388	0.18458	0.11905	0.09581			
WZ (KG/S)	0.00540	0.00540	0.00540	0.00540	0.00540	0.00540	0.00540	0.00540	0.00540			
QPIR (J/S)	-273768	-120373	52535	589229	589229	1529055	2982146	4239323	4841932			

TABELA 5.5 - Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira com 30% de umidade).

WMAD (KG/S)	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
UMIDADE(8U)	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000	0.30000
P (PASCAL)	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
T (KELVIN)	573	573	623	573	773	873	973	1073	1173			
Y(1)	0.41228	0.33830	0.35852	0.27872	0.19306	0.18083	0.08743	0.05662	0.06060			
Y(2)	0.02219	0.04529	0.08152	0.19306	0.33065	0.33065	0.45236	0.50312	0.50328			
Y(3)	0.00018	0.00083	0.00299	0.02317	0.10599	0.10599	0.29251	0.38737	0.39763			
Y(4)	0.14091	0.15214	0.16208	0.17246	0.15568	0.09179	0.04755	0.00533	0.00059			
Y(5)	0.14911	0.15005	0.14274	0.10630	0.06072	0.02823	0.00533	0.00000	0.00000			
Y(C)	0.27622	0.26331	0.25215	0.22629	0.15612	0.04767	0.00000	0.00000	0.00000			
FG(KWDL/S)	0.03745	0.03806	0.03907	0.04285	0.04993	0.06049	0.06639	0.06702				
YG(1)	0.56952	0.52709	0.47340	0.36024	0.21685	0.09181	0.05862	0.06060				
YG(2)	0.03066	0.06148	0.10901	0.24953	0.39652	0.47500	0.50312	0.50328				
YG(3)	0.00025	0.00113	0.00400	0.02995	0.12710	0.30715	0.38737	0.39763				
YG(4)	0.19344	0.20652	0.21673	0.22290	0.13669	0.09638	0.04755	0.00533	0.00059			
YG(5)	0.20602	0.20368	0.19087	0.13739	0.07282	0.02964	0.00533	0.00000	0.00000			
WCHAR(KG/S)	0.17062	0.16242	0.15729	0.14964	0.11878	0.03618	0.00000	0.00000	0.00000			
WZ (KG/S)	0.00420	0.00420	0.00420	0.00420	0.00420	0.00420	0.00420	0.00420	0.00420			
QPIR (J/S)	488910	641967	835615	1427035	2490537	4161192	5200918	5517058				

TABELA 5.6 - Resultados da simulação da região de pirólise e secagem (madeira com 40% de umidade).

UNIDAD	(KG/S)	1-00000 0.40000	1-00000 0.40000	1-00000 0.40000	1-00000 0.40000	1-00000 0.40000	1-00000 0.40000	1-00000 0.40000
P (PASCAL)	101325	623	673	773	873	973	1073	1173
Y (KELVIN)	573	623	673	773	873	973	1073	1173
YG(1)	0.46519	0.43833	0.40412	0.31208	0.20083	0.12328	0.12578	0.13682
YG(2)	0.02487	0.05078	0.09131	0.21494	0.36522	0.47882	0.49005	0.48019
YG(3)	0.00021	0.00094	0.00340	0.02609	0.11831	0.26675	0.29880	0.31236
YG(4)	0.16014	0.17393	0.18494	0.19528	0.17473	0.11151	0.08366	0.07045
YG(5)	0.16597	0.16720	0.15095	0.11770	0.06673	0.01964	0.00171	0.00018
YG(C)	0.18352	0.16881	0.15728	0.13391	0.07418	0.00000	0.00000	0.00000
FG (MMOL/S)	0.04013	0.04078	0.04187	0.04590	0.05347	0.06297	0.06522	0.06542
YG(1)	0.56992	0.52735	0.47954	0.36033	0.21692	0.12328	0.12578	0.13682
YG(2)	0.03046	0.06109	0.10335	0.24817	0.39448	0.47882	0.49005	0.48019
YG(3)	0.00026	0.00113	0.00403	0.03012	0.12779	0.26675	0.29880	0.31236
YG(4)	0.19616	0.20925	0.21946	0.22547	0.18873	0.11151	0.08366	0.07045
YG(5)	0.20330	0.20116	0.18862	0.13590	0.07208	0.01964	0.00171	0.00018
WCHAR (KG/S)	0.10789	0.09900	0.09339	0.08483	0.05121	0.00000	0.00000	0.00000
WZ (KG/S)	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360
QPIR (J/S)	870415	1025784	1227272	1845908	2970817	4455131	4588946	5268238

Observa-se ainda, que o modelo prevê uma conversão de mais de 60% da madeira em gases. Pelo modelo, a umidade da madeira influencia muito mais a relação gás/carvão produzidos do que a composição do gás de pirólise.

Quanto à influência da temperatura na composição dos gases observa-se que para baixas temperaturas o vapor de água, metano e gás carbônico são os produtos preponderantes, ao passo que a geração de hidrogênio e monóxido de carbono é favorecida por temperaturas elevadas.

O modelo prevê que hidrocarbonetos com cadeias maiores que CH_4 não aparecem como produtos do equilíbrio. Os alcatrões e pirolenhosos que, na prática, aparecem na pirólise de madeira são, portanto, produtos de não-equilíbrio. Certamente estes compostos maiores tendem a ser degradados a altas temperaturas. Assim, previsões mais realistas para este modelo de equilíbrio devem ser esperadas em situações de temperaturas elevadas.

5.6 - ADAPTAÇÃO DO MODELO DE PIRÓLISE E SECAGEM AO MODELO DA REGIÃO INTERELETRODOS

O calor requerido pela região acima dos eletrodos para o aquecimento, secagem e pirólise da madeira é fornecido a partir da região intereletrodos. Os mecanismos com que se faz esta transferência podem envolver condução através do leito, radiação ou convecção (através de correntes de recirculação de gases entre as regiões).

Neste trabalho adotou-se um tratamento simplificado para a transferência de calor entre as regiões. Considerou-se que o calor transferido da região intereletrodos para a região acima tenha saído de uma extensão conhecida de comprimento L_p da parte superior da região intereletrodos.

Assim, o balanço diferencial de energia da região intereletrodos, equação (3.18), deve ser modificado para incluir o termo de transferência para a região de secagem e pirólise, ficando

$$\frac{(F_g c_{pg} + W_s c_{ps})}{A_t} \frac{dT}{dz} = Q_J + Q_R - Q_P - Q_T \quad (5.9)$$

sendo a taxa de calor transferida para a região de pirólise e secagem dada por:

$$Q_T = \begin{cases} \frac{Q_{PIR}}{A \cdot L_p} & \text{para } z < L_p \\ 0 & \text{para } z \geq L_p \end{cases} \quad (5.10)$$

O modelo completo incluindo as regiões de secagem, pirólise e gaseificação representa a união do modelo apresentado neste capítulo com o do Capítulo 3. A modificação que é introduzida é feita através da adição do termo Q_T na equação (3.18) resultando a equação (5.9) e as condições expressas na equação (5.10). Os resultados da simulação do modelo completo são apresentados no Capítulo 6.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO - ZONAS DE SECAGEM E PIRÓLISE E DE GASEIFICAÇÃO

6.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da simulação do gaseificador eletrotérmico, utilizando-se, conjuntamente o modelo diferencial (unidimensional) para a região intereletródos e o modelo macroscópico de pirólise e secagem para a região acima dos eletródos.

São apresentados estudos paramétricos dos parâmetros relativos ao acoplamento entre os dois modelos.

Os resultados da simulação são comparados com os dados experimentais da operação dos gaseificadores eletrotérmicos descrito no item 3.2.

6.2 - ESTUDO PARAMÉTRICO DO MODELO COMPLETO

Considerando os modelos dos capítulos 3 e 5 acoplados, aparecem mais três parâmetros cuja sensibilidade deve ser estudada: a umidade da madeira (parâmetro de processo), a temperatura de pirólise e o comprimento L_p da região intereletródos que cede calor à região superior (parâmetros do modelo).

6.2.1 - Influência da Umidade da Madeira

O efeito da umidade da madeira sobre os perfis de temperatura e conversão do sólido é mostrado na figura 6.1. O

Fig. 6.1 - Influência da umidade da madeira sobre os perfis de conversão do "char" e de temperatura.

aumento da umidade provoca maior retirada de calor do leito, o que diminui a sua temperatura média com conseqüente redução na conversão do sólido. Este efeito de diminuir a temperatura média do leito deve afetar também a curva elétrica característica, como indica a tabela 6.1.

6.2.2 - Influência da Temperatura de Pirólise

A influência da temperatura de pirólise sobre os perfis de temperatura e conversão é ilustrada na figura 6.2. Observa-se que valores de T_p levam a menores valores médios de temperatura e, conseqüentemente, de conversão.

A temperatura de pirólise define a composição do gás de pirólise e a quantidade relativa entre gás e "char". Uma vez que a quantidade de gás obtida a partir da consideração de equilíbrio é expressamente maior que a de "char", a temperatura de pirólise é um parâmetro do modelo que apresenta influência sobre a composição final do gás, como ilustrado na tabela 6.2. Entretanto, a influência de T_p sobre a composição final é menor que a sobre a composição do gás de pirólise, pois a composição final depende não só da composição inicial do gás, mas também das condições da região intereletrodos (principalmente temperatura e excesso ou falta de vapor de água).

Como observado nos resultados do Capítulo 4, a quantidade de metano produzida na região intereletrodos é extremamente pequena. Sua produção é devido à região de pirólise, como função de T_p . Assim, a escolha adequada da temperatura de pirólise no modelo permite ajustar a composição final de CH_4 .

6.2.3 - Influência do Comprimento L_p

A influência da extensão L_p em que se supôs ocor-

Fig. 6.2 - Influência da temperatura de pirólise sobre os perfis de temperatura e de conversão do "char" na região inter-eletrodos.

rer uma retirada de calor para suprir a região de pirólise e secagem é mostrada na figura 6.3. Observa-se que o perfil de temperatura no trecho inicial do gaseificador é fortemente influenciado pelo valor de L_p . Na parte final, a influência é muito pequena.

A tabela 6.3 mostra que, para os casos simulados a influência de L_p é pequena sobre a composição do gás e a conversão dos sólidos, mas é apreciável na tensão entre os eletrodos e, portanto, na curva elétrica.

6.3 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Para verificar a validade do modelo apresentado nesta dissertação foram comparados seus resultados com dados experimentais dos gaseificadores eletrotérmicos G5 e G3 da CESP.

Os dados básicos referentes a operação tais como vazões de processo, tipo de material, potência elétrica, composição do gás produzido, características geométricas do gaseificador, foram obtidos nos relatórios CESP (1983), CESP (1984) e CESP (1985).

Alguns parâmetros do modelo foram estimados com base em informações contidas nestes relatórios; por exemplo, os coeficientes convectivos h_1 e h_2 foram estimados a partir das informações sobre perdas pelas paredes e perdas pelo eletrodo inferior refrigerado.

Outros parâmetros foram ajustados para aproximar as previsões do modelo aos dados experimentais. Este foi o caso do fator utilizado para multiplicar o valor da condutividade elétrica do leito calculada pela equação (3.7). O fator que melhor se ajustou foi 0,8. Este também foi o caso da temperatura

Fig. 6.3 - Influência do parâmetro L_p sobre os perfis de conversão e de temperatura do leito.

TABELA 6.1 - Influência da umidade da madeira sobre alguns resultados da simulação (mesmas condições da figura 6.1).

Umidade da madeira (%) base úmida	U (V)	$\bar{T}$ (K)	y_{H_2O}	y_{H_2}'	y_{CO}'	y_{CO_2}'	y_{CH_4}'
0	257,8	1016	0,196	0,508	0,306	0,129	0,056
10	262,6	990	0,221	0,511	0,191	0,142	0,055
20	275,5	921	0,311	0,512	0,232	0,186	0,070

TABELA 6.2 - Influência da temperatura de pirólise sobre alguns resultados da simulação (mesmas condições da figura 6.2).

T_p (K)	U (V)	$\bar{T}$ (K)	y_{H_2O}	y_{H_2}'	y_{CO}'	y_{CO_2}'	y_{CH_4}'
773	260,4	1003	0,220	0,465	0,287	0,157	0,091
823	260,9	1000	0,217	0,487	0,292	0,248	0,073
873	262,6	990,5	0,221	0,511	0,291	0,142	0,055

TABELA 6.3 - Influência do parâmetro L_p sobre alguns resultados da simulação (mesmas condições da figura 6.3).

L_p/L	U(V)	$\bar{T}$ (K)	y_{H_2O}	y_{H_2}'	y_{CO}'	y_{CO_2}'	y_{CH_4}'
0,1	279,7	911,9	0,229	0,507	0,287	0,148	0,058
0,3	278,4	912,1	0,229	0,507	0,285	0,150	0,058
0,5	270,1	950,5	0,249	0,509	0,272	0,158	0,061

de pirólise, cujo valor estimado em 873 K (ou 973 K) permite o aparecimento de CH_4 nos gases de pirólise em proporções adequadas ao bom ajuste dos resultados do modelo.

Os resultados previstos pela simulação são comparados com os dados experimentais na tabela 6.4, para três condições de operação. A primeira refere-se a dados gerais da 5ª campanha do G5, a segunda a um período de um dia de operação da mesma campanha e a terceira aos dados da 1ª campanha do G3. Neste último caso a vazão de vapor não fora medida e o valor utilizado na simulação foi estimado.

Pode-se observar que as previsões do modelo concordam razoavelmente bem em termos de composição do gás seco produzido, vazão de gás, potência elétrica, diferença de potencial entre os eletrodos. Os desvios entre as previsões do modelo e os resultados experimentais são inferiores às flutuações típicas de operação de experimentos deste porte e pode-se considerar que o ajuste foi satisfatório.

Na tabela 6.5 são apresentadas as comparações com dados de três outras campanhas: a 1ª, 2ª e 3ª do G5.

A primeira observação a ser feita sobre estes casos é que o valor da vazão média de madeira foi calculado considerando-se o mesmo intervalo de tempo correspondente à geração de gás (na referência original, CESP (1984), os valores de vazão de madeira reportados são menores pois foram calculados sobre o tempo total da operação e não sobre o tempo de operação com geração de gás).

Utilizando os valores obtidos, os resultados da simulação apresentaram em relação aos dados experimentais, desvios bem maiores que os casos da tabela 6.4. Embora alguns dos desvios apresentados pudessem ser explicados pelas flutuações das medidas experimentais, outros foram excessivos, por exemplo os de composição.

TABELA 6.4 - Comparação dos resultados da simulação com dados experimentais

gaseificador/campanha	G5/5a	G5/5b	G3/1
pressão de operação (Pa)	105000	105000	105000
distância intereletrodos (m)	2,0	2,0	2,12
diâmetro do reator (m)	0,8	0,8	0,8
diâmetro médio das partículas (m)	0,05	0,05	0,05
materia sólido	madeira	madeira	carvão vegetal*
vazão de material (kg/s)	0,05275	0,05611	0,006111
composição (% massa, base seca)			
%C (b.s)	49,80	49,80	(97,9)
%H (b.s)	6,06	6,06	-
%O (b.s)	43,54	43,54	-
%Z (b.s)	0,60	0,60	(2,1)
%H ₂ O (b.s)	20,0	20,0	-
vazão de vapor (kg/s)	0,01897	0,01756	(0,005058)
número de pontos de injeção	4	4	2
posição/porcentagem da vazão	0,1/25%	0,1/25%	0,001/25%
	0,3/25%	0,3/25%	0,300/75%
	0,5/25%	0,5/25%	
	0,7/25%	0,7/25%	
temperatura do vapor (K)	500	500	500
corrente elétrica (A)	989	1130	(520)
Parâmetros			
coeficiente convectivo h ₁ (W/m ² /K)	8	8	8
coeficiente convectivo h ₂ (W/m ² /K)	40	40	40
fator multiplicativo da condutividade	0,8	0,8	0,8
temperatura de pirólise (K)	873	873	- *
comprimento L _p /L	0,5	0,5	- *
Resultados	Exper. Simul.	Exper. Simul.	Exper. Simul.
diferença de potencial (V)	326 326,3	350 354,2	- 175,9
potência elétrica (kW)	322,8 322,7	395,5 400,2	84,7 91,46
vazão de gás seco (Nm ³ /h)	261,7 290,4	309,8 304,1	45,6 40,1
composição do gás (% molar,b.s)			
% H ₂	49,77 50,1	49,33 48,4	52,14 52,2
% CO	34,87 33,6	35,63 38,3	43,22 42,0
% CO ₂	10,48 11,3	9,96 8,2	2,11 5,5
% CH ₄	3,44 5,0	3,35 5,0	2,53 0,4
% outros	1,44 -	1,53 -	- -
queda de pressão (Pa)	50-600 42	50-500 117	- -

* não se utilizou o modelo de pirólise e secagem.

() valor estimado

Entretanto, a vazão de vapor reportada não é uma medida exata. Sua medição era feita pela vazão de água que alimenta a caldeira; entretanto, eventualmente haviam purgas e desvios do vapor na linha entre a caldeira e o gaseificador. Logo, o valor reportado é apenas indicativo de um valor limite máximo, válido no caso de não ocorrer purgas de vapor.

Uma vez que as previsões de composição do gás do modelo são sensíveis ao excesso ou falta de vapor, tentou-se reproduzir as condições experimentais variando a vazão de vapor. Isto foi razoavelmente conseguido quando se tomou uma vazão de vapor menor que o valor máximo reportado, como pode ser observado na tabela 6.5.

Isto indica que, sendo o excesso de vapor um parâmetro ao qual o modelo é sensível, uma comparação só pode ser feita corretamente se as vazões de madeira e especialmente a de vapor forem bem conhecidas.

Portanto, para uma validação mais segura do modelo, é necessário dispor de medidas experimentais mais apuradas, especialmente aquelas de maior influência sobre o modelo.

Na figura 6.4 são comparadas as curvas obtidas pela simulação com os pontos ou nuvens de pontos experimentais para as previsões de curva elétrica do reator (tensão x corrente) e curva de produção de gás x potência elétrica, onde se pode observar a aproximação dos resultados da simulação aos dados experimentais.

6.4 - ESTUDO DE UM CASO: PREVISÃO DE AUMENTO DE PRODUÇÃO DE GASES

Para ilustrar a utilização dos resultados prevista pelo modelo foi feita uma comparação dos resultados da simu

TABELA 6.5 - Comparação dos resultados da simulação com dados experimentais.

parâmetros utilizados: $P_0 = 105000 \text{ Pa}$ $T_\ell = 500 \text{ K}$ $h_1 = 8 \text{ W/m}^2/\text{K}$ $h_2 = 40 \text{ W/m}^2/\text{K}$ $\sigma \times 0,8$ $D_t = 0,8 \text{ m}$ $T_{\text{ext}} = 300 \text{ K}$ $d_p(o) = 0,05 \text{ m}$ $T_p = 973 \text{ K}$ $L_p/L = 0,5$									
gaseificador/campanha		G5/1		G5/2		G5/3			
corrente elétrica (A)		755		781		788			
distância intereletrodos (m)		1,2		1,6		1,8			
vazão de madeira (kg/s)*		0,01444		0,03776		0,03284			
número de injeções laterais		2		3		4			
posição/porcentagem de vazão		0,167 / 50% 0,500 / 50%		0,125 / 40% 0,375 / 30% 0,625 / 30%		0,001 / 25% 0,222 / 25% 0,444 / 25% 0,666 / 25%			
vazão de vapor (kg/s)		0,01267		0,009502		0,01539		0,007695 0,01428 0,01285	
Resultados		Exp.		Simulação		Exp.		Simulação	
diferença de potencial (V)		128		150,1 148,8		219		216,2 213,4 228 238,9 238,2	
potência elétrica (kW)		97,1		113,4 112,3		170,7		168,8 166,7 180 188,2 187,7	
vazão de gás seco (Nm ³ /h)		73,2		102,2 98,7		170,6		178,2 166,0 152,2 186,9 184,2	
composição (% molar, base seca)									
% H ₂		51,71		55,8 54,1		49,76		55,6 53,1 49,87 54,0 53,5	
% CO		33,93		28,9 33,9		35,76		27,6 34,8 35,36 33,4 34,8	
% CO ₂		10,23		13,7 10,4		9,84		14,4 9,6 10,01 10,7 9,7	
% CH ₄		2,65		1,6 1,6		3,67		2,3 2,5 3,35 1,9 2,0	
% outros		1,48		- -		0,97		- - 1,41 - -

Fig. 6.4 - Comparação das previsões do modelo com dados experimentais (condições mesmas das Tabelas 6.4 e 6.5).

lação da 5ª campanha do G5 com os da simulação de um caso similar, mas com o dobro da vazão de madeira sendo processada.

Os resultados são mostrados na tabela 6.6. Pelas previsões do modelo, aumentando-se a vazão de madeira, mantida a mesma vazão de vapor e corrente elétrica, diminui a conversão de sólido, mas aumenta substancialmente a vazão de gás, a composição terá maior teor de CO_2 e CH_4 que o caso base e menor teor de CO , porém com praticamente o mesmo poder calorífico. A vazão de "char" não convertido também será maior.

Os resultados prevêm, portanto, a possibilidade de aumentar a produção de gases sem aumentar substancialmente a potência elétrica, resultando, contudo, uma maior produção de "char" não gaseificado.

Evidentemente estas previsões não devem ser tomadas dissociadas das limitações do modelo matemático. A principal delas refere-se à hipótese de equilíbrio químico na região de pirólise, implicando no fato de cerca de 70 e 80% da massa da madeira alimentada ser convertida em gás já nesta região. Na região intereletrodos a massa de sólidos restante é gaseificada e a composição do gás obtido é alterada em função das reações químicas consideradas. O modelo prevê, dessa forma, que aproximadamente metade da vazão molar de gás seco produzido é oriundo da região de pirólise.

É esperado que essa situação, na prática, somente deva ocorrer para tempos de residência do sólido na região de pirólise suficientemente grandes, altas temperaturas, e partículas pequenas, de modo que a partícula como um todo possa ser aquecida e pirolisada, que os voláteis possam ser craqueados e que o equilíbrio possa ser atingido.

O modelo aqui apresentado, devido as suas limitações, não prevê a distância que a madeira deve percorrer para

TABELA 6.6 - Estudo de um caso em que se dobra a vazão de madeira.

pressão de operação (Pa)	105000	
distância intereletrodos (m)	2,0	
diâmetro do reator (m)	0,8	
diâmetro médio das partículas (m)	0,05	
vazão de madeira (kg/s)	0,05275	0,1055
% C	49,80	
% H	6,06	
% O	43,54	
% Z	0,60	
% H ₂ O	20	
vazão de vapor (kg/s)	0,01897	
número de pontos de injeção	4	
posição adimensional e	0,1 / 25%	
	0,3 / 25%	
fração da vazão das injeções	0,5 / 25%	
	0,7 / 25%	
temperatura do vapor (K)	500	
corrente elétrica (A)	989	
coeficiente h_1 (W/m ² /K)	8	
coeficiente h_2 (W/m ² /K)	40	
fator multiplicativo da condutividade elétrica	0,8	
temperatura de pirólise (K)	873	
tensão (V)	326,3	333,6
vazão de gás seco (kmol/s)	$3,601 \times 10^{-3}$	$5,600 \times 10^{-3}$
% H ₂	50,1	49,1
% CO	33,6	27,4
% CO ₂	11,3	15,7
% CH ₄	5,0	7,8
fração molar H ₂ O	16,8	25,6
poder calorífico do gás (J/kmol)	$2,542 \times 10^8$	$2,569 \times 10^8$
conversão de "char"	0,979	0,332
vazão de "char" (kg/s)	$2,2653 \times 10^{-4}$	$1,9519 \times 10^{-3}$
vazão de cinzas (kg/s)	$2,6526 \times 10^{-4}$	$5,3052 \times 10^{-4}$
temperatura média do leito (K)	1056	1025
potência elétrica (kW)	322,7	330,0

ser completamente carbonizada. Assim para o aumento da vazão de madeira, necessitaria ser estudada a possibilidade de entrada de madeira não carbonizada na região intereletrodos.

6.5 - DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com o modelo matemático estão limitados pelas hipóteses adotadas no seu equacionamento. Apesar da concordância com dados experimentais ter sido razoavelmente estabelecida, os resultados devem ser interpretados muito mais quanto ao aspecto qualitativo do que quantitativo.

Deve-se reconhecer que em uma série de pontos do modelo foram estabelecidos procedimentos simplificados, nos quais há necessidade de um maior refinamento do modelo. Os principais são comentados a seguir.

O modelo apresenta dois parâmetros importantes cujos valores, porém, são difíceis de serem estimados a priori: a temperatura de pirólise e o comprimento L_p sobre o qual a carga térmica da pirólise atua sobre a região intereletrodos.

É necessário empregar um outro modelo para a região de pirólise e secagem. O modelo macroscópico de equilíbrio adotado para esta região apresenta aplicação restrita, pois representa apenas uma condição limite, correspondente a tempos de residência elevados e altas temperaturas. É desejável que o modelo para a pirólise considere os processos físicos e químicos fundamentais tais como transferência de calor para a partícula e cinética das reações químicas envolvidas, de modo a se prever corretamente o grau de carbonização e a distribuição (vazões) dos produtos resultantes, que entram na região intereletrodos.

Para o estabelecimento de um modelo mais elabora-

do para a pirólise, certamente será necessário rever as hipóteses aqui adotadas; por exemplo, a condução de calor e as diferenças entre as temperaturas das fases sólida e gasosa são possivelmente importantes na região de pirólise e não poderão ser desprezadas como fora feito no modelo para a região intereletrodos.

De qualquer maneira a maior dificuldade para o estabelecimento de um modelo mais elaborado para a pirólise está no pouco conhecimento existente sobre este processo. Assim, seria recomendável um estudo a nível experimental capaz de conhecer melhor o processo de pirólise e obter informações necessárias para um modelo matemático mais confiável.

O modelo de injeção lateral é também bastante simplificado pois foi elaborado de maneira a ser adaptado ao modelo diferencial unidimensional. Entretanto, um modelo mais elaborado para este ponto possivelmente envolveria passar a modelos bidimensionais, e com isso elevar substancialmente o esforço computacional para a obtenção dos resultados, talvez sem um ganho substancial de informações.

Um parâmetro que mostrou ser muito importante nos resultados é a condutividade elétrica do leito. Este parâmetro precisou ser ajustado para que o modelo oferecesse melhores previsões. Uma vez que o conhecimento sobre a condutividade elétrica de leitos de carvão é pequeno, e muito pouco se sabe sobre resistência de contato entre o eletrodo e um leito móvel (fato este não considerado no modelo) o procedimento de ajustar o valor de σ parece ter sido adequado. Porém maior conhecimento experimental destes parâmetros seria desejável.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

O modelo matemático apresentado representa uma contribuição à modelagem de gaseificadores eletrotérmicos de leito móvel concorrente, no sentido da previsão do comportamento elétrico do reator, da vazão e composição do gás gerado.

A partir do estudo feito nesta dissertação, obtiveram-se as seguintes conclusões:

- a) as previsões da simulação para a curva elétrica característica do reator eletrotérmico são sensíveis aos seguintes parâmetros: condutividade elétrica do leito, diâmetro e comprimento da região intereletrodos, coeficiente efetivo de transmissão de calor para o exterior, distribuição da vazão de vapor pelos pontos de injeção lateral;
- b) as vazões de gás e de sólido na região intereletrodos e a pressão apresentam, pela simulação, influência significativa sobre a conversão do sólido;
- c) as previsões de composição do gás são influenciadas principalmente pelas vazões de madeira e vapor e pela corrente elétrica;
- d) o metano é produzido principalmente durante a pirólise, sendo pequena sua produção na região intereletrodos;
- e) voláteis pesados (alcatrões e pirolenhosos) gerados na pirólise são produtos de não-equilíbrio;
- f) a condutividade elétrica dos leitos nos gaseificadores

eletrotérmicos parece ser cerca de 20% menor que o valor previsto pelas correlações da literatura;

- g) o modelo proposto permitiu uma representação razoável do comportamento dos gaseificadores reais, no tocante à previsão da curva elétrica característica e da produção e composição do gás.

Como sugestões para a continuação deste trabalho, pode-se citar as seguintes:

- procurar eliminar as limitações do modelo para a pirólise, procurando um modelo mais elaborado capaz de prever a distribuição de produtos e o grau de conversão da pirólise, em função dos processos fundamentais de transferência de calor entre as regiões do gaseificador;
- levantamento de dados de operação dos gaseificadores de modo a permitir uma verificação mais exata das previsões do modelo;
- levantamento experimental de operação dos gaseificadores sob novas condições previstas pelo modelo; por exemplo, verificação do caso estudado no item 6.4, operando com vazões maiores de madeira e utilizando pedaços menores;
- elaboração de um modelo matemático unidimensional dinâmico para o estudo do controle do processo.

APÊNDICE A

**EXPRESSÃO DA TAXA DE REAÇÃO GÁS-SÓLIDO
PELO MODELO DE NÚCLEO EXPOSTO**

Considerando-se uma partícula de material sólido e um gás reagente i reagindo entre si e formando produtos gasosos de acordo com o modelo de núcleo exposto, pode-se mostrar como se obtém a expressão para a taxa de reação.

São adotadas as seguintes hipóteses:

- partícula esférica
- regime pseudo-estacionário (retração lenta do diâmetro da partícula)
- reação de 1ª ordem em relação ao gás i .

A taxa de consumo do gás i por unidade de volume de sólido junto à superfície externa da partícula pode ser expressa em função da transferência de massa desde a região ao longe (pressão parcial p_i) até a superfície (pressão parcial p_{is}) da partícula:

$$r' = k_{pi} a (p_i - p_{is}) \quad (A.1)$$

A mesma taxa pode ser expressa em função da cinética da reação química entre o sólido e o gás:

$$r' = \eta_j k_{rj} C_c^{(o)} p_{is} \quad (A.2)$$

onde supôs-se a reação de 1ª ordem em relação ao gás i . O fator de efetividade η_j leva em conta o efeito da difusão interna nos poros e reação dentro da partícula.

Das equações (A.1) e (A.2) tem-se:

$$\frac{r'}{k_{pi} a} = p_i - p_{is} \quad (A.3)$$

$$\frac{r'}{\eta_j k_{rj} C_c^{(b)}} = p_{is} \quad (A.4)$$

que combinadas dão a expressão para a taxa por unidade de volume de partícula sólida:

$$r' = \frac{p_i}{\frac{1}{k_{pi} a} + \frac{1}{\eta_j k_{rj} C_c^{(b)}}} \quad (A.5)$$

A área específica da partícula esférica é:

$$a = \frac{\text{superfície externa}}{\text{volume}} = \frac{\pi d_p^2}{\frac{\pi}{6} d_p^3} = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{d_p^0 f_r} \quad (A.6)$$

onde f_r é a relação entre o diâmetro da partícula em dado instante e o diâmetro inicial da partícula.

A taxa de reação por unidade de volume de reator é

$$r = (1 - \epsilon_\ell) r' \quad (A.7)$$

Combinando as equações (A.5), (A.6) e (A.7) chega-se a:

$$r = \frac{(1 - \epsilon_\ell) p_i}{\frac{d_p^0 f_r}{6 k_{pi}} + \frac{1}{\eta_j k_{rj} C_c^{(b)}}} \quad (A.8)$$

Sendo a reação reversível, pode-se utilizar uma força motriz conveniente que represente a limitação da taxa de reação pelo equilíbrio químico:

$$r = \frac{(1 - \epsilon_\ell)(p_i - p_{ieq})}{\frac{d_p^0 f_r}{6 k_{pi}} + \frac{1}{\eta_j k_{rj} C_c^{(0)}}} \quad (A.9)$$

APÊNDICE B

PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS

a) DENSIDADE DA MISTURA GASOSA

Uma vez que os gaseificadores eletrotérmicos operam sob pressões próximas à atmosférica e temperaturas relativamente elevadas, pode-se utilizar a equação de estado do gás ideal para o cálculo da densidade da mistura gasosa:

$$\rho_g = \frac{P M_g}{R_g T} \quad (\text{B.1})$$

onde M_g é a massa molecular média dos gases:

$$M_g = \sum_{i=1}^5 M_i y_i \quad (\text{B.2})$$

b) CALOR ESPECÍFICO DOS GASES

Na literatura são encontradas várias equações para o cálculo do calor específico dos gases a pressão constante para gás ideal [Reid et alii (1977), Yaws et alii (1976), Peisheng et alii (1982) e outros].

Neste trabalho adotou-se a correlação na forma:

$$c_{pi} = c_{ci} + c_{bi} T + c_{ci} T^{-2} + c_{di} T^2 \quad (\text{B.3})$$

apresentada por Barin e Knache (1973) e também por Karapetyans (1978). Esta correlação apresenta validade em faixas mais amplas de temperatura que outras correlações existentes na literatura.

As constantes utilizadas para cada espécie, dadas na tabela B.1, foram tiradas de Karapetyans (1978).

Para o cálculo do calor específico da mistura gasosa utilizou-se a ponderação em relação à fração molar de cada gás

$$c_{pg} = \sum_{i=1}^5 y_i c_{pi} \quad (B.4)$$

c) CALOR ESPECÍFICO DO CARVÃO

Considerou-se o sólido (carvão) como constituído de "char" e cinzas. Para o "char" utilizou-se o calor específico do carbono e para as cinzas admitiu-se o calor específico do óxido de silício, que é um de seus principais componentes. A dependência do calor específico com a temperatura segue a equação (B.3), com as constantes dadas na tabela B.1, tiradas de Karapetyans (1978).

O calor específico do sólido foi obtido por ponderação pelas frações mássicas destes componentes:

$$c_{ps} = x_{char} c_{pchar} + x_{cinza} c_{pcinza} \quad (B.5)$$

d) CALOR ESPECÍFICO DA MADEIRA E UMIDADE

Para a madeira, o calor específico à temperatura ambiente é da ordem de 2500 J/kg/K, conforme Chan et alii (1984).

Para a umidade da madeira (água, estado líquido) o calor específico à temperatura ambiente é da ordem de 4186 J/kg/K.

TABELA B.1 - Entalpia padrão de formação, coeficiente da correlação de calor específico a pressão constante e faixa de validade da correlação.

Componentes gasosos	$h_{f,i} \times 10^{-8}$ (J kmol ⁻¹)	$c_{a,i} \times 10^{-4}$ (J kmol ⁻¹ K ⁻¹)	$c_{b,i}$ (J kmol ⁻¹ K ⁻²)	$c_{c,i} \times 10^{-7}$ (J kmol ⁻¹ K)	$c_{d,i} \times 10^2$ (J kmol ⁻¹ K ⁻³)	faixa de validade (K)
H ₂ O	-2,4193	3,056	10,30	0	0	298-2750
H ₂	0	2,729	3,265	-5,023	0	298-3000
CO	-1,1058	2,842	4,102	4,605	0	298-2500
CO ₂	-3,9370	4,425	8,791	86,23	0	298-2500
CH ₄	-0,74846	1,432	0	0	-1,743	291-1500
Componentes não gasosos	$h_{f,i} \times 10^{-6}$ (J kg ⁻¹)	$c_{a,i}$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$c_{b,i}$ (J kg ⁻¹ K ⁻²)	$c_{c,i} \times 10^{-7}$ (J kg ⁻¹ K)	$c_{d,i}$ (J kg ⁻¹ K ⁻³)	faixa de validade (K)
"char" (=C)	0	1405	0,3974	-7,112	0	298-2500
cinza(=SiO ₂)	-15,07	93,37	0,2568	-2,407	0	298-2000
madeira	- 5,529	2500	-	-	-	*
umidade (=H ₂ O(ℓ))	-15,89	4186	-	-	-	*

* próximo à temperatura ambiente.

e) ENTALPIA DAS SUBSTÂNCIAS

A entalpia é calculada pela expressão:

$$h_i = h_{f_i} + \int_{298}^T c_{p_i} dT \quad (B.6)$$

onde h_{f_i} é a entalpia de formação padrão da substância i.

Os valores de h_{o_i} estão apresentados na tabela B.1.

A entalpia de formação da madeira (seca) foi calculada a partir do valor de seu poder calorífico, como mostrado a seguir.

A combustão da madeira seca pode ser representada por

onde

$$\begin{aligned} \Delta H_{comb} = - PCS = h_{fCO_{2(g)}} + (\alpha/2) h_{fH_2O_{(l)}} - h_{fmad} - \\ - \left(\frac{2 + \alpha/2 - \beta}{2} \right) h_{fO_2} \end{aligned} \quad (B.8)$$

Lembrando que $h_{fO_2} = 0$ e que, da tabela 5.1 $\alpha=1,461$, $\beta = 0,654$ e $PCS = 1,937 \times 10^7$ J/kg, obtém-se

$$h_{fmad} = -5,469 \times 10^6 \text{ J/kg} \quad (B.9)$$

ou em base isenta de cinza:

$$h_{f_{\text{mad}}} = \frac{-5,469 \times 10^6}{1 - 0,006} = -5,529 \times 10^6 \text{ J/kg mad.seca sem cinza} \quad (\text{B.10})$$

f) ENTALPIA DE REAÇÃO

A entalpia de cada reação poderia ser calculada por:

$$\Delta H_j = \sum_{i=1}^5 v_{ij} h_i \quad (\text{B.11})$$

Lembrando que h_i é calculado pela equação (B.6) e c_{pi} pela equação (B.3), pode-se obter uma expressão polinomial para ΔH_j .

$$\Delta H_j = h_{aj} + h_{bj} T + h_{cj} T^2 + h_{dj} T^{-1} + h_{ej} T^3 \quad (\text{B.12})$$

As constantes envolvidas na equação acima foram calculadas supondo o "char" como carbono simplesmente, e são apresentadas na tabela B.2.

g) VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA

A viscosidade de cada uma das espécies gasosas foi calculada pela correlação empírica [Yaws et alii (1976)]

$$\mu_i = \mu_{ai} + \mu_{bi} T + \mu_{ci} T^2 \quad (\text{B.13})$$

e as constantes para cada espécie são dadas na tabela B.3.

A viscosidade da mistura gasosa foi obtida pela

TABELA B.2 - Constantes para o cálculo das entalpias de reação.

Reação	$h_{aj} \times 10^{-8}$ (J kmol ⁻¹)	$h_{bj} \times 10^{-4}$ (J kmol ⁻¹ K ⁻¹)	h_{cj} (J kmol ⁻¹ K ⁻²)	$h_{dj} \times 10^9$ (J kmol ⁻¹ K)	$h_{ej} \times 10^{+3}$ (J kmol K ⁻³)
C+H ₂ O→CO+H ₂	1,321	0,8288	-3,851	-0,8581	0
C+CO ₂ →2CO	1,795	-0,4270	-2,679	-1,6241	0
C+2H ₂ →CH ₄	-0,5795	-5,7131	31,698	-0,7535	-5,812
CO+H ₂ O→CO ₂ +H ₂	-0,4740	1,2558	-1,172	-0,7660	0

TABELA B.3 - Coeficientes e faixa de validade da correlação de viscosidade dos gases a baixa pressão.

componente	$\mu_{ai} \times 10^5$ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	$\mu_{bi} \times 10^7$ (kg m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	$\mu_{ci} \times 10^{13}$ (kg m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻²)	faixa de validade (K)
H ₂ O	-31,89	41,45	-8,272	273-1273
H ₂	21,87	22,20	-37,51	113-1473
CO	32,28	47,47	-96,48	73-1673
CO ₂	25,45	45,49	-86,49	173-1673
CH ₄	15,96	34,39	-81,40	193-1273

seguinte ponderação [Reid et alii (1977)]

$$\mu = \sum_i \frac{y_i \mu_i}{\sum_i y_k \psi_{ik}} \quad (\text{B.14})$$

onde

$$\psi_{ik} = \frac{\left[1 + (\mu_i/\mu_k)^{1/2} (M_k/M_i)^{1/4} \right]^2}{\left[8 (1 + M_i/M_k) \right]^{1/2}} \quad (\text{B.15})$$

h) DENSIDADE APARENTE DO LEITO E FRAÇÃO DE VAZIOS DO LEITO E DAS PARTÍCULAS

Os seguintes valores para densidade aparente do leito, fração de vazios do leito e fração de vazios da partícula de "char" foram utilizados na simulação:

$$\rho_\ell = 280 \text{ kg/m}^3 \quad (\text{B.16})$$

$$\epsilon_\ell = 0,5 \quad (\text{B.17})$$

$$\epsilon_c = 0,3 \quad (\text{B.18})$$

APÊNDICE C PROGRAMA DE COMPUTADOR GAS/ELET

a) Listagem do Programa de Computador

É apresentada a seguir a listagem do programa com tendo o programa principal, as subrotinas e funções auxiliares.

```

C*****
C** PROGRAMA GAS/ELET: SIMULACAO DA REGIAO INTERELETRODOS DE UM          C0000090
C** ----- GASEIFICADOR ELETROTECNICO DE LEITO MOVEL.                  C0001000
C**          MODELO UNIDIMENSIONAL, ESTAO ESTACIONARIO                  C0002000
C**          4 REACCES QUIMICAS (3 HETEROG. P.D. NUCLEO EXPOSTO)        C0003000
C**          TEMPERATURAS DAS FASES SOLIDA E GASOSA IGUAIS              C0003100
C**          SEM CONDUCAO DE CALOR, ESCOAMENTO "PLUG FLOW"               C0003200
C** NOTACAO: Y(1) = VAZAO MOLAR ADIMENSIONAL DE H2O                    C0003300
C**          Y(2) = VAZAO MOLAR ADIMENSIONAL DE H2                      C0004000
C**          Y(3) = VAZAO MOLAR ADIMENSIONAL DE CO                     C0005000
C**          Y(4) = VAZAO MOLAR ADIMENSIONAL DE CO2                     C0006000
C**          Y(5) = VAZAO MOLAR ADIMENSIONAL DE CH4                     C0007000
C**          Y(6) = TEMPERATURA ADIMENSIONAL (T/T0)                     C0008000
C**          Y(7) = PRESSAO TOTAL ADIMENSIONAL (P/P0)                   C0009000
C**          Y(8) = POTENCIAL ELETRICO ADIMENSIONAL (V/V0)               C0010000
C** OBS: (1) NO PROGRAMA N/C SE UTILIZA CONDUTIVIDADE ELETRICA DO LEITO, C0011000
C**          MAS SIM SEU INVERSO, A RESISTIVIDADE ELETRICA              C0012000
C**          (2) ACRESCENTOU-SE MAIS UMA EQUACAO DIFERENCIAL AO SISTEMA PARA C0013000
C**          O CALCULO DA TEMPERATURA MEDIA DO LEITO                     C0014000
C*****                                                                    C0015000
C*****                                                                    C0016000

      DIMENSION Y(9),DY(5),EPS(9),A(9,9),L(9),PK(9)                      C0001700
      DIMENSION P1(9),PH(9),P2(9),AK1(9),AK2(9),AK3(9)                  C0001800
      DIMENSION PL(7),ZL(7),W(7),CCREL(10)                             C0001900
      COMMON/A1/YG(6),COEF(5,5),FAO,TO,PC,VCLTC,FOCHAR,WGINZA,FNCHAR,FE C0002000
      COMMON/A2/AT,AL,DT,HTC1,HTC2,ZH2,TEXT,DENSJ,RHCL,EPSC,DPC,VCLT,FS C0002100
      COMMON/A3/YC(6),FC(6),XC,T,P,V,COF,RCG,EPSC,VISC,PHM,REY,FR,CCO C0002200
      COMMON/A4/RATE(5),SF,GR,QJ,FGS,HG,HS,THECIA,FGAS,WCHAR,AMULII C0002300
      COMMON/A5/QPIR,ZPIR,XCHAR                                          C0002400
      DATA (COEF(I,1),I=1,5)/-1.,+1.,+1., 0., 0./                      C0002500
      DATA (COEF(I,2),I=1,5)/ 0., 0.,+2.,-1., 0./                      C0002600
      DATA (COEF(I,3),I=1,5)/ 0.,-2., 0., 0.,+1./                      C0002700
      DATA (COEF(I,4),I=1,5)/-1.,+1.,-1.,+1., 0./                      C0002800
C----- ENTADA DOS DADOS ----- C0002900
      READ(5,/) WSOL,(WC1),I=1,4),DPO,RHCL,EPSC,EPSC                     C0003000
                                                                              C0003100
                                                                              C0003200

002:001D:1 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT C
      READ(5,/) FGAS,(YG(I),I=1,5),FO C0003300
002:0032:1 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT C
      READ(5,/) TO,TEXT,HTC1,HTC2,ZH2,AL,DT C0003400
002:004E:1 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT C
      READ(5,/) NL,IL,FL,(PL(I),I=1,NL),(ZL(I),I=1,NL) C0003500
002:006B:1 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT C
      READ(5,/) NCOR,(CCREL(I),I=1,NCOR) C0003600
002:007C:1 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT C
      READ(5,/) QPIR,ZPIR C0003700
002:0089:1 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT C
C----- CALCULOS INICIAIS ----- C0003800
      FAO = FGAS C0004000
      WMAD = WSOL C0004100
      WGINZA = W(4)*WSOL C0004200
      WCHAR = WSOL-WGINZA C0004300
      ALFA = W(2)*12./W(1) C0004400
      BETA = W(3)*12./W(1)/16. C0004500

```

```

PMCHAR = 12. + ALFA + 16.*BETA                                (CCC46CC
FOCHAR = WCHAR/PMCHAR                                          (CCC4700
AT      = 3.14159*DT*DT*0.25                                    (CCC4800
RHOC    = RHOL/(1.-EPSL)                                        (CCC4900
CCO     = W(1)*RHOC/12.                                         (CCC5000
COEF(1,1) = BETA -1.                                           (CCC5100
COEF(2,1) = 1.- BETA + 0.5*ALFA                                (CCC5200
COEF(1,2) = BETA                                               (CCC5300
COEF(2,2) = 0.5*ALFA - BETA                                    (CCC5400
COEF(1,3) = BETA                                               (CCC5500
COEF(2,3) = 0.5*ALFA - BETA - 2.                               (CCC5600
AMVAPH  = (FL+FGAS*YG(1))*13.*3600.                            (CCC5700
AMSQLH  = WSQL*3600.                                           (CCC5800
C----- IMPRESSAO DOS VALORES INICIAIS -----                (CCC5900
WRITE(6,103)                                                    (CCC6000

WRITE(6,/) "CASO NUMERO ",JK                                    (CCC6100
WRITE(6,101) TO,AMVAPH,TO,AMSQLH,TEXT,AL,HTC1,DT,HTC2,DPO,ZH2, (CCC6200
1 RHOL,FAO,EPSC,FGAS,EPSC,CCO,CPIR,ZPIR                       (CCC6300
101 FORMAT(/,2X," TC = ",E12.5," K ",10X,"VAPOR = ",E12.5," KG/H (CCC6400
1 " , /,2X," TPIR = ",E12.5," KELVIN",10X," CHAR = ",E12.5," KG/H" (CCC6500
2 " , /,2X," TEXT = ",E12.5," KELVIN",10X," L = ",E12.5," M" (CCC6600
3 " , /,2X," HTC1 = ",E12.5," W/M2/K",10X," DT = ",E12.5," M" (CCC6700
4 " , /,2X," HTC2 = ",E12.5," W/M2/K",10X," DPO = ",E12.5," M" (CCC6800
5 " , /,2X," ZH2 = ",E12.5," ",10X," RHOL = ",E12.5," KG/M3" (CCC6900
6 " , /,2X," FAO = ",E12.5," KMOL/S",10X," EPSC = ",E12.5 (CCC7000
7 " , /,2X," FGAS = ",E12.5," KMOL/S",10X," EPSC = ",E12.5 (CCC7100
8 " , /,2X," CCO = ",E12.5," KMOL/M3",9X," CFIR = ",E12.5," J/S" (CCC7200
9 " , /,2X," ZPIR = ",E12.5,/) (CCC7300
WRITE(6,103)                                                    (CCC7400
103 FORMAT(/,2X,"-----",/) (CCC7500
IF(NL.NE.0) WRITE(6,102)NL,TL,NL,(ZL(I),PL(I),I=1,NL) (CCC7600
102 FORMAT(/," NL=",I2,EX,"TL=",E12.4," KELVIN",20X,"ZL",12X,"PL", (CCC7700
/,"(,52X,E12.4),/) (CCC7800
WRITE(6,/) " CORRENTES DE ENTRADA JUNTO AO ELETRODO SUPERIOR" (CCC8000
WRITE(6,/) " SOLIDO (KG/S) = ",WSQL (CCC8100
WRITE(6,/) " C (2) = ",W(1) (CCC8200
WRITE(6,/) " H (2) = ",W(2) (CCC8300
WRITE(6,/) " O (2) = ",W(3) (CCC8400
WRITE(6,/) " CINZA (2) = ",W(4) (CCC8500
WRITE(6,/) " ALFA = ",ALFA (CCC8600
WRITE(6,/) " BETA = ",BETA (CCC8700
WRITE(6,/) " CINZA(KG/S) = ",WCINZA (CCC8800
WRITE(6,/) " GAS (KMOL/S) = ",FGAS (CCC8900
WRITE(6,/) " H2O (XMO) = ",YG(1) (CCC9000
WRITE(6,/) " H2 (XMO) = ",YG(2) (CCC9100
WRITE(6,/) " CO (XMO) = ",YG(3) (CCC9200
WRITE(6,/) " CO2 (XMO) = ",YG(4) (CCC9300
WRITE(6,/) " CH4 (XMO) = ",YG(5) (CCC9400
WRITE(6,/) " CORRENTE DE INJECAO LATERAL" (CCC9500
WRITE(6,/) " VAPOR (KMOL/S) = ",FL (CCC9600
WRITE(6,/) "-----" (CCC9700
C----- LEVANTAMENTO DA CURVA U X I -----                (CCC9800
DO 500 ITC=1,NCOR (CCC9900
COR = CORREL(ITC) (CCC0000
WRITE(6,213) (CCC0100
213 FORMAT(/," Z/L ZC CONV YH2O YH2 YCO YCO2 YCH4 (CCC0200
/," Y (K) P(PA) V(VOLT) FG(KMOL/S) FGS(KMOL/S)",/) (CCC0300
DENSJ = COR/AT (CCC0400
C----- VALORES INICIAIS PARA INTEGRACAO (EM Z=0) ---- (CCC0500

```

```

      DO 10 I=1,9
10    EPS(I) = 0.01
      DO 22 I=1,5
22    Y(I) = YG(I)*FGAS/FAC
      Y(6) = 1.
      Y(7) = 1.
      Y(8) = 0.
      Y(9) = 0.
      VOLTQ= DENSJ*AL*RST(TO)
      Z = 0.
      N = 9
      IF(NL.NE.0) GO TO 247
C----- SEM INJECAO LATERAL DE VAPOR -----
247  ZL(1) = ZH2
      ZL(2) = 1.
      DO 400 I=1,2
      H = 0.03
      E = ZL(I)
      CALL DYCALC(DY,Y,Z,N)
      CALL IMPRIM(Y,DY,Z,N)
50    CALL PKSIC(Y,DY,Z,N,1,EPS,A,L,MK,P1,PM,P2,AK1,AK2,AK3,H,E)
      IF(Z.LI.E) GO TO 50
400  CONTINUE
      GO TO 347
C----- COM INJECAO LATERAL DE VAPOR -----
247  ZL(NL+1) = ZH2
      ZL(NL+2) = 1.
      PL(NL+1) = 0.
      DO 450 I=1,NL+2
      H = 0.03
      E = ZL(I)
      CALL DYCALC(DY,Y,Z,N)
      CALL IMPRIM(Y,DY,Z,N)
51    CALL RKSI(Y,DY,Z,N,1,EPS,A,L,MK,P1,PM,P2,AK1,AK2,AK3,H,E)
      IF(Z.LI.E) GO TO 51
      IF(I.GT.NL) GO TO 450
      FLI = FL*PL(I)
      HL = FLI*EP(1,TL)
      TG = ((HG+HS)*Y(E)*TO + HL*TL)/(HG+HS+HL)
      Y(6) = TG/TO
      Y(1) = Y(1)+FLI/FAC
450  CONTINUE
C-----
347  CONTINUE
      POT=VOLT*COR
      GAS=FGS*22.4*3600.
1000 FORMAT(1X,8(F6.3,2X),I6,2X,I7,2X,I4,2(2X,E11.4))
2000 FORMAT(1X,24X,5(F6.3,2X),12X,15,/)
      WRITE(6,300) COR,POT,VOLT,GAS,IMEDIA,FGS
300  FORMAT(//,1X," I = ",E10.4," AMPERE ",15X," POT= ",E10.4," WATT",
1/,1X," V = ",E10.4," VOLT ",15X," GAS = ",E10.4," NM3/H",
2/,1X," TM= ",E10.4," KELVIN ",15X," FGS = ",E10.4," KMOL/S",
3/,4("-----"),/)
500  CONTINUE
800  STOP
      END

```

```

(C0010300
(C0010400
(C0010500
(C0010600
(C0010700
(C0010800
(C0010900
(C0011000
(C0011100
(C0011200
(C0011300
(C0011400
(C0011500
(C0011600
(C0011700
(C0011800
(C0011900
(C0012000
(C0012100
(C0012200
(C0012300
(C0012400
(C0012500
(C0012600
(C0012700
(C0012800
(C0012900
(C0013000
(C0013100
(C0013200
(C0013300
(C0013400
(C0013500
(C0013600
(C0013700
(C0013800
(C0013900
(C0014000
(C0014100
(C0014200
(C0014300
(C0014400
(C0014500
(C0014600
(C0014700
(C0014800
(C0014900
(C0015000
(C0015100
(C0015200
(C0015300
(C0015400
(C0015500
(C0015600
(C0015800
(C0015900

```

=====

```

SUBROUTINE DYCALC(DY,Y,Z,N)
COMMON/A1/YG(6),CDEF(5,5),FAC,TO,P0,VCLTO,FOCHAR,WCINZA,PMCHAR,FG
COMMON/A2/AT,AL,DT,HIC1,HTC2,ZH2,TEXT,DENSJ,RHCL,EPSC,DPO,VOLT,FS
COMMON/A3/YC(6),F(6),XC,T,P,V,COG,ROG,EPSC,VISC,PM,REY,FF,CCO
COMMON/A4/RATE(5),QP,QR,QJ,FIS,HG,HS,TMEDIA,FGAS,WCHAR,AMULTI
COMMON/A5/QPIR,ZPIR,XCHAR
DIMENSION Y(N),DY(N),R(5),PMCL(6)
DATA PMOL / 18.015,2.016,28.01,44.01,16.043,28.054 /
F(6) = 0.
FG = F(6)
DO 10 I=1,5
IF(Y(I).LT.0.) Y(I)=1.E-20
F(I) = Y(I)*FAO
10 FG = FG + F(I)
AUX = 1./FG
PM = 0.
DO 20 I=1,6
YC(I) = F(I)*AUX
20 PM = PM + YC(I)*PMOL(I)
I = Y(6)*TO
P = Y(7)*P0
ROG = P/8314./T
FCHAR = FOCHAR
DO 30 I=1,5
30 FCHAR = FCHAR - (F(I) - YC(I)*FGAS)
IF(FCHAR.LT.0.) FCHAR = 1.E-10
XC = 1. - FCHAR/FOCHAR
IF(XC.LT.0.99) GO TO 35
XC = 0.99
FCHAR = 0.01*FOCHAR
35 FR = (1. - XC)**C.333
WCHAR = FCHAR*PMCHAR
WSOL = WCHAR*WCINZA
XCHAR = WCHAR/WSOL
XCINZA = 1.-XCHAR
UGAS = FG/AT/ROG
USOL = WSOL/AT/RHCL
US = UGAS - USOL
VISC = VISCN(YC,T)
REY = FF*DPO*US*ROG*PM/VISC
REYM = REY/(1.-EPSC)
FAT = (1.75 + 150./REYM)*(1.-EPSC)/(EPSC*EPSC*EPSC)
DY(7) = -2.*FAT*ROG*PM*US*US/(DPO*FR)*AL/P0
DY(9) = Y(6)
TMEDIA= Y(9)*TO
CALL RATES
AUX = AL*AT/FAO
DO 50 I=1,5
R(I) = 0.
DO 40 J=1,4
40 R(I) = R(I) + CDEF(I,J)*RATE(J)
50 DY(I)= AUX*R(I)
QR = 0.
DO 60 J=1,4
60 QR = QR - DELTAH(J,T)*RATE(J)
HTC = HTC1
IF (Z.GE.ZH2) HTC=HTC2
AUX = DENSJ*RSF(T)
CJ = AUX*DENSJ
CP = HTC*(T-TEXT)*4./DT

```



```

HS = WSCL*CPC(T,XCHAR)                                (C022200
HG = 0.                                                  (C022100
DO 70 I=1,5                                             (C022200
70 HG = HG + F(I)*CP(I,I)                              (C022300
CCCC DY(6) = (QR+QJ-QP)/(HS+HG)*AL*AT/TO              (C022400
IF (Z.GE.ZPIR) QPIR=0.                                (C022500
DY(6) = (QR+QJ-QP-QPIR/ZPIR/AT/AL)/(HS+HG)*AL*AT/TO (C022600
DY(8) = AUX*AL/VOLTC                                   (C022700
RETURN                                                  (C022800
END                                                      (C022900

```

SE

```

=====
SUBROUTINE IMPRIM(Y,DY,Z,N)                                (C023000
DIMENSION Y(N),DY(N),YBS(6)                             (C023100
COMMON/A1/YG(6),CDEF(5,5),FA0,TO,PO,VOLTO,FOCHAR,WCINZA,PMCHAR,FG (C023200
COMMON/A2/AT,AL,DT,HTC1,HTC2,ZH2,TEXT,DENSJ,RHCL,EPSC,OPC,VOLT,FS (C023300
COMMON/A3/YC(6),F(6),XC,T,P,V,CCR,RCC,EPSC,VISC,PMH,REY,FF,CCO (C023400
COMMON/A4/RATE(5),QP,QR,QJ,FGS,HG,HS,TMEDIA,FGAS,WCHAR,AMULTI (C023500
COMMON/A5/QPIR,ZPIR,XCHAR                               (C023600
FGS= FG*(1.-YC(1))                                       (C023700
AUX= 0.                                                  (C023800
IF (FGS.EQ.0.)GO TO 30                                  (C023900
AUX= 1./FGS                                              (C024000
30 DO 20 I=2,6                                           (C024100
20 YBS(I) = F(I)*AUX                                     (C024200
DELP = FO - P                                           (C024300
VOLT = Y(8)*VOLTO                                       (C024400
WRITE(6,1000) Z,XC,(YC(I),I=1,5),T,P,VOLT,FG,FGS     (C024500
WRITE(6,2000) (YBS(I),I=2,5)                           (C024600
CCCC WRITE(6,3000) (F(I),I=1,6),Y(9),HG,HS            (C024700
CCCC WRITE(6,3000) (RATE(J),J=1,5),QP,QR,QJ,VISC,FR   (C024800
CCCC WRITE(6,3000) (DY(I),I=1,6),DELP                 (C024900
IF (Z.LT.0.9999)GO TO 50                               (C025000
Z=1.01                                                  (C025100
1000 FORMAT(1X,7(F6.3,2X),I6,2X,I7,2X,I4,2(2X,E11.4)) (C025200
2000 FORMAT(1X,24X,4(F6.3,2X),10X,I7)                  (C025300
3000 FORMAT(1X, 3X,10(E9.3,2X))                         (C025400
50 RETURN                                              (C025500
END                                                      (C025600

```

SE

```

=====
SUBROUTINE RATES                                          (C025700
DIMENSION AKR(6),FI(6),ETA(6)                          (C025800
COMMON/A1/YG(6),CDEF(5,5),FA0,TO,PO,VOLTO,FOCHAR,WCINZA,PMCHAR,FG (C025900
COMMON/A2/AT,AL,DT,HTC1,HTC2,ZH2,TEXT,DENSJ,RHCL,EPSC,OPC,VOLT,FS (C026000
COMMON/A3/YC(6),F(6),XC,T,P,V,CCR,RCC,EPSC,VISC,PMH,REY,FF,CCO (C026100
COMMON/A4/RATE(5),QP,QR,QJ,FGS,HG,HS,TMEDIA,FGAS,WCHAR,AMULTI (C026200
COMMON/A5/QPIR,ZPIR,XCHAR                               (C026300
YH2=YC(1)                                               (C026400
YH2=YC(2)                                               (C026500
YCO=YC(3)                                               (C026600
YCO2=YC(4)                                              (C026700
YCH4=YC(5)                                              (C026800
C-----REACAO "SHIFT"-----                          (C026900

```

```

      AUX      = 2778.*EXP(-1511./T)
      RATE(4) = AUX*EPSL*(YCO*YH2O-YCO2*YH2/ECK(4,T))*ROG*ROG
C-----REACOES HETEROGENEAS-----
      IF(XC.LT.0.99) GO TO 400
      RATE(1)=C.
      RATE(2)=0.
      RATE(3)=C.
      GO TO 500
400 CONTINUE
      AKR(1) = 1.37E+02*EXP(-25100./T)
      AKR(2) = AKR(1)
      AKR(3) = 3.12E-14*EXP(-3059./T)
      DI      = 43.16/P*(T/1800.)**1.75
      SC      = VISC/(ROG*PMF*DI)
      AKPI    = 2.06/(EPSL*F)*(1./SC)**0.657*(1./REY)**0.5/5*FG/AT
      AUX     = DPO*FR/6.*SCRT(CCO*8314.*T/DI/EPSC/EPSC)
      DO 10 J=1,3
      FI(J) = AUX*SQRT(AKR(J))
      ETA(J) = (1./TANH(3.*FI(J))-0.333/FI(J))/FI(J)
10 IF(ETA(J).LT.0.) WRITE(6,/) " ETA ("J,") = ",ETA(J)
      AKDIF = DPO*FR/6./AKPI
      AUX1 = AKDIF + 1./(ETA(1)*AKR(1)*CC0)
      RATE(1) = (1.-EPSL)/AUX1*(YH2O-YCO*YH2*P/ECK(1,T))*P
      AUX2 = AKDIF + 1./(ETA(2)*AKR(2)*CC0)
      RATE(2) = (1.-EPSL)/AUX2*(YCO2-YCO*YCO*P/ECK(2,T))*P
      RATE(3) = (1.-EPSL)*AKR(3)*CC0*(YH2*YH2-YCH4/P*ECK(3,T))*P*P
500 RETURN
      END

```

```

=====
FUNCTION CP(I,TK)
  DIMENSION CA(6),CB(6),CC(6),CD(6)
  DATA (CA(I),I=1,5)/30557.8,27292.7,28422.9,44246.02,14324.5/
  DATA (CB(I),I=1,5)/10.29756,3.2651,4.1023,8.7906,74.6992/
  DATA (CC(I),I=1,5)/(-5.0232E+7,4.6046E+7,3.6232E+8,0./
  DATA (CD(I),I=1,5)/0.,0.,0.,-1.74346E-2/
  T=TK
  IF(T.GT.2300.) T=2300.
  CP = CA(I)+CB(I)*T-CC(I)/T/T+CD(I)*T*T
  RETURN
END

```

```

=====
FUNCTION VISCN(Y,TK)
  DIMENSION Y(6),PMCL(6),FI(6,6),VISA(6),VISE(6),VISC(6),VISCOI(6)
  DATA PMCL / 18.015,2.016,28.01,44.01,16.043,28.054 /
  DATA VISA/-31.89,21.87,32.28,25.45,15.96,3.586/
  DATA VISE/41.45E-2,22.2E-2,47.47E-2,45.49E-2,34.39E-2,35.13E-2/
  DATA VISC/-8.272E-6,-37.51E-6,-96.48E-6,-86.49E-6,-81.40E-6,
1      -80.55E-6/
  T=TK
  IF(T.GT.1300.) T=1300.
C----- VISCOSIDADE DE CADA GAS A BAIXA PRESSAO-----
  DO 700 I=1,6

```

```

700 VISC0I(I)=0.
DO 701 I=1,6
701 VISC0I(I)=VISA(I)+VISB(I)*T+VISC(I)*I*T
C----- VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA A BAIXA PRESSAO-----
DO 705 I=1,6
DO 702 J=1,6
RELVIS=(VISC0I(I)/VISC0I(J))
RELPEM=PMCL(J)/PMCL(I)
FI(I-J)= ((1.+SQRT(RELVIS)*RELPEM**(.25))**2.)/(SQRT(8.+(1.+1./
1 RELPEM)))
702 CONTINUE
705 CONTINUE
VISCMP=0.
DO 707 I=1,6
SUMYFI=0.
DO 703 J=1,6
SUMYFI=SUMYFI+Y(J)*FI(I,J)
703 CONTINUE
VISCMP=VISCMP+Y(I)*VISC0I(I)/SUMYFI
707 CONTINUE
VISCMP=VISCMP*1.E-7
RETURN
END

```

```

(C032000
(C032100
(C032200
(C032300
(C032400
(C032500
(C032600
(C032700
(C032800
(C032900
(C033000
(C033100
(C033200
(C033300
(C033400
(C033500
(C033600
(C033700
(C033800
(C033900
(C034000
(C034100
(C034200

```

SE

```

=====
FUNCTION CPC(TK,XCHAR)

```

```

T=TK
IF (T.GT.2000.) T=2000.
CPCHAR=1405.+.3974*T-7.112E+7/T/T
CPCINZ= 932.+.2564*T-2.403E+7/T/T
CPC = CPCHAR*XCHAR+CPCINZ*(1.-XCHAR)
RETURN
END

```

```

(C034300
(C034400
(C034500
(C034600
(C034700
(C034800
(C034900
(C035000

```

SE

```

=====
FUNCTION FST(T)

```

```

RST = 0.1137*EXP(-6.89E-04*(T-273.))*.125
RETURN
END

```

```

(C035100
(C035200
(C035300
(C035400

```

SE

```

=====
FUNCTION EQK(J,T)

```

```

DIMEAS(ON A(5),ER(5)
DATA A / 3.139E+12,1.238E+14,1.453E-11,2.65E-2,2.15035E+23/
DATA ER/ 16335.,20282.,-10999.,-3956.,27334./
EQK = A(J)*EXP(-ER(J)/T)
RETURN
END

```

```

(C035500
(C035600
(C035700
(C035800
(C035900
(C036000
(C036100

```

SE

```

FUNCTION DELTAH(J,T)
DIMENSION DHA(5),DHE(5),DHC(5),DHD(5),DHE(5)
DATA DHA/1.321E+8 ,1.77507E+8,-5.79535E+7,-4.7399E+7,1.9005E+8 /
DATA DHB/8288.28 , -4269.72 , -57130.528 ,12558. ,65418.81 /
DATA DHC/-3.85112 , -2.67904 ,31.698485 , -1.17203 , -35.5496 /
DATA DHD/-8.5813E+8,-1.6241E+9,-7.5348E+8 ,7.66038E+8,-1.0465E+8/
DATA DHE/0. ,0. , -5.8115E-3 ,0. ,5.8115E-3 /
T = TX
IF (T.GT.2000.) T=2000.
DELTAH = DHA(J)+DHB(J)*T+DHC(J)*T+T+DHD(J)/T+DHE(J)*T+T+T
RETURN
END

```

SF

```

=====
SUBROUTINE RKSI(Y,DY,T,N,KEY,EPS,AM,L,MK,P1,PM,P2,AK1,AK2,AK3,H,E)
DIMENSION Y(N),DY(N),EPS(N),AM(N,N),AK1(N),AK2(N),AK3(N)
DIMENSION L(N),MK(N),P1(N),PM(N),P2(N)
B2 = 0.75
B31 = -0.630172
B32 = -0.24235
R1 = 1.03758
R2 = 0.83494
C ----- CALCULO DO JACOBIANO : ANALITICAMENTE -----
IF (KEY) 300,400,400
300 CALL ADERIV(AM,Y,T,N)
GO TO 500
C ----- CALCULO DO JACOBIANO : NUMERICAMENTE -----
400 DO 430 J=1,N
CALL DYCALC(DY,Y,T,N)
DO 410 I=1,N
410 AM(I,J)=DY(I)
DELTA=0.0001*(ABS(Y(J))+ABS(EPS(J)))
Y(J)=Y(J)+DELTA
CALL DYCALC(DY,Y,T,N)
DO 420 I=1,N
420 AM(I,J)=(DY(I)-AM(I,J))/DELTA
430 Y(J)=Y(J)-DELTA
500 CONTINUE
C ----- CALCULO DA MATRIZ ( <IDENTIDADE> + H*A* <JACOBIANO> ) -----
HA=H*0.435867
DO 600 I=1,N
DO 600 J=1,N
600 AM(I,J)=-HA*AM(I,J)
DO 605 I=1,N
605 AM(I,I)=AM(I,I)+1.
CALL MINV(AM,N,L,MK,N,N)
C ----- CALCULO DE YPREDITOR COM UM E COM DOIS PASSOS -----
CALL DYCALC(DY,Y,T,N)
CALL HMATF(AK1,H,AM,DY,N)
DO 610 I=1,N
610 P1(I)=Y(I)+B2*AK1(I)
CALL DYCALC(DY,P1,T,N)
CALL HMATF(AK2,H,AM,DY,N)
DO 620 I=1,N
620 P1(I)=B31*AK1(I)+B32*AK2(I)
CALL HMATF(AK3,1.,AM,P1,N)

```

```

DO 630 I=1,N
630 P1(I)=Y(I)+R1*AK1(I)+R2*AK2(I)+AK3(I)      (C041600
700 HMEIO=H*0.5                                (C041700
      CALL DYCALC(DY,Y,T,N)                     (C041800
      CALL HMATF(AK1,HMEIO,AM,DY,N)              (C041900
DO 640 I=1,N                                    (C042000
640 PM(I)=Y(I)+B2*AK1(I)                        (C042100
      CALL DYCALC(DY,PM,T,N)                     (C042200
      CALL HMATF(AK2,HMEIO,AM,DY,N)              (C042300
DO 650 I=1,N                                    (C042400
650 PM(I)=B31*AK1(I)+B32*AK2(I)                (C042500
      CALL HMATF(AK3,1.,FM,PM,N)                 (C042600
DO 660 I=1,N                                    (C042700
660 PM(I)=Y(I)+R1*AK1(I)+R2*AK2(I)+AK3(I)      (C042800
      CALL DYCALC(DY,PM,T,N)                     (C042900
      CALL HMATF(AK1,HMEIO,AM,DY,N)              (C043000
DO 670 I=1,N                                    (C043100
670 P2(I)=PM(I)+B2*AK1(I)                       (C043200
      CALL DYCALC(DY,P2,T,N)                     (C043300
      CALL HMATF(AK2,HMEIO,AM,DY,N)              (C043400
DO 680 I=1,N                                    (C043500
680 P2(I)=B31*AK1(I)+B32*AK2(I)                (C043600
      CALL HMATF(AK3,1.,AP,P2,N)                 (C043700
DO 690 I=1,N                                    (C043800
690 P2(I)=PM(I)+R1*AK1(I)+R2*AK2(I)+AK3(I)      (C043900
C ----- CALCULO DO ERFO E CHECA PRECISAO ----- (C044000
      GMAX=ABS(P2(I)-P1(I))/EPS(I)                (C044100
DO 800 I=2,N                                    (C044200
      C=ABS(P2(I)-P1(I))/EPS(I)                  (C044300
800 IF(CMAX.LT.C) GMAX=C                        (C044400
      IF(CMAX.LT.1.) GO TO 1100                   (C044500
      H=HMEIO                                     (C044600
DO 1000 I=1,N                                   (C044700
1000 P1(I)=PM(I)                                (C044800
      GO TO 700                                   (C044900
C ----- FIM DO PASSO: PREPARA ADVO PASSO ----- (C045000
1100 DO 1200 I=1,N                              (C045100
1200 Y(I)=P2(I)+(P2(I)-P1(I))/7.                (C045200
      T=T+H                                       (C045300
      CALL DYCALC(DY,Y,T,N)                     (C045400
      CALL IMPFIM(Y,DY,T,N)                     (C045500
      AMIN=3.                                    (C045600
      IF(CMAX.GT.0.0030864) AMIN=1./SQRT(SQRT(4.*GMAX)) (C045700
      H=H*AMIN                                   (C045800
      IF(H.GT.E-T) H=E-T                        (C045900
      RETURN                                     (C046000
      END                                         (C046100

```

SE

```

=====
SUBROUTINE HMATF(AK,H,AM,F,N)
C----- EFEITUA <AK> = H * <<AV>> * <F> (C046300
      DIMENSION AK(N),AM(N,N),F(N)              (C046400
DO 20 I=1,N                                     (C046500
      AK(I)=0.                                   (C046600
DO 10 J=1,N                                    (C046700
10      AK(I)=AK(I) + AM(I,J)*F(J)              (C046800
20      AK(I)= H*AK(I)                          (C046900

```

RETURN
END

CC047100
CC047200
SE

=====

SUBROUTINE ADERIV(AJAC,Y,T,A)
DIMENSION AJAC(N,N),Y(N)
C----- CONSTRUIDA PELO USUARIO: AJAC(I,J)=(DEL F(I)/DEL Y(J))
RETURN
END

CC047300
CC047400
CC047500
CC047600
CC047700
SE

=====

C SUBROUTINE MINV(A,N,L,MK,NN)
*****INVERTE MATRIX A*****
DIMENSION A(NN),L(N),MK(N)
D=1.
NK=-N
DO 80 K=1,N
MK=NK+N
L(K)=K
MK(K)=K
KK=NK+K
BIGA=A(KK)
DO 20 J=K,N
IZ=N*(J-1)
DO 20 I=X,N
IJ=IZ+I
10 IF(ABS(BIGA)-ABS(A(IJ)))15,20,20
15 BIGA=A(IJ)
L(K)=I
MK(K)=J
20 CONTINUE
C ***** TROCA DE COLUNAS *****
J=L(K)
IF(J-K)35,35,25
25 KI=K-N
DO 30 I=1,N
KI=KI+N
HOLD=-A(KI)
JI=KI-K+J
A(KI)=A(JI)
30 A(JI)=HOLD
C ***** TROCA DE COLUNAS *****
35 I=MK(K)
IF(I-K)45,45,38
38 JP=N*(I-1)
DO 40 J=1,N
JK=NK+J
JI=JP+J
HOLD=-A(JK)
A(JK)=A(JI)
40 A(JI)=HOLD
C ***** DIVIDE COLUNA POR - PIVOT *****
45 IF(BIGA)48,46,43
46 D=0.

CC047800
CC047900
CC048000
CC048100
CC048200
CC048300
CC048400
CC048500
CC048600
CC048700
CC048800
CC048900
CC049000
CC049100
CC049200
CC049300
CC049400
CC049500
CC049600
CC049700
CC049800
CC049900
CC050000
CC050100
CC050200
CC050300
CC050400
CC050500
CC050600
CC050700
CC050800
CC050900
CC051000
CC051100
CC051200
CC051300
CC051400
CC051500
CC051600
CC051700
CC051800
CC051900
CC052000

```

      RETURN
48 DO 55 I=1,N
      IF(I-K)50,55,50
50 IK=NK+I
      A(IK)=A(IK)/(-BIGA)
55 CONTINUE
C ***** REDUÇAO DA MATRIZ *****
      DO 65 I=1,N
      IK=NK+I
      HOLD=A(IK)
      IJ=I-N
      DO 65 J=1,N
      IJ=IJ+N
      IF(I-K)60,65,60
60 IF(J-K)62,65,62
62 KJ=IJ-I+K
      A(IJ)=HOLD*A(KJ)+A(IJ)
65 CONTINUE
C ***** DIVIDE LINHAS POR PIVOT *****
      KJ=K-N
      DO 75 J=1,N
      KJ=KJ+N
      IF(J-K)70,75,70
70 A(KJ)=A(KJ)/BIGA
75 CONTINUE
      D=D*BIGA
C ***** TROCA PIVOT POR RECIPROCO *****
      A(KK)=1./BIGA
80 CONTINUE
C ***** TROCA DE COLUNA POR LINHA FINAL *****
      K=N
100 K=K-1
      IF(K)150,150,105
105 I=L(K)
      IF(I-K)120,120,108
108 JQ=N*(K-1)
      JR=N*(I-1)
      DO 110 J=1,N
      JK=JQ+J
      HOLD=A(JK)
      JI=JR+J
      A(JK)=-A(JI)
110 A(JI)=HOLD
120 J=KK(K)
      IF(J-K)100,100,125
125 KI=K-N
      DO 130 I=1,N
      KI=KI+N
      HOLD=A(KI)
      JI=KI-K+J
      A(KI)=-A(JI)
130 A(JI)=HOLD
      GO TO 100
150 RETURN
      END

```

```

(C052100
(C052200
(C052300
(C052400
(C052500
(C052600
(C052700
(C052800
(C052900
(C053000
(C053100
(C053200
(C053300
(C053400
(C053500
(C053600
(C053700
(C053800
(C053900
(C054000
(C054100
(C054200
(C054300
(C054400
(C054500
(C054600
(C054700
(C054800
(C054900
(C055000
(C055100
(C055200
(C055300
(C055400
(C055500
(C055600
(C055700
(C055800
(C055900
(C056000
(C056100
(C056200
(C056300
(C056400
(C056500
(C056600
(C056700
(C056800
(C056900
(C057000
(C057100
(C057200
(C057300
(C057400
(C057500

```

SE

b) Dados de Entrada do Programa

A Tabela C.1 define os dados de entrada do programa. A título de exemplo é apresentado abaixo um arquivo de dados típico, com a respectiva listagem de saída dada no item (c) deste Apêndice.

- exemplo de arquivo de dados para o programa GAS/ELET.

100	.013577..979..000..030..021..05.280..5..3
200	.00225822..21667..40140..12545..18186..07462,101325.
300	873..300..10..40...85,2...8
400	4.500..1.054E-3..25..25..25..25..1..3..5..7
500	2.900..1050.
600	80653...3

TABELA C.1 - Dados de entrada do programa GAS/ELET.

LINHA	VARIÁVEL	DESCRIÇÃO	UNIDADE
1ª	WSOL	vazão de sólido que entra em $z = 0$	kg/s
	W(I)	frações mássicas de C, H, O e cinzas	adim.
	DPO	diâmetro inicial das partículas	m
	RHOL	densidade aparente do leito	kg/m ³
	EPSL	fração de vazio do leito	adim.
	EPSC	fração de vazio da partícula	adim.
2ª	FGAS	vazão molar de gás que entra em $z = 0$	kmol/s
	YG(I)	frações molares de H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄	adim.
	P0	pressão do gás em $z = 0$	Pa
3ª	T0	temperatura do leito em $z = 0$	K
	TEXT	temperatura do meio ambiente	K
	HTC1	coeficiente de transferência de calor	W/m ² /K
	HTC2	coeficiente de transferência de calor para a região próxima ao eletrodo inferior	W/m ² /K
	ZH2	fração do comprimento do leito a partir do qual atua o coeficiente HTC2	adim.
	AL	comprimento do reator	m
4ª	DT	diâmetro do reator	m
	NL	número de injeções laterais	adim.
	TL	temperatura do vapor de injeção lateral	K
	FL	vazão molar total de vapor de injeção lateral	kmol/s
	PL(I)	frações da vazão FL que entram em cada conta de injeção lateral	adim.
	ZL(I)	pontos de localização dos bocais de injeção lateral no comprimento do reator	adim.
OBS.: no caso de não haver injeção lateral, deve-se colocar cinco zeros na 4ª linha.			
5ª	NCOR	número de valores de corrente elétrica que se deseje simular	adim.
	COREL(I)	valores de corrente elétrica	A
6ª	QPIR	carga térmica dos processos de secagem e pirólise	W
	ZPIR	distância adimensional da região intereletrodos onde se atribui a carga QPIR	adim.

c) Exemplo de Resultados do Programa GAS/ELET

É apresentada a seguir uma cópia da listagem dos resultados correspondente ao exemplo de arquivo de dados apresentado no item (b).

TC =	.87300E+03 K	VAPCR =	.10001E+03 KG/H
TPIR =	.87300E+03 KELVIN	CHAR =	.49237E+02 KG/H
TEXT =	.30000E+03 KELVIN	L =	.20000E+01 M
HTC1 =	.10000E+02 W/M2/K	DT =	.80000E+00 M
HTC2 =	.40000E+02 W/M2/K	JPO =	.50000E-01 M
ZH2 =	.95000E+00	RACL =	.28000E+03 KG/M3
FAO =	.22582E-02 KMOL/S	EPSL =	.50000E+00
FGAS =	.22582E-02 KMOL/S	EPSC =	.30000E+00
CCO =	.45687E+02 KMOL/M3	QPIR =	.90658E+05 J/S
ZPIR =	.30000E+00		

NL= 4 TL= .5000E+03 KELVIN

ZL	PL
.1000E+00	.2500E+00
.3000E+00	.2500E+00
.5000E+00	.2500E+00
.7000E+00	.2500E+00

CORRENTES DE ENTRADA JUNTO AO ELETRODO SUPERIOR,

SOLIDO (KG/S) = .0.013677,

C (Z) = .0.579,

H (Z) = .0.0,

O (Z) = .0.0,

CINZA (Z) = .0.021,

ALFA = .0.0,

BETA = .0.0,

CINZA(KG/S) = .2.87217E-4,

GAS (KMOL/S) = .0.00225822,

H2O (KMOL) = .0.21667,

H2 (KMOL) = .0.4014,

CO (KMOL) = .0.12545,

CO2 (KMOL) = .0.18186,

CH4 (KMOL) = .0.07462,

CORRENTE DE INJECAO LATERAL,

VAPOR (KMOL/S) = .0.001054,

Z/L	XC CONV	YH2G	YH2	YCG	YCE2	YCH4	Y (K)	P (PA)	V (VCL)	FG (KPOL/S)	FGS (KPOL/S)
0.000	0.000	0.217	C.401 C.512	0.125 0.160	0.182 0.232	0.075 0.095	873	101325	0	.2258E-02	.1765E-02
0.030	0.000	0.218	C.400 C.512	0.127 0.162	0.181 0.231	0.075 0.095	873	101324	10	.2258E-02	.1766E-02
0.100	0.000	0.220	0.398 C.510	0.129 0.165	0.179 0.229	0.075 0.096	875	101323	24	.2258E-02	.1762E-02
0.100	0.000	0.301	C.357 C.510	0.115 0.165	0.160 0.229	0.067 0.096	846	101323	34	.2252E-02	.1762E-02
0.130	0.000	0.295	0.363 C.515	0.108 0.154	0.167 0.236	0.067 0.095	854	101322	44	.2252E-02	.1775E-02
0.195	0.000	0.287	C.371 C.520	0.101 0.142	0.174 0.244	0.067 0.094	864	101321	66	.2252E-02	.1758E-02
0.300	0.001	0.283	C.375 C.523	0.098 0.136	0.178 0.248	0.067 0.093	872	101318	101	.2252E-02	.1608E-02
0.300	0.001	0.351	C.339 0.523	0.098 0.136	0.161 0.248	0.061 0.093	845	101318	101	.2786E-02	.1868E-02
0.330	0.001	0.347	C.343 C.525	0.085 0.131	0.164 0.252	0.061 0.093	909	101318	111	.2786E-02	.1818E-02
0.380	0.009	0.347	C.341 C.522	0.092 0.141	0.160 0.245	0.060 0.092	991	101316	127	.2795E-02	.1826E-02
0.455	0.064	0.331	C.342 C.511	0.124 0.186	0.143 0.215	0.059 0.088	1058	101313	151	.2856E-02	.1910E-02
0.500	0.107	0.314	C.347 0.507	0.144 0.211	0.136 0.198	0.058 0.095	1073	101312	163	.2905E-02	.1951E-02
0.500	0.107	0.371	C.318 C.507	0.132 0.211	0.124 0.198	0.053 0.085	1036	101312	163	.3168E-02	.1951E-02
0.530	0.134	0.355	C.328 C.509	0.137 0.213	0.126 0.196	0.053 0.082	1058	101310	172	.3198E-02	.2061E-02
0.577	0.189	0.329	C.342 C.509	0.152 0.226	0.125 0.187	0.052 0.077	1076	101308	186	.3255E-02	.2167E-02

0.648	0.230	0.289	C.361 C.508	0.178 0.251	0.121 0.170	C.050 0.071	1007	101304	207	.2360E-02	.2388E-02
0.700	0.350	0.262	C.374 C.507	0.199 0.269	0.117 0.158	0.049 0.067	1093	101301	222	.3438E-02	.2539E-02
0.700	0.350	0.314	C.347 C.507	0.184 0.269	0.108 0.158	0.046 0.067	1058	101301	222	.3702E-02	.2535E-02
0.730	0.382	0.297	C.358 C.510	0.188 0.267	0.112 0.159	0.045 0.064	1074	101299	231	.3737E-02	.2628E-02
0.779	0.443	0.271	C.373 C.511	0.199 0.273	0.113 0.155	0.044 0.061	1086	101295	245	.3808E-02	.2778E-02
0.850	0.539	0.235	C.390 C.510	0.221 0.290	0.110 0.144	0.043 0.057	1093	101289	265	.3913E-02	.2585E-02
0.850	0.539	0.236	C.390 C.510	0.221 0.290	0.110 0.144	0.043 0.057	1093	101289	265	.3913E-02	.2915E-02
0.880	0.575	0.224	C.395 C.510	0.229 0.295	0.109 0.140	0.043 0.055	1079	101287	274	.3953E-02	.3069E-02
0.926	0.621	0.208	C.404 C.510	0.238 0.301	0.108 0.136	0.042 0.053	1068	101282	288	.4003E-02	.3172E-02
0.997	0.680	0.188	C.414 C.510	0.250 0.308	0.106 0.131	0.042 0.051	1062	101275	309	.4069E-02	.3305E-02
1.000	0.682	0.187	C.414 C.510	0.251 0.309	0.106 0.131	0.042 0.051	1062	101275	310	.4072E-02	.3311E-02

I = .9000E+03 AMPERE
V = .3098E+03 VCLT
TM= .9978E+03 KELVIN

POT= .2786E+06 WATT
GAS = .2670E+03 NM3/H
FGS = .3311E-02 KNCL/S

Z/L	ZC CONV	YH20	YH2	YCO	YCC2	YCH4	T (K)	P (PA)	V (VOLT)	FG (KPOL/S)	FGS (K/L/S)
0.000	0.000	0.217	C.401 C.512	0.125 0.160	0.132 0.232	0.075 0.095	873	101325	0	.2258E-02	.1745E-02
0.030	0.001	0.222	C.396 C.509	0.132 0.170	0.176 0.226	0.075 0.096	965	101324	11	.2260E-02	.1758E-02
0.075	0.021	0.230	C.382 C.496	0.159 0.207	0.155 0.201	0.074 0.096	1058	101323	27	.2281E-02	.1757E-02
0.100	0.045	0.227	C.379 C.489	0.151 0.234	0.141 0.183	0.073 0.094	1088	101323	36	.2308E-02	.1785E-02
0.100	0.045	0.306	C.339 C.489	0.162 0.234	0.127 0.183	0.066 0.094	1044	101323	36	.2572E-02	.1785E-02
0.130	0.075	0.289	C.348 C.490	0.172 0.242	0.126 0.177	0.065 0.091	1095	101322	46	.2605E-02	.1852E-02
0.171	0.133	0.261	C.360 C.497	0.196 0.266	0.119 0.161	0.063 0.086	1113	101320	60	.2670E-02	.1972E-02
0.225	0.224	0.222	C.376 C.484	0.233 0.299	0.108 0.138	0.061 0.078	1130	101318	78	.2771E-02	.2155E-02
0.300	0.353	0.173	C.396 C.479	0.281 0.340	0.092 0.111	0.058 0.070	1147	101315	102	.2914E-02	.2411E-02
0.300	0.353	0.241	C.364 C.479	0.258 0.340	0.084 0.111	0.053 0.070	1102	101315	102	.3178E-02	.2411E-02
0.330	0.397	0.217	C.379 C.484	0.264 0.337	0.088 0.113	0.052 0.067	1125	101313	112	.3227E-02	.2527E-02
0.372	0.459	0.185	C.395 C.485	0.291 0.345	0.087 0.107	0.051 0.063	1139	101310	126	.3307E-02	.2650E-02
0.435	0.579	0.149	C.411 C.483	0.312 0.366	0.079 0.093	0.049 0.058	1150	101306	147	.3430E-02	.2919E-02
0.500	0.691	0.117	C.423 C.490	0.344 0.390	0.068 0.077	0.048 0.054	1160	101300	168	.3554E-02	.3135E-02
0.500	0.691	0.178	C.394 C.480	0.320 0.390	0.063 0.077	0.044 0.054	1118	101300	168	.3818E-02	.3135E-02

0.530	0.738	0.158	C.407 0.493	0.325 0.386	0.067 0.079	0.044 0.052	1135	101297	177	.3876E-02	.3266E-02
0.575	0.817	0.132	C.420 C.484	0.340 0.392	0.065 0.075	0.043 0.049	1145	101291	192	.3558E-02	.3437E-02
0.644	0.948	0.098	C.434 0.481	0.370 0.410	0.057 0.063	0.041 0.046	1146	101279	215	.4103E-02	.3702E-02
0.658	0.978	0.091	C.437 C.481	0.377 0.415	0.054 0.060	0.041 0.045	1142	101274	219	.4137E-02	.3766E-02
0.673	0.990	0.086	C.439 C.480	0.381 0.417	0.053 0.058	0.041 0.045	1152	101267	224	.4158E-02	.3758E-02
0.690	0.990	0.086	0.439 C.480	0.381 0.417	0.053 0.058	0.041 0.045	1184	101256	229	.4158E-02	.3801E-02
0.700	0.990	0.086	C.439 0.480	0.381 0.417	0.053 0.058	0.041 0.045	1203	101250	233	.4158E-02	.3801E-02
0.700	0.990	0.140	C.413 C.480	0.358 0.417	0.050 0.058	0.038 0.045	1162	101250	233	.4422E-02	.3801E-02
0.730	0.990	0.135	C.418 C.433	0.353 0.408	0.055 0.064	0.038 0.044	1219	101229	242	.4422E-02	.3823E-02
0.784	0.990	0.132	0.421 C.485	0.350 0.403	0.058 0.067	0.038 0.044	1308	101187	258	.4422E-02	.3837E-02
0.850	0.990	0.134	C.419 C.484	0.352 0.406	0.056 0.065	0.038 0.044	1403	101132	277	.4422E-02	.3823E-02
0.850	0.990	0.136	C.419 C.484	0.352 0.406	0.056 0.065	0.038 0.044	1403	101132	277	.4422E-02	.3823E-02
0.880	0.990	0.135	C.418 0.483	0.353 0.408	0.055 0.064	0.038 0.044	1413	101106	285	.4422E-02	.3823E-02
0.970	0.990	0.138	0.415 C.482	0.356 0.413	0.052 0.061	0.038 0.045	1440	101027	305	.4422E-02	.3811E-02
1.000	0.990	0.139	0.414 C.481	0.357 0.414	0.052 0.060	0.038 0.045	1448	101000	317	.4422E-02	.3808E-02

I = .1050E+04 AMPERE
V = .3169E+03 VOLT
TM= .1190E+04 KELVIN

PGF= .3327E+06 WATT
GAS = .3070E+03 NM3/H
FGS = .3809E-02 KMOL/S

APÊNDICE D PROGRAMA DE COMPUTADOR PIRÓLISE

a) Listagem do Programa de Computador

A listagem, apresentada a seguir, contém o programa principal e a função auxiliar.

```

100 CCC----- SIMULACAO DA REGIAO DE PIRÓLISE -----
200 CCC----- WMAE = VAZAO DE MADEIRA UMIDA
300 CCC----- W(1) = Z C, BASE SECA
400 CCC----- W(2) = Z H, BASE SECA
500 CCC----- W(3) = Z C, BASE SECA
600 CCC----- W(4) = Z CINZA, BASE SECA
700 CCC----- W(5) = Z UMIDADE, BASE UNICA
800 DIMENSION W(7), YC(5), A(6), FMOL(5), PR(20,20)
900 DATA PMOL / 12.015,2.016,28.01,44.31,16.043,12.000 /
1000 READ(5,/) NCASE
1100 DO 222 KL=1,NCASE
1200 READ(5,/) WMAD,(W(I),I=1,5),TE,TP,PMOL(6),PRESS
1300 READ(5,/) (A(I),I=1,6)
1400 WZ = W(4)*WMAD*(1-W(5))
1500 PHM = C.
1600 AUX = C.
1700 DO 10 I=1,5
1800 YG(I) = A(I)/(1-A(6))
1900 PHM = PHM+YG(I)*PMOL(I)
2000 10 AUX = AUX+ A(I)*PMOL(I)
2100 E = 1./(AUX/A(6)/PMOL(6) + 1.)
2200 WCHAR = E * (WMAD-WZ)
2300 HGAS = WMAD-WCHAR
2400 FCHAR = WCHAR/PMOL(6)
2500 FGAS = HGAS/PMX
2600 HMSEC = WMAD*(1-W(5))*(-5.474E+6 +2500.*(TE-298.))
2700 HUMID = WMAD* W(5) *(-1.582E+7 +4185.*(TE-298.))
2800 HCHAR = WCHAR *ENTALP(6,TP)
2900 HZSE = WZ*(ENTALF(7,TP)-ENTALF(7,TE))
3000 HGAS = C.
3100 DO 20 I=1,5
3200 AUX = ENTALP(I,TP)
3300 WRITE(6,/) " ENTALP("I,") = ",AUX
3400 20 HGAS = HGAS+FGAS*YG(I)+AUX
3500 CPIR = FGAS+HCHAR-HMSEC-HUMID+HZSE
3600 PR(KL,1) = TP
3700 DO 333 I=1,5
3800 PR(KL,I+1) = A(I)
3900 333 PR(KL,I+6) = YG(I)
4000 PR(KL,12) = A(6)
4100 PR(KL,13) = FGAS
4200 PR(KL,14) = WCHAR
4300 PR(KL,15) = WZ
4400 PR(KL,16) = CPIR
4500 PR(KL,17) = PRESS
4600 PR(KL,18) = WMAE
4700 PR(KL,19) = W(5)
4800 222 CONTINUE

```

```

4900      WRITE(6,100) (PR(I,18),I=1,NCASE)
5000      WRITE(6,111) (PA(I,19),I=1,NCASE)
5100      WRITE(6,110) (PR(I,17),I=1,NCASE)
5200      WRITE(6,101) (PR(I,1),I=1,NCASE)
5300      DO 444 J=1,5
5400 444    WRITE(6,102) J, (PR(I,J+1),I=1,NCASE)
5500      WRITE(6,103) (PR(I,12),I=1,NCASE)
5600      WRITE(6,103) (PA(I,13),I=1,NCASE)
5700      DO 555 J=1,5

```

```

5800 555    WRITE(6,104) J, (PR(I,J+6),I=1,NCASE)
5900      WRITE(6,105) (PA(I,14),I=1,NCASE)
6000      WRITE(6,105) (PR(I,15),I=1,NCASE)
6100      WRITE(6,107) (PR(I,15),I=1,NCASE)
6200 109    FORMAT(1H1, " MMAD (KG/S)" ,8(F10.5) )
6300 111    FORMAT( 1X , " UMICAOE(DU)" ,8(F10.5) )
6400 110    FORMAT(/,1X , " P (PASCAL)" ,8(I10) )
6500 101    FORMAT(/,1X , " T (KELVIN)" ,8(I10) ,/)
6600 102    FORMAT( 1X , " Y(,"I1,")" ,8(F10.5) )
6700 108    FORMAT( 1X , " Y(C)" ,8(F10.5) )
6800 103    FORMAT(/,1X , " FG(KMOL/S)" ,8(F10.5) ,/)
6900 104    FORMAT( 1X , " YS(,"I1,")" ,8(F10.5) )
7000 105    FORMAT(/,1X , " WCHAR(KG/S)" ,8(F10.5) )
7100 106    FORMAT( 1X , " WZ (KG/S)" ,8(F10.5) ,/)
7200 107    FORMAT( 1X , " QPR (J/S)" ,8(I10) ,/)
7300      STOP
7400      END
7500      FUNCTION ENTALP(I,TM)
7600      DIMENSION CA(7),CB(7),CC(7),CD(7),HC(7)
7700      DATA CA/30550.,27290.,28420.,44250.,14320.,1405.,93.27/
7800      DATA CB/10.30,3.265,4.102,8.791,74.70,.3974,.2568/
7900      DATA CC/0.,-5.023E+7,4.605E+7,8.623E+8,0.,-7.112E+7,-2.407E+7/
8000      DATA CD/0.,0.,0.,0.,-1.743E-2,C.,C./
8100      DATA HC/-2.4193E+8,0.,-1.1053E+9,-3.937E+8,-7.4346E+7,0.,-1.507E+7/
8200      T=TK
8300      IF(T.GT.2300.) T=2300.
8400      ENTALP = HC(I)+CA(I)*(T-298.)+CB(I)*.5*(T+T-28874.)+CC(I)*(1./T-
8500      /3.3557E-3)+CD(I)/3.+(T+T-2.6463592E+7)
8600      RETURN
8700      END

```


b) Dados de Entrada do Programa

A tabela D.1 define os dados de entrada do programa PIROLISE. Um exemplo de arquivo de dados é apresentado a seguir, sendo a respectiva listagem de saída dada no item (c).

Deve-se observar que para se utilizar este programa é preciso conhecer as frações molares de "char" e de cada gás considerado (H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4). No caso dos resultados apresentados nesta dissertação, tais frações molares foram obtidas por um programa de cálculo de equilíbrio químico. Porém, o programa PIROLISE pode ser utilizado também com dados experimentais, destas frações molares, se estes dados forem disponíveis.

- exemplo de arquivo de dados do programa PIROLISE.

```

100      5
200      1...4985...0607...4348...006...400, 300...573. .12..101325.
300          .46519...02487...00021...16014...16597...18362
400      1...4985...0607...4348...006...400, 300...623. .12..101325.
500          .43833...05078...00094...17393...16720...16881
600      1...4985...0607...4348...006...400, 300...673. .12..101325.
700          .40412...09131...00340...18494...15895...15728
800      1...4985...0607...4348...006...400, 300...773. .12..101325.
900          .31208...21494...02609...19528...11770...13391
1000     1...4985...0607...4348...006...400, 300...873. .12..101325.
1100          .20083...36522...11831...17473...06673...07418
1200     1...4985...0607...4348...006...400, 300...973. .12..101325.
1300          .12328...47882...26675...11151...01964...1.E-10
1400     1...4985...0607...4348...006...400, 300...1073. .12..101325.
1500          .12578...49005...29880...08366...00171...1.E-10
1600     1...4985...0607...4348...006...400, 300...1173. .12..101325.
1700          .13682...48019...31236...07045...00012...1.E-10

```

TABELA D.1 - Dados de entrada do programa PIROLISE.

LINHA	VARIÁVEL	DESCRIÇÃO	UNIDADE
1ª	NCASE	número de simulações a serem realizadas	-
2ª	WMAD	vazão de madeira úmida e com cinza	kg/s
	W(1)	fração mássica de C, base seca	-
	W(2)	fração mássica de H, base seca	-
	W(3)	fração mássica de O, base seca	-
	W(4)	fração mássica de cinzas, base seca	-
	W(5)	fração mássica de umidade, base úmida	-
	TE	temperatura de entrada	K
	TP	temperatura de pirólise	K
	PMOL (6)	massa molar do "char"	kg/kmol
3ª	Y(1)	fração molar de H ₂ O	-
	Y(2)	fração molar de H ₂	-
	Y(3)	fração molar de CO	-
	Y(4)	fração molar de CO ₂	-
	Y(5)	fração molar de CH ₄	-
	YC	fração molar do "char"	-
Repetir linhas 2ª e 3ª para os demais casos.			

c) Exemplo de resultados do programa PIROLISE

A listagem de resultados correspondente aos dados do item (c) é apresentada a seguir.

WMAD (KG/S)	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
UNIDADE (BU)	0.40000	0.40000	0.40000	0.40000	0.40000	0.40000	0.40000	0.40000
P (PASCAL)	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
T (KELVIN)	573	623	673	773	873	973	1073	1173
Y(1)	0.46519	0.43833	0.40412	0.31208	0.20083	0.12328	0.12578	0.13682
Y(2)	0.02487	0.05078	0.09131	0.21494	0.36522	0.47882	0.49005	0.48019
Y(3)	0.00021	0.00094	0.00340	0.02509	0.11831	0.26675	0.29880	0.31236
Y(4)	0.16014	0.17393	0.18194	0.19528	0.17473	0.11151	0.08366	0.07045
Y(5)	0.16577	0.16720	0.15995	0.11770	0.06673	0.01964	0.00171	0.00018
Y(C)	0.18362	0.16881	0.15728	0.13391	0.07418	0.00000	0.00000	0.00000
FG (MMOL/S)	0.04613	0.04078	0.04187	0.04590	0.05347	0.06297	0.06522	0.06542
YG(1)	0.56992	0.52735	0.47754	0.36033	0.21692	0.12328	0.12578	0.13682
YG(2)	0.03046	0.06109	0.10835	0.24817	0.39446	0.47882	0.49005	0.48019
YG(3)	0.00026	0.00113	0.00403	0.03012	0.12779	0.26675	0.29880	0.31236
YG(4)	0.19616	0.20925	0.21946	0.22547	0.18873	0.11151	0.08366	0.07045
YG(5)	0.20330	0.20116	0.18362	0.13590	0.07200	0.01964	0.00171	0.00018
WCHAR (KG/S)	0.10739	0.09900	0.09339	0.08483	0.05121	0.00000	0.00000	0.00000
WZ (KG/S)	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360	0.00360
QPER (J/S)	870415	1023714	1227272	1845908	2970817	4455131	4588946	5268238

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMUNDSON, N.R. & ARRI, L.E. Char gaseification in a counter-current reactor, *AIChE Journal*, 24(1), 87-101, 1978.
- ANTAL, M.J., Jr. Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose -and kraft lignin -derived volatile matter, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22 (2), 366-375, 1983.
- ANTHONY, D.B. & HOWARD, J.B. Coal devolatilization and hydrogasification, *AIChE Journal*, 22 (4), 625-656, 1976.
- ANTHONY, D.B.; HOWARD, J.B.; HOTTEL, H.C. & MEISSNER, H.P. Rapid devolatilization and hydrogasification of betuminous coal, *Fuel*, 55, 121, 1976.
- ARRI, L.E. & AMUNDSON, N.R. An analytical study of single particle char gasification. *AIChE Journal*, 24 (1), 72-87, 1978.
- ASSUMPÇÃO, R.M.V. Gaseificação de madeira e carvão vegetal . *Energia - Fontes Alternativas*, 3 (16), 23-42, 1981.
- BALTCHELDER, H.R.; BUSCHE, R.M. & ARMSTRONG, W.P. Kinetics of coal gasification - proposed mechanism of gasification - Development of reaction rate equations - Development of heat transfer equation and method of calculation. *Ind.Eng.Chem.*, 45 (9), 1856-1878, 1953.
- BARIN, I. & KNACHE, O. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Verlag Stahleisen m.b.H. Dusseldorf, 1973.
- BEESON, J.L.; PULSIFER, A.H. & WHEELLOCK, T.D. Coal char gasification in a continuous electrofluid reactor. *Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev.*, 13 (2), 159-164, 1974.

- BENNATON, J.; UEHARA, O.K. & GAMBIRASIO, G. Configuração do campo elétrico obtida pelo método das diferenças finitas, em meios dependentes da temperatura. Trabalho apresentado no Seminário sobre Cálculo de Campos Elétricos com Métodos Numéricos, São Paulo, 1985.
- BIBA, V.; MACÁK, J.; KLOSE, E. & MALECHA, J. Mathematical model for the gasification of coal under pressure. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17 (1), 92-98, 1978.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E. & LIGHTFOOT, E.N. *Transport Phenomena*, John Wiley, New York, 1960.
- BROIDO, A. Kinetics of solid-phase cellulose pyrolysis, in *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, 172 Nat' l Meet. ACS, ed. F. Shafizadeh, K.V. Sarkanen, D.A. Tillman, Academic Press, 1976, [citado em WATANABE (1983)].
- CARAM, H.S. e AMUNDSON, N.R. Fluidized bed gasification reactor modeling 1. Model description and numerical results for a single bed. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 (1), 80-96, 1979.
- CARBERRY, J.J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Mc Graw-Hill, New York, 1976.
- CESP - Companhia Energética de São Paulo. *Relatório de Atividades RA-R0/C 001/83*, 1983.
- CESP - Companhia Energética de São Paulo. 1ª a 3ª campanha do gaseificador G-5. Relatório técnico RT-ROEE/005/84, 1984.
- CESP - Companhia Energética de São Paulo. 5ª Campanha do gaseificador G-5. Relatório técnico RT-ROEE/002/85, 1985.
- CHAN, W.C.R.; KELBON, M. & KRIEGER, B.B. Modeling and experi-

mental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. Trabalho apresentado no ACS Symposium on Mathematical Modeling of Biomass Pyrolysis Phenomena, Washington, USA, 1983.

CHIAPPETTA, A.; NASCIMENTO, C.A.O. & GAMBIRASIO, G. Propriedades elétricas de um leito de partículas condutoras de carvão. Trabalho apresentado no XIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Paulo, 1985a.

CHIAPPETTA, A.; GAMBIRASIO, G. & NASCIMENTO, C.A.O. Modelagem matemática e simulação de um gaseificador eletrotérmico. *Revista Politécnica*, 187, 32-36, 1985b.

CHIAPPETTA, A.; GIUDICI, R. & NASCIMENTO, C.A.O. Modelagem matemática e simulação de gaseificador eletrotérmico. Trabalho apresentado nas XIII Jornadas sobre Investigation in Ciências de la Ingenieria Quimica y Quimica Aplicada, San Juan, Argentina, 1985c.

CHO, Y.S. & JOSEPH, B. Heterogeneous model for moving-bed coal gasification reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20 (2), 314-318, 1981.

CROWE, C.M.; HAMIELEC, A.E.; HOFFMAN, T.W.; JOHNSON, A.I.; SHANNON, P.T. & WOODS, D.R. *Chemical Plant Simulation*, Mc Master University, Hamilton, Canada, 1969.

DENN, M.M.; YU, W.C. & WEI, J. Parameter sensitivity and kinetics-free modeling of moving bed coal gasifiers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 (3), 286-288, 1979.

DEROSIERS, R.E. Thermodynamics of gas-char reactions, in *A Survey of Biomass Gasification II. Principles of Gasification* (SERI, Golden, CO, 1979), SERI/TR-33-239, 132-175, 1979.

- DEROSIERS, R.E. *Gasification Engineering*. SERI/PR-622-1153 . Golden, CO: Solar Energy Research Institute, 1981.
- DESAI, P.R. & WEN, C.Y. *Computer Modeling of Morgantown Energy Research Center's Fixed Bed Gasifier*, Relatório Técnico MERC/CR-78/3, 1978.
- FREDERSDORF, C.G. & ELLIOT, M.A. Coal Gasification, in *Chemistry of Coal Utilization*, Supplementary Volume, ed. H.H.Lowry, New York, 1963.
- FROMENT, G.F. & BISCHOFF, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, New York, 1979.
- GAMBIRASIO, G. & BENNATON, J. Considerações sobre o cálculo da configuração do campo elétrico em meios dependentes da temperatura. Trabalho apresentado no Seminário sobre Cálculo de Campos Elétricos com Métodos Numéricos, São Paulo, 1985.
- GLIDDEN, H.J. & PULSIFER, A.H. Electrode contact resistance in a fluidized bed. *Can. J. Chem. Eng.*, 46 476-478, 1968.
- GOLDBERGER, W.M.; HANWAY, J.E., Jr. & LANGSTON, B.G. The electrothermal fluidized bed. *Chem. Eng. Progress*, 61 (2), 63-67 , 1965.
- GOLDSCHMIDT, D. & LE GOFF, P. Resistance electrique des lits fluidises - I. Resistances moyennes de grains conducteurs fluidises par air - resultats preliminaires. *Chem.Eng.Sci.*, 18, 805-806, 1963.
- GORDON, S. & McBRIDE, B.J. *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium, compositions, rocket performances, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations*. CEC-71, NASA-SP273, 1971.

- GOVIND, R. & SHAH, J. Modeling and simulation of an entrained flow coal gasifier, *AIChE Journal*, 30 (1), 79-92, 1984.
- GRABOSKY, M. & BAIN, R. Properties of Biomass Relevant to Gasification, in *A Survey of Biomass Gasification. II. Principles of Gasification* (SERI, Golden, CO, 1979), SERI/TR-33-239, 20-65, 1979.
- GRABOSKY, M. Kinetics of Char Gasification Reactions, in *A Survey of Biomass Gasification. II. Principles of Gasification* (SERI, Golden, CO, 1979), SERI/TR-33-239, 176-218, 1979.
- GRAHAM, W- & HARVEY, E.A. The electrical resistance of fluidized beds of coke and graphite. *Can. J. Chem. Eng.*, 13, 146-149, 1965.
- GUPTA, A.S. & THODOS, G. Direct analogy between mass and heat transfer to beds of spheres. *AIChE Journal*, 9, 751-754, 1963.
- HAJALIGOL, M.R.; HOWARD, J.B.; LONGWE, J.P. & PETERS, W.A. Product composition and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21 (3), 457-465, 1982.
- HAYNES, H.W., Jr. An improved single particle char gasification model. *AIChE Journal*, 28 (3), 517-521, 1982.
- HOLLAND, C.D. & LIAPIS, A.I. *Computer methods for solving dynamic separation problems*. Mc Graw-Hill, New York, 1983.
- HUGHES, R. *Non-Catalytic Gas-Solid Reactions*, Apostila, COPPE/UFRJ, 1979.
- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da Universidade de São Paulo. *Medição da resistividade do carvão na faixa de temperatura de 600 °C a 1200 °C*. Relatório técnico, 1982.

- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da USP. *Considerações sobre a modelagem de reatores eletrotérmicos (I)*. Relatório Técnico nº 1 para a CESP, 1984a.
- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da USP. *Modelagem de reator eletrotérmico (duas dimensões, regime permanente, somente equações elétricas e térmicas)*. Relatório técnico nº 2 para a CESP, 1984b.
- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da USP. *Modelagem de reator eletrotérmico (configuração básica, regime permanente, condutividades variáveis)*. Relatório técnico nº 6 para a CESP, 1984c.
- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da USP. *Modelagem de reator eletrotérmico (configuração G20, regime permanente, condutividades variáveis)*. Relatório técnico nº 7 para a CESP, 1984d.
- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da USP. *Gaseificador de fluxos paralelos (I) (modelo de 1 dimensão, fenômenos químicos, térmicos e elétricos, regime permanente)*. Relatório técnico nº 4 para a CESP, 1984e.
- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da USP. *Gaseificador eletrotérmico - Fluxos paralelos com condução de calor no leito*. Relatório técnico nº 11 para a CESP, 1984f.
- IEUSP - Instituto de Eletrotécnica da USP. *Gaseificador de fluxos cruzados (modelo de 1 dimensão, fenômenos químicos, regime dinâmico)*. Relatório técnico nº 3 para a CESP, 1984g.
- JOHNSON, H.S. Reactions in a fluidized coke bed with self-resistive heating. *Can. J. Chem. Eng.*, 39, 145-147, 1961.
- JOHNSON, J.L. *Kinetics of Coal Gasification*. John Wiley & Sons, New York, 1979.

- KANSA, E.J. A model of drying: drying and pyrolysis of solid fuels at five intensity conditions, in *Drying'82*, ed. A.S. Mujumdar, Hemisphere, Washington, 1982.
- KARAPÉTIANTZ, M. *Thermodynamique chimique*. Mir, Moscou, 1978.
- KLM, M. & JOSEPH, B. Dynamic behavior of moving-bed coal gasifiers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22(2), 212-217, 1983.
- KNIGHT, J.A. Pyrolysis of pine sawdust, in *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, 172 Nat'l Meet. ACS, ed. F. Shafizadeh, K.V. Sarkanen, D.A. Tillman, Academic Press, 1976 [citado em Watanabe (1983)].
- KNOWLTON, T.M.; PULSIFIER, A.H. & WHEELLOCK, T.D. Prediction of fluidized bed resistance using field theory, *AIChE Symposium Series*, 69 (128), 94-105, 1973.
- KOSKY, P.G. & FLOESS, J.K. Global model of countercurrent coal gasifier, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19 (4), 586-592, 1980.
- KUMPINSKY, E.; SCHMAL, M. & VARGAS, A.S. *Gaseificação transiente e isotérmica de partícula esférica de carbono*, COPPE/UFRJ, PDD 09/79, 1979.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*, 2^a ed. John Wiley New York, 1974.
- LOUREIRO, L.V. *Analyse Comparative entre les Procédés de Gaseification de Biomasse a Lit Fixe et a Lit Entraîné: Modélisation, Simulation et Bilans Economiques Prospectifs*, These de Docteur Ingenieur, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris, França, 1984.
- MASSAQUOI, J.G.M. & RIGGS, J.B. One dimensional model of the

- physico-chemical processes occurring inside a burning coal surface, *AIChE Journal*, 29 (6), 975-981, 1983.
- MAKRAY, Z.T. *Gaseificação de madeira em gaseificador co-corrente para a produção de gás de médio poder calorífico e gás de síntese*. Tese de doutoramento. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.
- McINTOSH, M.J. Mathematical model of drying in a brown coal mill system 1. Formulation of Model, *Fuel*, 55, 47-52, 1976.
- MICHELSSEN, M.L. An efficient general purpose method for the integration of stiff ordinary differential equation. *AIChE Journal*, 22 (3), 594-597, 1976.
- MILNE, T. Pyrolysis - The Thermal Behavior of Biomass Below 600 °C in *A Survey of Gasification. II. Principles of Gasification* (SERI, Golden, CO, 1979), SERI/TR-33-239: 96-131, 1979.
- MOE, J.M. Design of water-gas shift reactors. *Chem. Eng. Progress*, 58 (3), 33-36, 1962.
- NASCIMENTO, C.A.O. *Coking and Regeneration of Catalyst Pellets*, Ph.D. Thesis, University of Salford, England, 1982.
- PAQUET, J.L. & FOULKES, P.B. Calcination of fluid coke in an electrically heated fluidized bed. *Can. J. Chem. Eng.*, 43(4), 94-96, 1965.
- PAULA, C.P. Desenvolvimento tecnológico da gaseificação eletrotérmica da madeira. *Engenharia Química*, 6 (1/2), 23-27, 1982.
- PEISHENG, M.; MINGSHU, G.; BIYUN, J. & JIANHOU, Z. Correlation of recent ideal gas heat-capacity data with temperature. *Selected Papers of J. of Chem. Ind. & Eng. (China)*, 1, 12-35, 1982.

- PILCHER, J.M.; WALKER, P.L., Jr. & WRIGHT, C.C. Kinetic study of steam-carbon reaction - Influence of temperature, partial pressure of water vapor and nature of carbon on gasification rates. *Ind. Eng. Chem.*, 47 (9): 1742-1749, 1955.
- PRADO, C. e MOREIRA, J.R. Pirólise de madeira em gaseificadores eletrotérmicos. Trabalho apresentado no XIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Paulo, 1985.
- PROBSTEIN, R.F. & HICKS, R.E. *Synthetic Fuels*. Mc Graw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 1982.
- PULSIFER, A.H.; KNOWLTON, T.M. & WHEELLOCK, T.D. Coal char gasification in an electrofluid reactor. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8 (4), 539-545, 1969.
- PULSIFER, A.H. & WHEELLOCK, T.D. Production of hydrogen from coal char in an electrofluid reactor. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 11 (2), 229-237, 1972.
- PULSIFER, A.H. & WHEELLOCK, T.D. Electrofluid gasification of coal with nuclear energy. *Fuel Processing Technology*, 1, 117-132, 1977/78.
- PURDY, M.J.; FELDER, R.M. & FERREL, J.K. Coal gasification in a pilot scale fluidized bed reactor. 1. Gasification of a devolatilized bituminous coal, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20 (4), 675-682, 1981.
- PYLE, D.L. & ZAROR, C.A. Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids. *Chem. Eng. Sci.*, 39 (1), 147-158, 1984.
- RAMAN, P.; WALAWENDER, W.P.; FAN, L.T. & CHANG, C.C. Mathematical model for the fluid-bed gasification of biomass materials. Application to feedlot manure. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 686-692, 1981.

- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. & SHERWOOD, T.K. *The properties of gases and liquids*, 3^a ed. Mc Graw-Hill, 1977.
- RENSFELT, E.; BLOMKVIST, G.; EASTROM, C.; EASTROM, S.; ESPERAS, B.G. & LIINANKI, L. Basic gasification studies for development of biomass medium-btu gasification processes. *Energy from Biomass Wastes*, IGT, 1978. [citado em Grabosky (1979)].
- ROBERTS, A.F. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion and Flame*, 14, 261-272, 1970.
- SAMPATH, B.S., RAMACHANDRAN, P.A. & HUGHES, R. Modelling of Non-Catalytic Gas-Solid Reactions - I. Transient Analysis of Particle-Pellet Model. *Chem. Eng. Sci.*, 30, 125-134, 1975.
- SCHMALL, M.; MONTEIRO, J.L.F. & CASTELLAN, J.L. Kinetics of Coal Gasification. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 256-266, 1982.
- SERI - Solar Energy Research Institute. *A Survey of biomass gasification*, SERI/TR-33-239, UC-61, 1979.
- SERI - Solar Energy Research Institute. *Gasification Engineering*, SERI/TP-622-1153, UC-61a, 1981.
- SHEEL, J.G.P. & CROWE, C.M. Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor. *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 183-187, 1969.
- SHREVE, R.N. & BRINK, J.A., Jr. *Chemical Process Industries*. Mc Graw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 1977.
- SILVEIRA, R.C. & MELO, M.A.L. Influência da granulometria do carvão vegetal na produtividade dos fornos de redução, *Metallurgia-ABM*, 29 (189), 543-546, 1973.

- SILVEIRA, R.C. O modelo elétrico do forno elétrico de redução. *Metalurgia - ABM*, 33 (230), 57-64, 1977.
- SINGH, C.P.P. & SARAF, D.N. Simulation of high temperature water-gas shift reactors, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16 (3), 313-319, 1977.
- SMITH, J.M. *Chemical Engineering Kinetics*, Mc Graw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 1970.
- SMOOT, L.D. & PRATT, D.T. *Pulverized - Coal Combustion and Gasification*, Plenum Press, New York, 1979.
- SOUZA SANTOS, M.L. & JEN, L.C. Desenvolvimento de um modelo matemático e um programa para computador digital de processo de gaseificação de biomassa em leito fixo contra-corrente e co-corrente, in YOKAICHIYA, N.S. *Aproveitamento de Resíduos Vegetais para Fins Energéticos*, Relatório nº 16223, Parte B, IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. para a SICCT - Secretaria de Estado da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 1982.
- SOUZA SANTOS, M.L. Modelagem matemática e simulação abrangente de gaseificação em leito fixo contra-corrente para carvão mineral e biomassa. *Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, volume 3, 546-559, Campinas, 1984.
- SRINIVAS, B. & AMUNDSON, N.R. A single-particle char gasification model, *AIChE Journal*, 26 (3), 487-496, 1980.
- STILLMAN, R. Simulation of a moving bed gasifier for a Western Coal, *IBM J. Res. Develop.*, 23 (3), 240-252, 1979.
- TURNER, F. & MANN, U. Kinetics investigation of wood pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20 (3), 482-488, 1981.
- VAN WYLEN, G.J. & SONNTAG, R.E. Fundamentos da termodinâmica clássica, trad. 2ª ed., Edgar Blücher, São Paulo, 1976.

- WALKER, P.L., Jr.; RUSINKO, F., Jr. & AUSTIN, G. *Advances in Catalysis*, 11, 133-164, Academic Press, New York, 1959.
- WATANABE, S., Jr. *Modelo matemático de gaseificação de Biomassa*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1983.
- WEI, J. A stoichiometric analysis of coal gasification. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 (3), 554-558, 1979.
- WEN, C.Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. *Ind. Eng. Chem.*, 60 (9), 34-54, 1968.
- WEN, C.Y. Thermal and diffusional effects in noncatalytic solid gas reactions. *Ind. Eng. Chem.*, 62 (8), 30-51, 1970.
- WEN, C.Y. & WU, N.T. An analysis of slow reactions in a porous particle. *AIChE Journal*, 22 (6), 1012-1021, 1976.
- WEN, C.Y. & CHEN, L.H. A model for coal pyrolysis, in WEN, C.Y. & LEE, E.S. *Coal Conversion Technology*, Addison-Wesley, London, 1979.
- WEN, C.Y. & CHUANG, T.Z. Entrainment coal gasification modeling, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 (4), 684-695, 1979.
- WEN, C.Y. & DUTTA, S. Rates of coal pyrolysis and gasification reactions, in WEN, C.Y. & LEE, E.S. *Coal Conversion Technology*, Addison-Wesley, London, 1979.
- YAWS, C.L.; MILLER, J.W.; SHAH, P.N.; SCHORR, G.R. & PATEL, P. M. Correlation constante for chemical compounds. *Chem. Eng.*, 22, 153-162, 1976.
- YOON, H.; WEI, J. & DENN, M.M. A model for moving-bed coal gasification reactors. *AIChE Journal*, 24 (5), 885-903, 1978.

YOON, H.; WEI, J. & DENN, M.M. Transient behaviors of moving-bed coal gasification reactors. *AIChE Journal*, 25 (3), 429-439, 1979a.

YOON, H.; WEI, J. & DENN, M.M. Feasible operating regions for moving bed coal gasification reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 (2), 306-312, 1979b.

ZAGATTO, A.J.A.G. Gaseificador de médio e grande porte. *Energia - Fontes Alternativas*, 3 (16), 44-53, 1981.

ZIELKE, C.W. & GORIN, E. Kinetics of carbon gasification, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 820-825, 1955.