

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DANIEL ALEJANDRO TORRES VILLABLANCA

FORMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE
BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS/GASOSOS: ESTUDOS FUNDAMENTAIS

RECIFE
2016

DANIEL ALEJANDRO TORRES VILLABLANCA

FORMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS/GASOSOS: ESTUDOS FUNDAMENTAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos e sistemas térmicos

Orientador: Prof. Dr. Jorge Recarte Henríquez Guerrero

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

V712f Villablanca, Daniel Alejandro Torres.
Formulação numérica do processo de conversão termoquímica de biomassa em combustíveis líquidos/gasosos: estudos fundamentais / Daniel Alejandro Torres Villablanca. – 2016.
97 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Recarte Henríquez Guerrero.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Biomassa. 3. Leito fluidizado. 4. Pirólise.
5. Conversão. I. Guerrero, Jorge Recarte Henríquez. (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-232

08 de setembro de 2016.

“FORMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA
DE BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS/GASOSOS: ESTUDOS
FUNDAMENTAIS”

DANIEL ALEJANDRO TORRES VILLABLANCA

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROCESSOS E SISTEMAS TÉRMICOS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERRERO
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERRERO (UFPE)

Prof. Dr. ALVARO ANTONIO OCHOA VILLA (IFPE)

Prof. Dr. FLÁVIO AUGUSTO BUENO FIGUEIREDO (UFPE)

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, pela oportunidade e apoio institucional que permitiram a realização deste trabalho.

À Facepe pela bolsa de estudos (Proc. IBPG-1547-3.05/15 que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa)

Ao Prof. Dr. Jorge Recarte, pelos conhecimentos transmitidos e pelo tempo dedicado à orientação e apoio que foram fundamentais na concepção, no desenvolvimento e conclusão desta dissertação.

Aos amigos do mestrado, Camila, Mayse e João pelo incentivo e auxílio nas diferentes etapas do trabalho de pesquisa.

À minha família que sempre me incentivou e torceu por um final feliz.

À Aline Carvalho por toda paciência e palavras de conforto.

Finalmente, agradeço a Deus por tudo que tenho e que já alcancei na minha vida.

RESUMO

Devido à importância de diversificar a matriz energética do Brasil e do mundo é importante a utilização de novas fontes de energia que substituam os combustíveis fósseis, como é o caso da biomassa procedente do bagaço de cana-de-açúcar que está presente no Brasil de maneira abundante. As vantagens da utilização dessa biomassa é a diversificação da matriz energética nacional bem como diminuir a poluição resultante da utilização de combustíveis fósseis. Este trabalho tem como objetivo estabelecer os parâmetros básicos para a modelagem computacional do processo de conversão termoquímica de biomassa sólida em gás combustível em um reator de leito fluidizado e a construção de um algoritmo numérico que permita realizar estudos futuros sobre quais e como os principais parâmetros envolvidos afetam o processo de conversão. Para estabelecer os parâmetros e desenvolver o modelo foi utilizado o software Matlab 2011.a. Primeiramente foram determinados os parâmetros fixos e as variáveis. Em seguida, foram calculadas as condições de operação do reator em função das características da biomassa e da vazão de gás que entra no reator. Finalmente, foram estabelecidas as equações diferenciais que modelam o comportamento das espécies em função da altura do reator. O modelo desenvolvido foi de três fases; unidimensional e com taxas de reação. A pirólise é instantânea. A transferência de calor entre as fases foi considerada e a variação da distribuição do tamanho de partícula não foi considerado. A modelagem mostrou que as reações pertencentes à pirólise do alcatrão atingem sua conversão total num período de tempo pequeno (10^{-5} s), o que comprova que as espécies gasosas, produto da pirólise, podem ser consideradas no início do modelo sem ter que realizar sua modelagem. O modelo desenvolvido pode ser aplicado para qualquer tipo de biomassa que seja do tipo A dentro da classificação de Geldart para partículas.

Palavras-chave: Biomassa. Leito fluidizado. Pirólise. Conversão.

ABSTRACT

Due to the importance of diversifying the energy matrix of Brazil and the world, it is important to use new energy sources to replace fossil fuels, such as the biomass derived of bagasse sugarcane that is abundantly present in Brazil. The advantages of using this biomass is the diversification of the national energy matrix and reduce pollution resulting from the use of fossil fuels. This study aims to establish the basic parameters for the computational modeling of thermochemical conversion process of solid biomass in fuel gas in a fluidized bed reactor and, also, the construction of a numerical algorithm to enable further studies on what and how the main parameters involved affect the conversion process. To establish the parameters and develop the model, the Matlab software 2011.a was used. First, the parameters fix and variables were established. Then, we calculated the reactor operating conditions according to the characteristics of biomass and gas flow entering in the reactor. Finally, we established the differential equations that shape the behavior of the species in function of the reactor's height. The developed model has three phases; one dimension and reaction rates. The pyrolysis is instantaneous. The heat transfer between masses was considered and the variation of the particle size distribution was not considered. The freeboard was not included in the modeling. The model showed that the reactions belonging to the tar pyrolysis reach their full conversion within a short period of time (10^{-5} s), which proves that the gas species, pyrolysis products, may be considered in the begin of the model without having to make their modeling. The developed model can be applied to any type of biomass that is of type A (Geldart classification for particles).

Keywords: Biomass. Fluidized bed. Pyrolysis. Conversion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Classificação de Geldart | 30 |
| 2 | Densidade do bagaço em função do diâmetro da partícula | 32 |
| 3 | Zona densa e pobre do reator | 40 |
| 4 | Diâmetro inicial da bolha | 45 |
| 5 | Transferência de massa na bolha | 49 |
| 6 | Número de Nusselt | 71 |
| 7 | Modelo de núcleo não exposto | 76 |
| 8 | Fluxograma do algoritmo | 81 |
| 9 | Concentração mássica das espécies na primeira etapa da pirólise a temperatura constante. | 85 |
| 10 | Concentração mássica dos gases na primeira etapa da pirólise em fase sólido. . . | 86 |
| 11 | Concentração mássica dos gases na primeira etapa da pirólise em fase gasoso. . . | 87 |
| 12 | Diâmetro da bolha em função da altura do leito | 88 |
| 13 | Concentração molar por fases para o processo de pirólise e transferência de massa entre fases | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Dados para determinar a taxa da reação da pirólise | 78 |
| 2 | Taxa de reação | 80 |
| 3 | Parâmetros de entrada | 83 |
| 4 | Resultados | 84 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|--------------|--------------------------------------|-----------------------|
| a | : Exponente de decaimento | [1/m] |
| a | : Seção transversal do leito | [m ²] |
| a | : Constantes adimensionais | [-] |
| A | : constante pré-exponencial | [Depende da reação] |
| A_b | : Área da base do reator | [m ²] |
| A_{bed} | : Área superior do leito | [m ²] |
| A_{dist} | : Área do distribuidor | [m ²] |
| a_{or} | : Área do orifício | [m ²] |
| b | : Constante | [-] |
| C_A | : Concentração molar da especie A | [mol/m ³] |
| C_{dor} | : Coeficiente de arrasto do orifício | [-] |
| d | : Diâmetro | [m] |
| \bar{C}_p | : Capacidade calorífica molar | [J/molK] |
| d_{b0} | : Diâmetro inicial da bolha | [m] |
| $d_{b_{eq}}$ | : Diâmetro de equilíbrio da bolha | [m] |
| d_b | : Diâmetro da bolha | [m] |
| d_{bm} | : Diâmetro máximo da bolha | [m] |
| d_{or} | : Diâmetro do orifício | [m] |
| d_{placa} | : Diâmetro da placa/distribuidor | [m] |
| d_t | : Diâmetro da base do reator | [m] |
| D_{eff} | : Difusividade efetiva | [m ² /s] |
| D_j | : Difusividade da espécie j | [m ² /s] |
| D_{AB} | : Difusividade entre duas espécies | [m ² /s] |
| D_{gv} | : Dispersão vertical dos gases | [cm ² /s] |
| D_{gh} | : Dispersão horizontal dos gases | [cm ² /s] |
| D_{sv} | : Dispersão vertical dos sólidos | [cm ² /s] |
| D_{sh} | : Dispersão horizontal dos sólidos | [cm ² /s] |
| d_{poro} | : Diâmetro do poro | [m] |
| E_a | : Energia de ativação | [kJ/mol] |

| | | |
|---------------------|---|--|
| f_{fbf} | : Fator adimensional | [–] |
| f_d | : Fração de sólidos descendo no reator | $[m^3_{\text{sólido}}/m^3_{\text{leito}}]$ |
| f_w | : Fração utilizada pelo wake | [–] |
| g | : Gravidade, 9,81 | $[m/s^2]$ |
| G_0 | : Entrainment inicial na superfície superior do leito | $[kg/m^2s]$ |
| G_h | : Entrainment no freeboard na altura h | $[kg/m^2s]$ |
| $\Delta\tilde{G}_0$ | : Variação da função de Gibbs | $[J/kmol]$ |
| G_s | : Entrainment | $[kg/m^2s]$ |
| G_s^* | : Fluxo imaginário de sólidos em um leito de diâmetro único | $[kg/m^2s]$ |
| G_{su0} | : Fluxo inicial ascendente dos sólidos na superfície do leito | $[kg/m^2s]$ |
| h | : Altura no freeboard | [m] |
| h | : Coeficiente de convecção | $[W/m^2K]$ |
| H_{dist} | : Altura do distribuidor | [m] |
| H_f | : Altura do freeboard | [m] |
| H_x | : Localização da superfície do leito | [m] |
| k | : Coeficiente de taxa de reação | [depende da reação] |
| \vec{k} | : Coeficiente de taxa de reação direta | [depende da reação] |
| \overleftarrow{k} | : Coeficiente de taxa de reação reversa | [depende da reação] |
| k_i^* | : Constante de elutriation | $[kg/m^2s]$ |
| K | : Constante de equilíbrio | [–] |
| K_c | : Constante de equilíbrio baseado em concentrações molares | [depende da reação] |
| K_s | : Coeficiente de troca entre sólidos | $[1/s]$ |
| L_f | : Altura do leito fluidizado | [m] |
| L_m | : Altura do leito sem fluidizar (fixo) | [m] |
| L_{mf} | : Altura do leito na condição mínima de fluidização | [m] |
| l_{or} | : Distância entre as perfurações adjacentes | [m] |
| n | : Número de moles | [mol] |

| | | |
|-------------------|--|---------------------------------|
| n_{CP} | : Número de espécies na mistura | [-] |
| n_{or} | : Número de orifícios na placa | [-] |
| n_{RE} | : Número de reações na mistura | [-] |
| N_{Ar} | : Número de Arquimedes | [-] |
| $N_{Gr,M}$ | : Número de Grashof para transferência de massa | [-] |
| N_{Nu} | : Número de Nusselt | [-] |
| N_{or} | : Número de orifícios em função da superfície de placa | $[m^{-2}]$ |
| N_{Pr} | : Número de Prandtl | [-] |
| N_{Sc} | : Número de Schmidt | [-] |
| N_{Sh} | : Número de Sherwood | [-] |
| ∇^2 | : Laplaciano | $[1/m^2]$ |
| m | : Massa | [kg] |
| M | : Massa molar | [mol] |
| P | : Pressão de trabalho no reator | [Pa] |
| q | : Vazão volumétrica de gás | $[m^3/s]$ |
| P_0 | : Pressão padrão, 101.325 | [Pa] |
| P_e | : Distribuição do tamanho da partícula | [-] |
| P_j | : Pressão Parcial | [Pa] |
| ΔP_{dist} | : Perda de pressão no distribuidor | [Pa] |
| ΔP_D | : Perda de pressão no leito compactado | [Pa] |
| ΔP_b | : Perda de pressão no leito | [Pa] |
| \tilde{r} | : Taxa de reação | $[kmol/m^3s]$ |
| $R_{kind,j}$ | : Taxa de produção ou consumo total por tipo de reação | $[kg/m^2s \text{ ou } kg/m^3s]$ |
| R_u | : Constante universal dos gases, 8,314 | [J/molK] |
| Re | : Número de Reynolds | [-] |
| $\bar{\rho}$ | : Carryover | $[kg/m^3]$ |
| T | : Temperatura | [K] |
| TDH | : Transport disengaging height | [m] |
| U | : Velocidade superficial | [m/s] |

| | | |
|--------------|---|---|
| U_{mb} | : Velocidade mínima para a formação de bolhas | [m/s] |
| U_{mf} | : Velocidade mínima de fluidização | [m/s] |
| U_b | : Velocidade da bolha | [m/s] |
| U_{br} | : Velocidade de subida da bolha | [m/s] |
| U_e | : Velocidade da emulsão | [m/s] |
| U_{or} | : Velocidade do gás no orifício | [m/s] |
| U_T | : Velocidade terminal | [m/s] |
| V | : Volume do leito | [m ³] |
| \dot{V} | : Vazão volumétrica do gás | [m ³ /s] |
| V_G | : Volume ocupado pelo gás entre as partículas | [m ³] |
| \vec{V} | : Vetor velocidade | [m/s] |
| x | : Fração molar | [-] |
| $[X]$ | : Concentração molar | [mol] |
| w | : Fração mássica | [-] |
| Z | : Altura a partir do distribuidor | [m] |
| Z_D | : Altura do leito | [m] |
| α | : Coeficiente de transferência térmica | [W/m ² K] |
| β | : Coeficiente de transferência de massa | [m/s] |
| Δ | : Variação entre dois pontos | [-] |
| ϵ_f | : Fração vazia | [-] |
| ϵ_f | : Fração vazia do leito fluidizado | [-] |
| ϵ_b | : Fração do leito ocupada pelas bolhas | [-] |
| ϵ_e | : Fração vazia na emulsão | [-] |
| ϵ_p | : Porosidade da partícula | [-] |
| ϕ | : Esfericidade | [-] |
| γ | : Fator de tortuosidade | [-] |
| λ | : Condutividade térmica | [W/mK] |
| ζ | : Porosidade da partícula | [m ³ poros/m ³ partícula] |
| μ | : Viscosidade dinâmica | [Ns/m ²] |
| v | : Coeficiente estequiométrico | [-] |

| | | |
|----------|------------------------------------|----------------------|
| Φ | : Modulo de Thiele | [-] |
| ρ | : Densidade | [kg/m ³] |
| A | : Espécie A | |
| b | : bolha | |
| app | : Aparente | |
| av | : Média | |
| bulk | : aparente | |
| c | : Nuvem | |
| D | : Leito compactado | |
| e | : Emulsão | |
| G | : Gás ou agente gaseificante | |
| i | : Contador, contador de reação | |
| ∞ | : Longe da superfície da partícula | |
| j | : Contador de espécie | |
| mf | : Mínima de fluidização | |
| mist | : Total na mistura | |
| moist | : água | |
| P | : Partícula | |
| pores | : poros | |
| real | : Real | |
| surf | : Superfície | |
| S | : Partículas sólidas | |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO. | 17 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL | 19 |
| 1.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 19 |
| 1.3 | ESTRUTURA DO TRABALHO | 20 |
| 2 | ESTADO DA ARTE. | 21 |
| 3 | CONCEITOS FUNDAMENTAIS. | 25 |
| 3.1 | PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA | 25 |
| 3.1.1 | Secagem | 25 |
| 3.1.2 | Umidade | 26 |
| 3.1.3 | Pirólise | 26 |
| 3.1.4 | Gaseificação | 28 |
| 3.2 | PRINCIPAIS VARIÁVEIS | 28 |
| 3.2.1 | Diâmetro médio da partícula | 28 |
| 3.2.1.1 | Classificação das partículas de Geldart | 29 |
| 3.2.2 | Velocidade mínima de fluidização | 30 |
| 3.2.3 | Velocidade terminal da partícula | 32 |
| 3.2.4 | Densidade para partículas sólidas | 33 |
| 3.2.5 | Diâmetro e velocidade da bolha | 34 |
| 3.2.6 | Velocidade superficial e de emulsão | 34 |
| 3.2.7 | Fração vazia da bolha, da emulsão e do leito fluidizado | 35 |
| 3.2.8 | Distribuidores e sua perda de pressão | 35 |
| 3.2.9 | Constante de equilíbrio | 36 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.3 | EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS | 36 |
| 3.3.1 | Difusidade Gás-Sólido | 36 |
| 3.3.2 | Coefficientes de transferência de calor e massa | 36 |
| 3.4 | DISPERSÃO DO GÁS E O INTERCÂMBIO DE GÁS EM LEITOS COM BOLHAS | 38 |
| 3.5 | DISPERSÃO DOS SÓLIDOS NO LEITO | 38 |
| 3.6 | O FREEBOARD | 38 |
| 3.6.1 | Entrainment | 38 |
| 3.6.1.1 | Parâmetros importantes no entrainment. | 40 |
| 3.6.2 | Estimação do TDH | 40 |
| 4 | METOLOGIA. | 41 |
| 4.1 | DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DA PARTÍCULA | 42 |
| 4.2 | CÁLCULO DA VELOCIDADE TERMINAL EM UMA PARTÍCULA | 43 |
| 4.3 | CÁLCULO DO DIÂMETRO E A VELOCIDADE DA BOLHA | 44 |
| 4.4 | DETERMINAÇÃO DA DISPERSÃO VERTICAL DO GÁS | 47 |
| 4.5 | INTERCÂMBIO ENTRE AS DIFERENTES REGIÕES | 47 |
| 4.5.1 | Razão de fluxo cruzado X_b | 48 |
| 4.5.1.1 | Coeficiente de transferência de massa desde a bolha há região densa k_{be} | 48 |
| 4.6 | CÁLCULO DAS DIFERENTES FRAÇÕES VAZIAS | 50 |
| 4.7 | O DISTRIBUIDOR E SUA PERDA DE PRESSÃO | 51 |
| 4.7.1 | Placa perfurada | 52 |
| 4.7.2 | Placa porosa | 56 |
| 4.8 | DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO | 58 |
| 4.9 | PROPRIEDADES DE UMA MISTURA GASOSA A BAIXA PRESSÃO | 61 |
| 4.9.1 | Viscosidade | 62 |
| 4.9.2 | Condutividade | 62 |
| 4.9.3 | Difusividade | 63 |
| 4.9.4 | Capacidade calorífica | 63 |
| 4.10 | CÁLCULO DA DIFUSIVIDADE GÁS-SÓLIDO POROSO | 63 |

| | | |
|----------|---|----|
| 4.11 | CÁLCULO DA DISPERSÃO DOS SÓLIDOS VERTICAL E HORIZONTAL | 65 |
| 4.11.1 | Movimento horizontal dos sólidos | 66 |
| 4.12 | TRANSFERÊNCIA DE MASSA | 66 |
| 4.12.1 | Taxa de transferência de massa desde o modelo de leito borbulhante | 67 |
| 4.12.1.1 | Efeitos da absorção | 69 |
| 4.13 | TRANSFERÊNCIA DE CALOR | 70 |
| 4.13.1 | Região da parede com gás estagnado | 72 |
| 4.13.1.1 | h na superfície de intercâmbio de calor em leito de bolhas | 73 |
| 4.13.2 | Transferência de calor entre as fases | 74 |
| 4.13.3 | Transferência de calor entre o exterior e o interior do reator | 74 |
| 4.14 | MODELO DE NÚCLEO NÃO EXPOSTO | 75 |
| 4.15 | PIRÓLISE | 77 |
| 4.16 | REAÇÕES HETEROGÊNEAS | 78 |
| 4.17 | REAÇÕES HOMOGÊNEAS | 79 |
| 4.18 | FLUXOGRAMA DO ALGORITMO | 80 |
| 5 | RESULTADO. | 82 |
| 5.1 | PARÂMETROS DE ENTRADA E RESULTADOS | 82 |
| 6 | CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS. | 90 |
| 6.1 | PRINCIPAIS CONCLUSÕES | 90 |
| 6.2 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 90 |
| | REFERÊNCIAS. | 92 |

1 INTRODUÇÃO

A dependência do Brasil para com recurso hídrico em relação a geração de energia elétrica mostra que nas últimas décadas não existe outra alternativa que seja capaz de concorrer com as plantas hidroelétricas, as que antigamente aportavam 98% da energia total consumida pelo país. Portanto torna-se necessário utilizar os recursos próprios que nos da a natureza e que atualmente estão sendo desperdiçados.

No caso do estado de Pernambuco a principal fonte de energia proveniente da terra a ser utilizada de forma mais eficiente seria o bagaço de cana-de-açúcar (ANEEL, 2009). A safra de cana-de-açúcar nos 80 principais produtores do mundo atinge os 1.2 [Gt] com um potencial disponível proveniente de seus resíduos de 300 [TWha⁻¹] de energia elétrica. Entretanto, o bagaço é considerado um combustível difícil de trabalhar devido a sua natureza fibrosa, baixa densidade aparente e seu alto conteúdo de umidade (FILIPPIS et al., 2004).

A cana-de-açúcar tem uma boa capacidade para gerar biomassa, produzindo aproximadamente 100 [t/ha] e estima-se que a produção de bagaço pode chegar aos 280 [kg] por tonelada de cana moída, com 50[%] de umidade e poder calorífico inferior, PCI, ou LHV na sua sigla em inglês da ordem de 7.500 [kJ/kg] (PROENZA et al., 2014; MACEDO et al., 2004). Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2015, o bagaço com 50% de umidade apresenta uma densidade de 130 [kg/m³], um PCI de 8.917 [kJ/kg] e um poder calorífico superior, PCS, ou HHV na sua sigla em inglês, de 9.449 [kJ/kg]. Esta mesma entidade constatou que a produção da cana-de-açúcar no ano 2014 foi de 631,8 milhões de toneladas e o bagaço de cana produzido no ano 2014 foi 160,98 milhões de toneladas.

O resíduo da cana-de-açúcar gerado pelos processos de produção de açúcar e do álcool apresenta um grande potencial energético que até agora não foi utilizado na sua totalidade. Normalmente todo tipo de biomassa ou resíduo de biomassa é queimada para

aquecer casas, para evitar sua acumulação e as doenças associadas que surgem na sua decomposição, porém existem diferentes métodos para utilizar essa energia disponível, como por exemplo, converter essa biomassa em combustíveis líquidos e/ou gasosos mediante diversas transformações termoquímicas. Estas reações ocorrem normalmente no interior de um reator de gaseificação e/ou pirólise. Os reatores são equipamentos comumente feitos de aço, de forma cilíndrica, isolados e com entradas de ar e de combustível. Nos reatores de pirólise não se requer ter a presença de oxigênio na entrada do reator já que o processo da pirólise ocorre em ausência de oxigênio.

A biomassa proveniente da cana-de-açúcar antes de entrar no reator precisa ser processada, i.e., se requer reduzir seu tamanho de partícula e idealmente reduzir sua umidade o máximo possível para ter um poder calorífico maior. Uma vez que a biomassa esteja pronta para seu ingresso no reator poderá interagir com o agente gaseificador que participará ativamente no processo de secagem, pirólise, gaseificação e combustão. Os gases produtos dos processos anteriormente mencionados são parte das transformações termoquímicas que ocorrem no interior do reator. Estas transformações podem ser reações químicas ou de mudança de fase e ocorrem com a troca de energia disponível, i.e., energia dentro do reator. Cada processo apresenta múltiplas reações que ocorrem simultaneamente, porém a constante cinética de cada reação depende da temperatura e atinge o equilíbrio em tempos diferentes.

Os gases que saem do reator podem ser utilizados para fornecer energia térmica a outros processos ou também podem ser utilizados os gases de síntese no processo de Fisher-Tropsch.

A teoria por trás da gaseificação é altamente complexa devido a que a transferência de massa ocorre na superfície de uma partícula carbonosa que apresenta cavidades internas chamadas de poros. Além disso, depende de várias outras variáveis, tais como a difusividade, densidade e viscosidade da mistura de gases que se encontra na vizinhança da partícula. Muitas simplificações foram feitas para resolver de forma mais rápida e simples o processo da gaseificação, porém existem constantes que não sempre representam de maneira correta todas as biomassas nem as diferentes condições operacionais que se podem achar nos laboratórios nem na indústria.

No caso da modelagem do processo da pirólise precisa-se conhecer a porcentagem mássica, das espécies em estudo, na partícula de biomassa. Logo, é necessário estabelecer as constantes cinéticas que modelem a variação mássica das espécies em estado sólido, isto é feito em um estudo termogravimétrico, onde os resultados são próprios de cada biomassa. Além disso, existe a opção de considerar a pirólise instantânea da partícula, o que para a maioria das espécies funciona bem, porém para outras o processo da pirólise dura alguns segundos.

Desde o ponto de vista industrial, os reatores de gaseificação e pirólise apresentam problemas quando precisa-se escalar o tamanho do reator a um tamanho industrial, esse mesmo problema tem feito que a presença de este tipo de reatores não seja comum na indústria. Dito isto, torna-se importante estudar modelos para levar este tipo de tecnologia do laboratório à indústria, sem ter que realizar maiores investimentos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é estabelecer os parâmetros básicos para a construção de um modelo numérico do processo de conversão termoquímica de biomassa sólida num reator de leito fluidizado borbulhante em regime permanente e estabelecer através de simulações numéricas a composição dos gases resultantes da transformação.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Pesquisa e estudo de modelos de conversão termoquímica de biomassa compilados da literatura especializada;
- b) Definição dos parâmetros básicos do processo de gaseificação de biomassa a partir do levantamento de informações da literatura;
- c) Construção de modelos para o tratamento da transferência de calor e massa e dos mecanismos reacionais presentes (reações homogêneas e heterogêneas);
- d) Construção do modelo numérico do processo de conversão termoquímica;
- e) Simulação numérica do processo de conversão termoquímica.

O trabalho foi desenvolvido utilizando uma abordagem teórica e numérica para a modelagem de um reator de leito fluidizado de três fases, em regime permanente e com

escoamento unidimensional uniforme tipo pistão (plugflow em inglês). O modelo inclui a transferência de calor e massa entre as fases de emulsão e bolhas, a presença de reações homogêneas e heterogêneas e um processo de saída de voláteis tratado como sendo instantâneo. A biomassa foi considerada como sendo formada de partículas tipo A da classificação de Geldart e o agente da gaseificação sendo o ar. O modelo numérico foi construído utilizando a plataforma Matlab 2011.a.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

A apresentação da dissertação está organizada em 6 capítulos, sendo que no capítulo atual foi apresentado o tema do trabalho, as justificativas e os objetivos, finalizando com uma breve descrição do que será encontrado em cada capítulo.

No capítulo 2 é apresentada o estado da arte, especificamente seis artigos sobre reatores de leito fluidizado, leito fixo, o processo da pirólise e a abordagem de diferentes modelos.

No capítulo 3 é mostrado os conceitos fundamentais dos reatores de leito fluidizado. O conteúdo do capítulo contempla as definições das principais variáveis que existem na modelagem, como também dos processos de transferência de massa e calor.

No capítulo 4 se apresenta a metodologia utilizada no trabalho, portanto se estabelecem os processos considerados, o algoritmo e o software matemático para sua resolução, as equações diferenciais que modelam os processos e finalmente o fluxograma do programa criado no Matlab.

No capítulo 5 é mostrado em duas tabelas os parâmetros de entrada que precisa o programa e os resultados obtidos. Além disso, se apresentam figuras que mostram o comportamento do diâmetro da bolha e mudança de concentração molar e mássica em função da altura do leito. As figuras contam com um análise do resultado.

No capítulo 6 é mostrado as principais conclusões obtidas neste trabalho e as ideias que possam servir para desenvolver trabalhos futuros relacionados a reatores de leito fluidizado borbulhante.

2 ESTADO DA ARTE

A seguir apresenta-se os seis artigos mais ilustrativos na problemática da modelagem de reatores de leito fluidizado borbulhantes.

Kaushal et al. (2010) apresentam um dos mais importantes trabalhos relacionados à modelagem de um reator de leito fluidizado borbulhante. Eles consideram um modelo unidimensional de duas fases, emulsão-bolhas, e duas regiões, leito-freeboard, regime permanente, reações homogêneas e heterogêneas, transferência de massa entre as fases, porém a diferença radica em que não considera a pirólise imediata. Eles mostram diferentes curvas para determinar a participação da pirólise em função da altura do reator. O modelo proposto pode trabalhar com diferentes tipos de biomassas e agentes gaseificadores. Os resultados mostram que durante a pirólise, os gases liberados e as misturas são parâmetros críticos e sensíveis. Também mostram que os gases liberados na pirólise têm uma forte influência no rendimento total do gaseificador. Por fim, a comparação de dados experimentais recopilados da literatura mostram que os resultados da modelagem são satisfatórios.

Wurzenberger et al. (2002) realizaram um estudo sobre a conversão térmica de biomassas em reatores de leito fixo com o intuito de otimizar a eficiência térmica e as emissões do reator. A modelagem proposta considera um modelo transiente combinado de uma partícula e do leito. Neste trabalho são apresentadas as equações de modelagem referente às reações que ocorrem na pirólise de forma paralela. Com este estudo foi possível determinar o tempo em que a espécie passa da fase sólida a gasosa, o que é útil na hora de determinar se é correto, ou não, considerar a pirólise como um processo instantâneo. No estudo os balanços de massa, momento e energia são solucionados para o sistema inteiro, o processo de secagem é modelado utilizando uma abordagem de equilíbrio, a pirólise primária é considerada como uma reação paralela independente e as reações homogêneas,

heterogêneas, do craqueamento do alcatrão secundário são modeladas utilizando dados de cinética obtidos da literatura. Os resultados obtidos com o modelo e comparados com a literatura mostram-se concordantes.

Gomez-Barea e Leckner. (2010) estudaram a gaseificação da biomassa para dois tipos gaseificadores diferentes. Sendo o leito fluidizado borbulhante o de interesse. De forma geral se apresentam os distintos fenômenos que ocorrem no interior do reator. O autor deixa claro que existem diferentes modelos dimensionais para abordar o processo de gaseificação, desde o modelo da caixa preta até a dinâmica dos fluidos computacional. O artigo como tal apresenta todas as definições que podem existir para este tipo de reator. A maioria dos modelos de gaseificação de biomassa em leito fluidizado se ajustam muito bem quando são comparados a dados experimentais. A pirólise e a conversão do carvão e alcatrão são os processos que requerem maiores esforços na modelagem. A conversão do carvão é bem conhecida, porém os artigos relacionados com a modelagem de reatores de leito fluidizado borbulhante não utilizam a informação disponível. Dois problemas adicionais precisam da atenção nos futuros modelos de leito fluidizado: extrapolação dos resultados desde o laboratório a reatores industriais e melhores considerações das características especiais da biomassa e rejeitos.

Guizani et al. (2015) estudaram o processo de gaseificação de pequenas partículas de madeira utilizando como agente gaseificante CO_2 puro. A temperatura do dióxido de carbono foi de $850\text{ }^\circ\text{C}$. O objetivo era estabelecer o potencial do CO_2 no processo da pirólise e na gaseificação do carvão quando este é utilizado como agente gaseificante. Foram obtidos resultados experimentais e numéricos. Na modelagem foram resolvidas as equações de conservação de massa e energia. O software utilizado para a modelagem foi o Comsol, especialmente os módulos Matemática, transporte de espécies diluídas e transferência de calor em fluidos. Os resultados experimentais mostram a repetitividade dos experimentos e que o processo de gaseificação controla o tempo do processo de pirólise-gaseificação. Eles concluíram que a taxa de perda de massa no processo da pirólise não apresenta diferenças quando é comparado ao mesmo processo utilizando nitrogênio como agente gaseificante.

Baruah et al. (2014) adiscutem a problemática mundial em relação à geração de energia

e a importância da biomassa para solucionar esse problema, concluindo que entre todas as formas de gerar energia, a gaseificação da biomassa é uma das mais importantes. Neste trabalho, os parâmetros principais do processo de gaseificação foram estabelecidos junto com os modelos de equilíbrio termodinâmico, o modelo estequiométrico e o não estequiométrico. O modelo cinético foi apresentado, o que é utilizado para prever a produção do gás e sua composição em um tempo ou volume finito. Este modelo inclui a cinética da reação e a hidrodinâmica do reator. Além do modelo anterior existe o modelo de rede neural artificial (ANN, do inglês, *artificial neural network*) e o dinâmica computacional de fluidos (CFD, do inglês, *Computational Fluid Dynamics*). O modelo ANN, serve para determinar a composição final do gás e sua vazão. Este modelo existe para reatores de leito circulante e de leito borbulhante. Com o modelo CFD é possível determinar a distribuição de temperatura, concentração e vazão dos gases. O método de resolução contempla um conjunto de equações simultâneas para a conservação de massa, momento e energia. Finalmente, os autores concluíram que os modelos matemáticos servem para estudar o comportamento dos gaseificadores, com a finalidade de otimizar o design e suas condições operacionais.

Mahmoudi et al (2014) pesquisaram o comportamento da pirólise da biomassa em leitos fixos. O método utilizado para prever a transferência de calor, secagem e a pirólise foi o método de elementos discretos estendido. Para realizar este trabalho, foi obtida informação detalhada para uma partícula e para todo o leito, de modo a compreender melhor o leito fixo. O modelo utilizado é considerado um modelo Euler-Lagrange, onde a fase do fluido é uma fase contínua e cada partícula é monitorada pela aproximação lagrangiana. O problema da transferência de massa e calor no leito fixo foi solucionado. Para tanto, as seguintes suposições foram utilizadas para o modelo da partícula: as espécies da fase gasosa são gases ideais; as partículas foram consideradas como um material isotrópico com propriedades em função do rádio; e o sólido e o gás, no interior da partícula, estão em equilíbrio térmico. O modelo de sumidouro de calor foi utilizado para calcular a taxa de secagem e uma reação global de um passo foi utilizada para descrever a pirólise em partículas úmidas. Os resultados da simulação foram validados com dados experimentais medidos em outras pesquisas. Foi obtida uma boa concordância entre a simulação e os resultados experimentais, mostrando, deste modo, a habilidade preditiva do modelo para

a pirólise no leito fixo. Como principal conclusão, os autores resgatam a confiabilidade do modelo para desenhar equipamentos de gaseificação.

No seguinte capítulo será realizada uma discussão dos principais fenômenos físicos e termoquímicos encontrados nos processos de conversão termoquímica de combustíveis sólidos e líquidos em reatores de leito fluidizado borbulhante com partículas que pertencem ao grupo A da classificação do Geldart. Além da discussão dos fenômenos ou mecanismos, também é realizada uma revisão da literatura através da discussão de resultados de trabalhos técnico-científicos que abordam os assuntos principais que estão envolvidos no presente trabalho.

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

Os quatro processos que estão presentes no reator são secagem, pirólise, gaseificação e combustão. O último já é amplamente conhecido e, por essa razão, não será descrito.

3.1.1 Secagem

A secagem é a primeira etapa em um processo de aquecimento de um combustível sólido. Ela ocorre comumente a pressão atmosférica e a uma temperatura de aproximadamente 380 [K].

Apesar de parecer um processo simples, a secagem de uma partícula sólida é uma combinação complexa de eventos envolvidos em três fases: água líquida, vapor e a fase dos poros do sólido, pelos quais o líquido e o vapor passam e saem do corpo.

Secadores operam sob o princípio de transferência de massa e calor, no qual a água é removida do combustível. O secador mais utilizado em plantas de Bio-energia é o de rotação direta (direct rotary dryers em inglês) (COUPER et al., 2012). Segundo Fagernäs et al. (2010) a tecnologia de secador com vapor está em crescimento.

A taxa de transferência de massa desde a superfície da partícula de combustível depende principalmente de:

- Temperatura da partícula, especialmente da temperatura de mudança de fase da água.
- Taxa de transferência de calor entre a partícula e sua vizinhança.
- Concentração molar do vapor de água na camada de gás circundante à partícula.

Se a partícula só apresenta água pura, i.e., não apresenta íons, a pressão parcial do vapor da água na mudança de fase é igual a pressão de saturação do vapor na temperatura

de mudança de fase. Isto é estabelecido sem importar se a mesma se encontra no primeiro ou segundo período de secagem.

O gás circundante, justo acima da superfície da partícula que apresenta água líquida, contém vapor de água. Se a concentração de água é menor no gás circundante, a taxa de transferência de massa será maior (mais rápida).

3.1.2 Umidade

Por definição a umidade é a quantidade de água, vapor de água ou qualquer outro líquido presente na superfície ou no interior de um corpo ou partícula, para o caso estudado nesse trabalho a biomassa só apresentaria água nos dois estados já mencionados. Dito isto a umidade se classifica em intrínseca e bruta.

A umidade intrínseca dá lugar a essência do combustível e não pode ser eliminada sem que o combustível perca em parte suas características. A umidade bruta é uma umidade adicional, de caráter superficial, a qual pode ser removida por escoamento ou secagem. A umidade bruta não pode se separar com exatidão da intrínseca. Em conclusão, a umidade intrínseca é retida tenazmente e não pode ser inteiramente removida por secagem com ar ordinário. Segundo Katyal et al. (2003) o conteúdo de umidade do bagaço de cana seria 8,20 [%].

A relação entre o teor de umidade com o poder calorífico pode ser encontrada em Gavrilesco (2008), NBR 8112 e na NBR 7190.

3.1.3 Pirólise

A pirólise, também chamada de devolatilização (BENEVIDES, 2015), consiste na decomposição de matéria orgânica devido ao aumento de temperatura na partícula em uma atmosfera inerte. Este processo é altamente complexo de resolver matematicamente pelo fato de que envolve várias equações, incluindo as de transferência de massa e de calor, resultando assim, tanto na liberação de gases orgânicos e inorgânicos como na de líquidos desde a partícula para atmosfera. A liberação só ocorre pelo aumento da temperatura na partícula.

Quando o carvão, o xisto betuminoso ou areia betuminosa são pirolisadas, seu ma-

terial volátil, rico em hidrogênio, é liquidificado e o resíduo sólido, rico em carvão, não é utilizado. O carbono e o material mineral remanescente da pirólise se chama carvão residual.

O principal objetivo da pirólise é a produção de combustíveis líquidos a partir de combustíveis sólidos. Essa produção ocorre a temperaturas mais baixas que os processos de gaseificação e liquefação, deste modo pode ser considerado como a primeira etapa em um processo de conversão.

Três frações principais são produzidas na pirólise:

- Gases ligeiros, tais como H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 .
- Alcatrão, composto por orgânicos pesados e moléculas inorgânicas que deixam a partícula como líquido e gases em forma de borrifo.
- Carvão, resíduo sólido remanescente.

No caso das biomassas, elas contam com um alto conteúdo de material volátil, portanto o processo de pirólise ajuda a liberar de forma efetiva e adiantada combustíveis gasosos e líquidos os quais são muito importantes para manter em operação a câmara de combustão.

Normalmente a pirólise começa quando se atingem temperaturas superiores a de secagem, aproximadamente 390 [K] e pode chegar até 1300 [K] para algumas biomassas (JÜNTGEN, 1987),. Várias pesquisas foram realizadas com respeito aos efeitos da temperatura e taxas de aquecimento (ANTHONY et al., 1975; BADZIOCH, 1961; DRYDEN, 1957; GREGORY et al., 1965; JONES, 1964; KIMBER et al., 1967; KIMBER et al., 1967b; LOISON et al., 1964; PETERS, 1965; SHAPATINA et al., 1961; WISER et al., 1967) elas demonstram que os aumentos na temperatura e taxas de aquecimento aumentam a produção de voláteis. As taxas de liberação/produção de voláteis desde sólidos carbonosos não são constantes, por exemplo para algumas biomassas, a máxima liberação ocorre entre os 600 e 700 [K] , enquanto que para alguns componentes típicos das biomassas ocorre 100 [K] menos da faixa antes mencionada.

3.1.4 Gaseificação

O processo de gaseificação contempla a transformação parcial ou completa de um combustível sólido ou líquido em um gás e ocorre quando existem tratamentos térmicos ou reações químicas. Os processos de secagem, pirólise, combustão ou reações entre combustíveis carbonosos e oxigênio são parte da gaseificação, porém o termo reações de gaseificação, no contexto de ciências térmicas, ocorre quando o carvão interage com o agente gaseificante, excluindo o oxigênio (SOUZA-SANTOS, 2004).

Nos gaseificadores não só acontece a gaseificação, mas também os processos de secagem, pirólise e combustão. Em um processo real eles podem acontecer simultaneamente no período de tempo em que a gaseificação esta presente.

As principais reações da gaseificação são:

1. Oxigênioólise, reação com oxigênio para formar CO e CO₂.

É na realidade uma combustão controlada em um ambiente com pouco oxigênio. A maior parte do oxigênio é utilizado na primeira etapa de combustão a qual proporciona o calor necessário para a gaseificação.

2. Hidrogenólise, reação com hidrogênio para formar metano.
3. Hidrólise.

3.2 PRINCIPAIS VARIÁVEIS

Antes de apresentar as variáveis que fazem parte da modelagem dos processos que envolvem a conversão da biomassa, é preciso estabelecer que tipo de reator será utilizado e quais equações modelam o problema em função dos parâmetros operacionais conhecidos (diâmetro das partículas, densidades do gás, densidade das partículas, geometria do reator, etc.). Para este trabalho foi considerado um reator de tipo fluidizado de três fases que opera com partículas de classificação Geldart A.

3.2.1 Diâmetro médio da partícula

O diâmetro médio da partícula é um dos parâmetros mais importantes em qualquer processo gás-sólido. Qualquer amostra de partículas, gerada por um processo de peneira-

mento, apresenta uma distribuição estatística do diâmetro. A determinação do tamanho médio da partícula não é trivial porque a correta eleição da equação a utilizar deve considerar o tipo de processo escolhido.

3.2.1.1 Classificação das partículas de Geldart

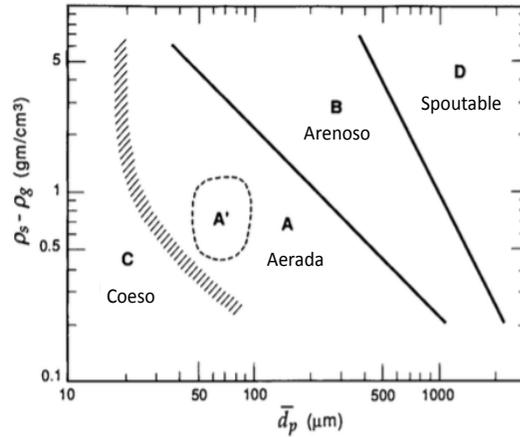
Geldardt (1978) analisou a fluidização de diferentes tipos e tamanhos de partículas, das quais ele conseguiu classificar claramente quatro tipos, começando da menor para a maior. A Figura 3 mostra os dois grupos nos quais as partículas de biomassa podem ser apresentadas.

- **Grupo A:** partículas que podem ser aeradas, ou materiais que apresentem um tamanho médio de partícula baixo e/ou uma densidade de partícula baixa, i.e., menor ou igual $1.4 \text{ [g/cm}^3\text{]}$. Estas partículas fluidizam facilmente quando se tem uma fluidização suave a velocidades baixas de gás.
- **Grupo B:** corresponde à maioria das partículas de tamanho entre $40 \text{ [}\mu\text{m]} < \bar{d}_p < 500 \text{ [}\mu\text{m]}$ e densidade $1.4 < \rho_p < 4 \text{ [g/cm}^3\text{]}$. Estas partículas fluidizam bem na presença de bolhas robustas e de bolhas que crescem bastante.

Os grupos C e D não são de interesse para o modelo aqui desenvolvido.

A figura 1 mostra de forma clara as zonas para cada grupo de Geldart em função do diâmetro médio da partícula e a diferença entre a densidade do sólido e a do gás na vizinhança.

Figura 1: Classificação de Geldart de partículas para o ar em condições ambientais



Fonte: SOUZA-SANTOS (2004)

3.2.2 Velocidade mínima de fluidização

A velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) é uma variável importante que permite verificar que a condição de fluidização foi atingida. Se a velocidade superficial U é menor que (U_{mf}), as partículas descansam umas sobre as outras, como em um leito fixo. A velocidade superficial é calculada dividindo a vazão volumétrica do gás pela área transversal do reator sem considerar partículas no seu interior (BABU et al., 1978; GRACE, 1982; KUNII et al., 1991).

$$U_{mf} = \frac{N_{Re,mf} \mu_{G,av}}{d_{p,av} \rho_{G,av}} \quad (1)$$

onde

$$N_{Re,mf} = (a_1^2 + a_2 N_{Ar})^{\frac{1}{2}} - a_1 \quad (2)$$

$$N_{Ar} = \frac{g d_{p,av}^3 \rho_{G,av} (\rho_{P,av} - \rho_{G,av})}{\mu_{G,av}^2} \quad (3)$$

Este método é amplamente utilizado na literatura, porém existem algumas modificações dependendo das condições de operação e do tipo de partícula predominante no leito (GARNAVI, 2006; GOMEZ-BAREA, 2010; KUNII, 1991; PALANCZ, 1983; SOUZA-SANTOS, 2004). Existem outras equações utilizadas por Nemtsov (2008) e Syahrul et al. (2003). O diâmetro utilizado é o diâmetro médio das partículas no leito.

Grace (1982) indica que os valores 27.2 e 0.0408, a_1 e a_2 respectivamente, são aplicáveis para uma ampla faixa de situações. Na falta de informação, os valores propostos pelo autor devem ser utilizados.

Na realidade, as equações acima podem ser derivadas desde o trabalho de Ergun (1952), quem desenvolveu a seguinte equação para prover a perda de pressão em leitos compactados (do inglês, *packed beds*):

$$\frac{\Delta P_D}{Z_D} = \frac{150(1 - \varepsilon_D)^2}{\varepsilon_D^3} \frac{\mu_{G,av}}{(\varphi_{P,av} d_{P,av})^2} U + \frac{1.75(1 - \varepsilon_D)}{\varepsilon_D^3} \frac{\rho_{G,av}}{\varphi_{P,av} d_{P,av}} U^2 \quad (4)$$

Z_D indica a altura do leito (do inglês, *bed height*). A esfericidade é definida como

$$\varphi_P = \frac{\text{Área da superfície da partícula esférica}}{\text{Área da superfície da partícula com igual volume da partícula esférica}} \quad (5)$$

Para a condição quando o leito de partículas começa a fluidização, ou quando o gás suspenso a partícula no leito, a perda de pressão é dada por

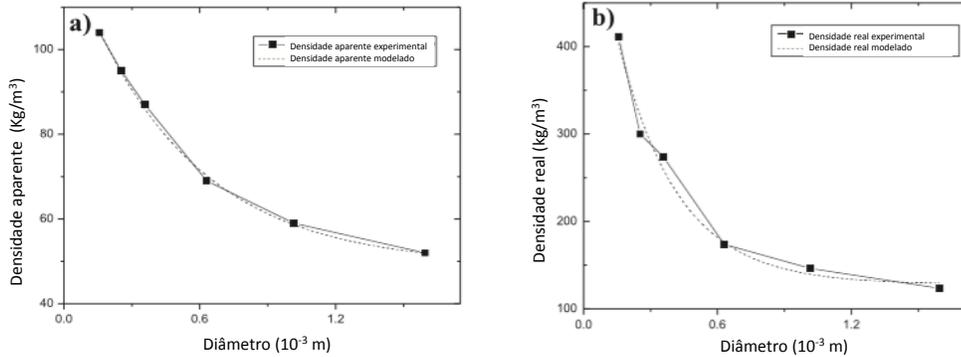
$$\left. \frac{\Delta P_D}{Z_D} \right|_{mf} = (\rho_{P,av} - \rho_{G,av})(1 - \varepsilon_{mf})g \quad (6)$$

O valor da densidade da partícula a ser utilizada foi o do bagaço de cana-de-açúcar mostrado nas figuras 2a e 2b, os que estão em função do diâmetro da partícula média.

Combinando as duas equações acima, na condição de mínima de fluidização é possível escrever

Figura 2: Densidade do bagaço em função do diâmetro da partícula

(a) Densidade aparente em função do diâmetro da partícula (b) Densidade real em função do diâmetro da partícula



Fonte: PÉREZ et al. (2014)

$$\frac{g(\varphi_{P,av} d_{P,av})^3 \rho_{G,av} (\rho_{P,av} - \rho_{G,av})}{\mu_{G,av}^2} = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf}) \rho_{G,av} \varphi_{P,av} d_{p,av}}{\varepsilon_{mf}^3} U_{mf} + \frac{1.75 \rho_{G,av}^2 (\varphi_{P,av} d_{P,av})^2}{\mu_{G,av}^2} U_{mf}^2 \quad (7)$$

observa-se que o lado esquerdo da equação é o numero de Arquimedes. Porém, obter a velocidade mínima de fluidização desde a equação acima requer a determinação, ou o conhecimento prévio da fração vazia à velocidade mínima de fluidização. Para evitar dificuldades, Wen et al. (1966) coletaram dados desde sistemas que operavam dentro de uma faixa ampla de frações vazias. Estas frações foram medidas nas suas respectivas velocidades mínimas de fluidização e usando vários sólidos com diversas esfericidades de partícula.

O método utilizado para resolver a equação 7 pode ser o da bissecção proposto no Método Numérico aplicado de Chapra (2012).

3.2.3 Velocidade terminal da partícula

Se a velocidade superficial é amplamente superior à velocidade mínima de fluidização, é necessário verificar se a velocidade superficial esta acima ou abaixo da velocidade terminal do diâmetro médio da partícula $U_{T,av}$.

No caso que a partícula apresente uma velocidade terminal superior à velocidade superficial esta deixará o leito, no caso de existir o leito, e possivelmente deixará o reator. A segunda condição depende de fatores que ocorrem no freeboard, os que não são parte de este trabalho.

3.2.4 Densidade para partículas sólidas

Devido à sua natureza e como são utilizadas, várias definições para a densidade podem ser encontradas. As mais comuns são:

- Densidade aparente da partícula, dada por

$$\rho_{P,app} = \frac{m_p}{V_p} \quad (8)$$

onde m_p é a massa da partícula e V_p é o volume total da partícula.

- Densidade real da partícula, ou também chamada esquelética

$$\rho_{P,real} = \frac{m_p}{V_p - V_{pores}} \quad (9)$$

onde V_{pores} é o volume ocupado pelos poros no interior da partícula

- Densidade aparente

$$\rho_{P,bulk} = \frac{m}{V} \quad (10)$$

onde m é a massa total do leito e V é seu volume. Portanto, esse volume é a soma do volume individual das partículas, V_p , e o espaço vazio entre as partículas. Isto leva a outra definição muito importante que é a fração vazia do leito, dada por

$$\varepsilon = \frac{V_G}{V} = 1 - \frac{V_S}{V} \quad (11)$$

onde V_G é o volume ocupado pela fase gasosa entre as partículas. Isto não inclui o volume dos poros dentro destas. V_S é o volume ocupado pelas partículas sólidas no leito. Dito isto, tem-se que:

$$V = V_G + V_S \quad (12)$$

3.2.5 Diâmetro e velocidade da bolha

O diâmetro e a velocidade da bolha tem relação direta com as equações que descrevem a fração vazia das fases, i.e, que nos permitem determinar o volume de gás, sem partícula, utilizado pela emulsão e pelas bolhas em função do volume ocupado pelo leito fluidizado. Além disso, a importância de conhecer e calcular de maneira correta ditos parâmetros tem direta relação com a determinação da dispersão das partículas no leito, com o intercâmbio gasoso entre a bolha e a emulsão e com a transferência de calor entre a bolha e a nuvem, entre outros.

3.2.6 Velocidade superficial e de emulsão

Para determinar os parâmetros da dinâmica dos fluidos, alguns modelos do Gaseificador de leito fluidizado (FBG, do inglês, *Fluidized bed gasifier*) consideram a velocidade superficial constante através de um leito isotérmico sem considerar a formação de bolhas endócrinas pelos gases gerados na pirólise. As partículas sólidas são consideradas misturadas na base do leito. A porosidade média do reator ϵ é independente da altura acima do distribuidor. Assume-se que a fase de emulsão está ao mínimo de fluidização ($\epsilon_e = \epsilon_{mf}$) e ϵ_b é constante com respeito a altura.

Em seguida, se apresentam as equações utilizadas no algoritmo para o modelo de fluidização levando em conta as considerações expostas anteriormente.

A velocidade superficial (U_0) é um dos parâmetros mais importantes na operação e concepção dos reatores de leito fluidizado. Ele é calculado sem considerar a presença do

combustível no interior do reator.

$$U_0 = \frac{\dot{V}}{a} \quad (13)$$

A velocidade do gás na fase de emulsão é calculado com a seguinte equação apresentada por Kunii (1991).

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\epsilon_{mf}} \quad (14)$$

A condição de operação em um leito fluidizado para fluxos moderados de gás tem como condição $U_0 < 10U_{mf}$. Em velocidades maiores, mais partículas começam a ser projetadas no *freeboard* acima do leito, algumas retornam, outras são levadas para fora do leito (e do reator). Nesta condição, a superfície superior do leito se torna agitada e brumosa e é conhecida como leito fluidizado turbulento. Em velocidades ainda maiores, a densidade das partículas no *freeboard* aumenta, o leito se mistura no *freeboard* e a transferência das partículas desde o leito se tornam maiores. Isto é conhecido como leito fluidizado rápido. Quando o leito apresenta muitas partículas finas e $U_0 > 20U_T$.

3.2.7 Fração vazia da bolha, da emulsão e do leito fluidizado

A fração vazia corresponde ao volume ocupado por um gás dividido pelo volume de controle, seja este o volume total de bolhas no leito fluidizado, o volume da emulsão ou o volume total do leito fluidizado.

A importância de conhecer as diferentes frações vazias recai em que afeta diretamente o à transferência de calor e massa entre as fases de emulsão e bolhas.

3.2.8 Distribuidores e sua perda de pressão

O distribuidor é parte importante no desenho de qualquer reator, é aqui onde o agente gaseificador se espalha de forma constante na secção transversal do reator, o que garante que seja possível determinar as diferentes concentrações considerando só o eixo Z. As

pesquisas realizadas por diferentes autores mostram que os distribuidores deveriam ter uma queda de pressão suficiente para garantir um fluxo constante (igual) em toda a secção transversal.

3.2.9 Constante de equilíbrio

Quando uma reação química ocorre nos dois sentidos, i.e, é bidirecional, existe uma relação entre as taxas de reação direta e reversa para essa reação. A determinação da constante de equilíbrio permite calcular as concentrações das espécies para uma pressão e temperatura determinada ou a taxa da reação reversa, \overleftarrow{k} , para a temperatura do gás.

3.3 EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS

A continuação se apresentam as propriedades físicas da mistura, as que são necessárias para a correta determinação dos números adimensionais da transferência de massa e calor.

3.3.1 Difusidade Gás-Sólido

A transferência de massa ocorre na superfície da partícula que apresenta contato direto com o gás da vizinhança, dito isto, é muito importante determinar a transferência que existe no interior das partículas que apresentam porosidade, para isto precisa-se calcular a difusividade gás-sólido.

Resistências adicionais aparecem quando um composto gasoso se move através dos poros de uma estrutura sólida. Dito isto, é necessário determinar de forma mais exata a difusividade na emulsão, lugar onde estão presentes as partículas e o gás de emulsão. Esta difusividade é chamada de difusividade efetiva (D_{eff}).

3.3.2 Coeficientes de transferência de calor e massa

Os coeficientes convectivos para a transferência de calor e massa permitem o cálculo dos números de *Nusselt* e *Sherwood*. Estes números são necessários para o cálculo da transferência entre a superfície sólida e o gás vizinho.

As relações para transferência de calor e massa convectivas são amplamente equivalentes, desde que as seguintes regras sejam seguidas:

1. Números de *Sherwood* e *Nusselt*, como o parâmetro correspondente para a transferência de massa e calor, são definidos como

$$N_{Sh} = \frac{k_d d_p}{D_{j,G}} \quad (15)$$

$$N_{Nu} = \frac{h_G d_p}{\lambda_G} \quad (16)$$

onde k_d é o coeficiente de transferência de massa, h é o coeficiente de transferência térmica e λ é a condutividade térmica do gás.

2. Números de *Schmidt* e *Prandtl* são os parâmetros correspondentes para a transferência de massa e calor, respectivamente, e são dados como

$$N_{Sc} = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{j,G}} \quad (17)$$

$$N_{Pr} = \frac{c_{p,G} \mu_G}{\lambda_G} \quad (18)$$

3. O número de *Reynolds*, aplicado a ambos, transferência de massa e calor, deve ser calculado como:

$$Re = \frac{U_G d_p \rho_G}{\mu_G} \quad (19)$$

3.4 DISPERSÃO DO GÁS E O INTERCÂMBIO DE GÁS EM LEITOS COM BOLHAS

Como resultado do movimento das partículas no interior do leito e das bolhas que ascendem através do leito, o agente fluidizante passa de uma maneira complexa pelo leito. Para o atual caso de estudo, com reações não catalíticas, conhecer o comportamento do leito, sua dispersão e o intercambio entre as fases de emulsão e bolhas é importante.

3.5 DISPERSÃO DOS SÓLIDOS NO LEITO

Para leitos fluidizados onde se tem muitos tamanhos de partícula e/ou densidades diferentes, as partículas maiores e mais pesadas tendem a ficar na base do leito, porém se a velocidade superficial presente no reator é muitas vezes maior a U_{mf} das partículas de tamanho maior e mais densas, o processo da mistura domina.

A segregação das partículas existe para leitos que não sejam do tipo fluidizado rápido e pneumático, dito isto, existe para leitos turbulentos e de bolha. A taxa horizontal de mistura dos sólidos também é importante.

3.6 O FREEBOARD

O freeboard não faz parte dos objetivos deste trabalho, entretanto, é importante estabelecer a existência desta zona que apresenta gases e partículas. De maneira geral esta região se encontra na parte superior do leito e apresenta vários processos termoquímicos.

3.6.1 Entrainment

Em reatores de leito fluidizado contendo sólidos, o gás que deixa o reator conduz algumas partículas. Este fluxo de sólidos é chamado de *entrainment*, G_s ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), ou de *carryover* e a densidade aparente dos sólidos no fluxo de gás que sai do reator, $\bar{\rho}$ (kg/m^3) é conhecida como *holdup*.

Para desenhar um reator, se faz necessário um prévio conhecimento do *entrainment*, da distribuição de tamanho das partículas que são conduzidas, $p_e(d_p)$ e da altura da região de *freeboard*. Esta altura é geralmente alcançada quando o número de partículas conduzidas para fora do reator não muda de uma maneira significativa.

Um reator de leito fluidizado normalmente tem duas fases: uma fase emulsão-bolha e uma fase de escoamento livre (*freeboard*). A fase emulsão-bolha apresenta uma superfície superior parcialmente definida e a de *freeboard*, que se localiza acima da fase de emulsão-bolha, é pobre ou dispersa, apresentando uma densidade de sólidos que decrescem com a altura. A altura da secção do reator entre a superfície superior da fase de emulsão-bolha e a saída do fluxo de gases é chamada de altura de *freeboard* (H_f).

Como já foi mencionado anteriormente, a densidade dos sólidos decresce com a altura, logo, aumentando a altura do *freeboard*, decresce o *entrainment* desde o leito. Dito isto, é importante esclarecer que esta altura é alcançada quando o *entrainment* não varia significativamente. Esta altura é chamada de *transport disengaging height* (TDH). Quando o fluxo de gás na saída se encontra situado sobre o TDH a distribuição dos tamanhos de partícula e a taxa de *entrainment* são quase constantes.

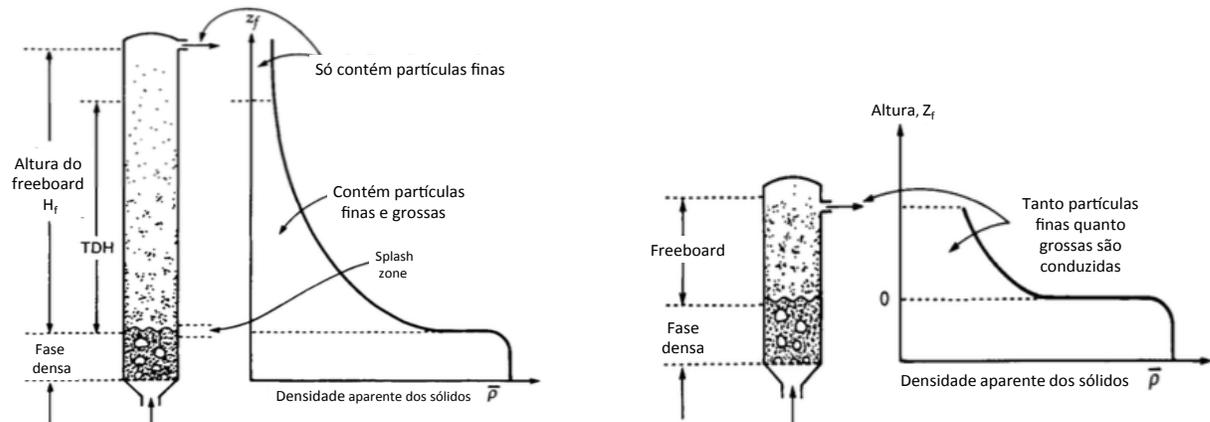
Outro conceito importante é a *saturation carrying capacity* do fluxo do gás, o qual representa o maior fluxo de sólidos que podem ser conduzidos para fora do reator quando a saída dos gases esta sobre o TDH. Ele depende das propriedades das partículas e das condições do fluxo de gás.

No *freeboard* é possível encontrar todos os tamanhos de partículas que estão presentes no leito. As partículas maiores caem de volta no reator enquanto as menores podem ser transportadas para fora do leito. Assim, a distribuição dos sólidos na fase pobre muda com a altura. O *freeboard* se torna uma zona de separação de partículas dependendo de seu tamanho. O conceito *elutriation* se refere à separação ou remoção de partículas finas desde uma mistura. Isto ocorre em toda a extensão do *freeboard*. Em alturas pequenas de H_f muitas das partículas grandes são arrastradas pelo gás, o que não ocorre se o H_f , for maior.

Ao aumentar a velocidade superficial no reator, o fluxo no leito muda para regime turbulento. A demarcação entre o leito ou fase densa e o *freeboard*, ou *splash zone* torna-se turva, e o *entrainment* aumenta bruscamente.

A figura 3 mostra a distribuição existente em um reator de leito fluidizado típico. Como se pode apreciar o volume do *freeboard* é amplamente maior que o do leito fluidizado.

Figura 3: Zona densa e Freeboard no reator



Fonte: KUNII et al. (1991)

3.6.1.1 Parâmetros importantes no entrainment.

O entrainment no freeboard e a densidade aparente deveriam ser afetados fortemente pelo tamanho da bolha e a hidrodinâmica do leito.

Elutriation e *carryover* sobre o TDH deveriam ser fortemente afetados pela velocidade superficial (U_0) e a fração de partículas finas no leito, porém elas não são afetadas pela mudança no tamanho das partículas grossas e pela velocidade mínima de fluidização (U_{mf}).

Até em leitos que contem só partículas finas arrastáveis (*entrainables*), o produto do *carryover* pode ser muito devagar porque é o *saturating carrying capacity* do gás que governa a taxa de remoção do sólido no reator quando $H_f > TDH$.

3.6.2 Estimação do TDH

Para o cálculo do TDH foi utilizado a equação de Horio et al. (1985) que tem como variável principal o diâmetro da bolha na superfície do leito.

$$TDH = 4.47d_b^{0.5} \quad (20)$$

4 METOLOGIA

Algumas das equações que serão utilizadas no modelo foram apresentadas no capítulo anterior. A modelagem tem por finalidade determinar a fração molar dos gases resultantes dos diferentes tipos de processos de conversão existentes no leito fluidizado do reator assumindo um processo estacionário.

O método utilizado considera três fases, regime permanente, um fluxo unidimensional tipo pistão (*plugflow* em inglês), transferência de massa e calor entre as fases, reações homogêneas e heterogêneas, e o processo de pirólise instantânea. O processo da secagem não foi incluído no algoritmo desenvolvido no Matlab porque se considera que a biomassa entre seca.

O algoritmo foi desenvolvido no programa MATLAB R2011.a e foi dividido em vários arquivos do tipo **function** *função.m*, os quais são chamados pelo programa principal *reachomo.m*.

O programa está dividido em quatro seções: parâmetros, variáveis de controle, cálculo e apresentação de resultados. Os parâmetros são “constantes” empíricas e físicas que não mudam nunca na modelagem, é o caso do diâmetro e altura do reator, a gravidade, massa molar das espécies químicas estudadas e a constante universal dos gases. As variáveis de controle são quantidades cujos valores podem ser trocados pelo pesquisador, é o caso da pressão atmosférica, temperatura do ambiente, diâmetro da partícula, altura do reator, material do reator, espessura da parede, vazão do agente gaseificante.

A continuação se apresentam as diferentes equações que fazem parte da modelagem.

4.1 DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DA PARTÍCULA

As definições mais comuns para a determinação do diâmetro médio da partícula são apresentadas a seguir.

- Média simples das partículas

$$d_{P,av} = \sum_{i=1}^n d_{P_i} w_i \quad (21)$$

onde w_i é a fração mássica da partícula com diâmetro d_{P_i} e n é o número de níveis de diferente tamanho usado na análise de distribuição de partículas. Esta média não é muito útil já que não considera as propriedades relacionadas à fase sólida como, por exemplo, o volume e a área.

- Média baseada na área das partículas

$$d_{P,av} = \left(\sum_{i=1}^n d_{P_i}^2 w_i \right)^{1/2} \quad (22)$$

Processos de combustão ou gaseificação envolvem reações gás-sólido (reações heterogêneas). Estas reações ocorrem na superfície da partícula ou na camada perto da superfície. Portanto, a área da partícula é muito importante para esses processos.

- Média baseada no volume da partícula

$$d_{P,av} = \left(\sum_{i=1}^n d_{P_i}^3 w_i \right)^{1/3} \quad (23)$$

Como a densidade é assumida aproximadamente igual para todas as partículas de uma espécie, a média baseada no volume deveria ser equivalente à baseada na massa. Este tipo de média pode ser interessante para a determinação da velocidade

superficial do ar ou da capacidade de fluidizar ou transportar pneumaticamente as partículas porque a massa da partícula, e conseqüentemente seu peso, devem desempenhar um papel importante.

O próximo passo é decidir qual dessas médias deve ser adotada em casos de combustão e gaseificação de partículas. A solução é fornecer uma equação utilizando as duas últimas médias, a qual é chamada média área-volume ou média superfície-volume.

$$d_{p,av} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{d_{p_i}}} \quad (24)$$

Esta média é amplamente utilizada na área de combustão e gaseificação. É a média mais utilizada para leito fluidizado e compactado (do inglês, Packed bed).

4.2 CÁLCULO DA VELOCIDADE TERMINAL EM UMA PARTÍCULA

As seguintes equações 25,26,27 e 28 correspondem ao método utilizado por Souza-Santos (2004). Este método determina a velocidade terminal (U_T) da partícula e as equações são utilizadas tanto para o diâmetro menor e mais abundante das partículas como para os diâmetros de partícula achado nas peneiras. Esta velocidade é determinada só para uma partícula nas condições do gás.

Na literatura é possível achar diferentes formas de determinar a velocidade terminal da partícula, como, por exemplo, nos trabalhos de Gomes-Barea (2010), Kaushal et al. (2010) e no Kunii (1991). Para $N_{Re} \leq 2$

$$U_T = \frac{gd_p^2(\rho_p - \rho_g)}{18\mu_g} \quad (25)$$

Para $2 < N_{Re} \leq 500$

$$U_T = \left[\frac{gd_p^{1.6}(\rho_p - \rho_g)}{13.9\rho_g^{0.4}\mu_g^{0.6}} \right]^{0.71} \quad (26)$$

Para $Re > 500$

$$U_T = \left[\frac{3.03gd_p(\rho_p - \rho_g)}{\rho_g} \right]^{0.5} \quad (27)$$

O número de *Reynolds* é definido como

$$N_{Re} = \frac{d_p \rho_g U_T}{\mu_g} \quad (28)$$

Portanto, um simples cálculo iterativo pode ser estabelecido para calcular a velocidade terminal. É importante enfatizar que as equações acima são só para partículas isoladas, podem ser utilizadas como uma aproximação para sistemas pobres ou com fração vazia alta, superior a 0,8 ($m^3_{\text{vazio}}/m^3_{\text{Leito fluidizado}}$). Neste trabalho foram consideradas partículas com uma esfericidade de 0,96.

4.3 CÁLCULO DO DIÂMETRO E A VELOCIDADE DA BOLHA

De Clift e Grace (1985) podemos calcular a velocidade de subida, U_{br} , da bolha para $d_b/d_t < 0.125$. A sigla U_{br} vem do inglês *bubble rise velocity*.

$$U_{br} = 0.711(gd_b)^{(1/2)} \quad (29)$$

Efeitos da parede podem retardar a subida da bolha quando $0.125 < d_b/d_t < 0.6$, pelo que Wallis (1969) sugere

$$U_{br} = [0.711(gd_b)^{1/2}] 1.2 \exp\left(-1.49 \frac{d_b}{d_t}\right) \quad (30)$$

Agora, para calcular a velocidade da bolha é preciso conhecer o diâmetro da bolha, para isso temos que determinar o diâmetro inicial da bolha, o que depende do tipo de distribuidor, no caso de ser uma placa perfurada temos

$$d_{b0} = \frac{1.30}{g^{0.2}} \left[\frac{U_0 - U_{mf}}{N_{or}} \right]^{0.4}, \quad d_{b0} \leq l_{or} \quad (31)$$

sendo l_{or} a distância entre as perfurações adjacentes. No caso especial de arranjos quadrados temos

$$N_{or} = \frac{1}{l_{or}^2} \quad (32)$$

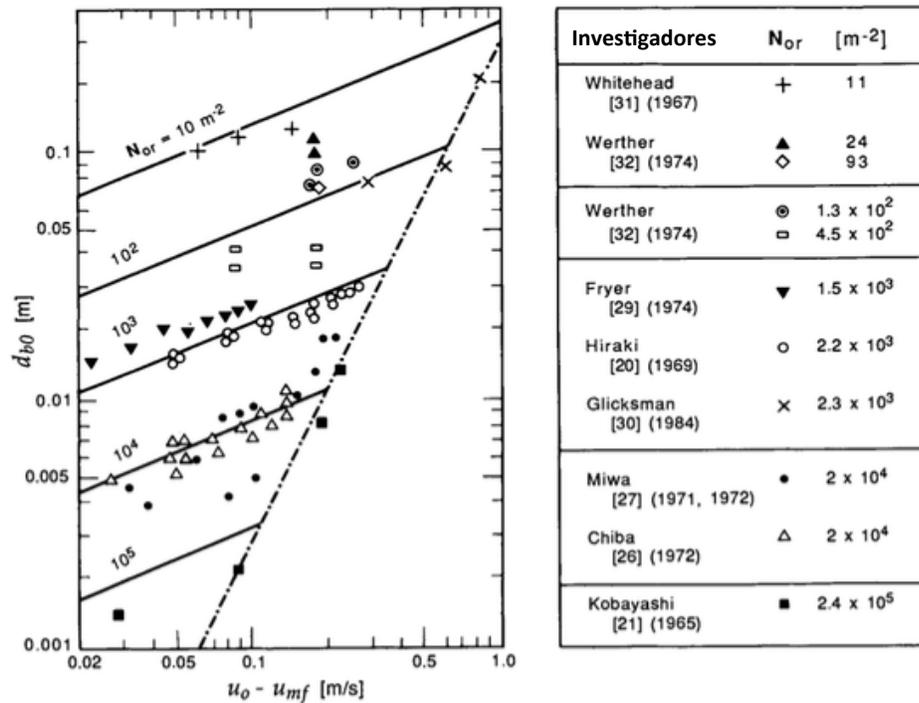
para o distribuidor poroso temos

$$d_{b0} = \frac{2.78}{g} (U_0 - U_{mf})^2 \quad (33)$$

Existe outra relação para d_{b0} proposta por Mori e Wen (1987).

A Figura 4 apresenta os resultados de várias pesquisas relacionadas com d_{b0}

Figura 4: Diâmetro inicial da bolha em placas perfuradas.



Fonte: SOUZA-SANTOS (2004)

O valor máximo do diâmetro da bolha esperado dentro do reator é

$$d_{bm} = \frac{2.59}{g^{0.2}} (A_b (U_0 - U_{mf}))^{0.4} \quad (34)$$

Para partículas que pertencem ao grupo Geldart B e D o diâmetro da bolha esta definido pela seguinte equação

$$\frac{d_{bm} - d_b}{d_{bm} - d_{b0}} = \exp\left(\frac{-0.3(z - z_0)}{d_t}\right) \quad (35)$$

onde, $z - z_0$ representa a altura desde o distribuidor. No caso de partículas do grupo *Geldart A* temos

$$C_1 = 2.56 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{\frac{d_t}{g}}}{U_{mf}} \quad (36)$$

$$C_2 = \sqrt{C_1^2 + \frac{4d_{bm}}{d_t}} \quad (37)$$

$$C_3 = 0.25d_t(C_1 + C_2)^2 \quad (38)$$

$$d_{b_{eq}} = 0.25d_t(-C_1 + C_2)^2 \quad (39)$$

$$\left(\frac{\sqrt{d_b} - \sqrt{d_{b_{eq}}}}{\sqrt{d_{b0}} - \sqrt{d_{b_{eq}}}}\right)^{(1-C_1)/C_2} \left(\frac{\sqrt{d_b} + \sqrt{C_3}}{\sqrt{d_{b0}} + \sqrt{C_3}}\right)^{(1+C_1)/C_2} = \exp\left(\frac{-0.3(z - z_0)}{d_t}\right) \quad (40)$$

Com a equação 40 é possível determinar o diâmetro da bolha em função da altura, porém o valor a ser utilizado é o diâmetro médio, o que calculado com a seguinte equação

$$d_b = \int_{z=0}^{z=L_f} \frac{d_b(z) dz}{L_f} \quad (41)$$

Do trabalho experimental de Werther (1983) temos as seguintes correlações para determinar a velocidade da bolha para Geldart A e Geldart B com $d_t \leq 1$ [m].

Para Geldart A:

$$U_b = 1.55[(U_0 - U_{mf}) + 14.1(d_b + 0.005)]d_t^{0.32} + U_{br} \quad (42)$$

Para Geldart B:

$$U_b = 1.6[(U_0 - U_{mf}) + 1.13d_b^{0.5}]d_t^{1.35} + U_{br} \quad (43)$$

4.4 DETERMINAÇÃO DA DISPERSÃO VERTICAL DO GÁS

O modelo de dispersão vertical é

$$D_{gv} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - U_0 \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad (44)$$

Utilizando condições de contorno razoáveis temos

$$\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_{Ai}} = \exp \left[- \frac{U_0(z_i - z)}{D_{gv}} \right] \quad (45)$$

onde, \bar{C} é a concentração de A para um tempo médio \bar{t} . Yoshida et al. (1969) demonstra que existe uma relação aproximadamente proporcional entre U_0 e D_{gv} .

4.5 INTERCÂMBIO ENTRE AS DIFERENTES REGIÕES

A remoção da espécie A da bolha de volume V_b

$$- \frac{1}{V_b} \frac{dN_{Ab}}{dt} = -U_b \frac{dC_{Ab}}{dz} = K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ae}) = K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) = K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \quad (46)$$

onde o valor K tem por dimensão s^{-1} e C_{Ab} , C_{Ac} e C_{Ae} são as concentrações médias da espécie gasosa A na bolha, na nuvem (cloud), e na fase de emulsão, respectivamente.

A relação entre os coeficientes de intercâmbio é

$$\frac{1}{K_{bc}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad (47)$$

O coeficiente K_{be} pode ser interpretado como o fluxo de gás desde a bolha à emulsão com um fluxo igual na direção contrária.

$$K_{be} \left[\frac{\text{volume de gás indo das bolhas a emulsão}}{(\text{Volume das bolhas no leite})(\text{tempo})} \right] \quad (48)$$

K_{bc} e K_{ce} têm um significado similar.

4.5.1 Razão de fluxo cruzado X_b

O intercâmbio de gás entre a bolha e o resto do leite pode ser expressado de maneira adimensional, chamado de razão de fluxo cruzado.

$$X_b = (\text{número de vezes que o gás da bolha é substituído quando a bolha atravessa o leite}) = \frac{K_{be}}{U_b/L_f} \quad (49)$$

4.5.1.1 Coeficiente de transferência de massa desde a bolha há região densa k_{be}

O fluxo líquido da espécie A, k_{be} , da bolha de volume V_b e superfície S_{be} é dada por

$$-\frac{dN_{Ab}}{dt} = -U_b V_b \frac{dC_{Ab}}{dz} = S_{be} k_{be} (C_{Ab} - C_{Ae}) \quad (50)$$

Se a_b é a área da interfase bolha-emulsão por unidade de volume do leite, então o coeficiente de transferência de massa volumétrica é

$$k_{be} a_b = k_{be} \frac{6\varepsilon_b}{d_b}, [s^{-1}] \quad (51)$$

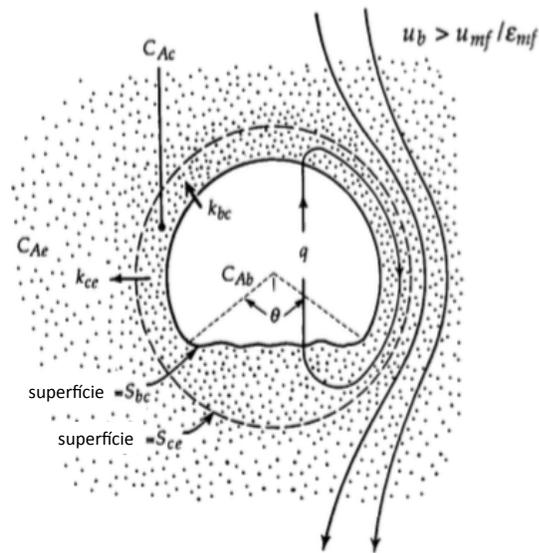
Da definição temos que a área superficial da bolha é πd_b^2 e o volume do leite em função do volume da bolha é $\frac{\pi d_b^3}{6\varepsilon_b}$, finalmente temos

$$\frac{\pi d_b^2}{\frac{\pi d_b^3}{6\varepsilon_b}} = \frac{6\varepsilon_b}{d_b} \quad (52)$$

A relação que existe entre os coeficientes de transferência é

$$K_{be} = \frac{S_{be}}{V_b} k_{be} = \frac{6}{d_b} k_{be} = \frac{k_{be} a_b}{\varepsilon_b} \quad (53)$$

Figura 5: Desenho da transferência de massa na bolha



Fonte: SOUZA-SANTOS (2004)

Para estimar os coeficientes de intercâmbio do gás, primeiro começa-se determinando o intercâmbio entre a bolha e a nuvem para a condição de bolhas rápidas com nuvem, $U_{br} > 5U_{mf}/\epsilon_{mf}$.

$$-\frac{dN_{Ab}}{dt} = (q + k_{bc}S_{bc})(C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (54)$$

A equação anterior considera a vazão global (bulk flow) e a difusão através da fronteira para uma bolha só ascendendo. A vazão volumétrica de gás, q , entrando ou saindo da bolha e k_{bc} é o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem. Da bolha de Davidson temos o valor de q

$$q = \frac{3\pi}{4}U_{mf}d_b^2 \quad (55)$$

Assumindo que o topo (cap) da bolha esférica é $\theta = 100^\circ$, ver figura 5, e o modelo de penetração de Higbie com difusão limitada temos o seguinte coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem

$$k_{bc} = 0.975D^{1/2}\left(\frac{g}{d_b}\right)^{1/4} \quad (56)$$

$$K_{bc} = 4.5\left(\frac{U_{mf}}{d_b}\right) + 5.85\left(\frac{D^{1/2}g^{1/4}}{d_b^{5/4}}\right) \quad (57)$$

Coeficiente entre a nuvem e a emulsão. Aqui não tem fluxo de gás entre as regiões, só existe difusão.

$$-\frac{dN_{Ac}}{dt} = S_{ce}k_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \quad (58)$$

onde k_{ce} é coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão e S_{ce} é a área interfacial de uma bolha. Em base ao modelo de penetração de Higbie, o que considera um tempo de exposição igual para todos os elementos da interfase que se movimentam desde a parte superior à parte inferior da bolha, temos

$$k_{ce} \cong \left(\frac{4D_e \varepsilon_{mf}}{\pi t} \right) \quad (59)$$

Para este tipo de bolhas com nuvens finas temos

$$d_c \cong d_b \quad (60)$$

$$\frac{S_c}{V_b} \cong \frac{6}{d_b} \quad (61)$$

o tempo de exposição de um elemento de superfície da bolha com a emulsão é

$$t = \frac{d_c}{U_{br}} \cong \frac{d_b}{U_{br}} \quad (62)$$

Utilizando as equações anteriores temos finalmente

$$K_{ce} \cong \left(\frac{4D_e \varepsilon_{mf} U_{br}}{\pi d_b} \right)^{1/2} \left(\frac{S_c}{V_b} \right) \cong 6.77 \left(\frac{D_e \varepsilon_{mf} U_{br}}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (63)$$

As equações anteriores foram desenvolvidas para gases não absorvidos.

4.6 CÁLCULO DAS DIFERENTES FRAÇÕES VAZIAS

Para determinar a fração ocupada pelas bolhas no leito utiliza-se as equações propostas por Johnsson et al.(1991) e Babu et al. (1978).

$$\varepsilon_b = (1 + 1.3f_{bfb}^{-1}(U_0 - U_{mf})^{-0.8})^{-1} \quad (64)$$

$$f_{\text{bfb}} = [0.26 + 0.70\exp(-3.3d_p)][0.15 + (U_0 - U_{\text{mf}})]^{-1/3} \quad (65)$$

A fração vazia na fase de emulsão é

$$\epsilon_e = \epsilon_{\text{mf}} \left(\frac{U_e}{U_{\text{mf}}} \right)^{1/6.7} \quad (66)$$

A fração vazia média no leito fluidizado é

$$\epsilon_f = \epsilon_b + (1 - \epsilon_b)\epsilon_e \quad (67)$$

Com os resultados anteriores é possível determinar a altura do leito na condição mínima de fluidização ($U_0 > U_{\text{mf}}$). A altura do leito fixo L_m e sua porosidade são dados de entrada.

Pelo balanço de massa dos sólidos, é possível estabelecer a seguinte relação

$$\begin{array}{l} L_m(1 - \epsilon_m) = L_{\text{mf}}(1 - \epsilon_{\text{mf}}) = L_f(1 - \epsilon_f) \\ \text{Leito fixo} \quad U_0 = U_{\text{mf}} \quad \text{Leito com} \\ \quad \text{bolhas} \end{array} \quad (68)$$

4.7 O DISTRIBUIDOR E SUA PERDA DE PRESSÃO

Em seguida se apresentam as equações para determinar a perda de pressão presente no distribuidor nas condições de operação do reator. Segundo Zuideerweg (1967) existe

uma relação entre a queda de pressão no leito Δp_b e no distribuidor Δp_{dist} .

$$\Delta p_{\text{dist}} = (0.2 - 0.4)\Delta p_b \quad (69)$$

A pressão total do gás fornecido pelo compressor deverá ser

$$\Delta p_{\text{tot}} = \Delta p_b + \Delta p_{\text{dist}} + p_0 \quad (70)$$

onde p_0 é a pressão ambiental.

Para leitos conformados por partículas do tipo Geldart A, a formação de bolhas começa quando a velocidade superficial supera à velocidade mínima na qual começam a aparecer as bolhas, $U_0 > U_{\text{mb}}$.

Em leitos sólido-gás com partículas grandes, as bolhas aparecem assim que é excedida U_{mf} , logo $U_{\text{mb}} \cong U_{\text{mf}}$. No caso de partículas pequenas, leves e quase esféricas de tamanho misturado, o tamanho do leito L_f começa a aumentar com comportamento linear, sem presença de bolhas, quando a velocidade superficial é aumentada até a U_{mb} . Uma vez que é ultrapassado dito valor, o tamanho do leito começa a decrescer pela presença das bolhas, isto acontece para $U_0 > 3U_{\text{mf}}$. Mori e Moriyama (1978) sugerem a seguinte correlação para partículas finas, Geldart A, $U_0/U_{\text{mf}} > 10$ em placa porosa e $U_0/U_{\text{mf}} > 3$ para placa perfurada.

$$\frac{\Delta p_{\text{dist}}}{\Delta p_b} \geq \frac{L_f}{L_{\text{mf}}} - 1 \quad (71)$$

4.7.1 Placa perfurada

O bom desenho desta placa garantirá uma distribuição homogênea do gás na base do leito e que a placa não apresente uma perda de pressão muito grande.

$$\begin{aligned} R_e &= [100 \quad 300 \quad 500 \quad 1000 \quad 2000 \quad 3000] \\ C_d &= [0.68 \quad 0.70 \quad 0.68 \quad 0.64 \quad 0.61 \quad 0.60] \end{aligned} \quad (72)$$

O número de *Reynolds* para o distribuidor é

$$R_{e_{\text{dist}}} = \frac{d_{\text{placa}} U_0 \rho_g}{\mu_g} \quad (73)$$

para obter os valores de $C_{d_{\text{or}}}$ se utiliza interpolação linear.

A velocidade do gás ao atravessar o orifício para um diferencial de pressão desejado é

$$U_{\text{or}} = C_{d_{\text{or}}} \left(\frac{2\Delta p_{\text{dist}}}{\rho_g} \right)^{0.5} \quad (74)$$

Para ter uma noção da queda de pressão no distribuidor podemos calcular a queda de pressão mínima permitida com (69) e a queda de pressão no leito

$$\Delta p_b = (1 - \varepsilon_{\text{mf}})(\rho_p - \rho_g)gL_{\text{mf}} \quad (75)$$

O número de orifícios por unidade de área do distribuidor é

$$N_{\text{or}} = \frac{4U_0}{\pi d_{\text{or}}^2 U_{\text{or}}} \quad (76)$$

a área de um orifício

$$a_{\text{or}} = \frac{\pi d_{\text{or}}^2}{4} \quad (77)$$

o número de orifícios no distribuidor

$$n_{or} = N_{or} a_{dist} \quad (78)$$

Uma vez determinado o número de orifícios pelo método utilizado por Kunii (1991), pode-se calcular a perda de pressão no distribuidor com as equações fornecidas por Souza-Santos (2004).

$$U_{or} = \frac{U_0 a_{dist}}{n_{or} a_{or}} \quad (79)$$

a equação anterior considera a densidade do gás constante no distribuidor.

$$Re = \frac{(\rho_g d_{or} U_{or})}{\mu_g} \quad (80)$$

$$a_1 = \frac{n_{or} a_{or}}{a_{dist}} \quad (81)$$

Se $H_{dist} = 0.015$ e $Re > 10^5$

$$a_2 = \frac{(0.707\sqrt{1-a_1} + 1 - a_1)^2}{a_1^2} \quad (82)$$

$$b_1 = \log_{10}(Re) \quad (83)$$

$$a_3 = 0.44178b_1 - 0.217159b_1^2 + 0.0574618b_1^3 - 4.83879 \times 10^{-3}b_1^4 \quad (84)$$

$$a_4 = 5.79038 - 0.735783a_1 + 0.0369379a_1^2 - 5.64686b_1 \\ + 2.27944b_1^2 - 0.409812b_1^3 + 2.72761 \times 10^{-2}b_1^4 \quad (85)$$

Se $a_4 < 0$, $a_4 = 0$

$$a_5 = 1 + 0.707\sqrt{(1 - a_1)} \quad (86)$$

Se $H_{\text{dist}}/d_{\text{or}} \leq 0.015$ e $Re \leq 10^5$

$$a_2 = \frac{a_4 + a_3(a_5 - a_1)^2}{a_1^2} \quad (87)$$

$$a_6 = \frac{H_{\text{dist}}}{d_{\text{or}}} \quad (88)$$

Se $a_6 \leq 2$

$$a_7 = 1.4746 - 1.6131a_6 + 0.6326a_6^2 - 0.114a_6^3 + 0.0096a_6^4 - 0.0003a_6^5; \quad (89)$$

Se $a_6 > 2$ ou $a_7 < 0$, $a_7 = 0$.

a_9 é a rugosidade relativa da parede interna dos orifícios da placa perfurada. Na ausência do valor, o valor da rugosidade será 0,01.

$$a_8 = 0,1(1,46a_9 + 100/Re)^{(0,25)} \quad (90)$$

$$a_{10} = (0,5 + a_7\sqrt{1 - a_1})(1 - a_1) + (1 - a_1)^2 \quad (91)$$

Se $H_{\text{dist}}/d_{\text{or}} > 0,015$ e $Re > 10^5$

$$a_2 = \frac{(a_1 0 + a_8 a_6)}{a_1^2} \quad (92)$$

Se $H_{\text{dist}}/d_{\text{or}} > 0,015$ e $Re < 10^5$

$$a_2 = \frac{(a_4 + a_3 a_1 0 + a_8 a_6)}{a_1^2} \quad (93)$$

A perda de pressão no distribuidor é

$$\Delta p_{\text{dist}} = a_2 \frac{\rho_g U_0^2}{2} \quad (94)$$

4.7.2 Placa porosa

Na placa porosa tanto as propriedades físicas como a velocidade através da placa dependem da temperatura média do gás. A porosidade da placa varia normalmente entre

0,15 e 0,5 [m³]. Na falta de informação utilizar 0,43 [m³] (SOUZA-SANTOS, 2004). A viscosidade e densidade são calculadas à temperatura média. O diâmetro do poro normalmente se encontra na faixa de 2×10^{-4} e 7×10^{-6} [m]. Na falta de informação utilizar 4×10^{-5} [m] (SOUZA-SANTOS, 2004).

$$T_{av} = \frac{T_0 + T_1}{2} \quad (95)$$

$$U_{av} = \frac{U_0 T_{av}}{T_0} \quad (96)$$

$$Re = \frac{1}{\varepsilon_{dist}} \frac{\rho_{av} U_{av} d_{poro}}{\mu_{av}} \quad (97)$$

Se o $Re < 3$

$$a_{11} = \frac{180}{Re} \quad (98)$$

Se o $Re > 3$

$$a_{11} = \frac{164}{Re} + \frac{7,68}{Re^{0,11}} \quad (99)$$

logo,

$$a_{12} = 2 \frac{T_1 - T_0}{T_{av}} \quad (100)$$

$$a_2 = a_{11} \frac{H_{\text{dist}}}{d_{\text{poro}}} + a_{12} \quad (101)$$

finalmente a perda de pressão no distribuidor é

$$\Delta p_{\text{dist}} = a_2 \frac{\rho_{\text{av}} U_{\text{av}}^2}{2} \quad (102)$$

4.8 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

A constante de equilíbrio pode ser definida como

$$K_i = \prod_{j=1}^{n_{\text{CP}}} \left(\frac{P_j}{P_0} \right)^{\nu_{j,i}} = \prod_{j=1}^{n_{\text{CP}}} [x_j^{\nu_{j,i}}] \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\sum_{j=1}^{n_{\text{CP}}} \nu_{j,i}} \quad (103)$$

onde P_j é a pressão parcial do composto j e x_j é a fração molar do composto j . Também é possível determinar a constante de equilíbrio utilizando as concentrações molares, K_c . Quando se tem uma reação bimolecular, tem-se que:

$$K_i = K_{c_i} = \prod_{j=1}^{n_{\text{CP}}} [X_j]^{\nu_{j,i}} \quad (104)$$

Quando a reação bimolecular atinge o equilíbrio, tem-se que:

$$K_{c_i} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (105)$$

Quando não é uma reação bimolecular, tem-se que:

$$K_i = K_{c_i} \left(\frac{R_u T}{P_0} \right)^{\sum_{j=1}^{n_{CP}} \nu_{j,i}} \quad (106)$$

para determinar a equação anterior precisa-se da equação (103) e da seguinte equação

$$[X]_i = x_i \frac{P}{R_u T} = \frac{P_i}{R_u T} \quad (107)$$

A fração molar pode ser definida como:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{mist}} = \frac{[X]_i}{[X]_{mist}} \quad (108)$$

e a densidade molar média do fluxo esta relacionada à densidade média do fluxo

$$[X]_{mist} = \frac{\rho_{mist}}{M_{mist}} \quad (109)$$

onde M_{mist} é a massa molar média da mistura

$$M_{mist} = \sum_{j=1}^{n_{CP}} x_j M_j \quad (110)$$

A concentração molar média da mistura, também conhecida por densidade molar média da mistura pode ser calculada como:

$$[X]_{mist} = \sum_{j=1}^{n_{CP}} [X]_j \quad (111)$$

A condição de equilíbrio para uma reação i leva à seguinte equação

$$K_i = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{G}_0}{R_u T}\right) \quad (112)$$

ou

$$K_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_{0,T}}{R_u T}\right) \quad (113)$$

A reação entre duas espécies químicas estáveis são de fato uma combinação complexa de várias reações elementares. A sequência dessas reações é chamada de mecanismo de reações em cadeia. Estas reações elementares envolvem espécies químicas estáveis e instáveis (íons). Os íons são espécies químicas carregadas eletricamente que aparecem quando uma molécula perde ou ganha um elétron. A maioria dos trabalhos na área da combustão só mostram a reação global, a qual é o resultado final da combinação das reações elementares.

Em termos gerais, a taxa de reação de uma reação i pode ser escrita como:

$$\tilde{r}_i = \frac{1}{\nu_{j,i}} \frac{d[X]_{j,i}}{dt} = \vec{k}_i \prod_{m=1}^{m=n_{CP}} [X]_m^{-\nu_{m,i}} - \overset{\leftarrow}{k}_i \prod_{n=1}^{n=n_{CP}} [X]_n^{\nu_{n,i}} \quad (114)$$

Tendo em consideração a equação anterior, a aproximação diferencial da variação da concentração molar por unidade de volume no tempo é

$$\frac{d[X]_j}{dt} = \sum_{i=1}^{i=n_{RE}} \vec{k}_i \nu_{j,i} \left[\prod_{m=1}^{m=n_{CP}} [X]_m^{-\nu_{m,i}} - \frac{1}{K_i} \prod_{n=1}^{n=n_{CP}} [X]_n^{\nu_{n,i}} \right] \quad (115)$$

Onde \rightarrow indica a direção da reação, \leftarrow indica a reação inversa e ν representa o coeficiente estequiométrico da reação i , o que será positivo para os produtos e negativo para os reagentes. Para o caso das espécies que não reagem no sentido da reação ν será zero, i.e.,

no caso da taxa de reação direta, ou de formação, só reagem os reagentes e os coeficientes estequiométricos dos produtos serão zero mesmo que por definição não seja assim.

Os valores dos coeficientes k estão dados pela relação de *Arrhenius*, porém não para todas as reações já que existem reações mais complexas que são formadas por várias reações elementares, o que definimos como reações em cadeia.

Forma de *Arrhenius*

$$k(T) = A \exp(-E_A/R_u T) \quad (116)$$

Valores experimentais para k na forma de *Arrhenius* são comuns. Na prática se utilizam três parâmetros.

$$k(T) = AT^b \exp(-E_A/R_u T) \quad (117)$$

Para cada tipo de reação, seja homogênea ou heterogênea, a taxa de produção ou consumo total para um composto j pode ser descrita por:

$$R_{\text{kind},j} = M_j \sum_{i=1}^{n_{RE}} v_{i,j} \tilde{r}_i \quad (118)$$

O coeficiente estequiométrico $v_{j,i}$ da espécie j na reação i é positivo se a espécie j é produzida e negativa se é consumida. A taxa de reação, \tilde{r}_i , depende de sua cinética, a qual depende da temperatura e concentração dos compostos químicos envolvidos e também das resistência de transferência de calor e massa.

4.9 PROPRIEDADES DE UMA MISTURA GASOSA A BAIXA PRESSÃO

Devido a que a composição das fases é dada por mais de uma especie resulta de real importância poder determinar as propriedades físicas de uma mistura gasosa. Estas pro-

priedades são principalmente utilizadas nos números adimensionais de transferência de massa e de calor.

4.9.1 Viscosidade

Valores e métodos para calcular propriedades, tais como viscosidade e densidade de gases a várias temperaturas podem ser encontrados em manuais como o de Perry et al.(1997), livros texto como o de Kestin (1979) ou trabalhos especializados como os de Poling et al. (2000) e Reid et al. (1987). As propriedades para misturas de gases podem ser aproximadas utilizando a média baseada em frações mássicas ou molares (POLING, 2000; REID, 1987).

Para a determinação da viscosidade da mistura gasosa foi utilizado o método de Wilke (POLING, 2000).

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (119)$$

onde

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2}(M_j/M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (120)$$

n é o número de espécies que compõem a mistura.

4.9.2 Condutividade

Similar à equação da viscosidade de uma mistura temos a equação de Wassiljewa (POLING, 2000).

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}} \quad (121)$$

onde

$$A_{ij} = \frac{[1 + (\lambda_i/\lambda_j)^{1/2}(M_i/M_j)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (122)$$

4.9.3 Difusividade

O cálculo da difusividade é mais complexo que os casos anteriores. Da equação de Chapman e Enskog (POLING, 2000), temos

$$D_{AB} = \frac{0.00266T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2}\sigma_{AB}^2\Omega_D} \quad (123)$$

onde P esta em bar, σ_{AB} em Amstrong e Ω_{AB} é adimensional.

$$M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1} \quad (124)$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A\epsilon_B)^{1/2} \quad (125)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (126)$$

Ω_D é definido em função de kT/ϵ por Felder et al. (1954)

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \quad (127)$$

onde $T^* = kT/\epsilon_{AB}$

4.9.4 Capacidade calorífica

A capacidade calorífica molar, \bar{C}_P , é calculada pela forma proposta por Ma et al. (2016)

$$\bar{C}_P = \sum_i^n x_i \bar{C}_{P,i} \quad (128)$$

4.10 CÁLCULO DA DIFUSIVIDADE GÁS-SÓLIDO POROSO

Uma das primeiras e ainda muito utilizadas correlações propõe que a difusividade efetiva de um gás através de um sólido é diretamente proporcional a porosidade, ou

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{j,G}}{\gamma} \zeta \quad (129)$$

onde a tortuosidade, γ , aproximada é

$$\gamma = \frac{1}{\zeta} \quad (130)$$

Como os poros dentro da estrutura do sólido não estão alinhados, o conceito de tortuosidade introduz um parâmetro razoável para tomar em conta as resistências adicionais no processo de difusão.

- A difusividade na camada que protege o núcleo da partícula é

$$D_{j,A} = D_j \zeta_A^2 \quad (131)$$

- no centro do núcleo da partícula

$$D_{j,N} = D_j \zeta_N^2 \quad (132)$$

Nas equações acima a fração vazia para a matriz sólida da camada e do núcleo são

$$\zeta_A = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_{P,real}} \quad (133)$$

$$\zeta_N = 1 - \frac{\rho_{P,app}}{\rho_{P,real}} \quad (134)$$

onde a densidade aparente da camada é dado por

$$\rho_A = \rho_{P,app} w_{ash} \quad (135)$$

a qual pode ser utilizada nas reações de combustão e gaseificação da partícula. w_{ash} é a fração mássica de cinza na partícula em base úmida.

Para o processo de secagem, a densidade aparente do material secado pode ser calculada como

$$\rho_A = \rho_{P,app,I}(1 - w_{moist}) \quad (136)$$

w_{moist} é a fração mássica de água na partícula em base úmida.

4.11 CÁLCULO DA DISPERSÃO DOS SÓLIDOS VERTICAL E HORIZONTAL

Miyauchi et al. (1981) estudaram o misturado vertical dos sólidos em leitos fluidizados vigorosamente ($U_0 > 10$ cm/s) para partículas do tipo Geldart A. Eles determinaram o modelo de dispersão vertical seguinte

$$D_{sv} = 12U_0^{1/2} d_t^{0.9} \quad (137)$$

Este modelo apresenta problemas para $L_f/d_t = 6.4$. Porém, é possível esperar que o modelo de dispersão representa razoavelmente o misturado vertical em leitos altos onde o misturado ocorre a pequena escala.

Por outra parte Kunii (1991) propõe uma expressão do coeficiente de intercâmbio entre as partículas ascendentes e descendentes para bolhas com *clouded* que sobem rapidamente.

$$K_s = \frac{3(1 - \epsilon_{mf}) U_{mf}}{(1 - \delta)\epsilon_{mf} d_b} \quad (138)$$

A equação anterior pode também ser explicada como o coeficiente de intercambio entre os sólidos do leito com as bolhas com *clouded*.

Van Deemter (1967) mostrou que as variações na concentração de um sólido rotulado podem ser representadas por um coeficiente de dispersão efetiva.

$$D_{sv} = \frac{f_d^2 U_{sd}^2}{K_s(f_d + f_u)} = \frac{f_d^2 U_{sd}^2}{K_s(1 - \delta)(1 - \epsilon_f)} \quad (139)$$

Finalmente juntamos as equações 139 e 138, temos

$$D_{sv} \cong \frac{f_w^2 \epsilon_{mf} \delta d_b U_b^2}{3 U_{mf}} \quad (140)$$

4.11.1 Movimento horizontal dos sólidos

Estudos mostram que a mistura vertical é muito mais rápida que a mistura horizontal. Os resultados experimentais mostram que o D_{sv} tem uma ordem de magnitude a mais que o D_{sh} .

O aumento do diâmetro melhora a dispersão horizontal.

Kunii e Levenspiel (1991) determinaram uma expressão para a dispersão horizontal.

$$D_{sh} = \frac{3}{16} \frac{\delta}{1 - \delta} \alpha^2 d_b U_{br} \left[\left(\frac{U_{br} + 2U_f}{U_{br} - U_f} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (141)$$

Para bolhas com velocidade rápida e intermédia temos

$$D_{sh} = \frac{3}{16} \frac{\delta}{1 - \delta} \frac{\alpha^2 U_{mf} d_b}{\epsilon_{mf}} \quad (142)$$

Para partículas finas do tipo Geldart A e AB temos $\alpha = 1$ se ajusta melhor, no caso de partículas do tipo BD temos $\alpha = 0.77$.

4.12 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O coeficiente de transferência de massa, k_d^* para uma única esfera de diâmetro d_{sph} que se movimenta através de um fluido a velocidade relativa U_0 , é dado por *Foessling*

$$Sh^* = \frac{k_d^* d_{sph} y}{D} = 2 + 0.6 Re_{sph}^{1/2} Sc^{1/3} \quad (143)$$

k_d tem por unidade [m/s]

$$\text{Re}_{\text{sph}} = \frac{d_{\text{sph}} U_0 \rho}{\mu} \quad (144)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad (145)$$

onde y é a fração logarítmica média do componente inerte ou não difusivo, D é o coeficiente de difusão da fase gaseosa, e Sh , Re , e Sc que são os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente. A equação 143 serve para uma única partícula ou para partículas dispersas caindo através de um fluido.

A transferência de massa entre partículas e um gás fluidificante é difícil de determinar devido que a grande área específica leva a atingir rapidamente o equilíbrio e também o comportamento da bolha torna mais difícil determinar de forma correta a transferência de massa.

4.12.1 Taxa de transferência de massa desde o modelo de leito borbulhante

$$\frac{1}{S_{\text{parts}}} \frac{dN_A}{dt} = k_{d,\text{bed}} (C_{A,p} - C_{A,b}) \quad (146)$$

Onde $C_{A,p}$ é a concentração da espécie A na superfície da partícula e $C_{A,b}$ é a concentração da espécie A na bolha. Multiplicando por o volume do leito ocupado pelas bolhas, V_{bolha} , ou de uma fatia

$$\frac{1}{S_{\text{parts}} V_{\text{bolha}}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{k_{d,\text{bed}}}{V_{\text{bolha}}} (C_{A,p} - C_{A,b}) \quad (147)$$

podemos reescrever a equação como a seguir

$$\frac{dC_A}{dt} = \left(\frac{S_{\text{parts}}}{V_{\text{bolha}}} \right) k_{d,\text{bed}} (C_{A,p} - C_{A,b}) \quad (148)$$

temos que S_{parts} , a superfície de todas as partículas, é calculado por $V_{\text{bed}}(1 - \epsilon_f)a'$ onde a' é a área específica da superfície, i.e., a superfície da partícula dividido pelo volume da

partícula, $a' = \frac{6}{\phi_p d_p}$, e $V_{bed}(1 - \varepsilon_f)$ é o volume das partículas no leito. O volume total de bolhas no leito é $\varepsilon_b V_{bed}$

$$\frac{dC_{A,b}}{dt} = \frac{k_{d,bed}(1 - \varepsilon_f)a'}{\varepsilon_b} (C_{A,p} - C_{A,b}) \quad (149)$$

Assume-se que atingimos o equilíbrio rapidamente entre C_A na superfície da partícula e sua vizinhança. Como as partículas entram e saem rapidamente da bolha ascendente e desde que $C_{A,p}$ só muda lentamente no tempo, é possível concluir que $C_{A,p} \cong C_{A,e} \cong C_{A,c}$.

Agora, introduzimos o coeficiente de transferência de massa K_d

$$\frac{1}{\text{volume da bolha no leito}} \frac{dN_A}{dt} = U_b \frac{dC_{A,b}}{dz} = K_d (C_{A,p} - C_{A,b}) \quad (150)$$

Comparando as duas últimas equações 149 e 150 temos que K_d é

$$K_d = \frac{k_{d,bed}(1 - \varepsilon_f)a'}{\varepsilon_b} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (151)$$

Para calcular o Sh_{bed} em função de K_d temos

$$Sh_{bed} = \frac{k_{d,bed} d_p y}{D} = \frac{y \phi_p d_p^2 \varepsilon_b}{6D(1 - \varepsilon_f)} K_d \quad (152)$$

onde $d_p \cong d_{sph}$.

K_d representa a adição de A à bolha desde 2 fontes, a primeira é a adição das partículas que estão no interior da bolha e a segunda é a transferência através do limite bolha-nuvem.

$$K_d = \gamma_b a' k_d^* + K_{bc} = \gamma_b \frac{6}{\phi_p d_p} k_d^* + K_{bc} \quad (153)$$

ou

$$K_d = \gamma_b \frac{6(Sh^*)D}{\phi_s d_p^2 y} + K_{bc} \quad (154)$$

onde k_d^* tem por unidade (m/s) e representa o coeficiente de transferência de massa para uma única partícula que estão muito dispersa no gás da bolha.

$$Sh_{bed} = \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_f} \left[\gamma_b Sh^* + \frac{\phi_p d_p^2 y}{6D} K_{bc} \right] \quad (155)$$

4.12.1.1 Efeitos da absorção

A mudança da constante de equilíbrio de absorção, \mathbf{m} , afeta fortemente o coeficiente de intercâmbio para a transferência de massa entre a bolha e a emulsão, K_d . Isto ocorre devido à transferência de massa extra entre o gás da bolha e as partículas dispersas no seu interior. O conteúdo das partículas varia entre $\gamma_b = 0.01 - 0.001$, em fração volumétrica.

Se considerarmos uma bolha que contém a espécie A com uma concentração C_{Ab} que passa através de um leito com partículas absorventes, e uma relação entre a concentração de A na superfície da partícula e seu interior

$$C_{As} = \mathbf{m}C_{Ap} \quad (156)$$

onde C_{As} é a concentração da espécie A no interior da partícula em equilíbrio com a concentração de A na superfície da partícula. Na emulsão e na nuvem é possível assumir equilíbrio, dito isto tem-se

$$C_{Ap} = C_{Ac} = C_{Ae} \quad (157)$$

Para determinar a transferência de massa utilizando o tempo de residência médio, tem-se

$$K_d = \gamma_b \frac{6Sh^*D}{\phi_s d_p^2 y} \eta_d + K_{bc} \quad (158)$$

onde

$$\eta_d = \frac{1}{1 + \alpha/\mathbf{m}} \quad (159)$$

e

$$\alpha = \frac{6k_d^* \bar{r}_p}{\phi_s d_p} \quad (160)$$

finalmente

$$Sh_{bed} = \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_f} \left[\gamma_b Sh^* \eta_d + \frac{\phi_p d_p^2 y}{6D} K_{bc} \right] \quad (161)$$

Para partículas não porosas e não absorventes, $\mathbf{m} = 0$ e $\eta_d = 0$, de aí, a partícula não atrapa gás ao passar pelas bolhas, então $K_d = K_{bc}$. Para partículas porosas mas não absorventes

de porosidade, ε_p , temos $\mathbf{m} = \varepsilon_p$. Para partículas altamente absorventes ou sublimável, \mathbf{m} é da ordem dos milhares, então $\eta_d \rightarrow 1$.

É possível determinar em base as equações anteriores que o intercambio de gases entre a bolha e a emulsão é fortemente melhorado pela adsorção ou dessorção dos gases na partícula que atravessa a bolha ascendente. Pode-se determinar que partículas dispersas nas bolhas devem ser consideradas quando temos processos cinéticos, tais como transferência de massa, em leitos fluidizados. Quando se tem absorção de gases pelos sólidos do leito se deve ter cuidado ao calcular K_{be} . Finalmente, o coeficiente de transferência de massa do leito $k_{d,bed}$ depende do modelo, no caso das partículas finas com bolha e nuvem diferi do $k_{d,p}$, no caso contrario para partículas grandes concordam.

4.13 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

O coeficiente de transferência de calor h^* na superfície de uma esfera de diâmetro d_{sph} ou d_p que passa a uma velocidade U_0 através de um gás é correlacionado por *Ranz*.

$$Nu^* = \frac{h^* d_{sph}}{k_G} = 2 + 0.6 Re_{sph}^{1/2} Pr^{1/3} \quad (162)$$

com

$$Re_{sph} = \frac{d_{sph} U_0 \rho_G}{\mu_G} \quad (163)$$

e

$$Pr = \frac{C_p \mu_G}{k_G} \quad (164)$$

Para a determinação de h_{bed} utilizaremos a suposição de plugflow. No caso de partículas grandes as bolhas não apresentam nuvem e é possível esperar

$$h_{bed}(\text{assumindo plugflow}) \rightarrow h_p \quad (165)$$

Para leitos com partículas finas as bolhas apresentam nuvens e a suposição de plugflow gera melhor contato entre o gás e os sólidos do que realmente ocorre nesse tipo de leito. desta maneira o coeficiente do leito será muito menor que o coeficiente para uma única partícula

$$h_{bed}(\text{assumindo plugflow}) < h_p \quad (166)$$

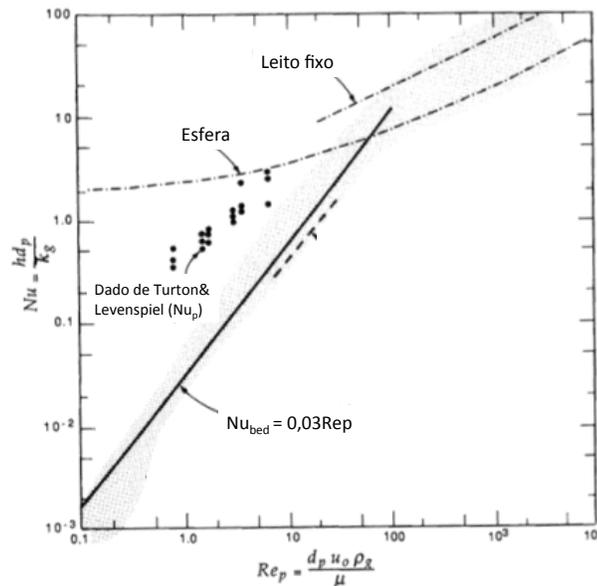
Para números de Reynolds baixos é possível observar que h_{bed} é pelo menos 3 ordens de magnitude menor que o coeficiente para uma única partícula, significando que o contato entre o gás e o sólido é muito mais pobre que para a suposição de gás plugflow que atravessa o leito de sólidos.

A expressão da transferência de calor entre o gás de bolha e a fase densa é similar à feita com o K_{bc} . Baseado no volume da bolha, o intercâmbio total de calor através do limite da bolha-nuvem é

$$H_{bc} = 4.5 \left(\frac{U_{mf} \rho_G C_{pG}}{d_b} \right) + 5.85 \frac{(k_G \rho_G C_{pG})^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \left[\frac{W}{m_{bolha}^3 K} \right] \quad (167)$$

A Figura 6 apresenta a comparação entre os resultados experimentais do número de Nusselt (Nu) e o valor entregue pela equação 162.

Figura 6: Número de Nusselt em função do Re_p



Fonte: KUNII et al. (1969)

O H_{bc} está representado por duas partes, a transferência do fluxo do gás do leito e a transferência por convecção. Ele não toma em conta o calor que poderia ser capturado pelas partículas na bolha. Portanto, é possível escrever a equação seguinte, a que considera a importância das partículas que atravessam as bolhas na transferência de calor entre as

bolhas e o leito sólido

$$H_{\text{total}} = \gamma_b \frac{6\text{Nu}^* \mathbf{k}_G}{\phi_P d_P^2} \eta_h + H_{bc} \quad (168)$$

H_{total} tem por unidade $[\text{W}/\text{m}^3 \text{debolhaK}]$. Por definição tem-se que

$$\frac{6}{\phi_P d_P} (1 - \varepsilon_f) h_{\text{bed}} = \varepsilon_b H_{\text{total}} \quad (169)$$

Combinando 168 e 169 tem-se

$$\text{Nu}_{\text{bed}} = \frac{h_{\text{bed}} d_P}{\mathbf{k}_G} = \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_f} \left[\gamma_b \text{Nu}^* \eta_h + \frac{\phi_P d_P^2}{6 \mathbf{k}_G} H_{bc} \right] \quad (170)$$

Agora, calculamos o valor da eficiência de adsorção para a transferência de calor η_h

$$\eta_h = \left(1 + \frac{6h^* \bar{t}_P}{\phi_P d_P \rho_P C_P} \right)^{-1} = \left[1 + \frac{\rho_G C_{pG}}{\rho_P C_{pP}} \left(\frac{6\text{Nu}^* \mu_G \bar{t}_P}{\text{Pr} \rho_G \phi_P d_P^2} \right) \right]^{-1} \quad (171)$$

Da analogia entre a transferência de calor e massa tem-se

$$\frac{\text{Sh}^*}{\text{Sc}} = \frac{\text{Nu}^*}{\text{Pr}} \quad (172)$$

Da combinação entre η_d , equação 159, com $\mathbf{m} = 1$ e η_h , equação 171, com a equação 172 tem-se

$$\eta_h = \frac{1}{1 + \alpha (\rho_G C_{pG} / \rho_P C_{pP})} \quad (173)$$

Agora $\rho_G C_{pG} / \rho_P C_{pP} = 10^{-3}$ e para partículas finas $\alpha \cong 20 - 100$. Assim,

$$\eta_h = 0.98 - 0.91 \quad (174)$$

4.13.1 Região da parede com gás estagnado

Para a maioria dos sistemas gás-sólido temos que $\mathbf{k}_s \gg \mathbf{k}_G$, a região a considerar se estende até a metade de um diâmetro de partícula.

$$\mathbf{k}_{ew}^o = \varepsilon_w \mathbf{k}_G + (1 - \varepsilon_w) \mathbf{k}_s \left[\frac{1}{\phi_w (\mathbf{k}_s / \mathbf{k}_G) + 1/3} \right] \quad (175)$$

onde ε_w é a fração vazia do limite do muro. Este valor é maior a ε_{mf} , o que indica que perto da parede apresenta maior resistência à transferência que no interior do leito. Agora, é

possível definir o coeficiente de transferência de calor para a região da parede com espessor $d_p/2$ o que contém gás estagnado

$$h_w^\circ = \frac{k_{ew}^\circ}{d_p/2} = \frac{2k_{ew}^\circ}{d_p} \quad (176)$$

$$Nu = \frac{h_w d_p}{k_G} = \frac{h_w^\circ d_p}{k_G} + \alpha_w Pr Re_p \quad (177)$$

o primeiro termo da direita é a transferência pelo gás estagnado e a segunda parte é a transferência extra pelo gás fluindo. Se rearranja-se a expressão anterior temos

$$h_w = h_w^\circ + \alpha_w (C_{pG} \rho_G U_0) = \frac{2k_{ew}^\circ}{d_p} + \alpha_w (C_{pG} \rho_G U_0) \quad (178)$$

o valor de $\alpha_w = 0.05$ resulta ser uma boa escolha. Agora, a difusão térmica na emulsão empacada, *emulsion packet*, é

$$h_{packet} = 1.13 \left[\frac{k_e^\circ \rho_P (1 - \epsilon_{mf}) C_{pP} n_w}{1 - \delta_w} \right]^{1/2} \quad (179)$$

onde δ_w é a fração volumétrica das bolhas na vizinhança da superfície e n_w é a frequência da bolha na superfície.

4.13.1.1 h na superfície de intercâmbio de calor em leito de bolhas

Com as equações antes vistas é possível determinar o coeficiente de transferência de calor entre o leito fluidizado e a superfície de intercâmbio. A seguinte equação considera que parte do tempo a superfície entra em contato com o gás da bolha e pela emulsão empacada.

$$h = (h_{na\ superfcie\ da\ bolha}) \delta_w + (h_{na\ superfcie\ da\ emulso}) (1 - \delta_w) \quad (180)$$

Quando a bolha se apresenta na superfície existem dois tipos de contribuição: radiação e convecção. Com emissividades do leito sólido e da parede e_s e e_w , respectivamente, a radiação se torna

$$h_r = \frac{(5.67 \times 10^{-8})(T_s^4 - T_w^4)}{(1/e_s + 1/e_w - 1)(T_s - T_w)} \quad (181)$$

adicionando a contribuição por convecção, h_g , temos

$$h_{bolha\ presente} = h_r + h_g \quad (182)$$

Quando a emulsão esta presenta na superfície, tem-se a transferência de calor na região da parede de um espessor $d_p/2$ e a transferência na emulsão. Na região da parede temos convecção e radiação

$$h_{emulso\ presente} = \frac{1}{\frac{1}{h_{na\ parede}} + 1 \frac{1}{h_{packet}}} = \frac{1}{\frac{1}{(h_r + h_w)} + \frac{1}{h_{packet}}} \quad (183)$$

Juntando as equações anteriores temos

$$h = [\delta_w (h_r + h_g)]_{bolha\ na\ superfcie} + \left[\frac{1 - \delta_w}{\frac{1}{h_r + 2k_{ew}^o/d_p + \alpha_w C_p G \rho_G U_0} + \frac{1}{h_{packet}}} \right]_{emulso\ na\ superfcie} \quad (184)$$

4.13.2 Transferência de calor entre as fases

Não existe um método definido para para calcular a transferência de calor por convecção entre as fases, porém Kunii e Levenspiel (1991) fizeram uma analogia da transferência de massa, resultando a seguinte equação

$$\alpha_{htbe} = \frac{U_{mf} \rho_{G,av} c_{G,av}}{3} + 2 \left(\frac{\lambda_{G,av} \epsilon_{mf} U_b \rho_{G,av} c_{G,av}}{d_b} \right)^2 \quad (185)$$

As variáveis da equação 185 devem ser calculadas para a temperatura media das fases. A transferência de calor entre as fases pode ser calculada por

$$R_{htbe} = \alpha_{htbe} (T_{G,b} - T_{G,e}) \frac{dA_b}{dV_b} \quad (186)$$

4.13.3 Transferência de calor entre o exterior e o interior do reator

A transferência de calor entre os gases quentes do interior e o ambiente externo do reator deve ser o menor possível para não alterar o perfil de temperatura que apresenta o gás no interior de leito, logo, é fundamental a determinação do espessor do material isolante que será utilizado no exterior do cobertor.

Tanto para a superfície interna como externa será considerado a radiação e convecção. Para a superfície exterior a radiação é

$$h_r = \varepsilon\sigma \frac{(T_{we}^4 - T_{amb}^4)}{T_{we} - T_{amb}} \quad (187)$$

e a convecção natural é

$$h_{nwe} = 1.42 \left(\frac{T_{we} - T_{amb}}{L} \right)^{0.25} \quad (188)$$

ambos tem por unidade W/m^2K . Agora é possível determinar o coeficiente universal de transferência de calor, U , o qual estará em função da superfície interior

$$U = \frac{1}{\frac{1}{hA_{pi}} + \frac{1}{2\pi L \lambda_{aco} \ln(d_{out}/d_{in})} + \frac{1}{(h_r + h_{nwe})A_{pe}}} \quad (189)$$

4.14 MODELO DE NÚCLEO NÃO EXPOSTO

Este modelo foi escolhido para representar o comportamento da partícula no reator de leito fluidizado. Este modelo estabelece que o diâmetro equivalente da partícula $2r_A$, em qualquer ponto do processo, permanecerá constante. Além disso, o núcleo está coberto por uma camada de material inerte. Devido à presença da camada o gás tem que atravessar a cinza para chegar até o núcleo para poder interagir, seja para o processo de secagem, gaseificação ou pirólise.

A taxa total de produção ou consumo da espécie j para uma partícula esférica ou quase esférica é calculada com a seguinte equação

$$\frac{D[X]}{Dt} = D_j \nabla^2 [X] + R_{M,j} \quad (190)$$

Onde $D[X]/Dt$ é um símbolo para a taxa instantânea de tempo de cambio para a concentração (moles/ unidade de volume) em um elemento de fluido que se move no espaço.

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \quad (191)$$

A secagem é um processo complexo. Apesar de não apresentar reações, as seguintes suposições podem ser feitas (Souza-Santos, 2001):

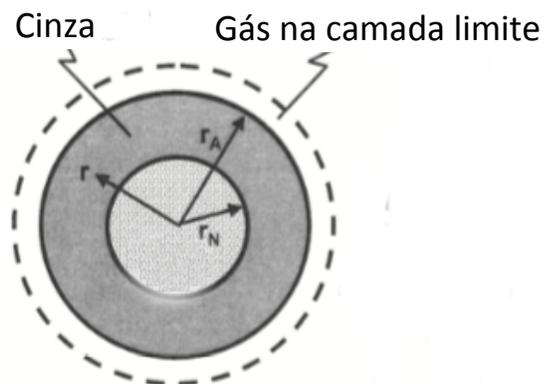
O vapor de água é transferido desde o núcleo (que contém material úmido), até a camada do escudo (que contém material seco). A água líquida se encontra nos poros do núcleo e o fluxo de vapor passa pelos poros da camada seca que cobre o núcleo.

O modelo é baseado baixo as seguintes suposições:

- Água é transferida desde o núcleo, zona molhada da partícula, até o exterior a través do material seco ou camada.
- A partícula será considerada como se fosse isotérmica, i.e., terá a mesma temperatura em qualquer parte seja esta camada ou núcleo.
- O modelo de núcleo não exposto será utilizado. Por tanto, todas as mudanças de fase ocorrem na interfase núcleo-camada.

Na figura 7 aprecia-se o desenho típico da partícula que quando reage com o agente gaseificador apresenta uma cobertura de cinza enquanto o núcleo sem reagir permanece no interior.

Figura 7: Desenho da partícula no modelo de núcleo não exposto



Fonte: SOUZA-SANTOS (2004)

A equação diferencial que governa a taxa de produção ou consumo da água no pro-

cesso de secagem é

$$\tilde{r}_{\text{drying}} = \frac{2}{d_p} \frac{[X]_{\text{vap},a} - [X]_{\text{vap},\infty}}{\sum_{k=1}^3 U_{d,k}} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2\text{s}} \right) \quad (192)$$

e

$$\tilde{r}_{\text{drying}} = \frac{1}{S_p} \frac{dn_{\text{vap}}}{dt} \quad (193)$$

da equação anterior podemos determinar a variação da fração molar do vapor de água em função da altura do reator

$$U_e \frac{d[X]_{\text{vap}}}{dz} = \left(\frac{S_p}{V_e} \right) \frac{2}{d_p} \frac{[X]_{\text{vap},a} - [X]_{\text{vap},\infty}}{\sum_{k=1}^3 U_{d,k}} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}} \right) \quad (194)$$

onde

$$U_{d,1} = \frac{1}{D_{\text{vap},G} N_{\text{Sh}}} \quad (195)$$

$$U_{d,2} = \frac{1-a}{aD_{\text{vap},A}} \quad (196)$$

$$U_{d,3} = 0 \quad (197)$$

e a é o cociente entre o diâmetro exterior da partícula e o radio do núcleo não exposto.

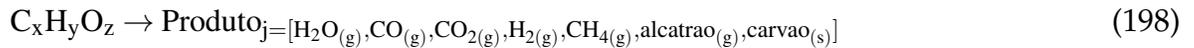
O termo $[X]_{\text{vap},a}$ corresponde à fração molar do vapor na interfase núcleo-camada, o que depende da pressão parcial do vapor à temperatura da interfase. O termo $[X]_{\text{vap},\infty}$ corresponde à fração molar do vapor presente no gás longe da superfície da partícula.

4.15 PIRÓLISE

Este processo de decomposição não oxidativa da biomassa tem uma relação direta com os processos de gaseificação e combustão devido a que a porcentagem do material volátil, como se pode apreciar na análise imediata da biomassa, chega até o 80% da massa do sólido. (WURZENBERGER et al., 2002) A pirólise se pode dividir em duas etapas. A

primeira etapa da pirólise produz gases, carvão e alcatrão. A segunda etapa da pirólise tem relação com a conversão do alcatrão em fases e carvão.

Foi utilizado o modelo de reações paralelas independentes de Alves e Figueiredo (1989) e Antal et al. (1980), onde



cada produto j apresenta uma reação independente da seguinte forma

$$\tilde{r} = k_{0,j} \exp^{-E_j/RT_s} (w_{j,s} \rho_s \epsilon_s) \quad (199)$$

onde \tilde{r} esta em $(\text{kg}/\text{m}^3_{\text{do leito}} \text{s})$ e $(w_{j,s} \rho_s \epsilon_s)$ esta em $(\text{kg}/\text{m}^3_{\text{do leito}})$. A reação se detêm quando o produto j atinge seu máximo grau de devolatilização.

Os parâmetros cinéticos podem ser obtidos ao realizar medições de termogravimetria (TGA). Os valores utilizados no modelos são os obtidos por Seebauer (1999) para a faia. Os dados para determinar a taxa de reação da pirólise são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados para determinar a taxa da reação da pirólise

| No. | Especie | $k_{0,j}$ (1/s) | E_j (kJ/mol) | $w_{s,max}$ (kg/kg b.s.) |
|-----|------------------|-----------------------|----------------|--------------------------|
| 1 | H ₂ O | 3.68×10^{13} | 149.5 | 0.0480 |
| 2 | CO | 9.00×10^9 | 111.0 | 0.0506 |
| 3 | CO ₂ | 5.23×10^9 | 105.0 | 0.0724 |
| 4 | H ₂ | 4.73×10^4 | 92.5 | 0.0060 |
| 5 | CH ₄ | 1.09×10^5 | 71.3 | 0.0106 |
| 6 | Alcatrao | 2.09×10^{10} | 112.7 | 0.6340 |

4.16 REAÇÕES HETEROGÊNEAS

Foram consideradas quatro reações heterogêneas. O carvão será trabalhado como carbono. As reações ocorrem na interfase entre o núcleo e a camada de material.

As reações são as seguintes:





A equação utilizada para modelar as reações heterogêneas foi a seguinte

$$\frac{dC_i}{dz} = \sum_{j=1}^4 k_{fj} v_{j,i} [\text{X}]^{R_{\text{coef}} > 0} \frac{(1 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_e} \frac{6}{(\phi_p d_p)} \quad (204)$$

R_{coef} é uma matriz com os coeficientes estequiométricos dos reagentes que atuam nas equações heterogêneas.

4.17 REAÇÕES HOMOGÊNEAS

Após a pirólise e a gaseificação, um dos processos mais importantes são as reações homogêneas nos gases de ambas fases. Cada reação apresenta sua taxa de reação e a diferença do já trabalhado na pirólise, estas equações ocorrem de maneira independente. As reações são as seguintes (SOUZA SANTOS, 2004):





A Tabela 2 apresenta as taxas de reações utilizadas na sua totalidade, ou maioria, por Gómez-Barea et al. (2010), Loha et al. (2014), Kaushal et al. (2010) e Wurzenberger (2002) para representar as de reações homogêneas que ocorrem no leito fluidizado.

Tabela 2: Taxa de reação para reações homogêneas [mol/m³s]

| |
|---|
| $r_5 = 2.78 \times 10^3 \exp\left(\frac{-1510}{T}\right) \left[[\text{X}]_{\text{CO}} [\text{X}]_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{[\text{X}]_{\text{CO}_2} [\text{X}]_{\text{H}_2}}{0.0265 \exp\left(\frac{3968}{T}\right)} \right]$ |
| $r_6 = 5.62 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-16000}{T}\right) [\text{X}]_{\text{CO}} [\text{X}]_{\text{O}_2}^{0.5}$ |
| $r_7 = 3.552 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-15700}{T}\right) [\text{X}]_{\text{CH}_4} [\text{X}]_{\text{CO}_2}$ |
| $r_8 = 1.63 \times 10^{11} T^{-1.5} \exp\left(\frac{-3430}{T}\right) [\text{X}]_{\text{H}_2}^{1.5} [\text{X}]_{\text{O}_2}$ |
| $r_9 = 3.0 \times 10^5 \exp\left(\frac{-15042}{T}\right) [\text{X}]_{\text{CH}_4} [\text{X}]_{\text{H}_2\text{O}}$ |

4.18 FLUXOGRAMA DO ALGORITMO

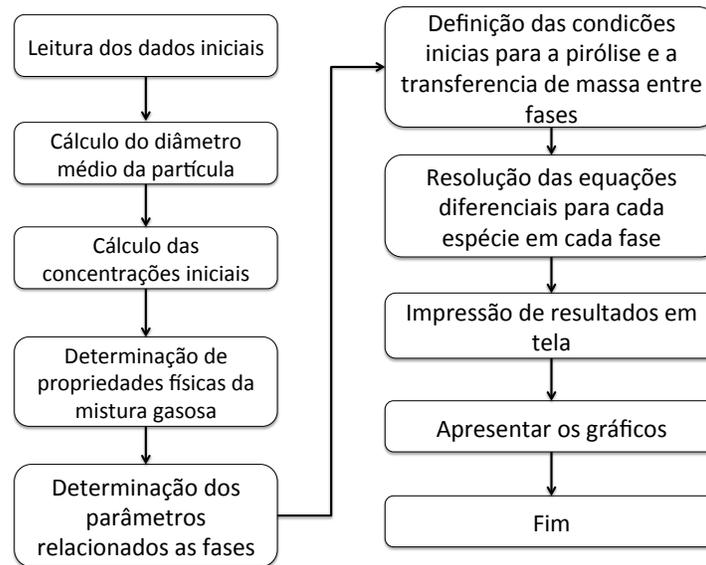
A Figura 8 apresenta o fluxograma do algoritmo desenvolvido no Matlab. Primeiramente é realizada a leitura dos dados iniciais (ex. distribuição do tamanho das partículas, temperatura do agente gaseificador, etc), em seguida realiza-se o cálculo do diâmetro médio da partícula e o cálculo das concentrações molares iniciais dos gases presentes nas fases. Logo, se determina as propriedades físicas da mistura gasosa (condutividade térmica, difusão, viscosidade, etc.). Após isso, são definidas as condições iniciais para a pirólise e a transferência de massa entre fases. E por fim as equações diferenciais para cada espécie em cada fase são resolvidas pelo programa de maneira simultânea e os resultados são apresentados em tela.

1. Cálculo das concentrações iniciais. Determina-se em função da fração molar do gás que entra no reator. A concentração das espécies no interior do reator e imediatamente depois do distribuidor condiciona os processos que dominaram no reator.
2. Determinação de propriedades físicas. A viscosidade, condutividade térmica, difu-

sividade e calor específico são muito importantes para a determinação da transferência de massa e calor.

3. Determinação dos parâmetros relacionados as fases. Apresenta-se as diferentes frações vazias, diâmetro da bolha, velocidade da bolha e emulsão, coeficiente de transferência de massa e calor.

Figura 8: Fluxograma do algoritmo



4. Definição das condições iniciais a $z = 0$. Estabelecimento das condições iniciais do sistema de equações diferenciais que modelam a transferência de massa entre fases.
5. Resolução das equações diferenciais. Resolve o sistema de equações diferenciais entre $Z = 0$ e $Z = Z_D$. Utiliza-se a função do Matlab `ode23tb` o qual serve para resolver equações diferenciais rígidas de maneira mais rápida que outras funções, porém com uma ordem de precisão baixa o que resulta em uma maior tolerância ao erro.
6. Apresentação de resultados. Apresenta o resultado na tela da variação de concentração por espécie química para o processo de pirólise e transferência de massa entre fases. Além disso, apresenta-se a figura que detalha a mudança do diâmetro da bolha em função da altura do leito fluidizado.

5 RESULTADOS

Neste capítulo se apresentam os parâmetros de entrada que foram utilizados na modelagem dos processos de pirólise e transferência de massa entre as fases.

5.1 PARÂMETROS DE ENTRADA E RESULTADOS

A continuação se apresentam os dados de partida da simulação e os principais resultados obtidos utilizando as equações apresentadas anteriormente para o reator de leito fluidizado que utiliza partículas do tipo Geldart A.

A tabela 3 mostra os principais parâmetros de entrada da modelagem, os quais são basicamente dimensões do reator e características próprias da biomassa, como por exemplo, o conteúdo de carvão fixo e sua densidade.

A tabela 4 mostra os resultados obtidos pelo algoritmo desenvolvido no Matlab, os que são principalmente relacionados ao comportamento interno do reator, i.e., perda de pressão, volume que utilizam as fases, transferência de calor entre fases e a vizinhança.

Da tabela 4 é possível determinar o seguinte:

- A velocidade superficial do gás supera 13 vezes a velocidade mínima de fluidização. Com este resultado as partículas se desprendem do leito fixo e começam a fluidizar. Além disso, a velocidade superficial é menor que a velocidade terminal da partícula, o que é bom para manter as partículas dentro do leito.
- A fração vazia do reator indica que mais da metade do leito fluidizado borbulhante apresenta só gás. O resto corresponde às partículas sólidas.
- A velocidade da bolha é duas ordens de magnitude superior à velocidade mínima de fluidização, o que mostra que a bolha atravessa rapidamente o leito fluidizado.

- O número de Biot baixo indica que a partícula rapidamente atinge uma temperatura uniforme, a que será similar à temperatura do gás circundante.
- As perdas de calor do reator sem isolamento e a temperatura indicada são de quase 4 kW, o que é um valor não depreciável para um reator pequeno.

Tabela 3: Parâmetros de entrada

| Parâmetro | Nomenclatura | Valor |
|------------------------------|------------------|----------|
| Diâmetro interior do reator | $d_{in}[m]$ | 0.300 |
| Diâmetro exterior do reator | $d_{out}[m]$ | 0.304 |
| Altura do reator | $H[m]$ | 4.00 |
| Material volátil da biomassa | $MV[kg/kg]$ | 0.8706 |
| Carvão fixo da biomassa | $CF[m]$ | 0.1294 |
| Constante | $a_1[-]$ | 27.2 |
| Constante | $a_2[-]$ | 0.0408 |
| Temperatura no reator | $T_0[K]$ | 972 |
| Densidade da partícula | $\rho_p[kg/m^3]$ | 100 |
| Densidade do sólido | $\rho_s[kg/m^3]$ | 250 |
| Vazão de ar | $\dot{V}[m^3/s]$ | 0.010 |
| Diâmetro médio da partícula | $d_p[m]$ | 3.765e-4 |
| Esfericidade | $\phi_p[m]$ | 3.765e-4 |
| Constante | $y_b[-]$ | 0.005 |

É possível apreciar na Figura 9 a variação da concentração mássica das espécies em estado sólido e gasoso produto da primeira pirólise. Consegue-se identificar que todas as espécies atingem um regime permanente após cerca de um minuto, o que indica que a conversão na pirólise é completa e que na maioria das espécies isto ocorre em um período curto de tempo. Portanto, a suposição de que a pirólise ocorre instantaneamente não gera

maiores erros na transferência de massa entre as fases de emulsão e bolha.

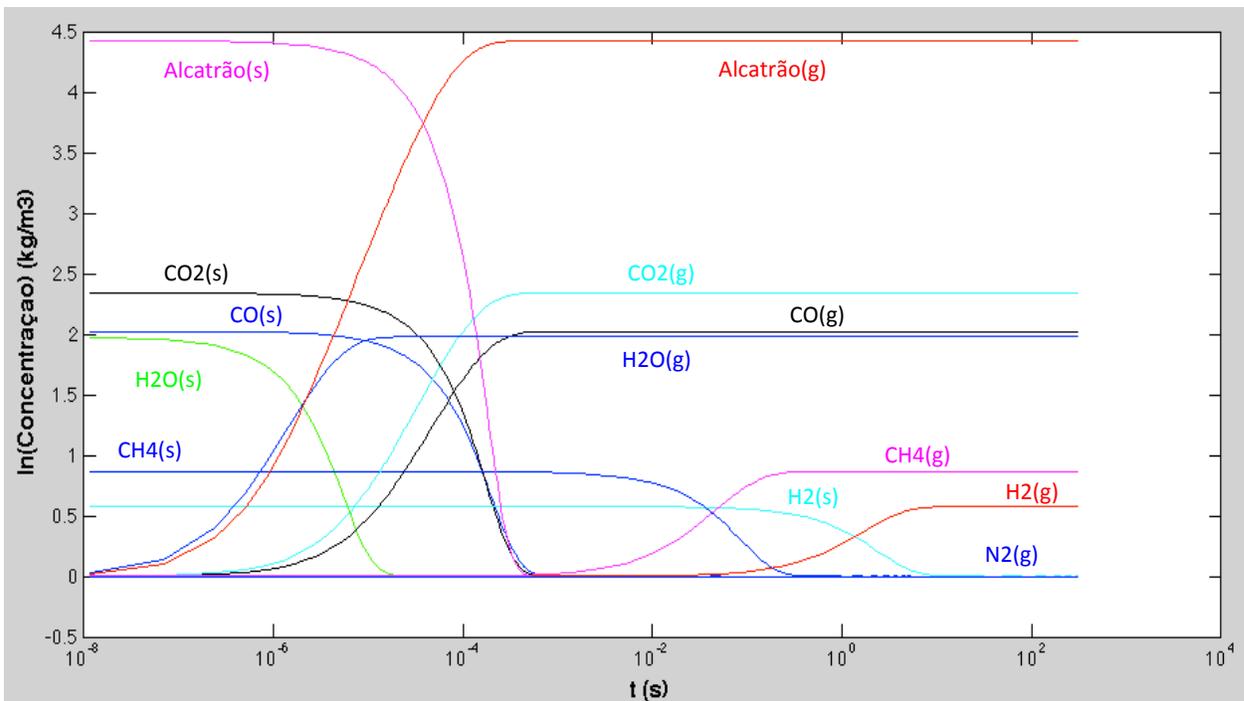
Tabela 4: Resultados

| Parâmetro | Nomenclatura | Valor |
|--|---|----------|
| Secção do reator | a_b [m ²] | 0.707 |
| Esfericidade | ϕ_p [m] | 0.96 |
| Velocidade terminal da partícula | U_T [m/s] | 0.1578 |
| Velocidade mínima de fluidização | U_{mf} [m/s] | 0.0113 |
| Fração vazia na condição mf | ϵ_{mf} [m ³ /m ³] | 0.4149 |
| Velocidade do gás na emulsão | U_e [m/s] | 0.0273 |
| Velocidade superficial no reator | U_0 [m] | 0.1415 |
| Fração vazia da emulsão | ϵ_e [m ³ /m ³] | 0.4731 |
| Fração vazia do reator | ϵ [m ³ /m ³] | 0.5684 |
| Altura do leito fixo | L_m [m] | 0.25 |
| Altura do leito fluidizado | L_f [m] | 0.3475 |
| Perda de pressão no distribuidor | ΔP_d [Pa] | 109.9730 |
| Diâmetro inicial da bolha | $d_{b,0}$ [m] | 0.0125 |
| Diâmetro máximo da bolha | $d_{b,m}$ [m] | 0.2515 |
| Diâmetro da bolha em equilíbrio | $d_{b,eq}$ [m] | 0.1639 |
| Diâmetro da bolha médio | d_b [m] | 0.0919 |
| Velocidade da bolha de subida | U_{br} [m/s] | 0.5132 |
| Velocidade da bolha | U_b [m/s] | 2.0908 |
| Altura de desprendimento | TDH [m] | 1.3549 |
| Número de Biot | Bi [–] | 6.78e-4 |
| Coef. de convecção parede-gás | h [kW/m ² K] | 0.4306 |
| Coef. de convecção natural parede-ambiente | h_{nwe} [kW/m ² K] | 0.0041 |
| Temperatura ambiente | T_{amb} [K] | 298.15 |
| Emissividade | e [–] | 0.155 |
| Temperatura exterior da parede | T_{we} [K] | 573.15 |

| Parâmetro | Nomenclatura | Valor |
|--|-----------------------------------|---------|
| Constante universal de tranf. de calor | $U[\text{kW}/\text{m}^2\text{K}]$ | 0.027 |
| Calor dissipado | $Q[\text{kW}]$ | -3.8808 |

A figura 9 apresenta o eixo x de forma logarítmica para mostrar de maneira mais representativa as variações na concentração mássica das espécies.

Figura 9: Concentração mássica das espécies na primeira etapa da pirólise a temperatura constante. Os valores de $\text{O}_2(\text{s})$, $\text{N}_2(\text{s})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ são iguais ao de $\text{N}_2(\text{g})$ e por esse motivo não estão graficados.



As figuras 10 e 11 mostram a variação da concentração mássica das espécies no tempo por fase sólida e gasosa. No gráfico acima se observa a variação da concentração mássica das espécies no sólido, salvo o alcatrão que não considerado em ambos gráficos, a que decai rapidamente no tempo atingindo o zero em menos de um milésimo de segundo para algumas espécies. Em relação ao segundo gráfico, este mostra o aumento das espécies em fase gasosa e como era de esperar atingem seu valor máximo rapidamente.

A partir da análise destes dos gráficos se aprecia que é correto supor que as espécies gasosas produto da pirólise podem ser consideradas desde o tempo zero como se fossem parte do gás entrante. Portanto, é necessário conhecer a massa entrante para determinar a concentração molar da fase gasosa que será considerada desde o começo.

Figura 10: Concentração mássica dos gases na primeira etapa da pirólise em fase sólido. O valor de $O_2(s)$ é igual ao valor de $N_2(s)$ e por esse motivo não está graficado.

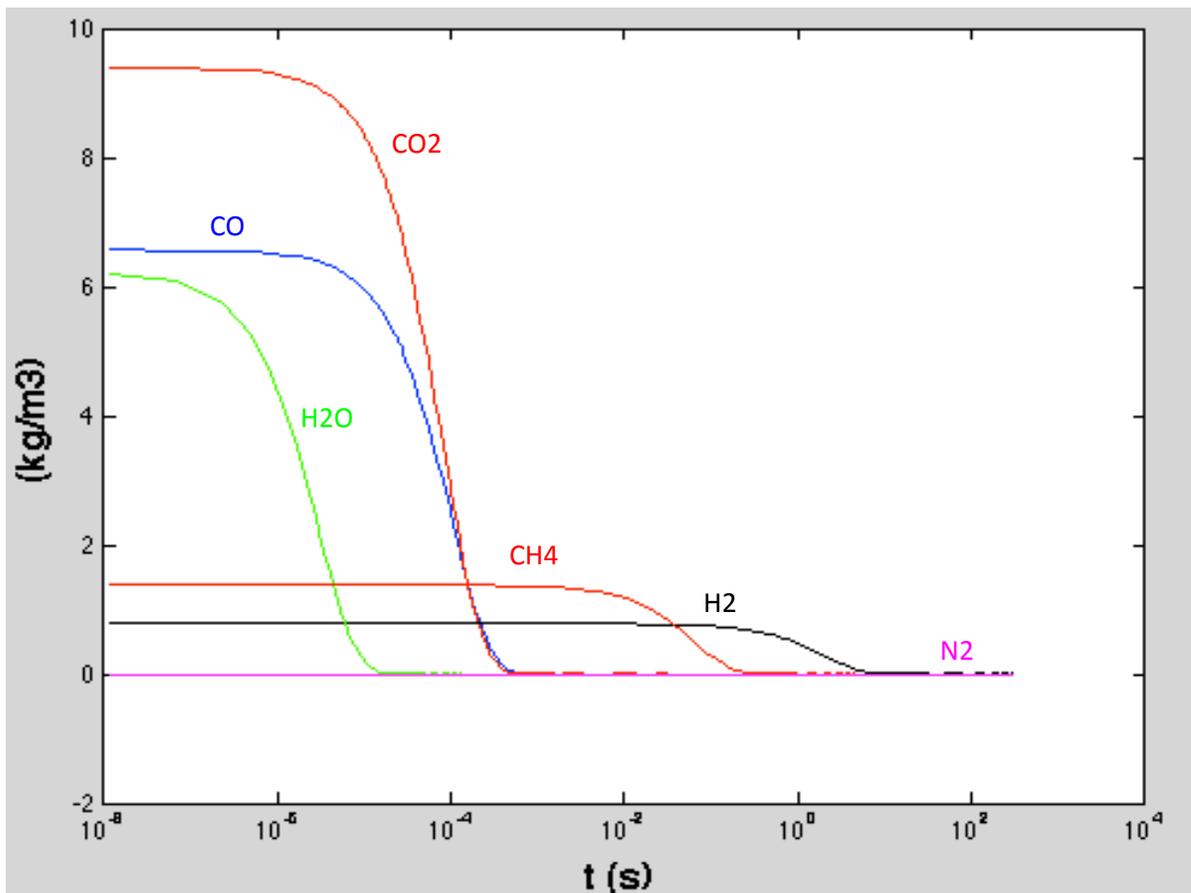
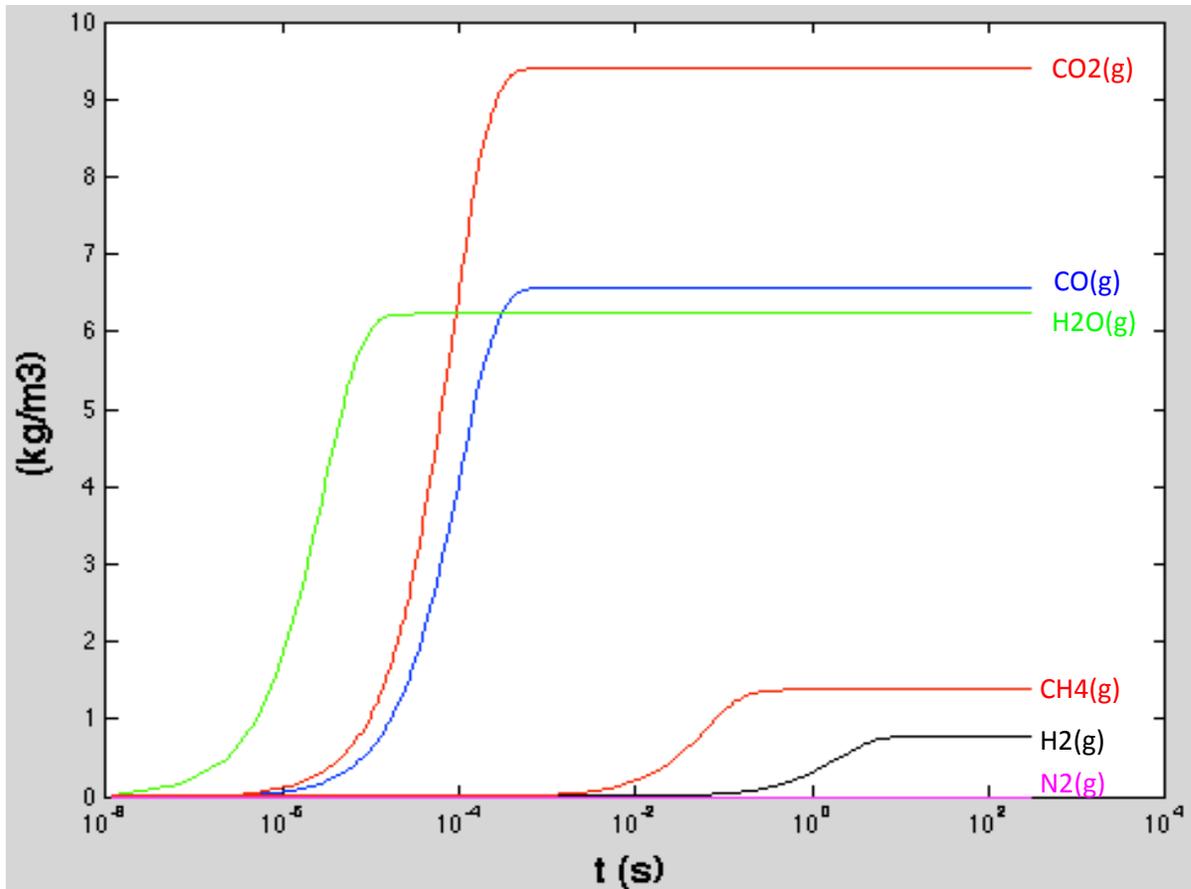
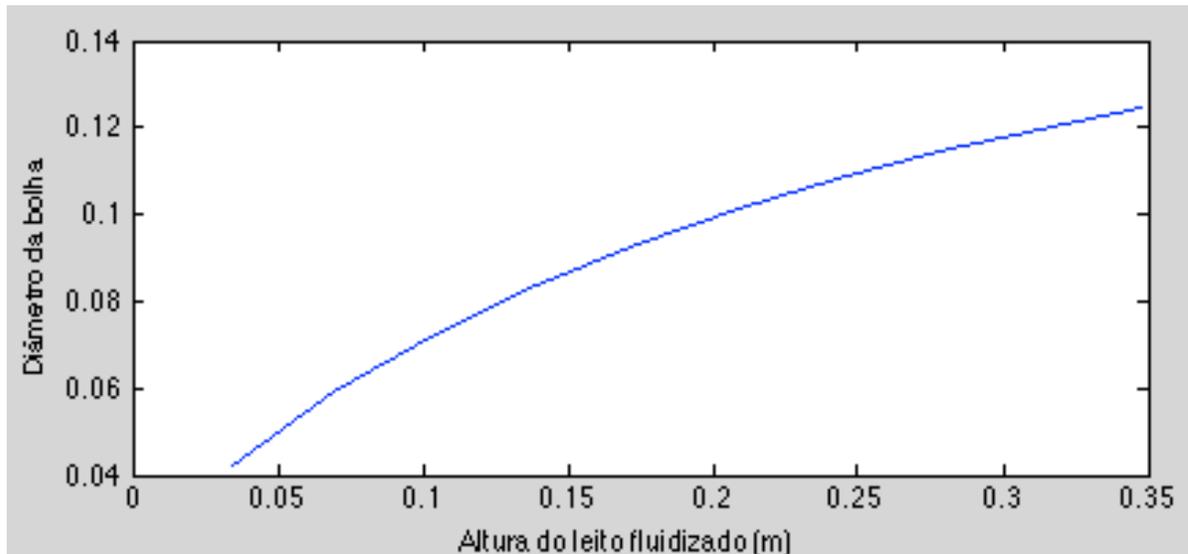


Figura 11: Concentração mássica dos gases na primeira etapa da pirólise em fase gasoso. O valor de $O_2(g)$ é igual ao valor de $N_2(g)$ e por esse motivo não estão graficados.



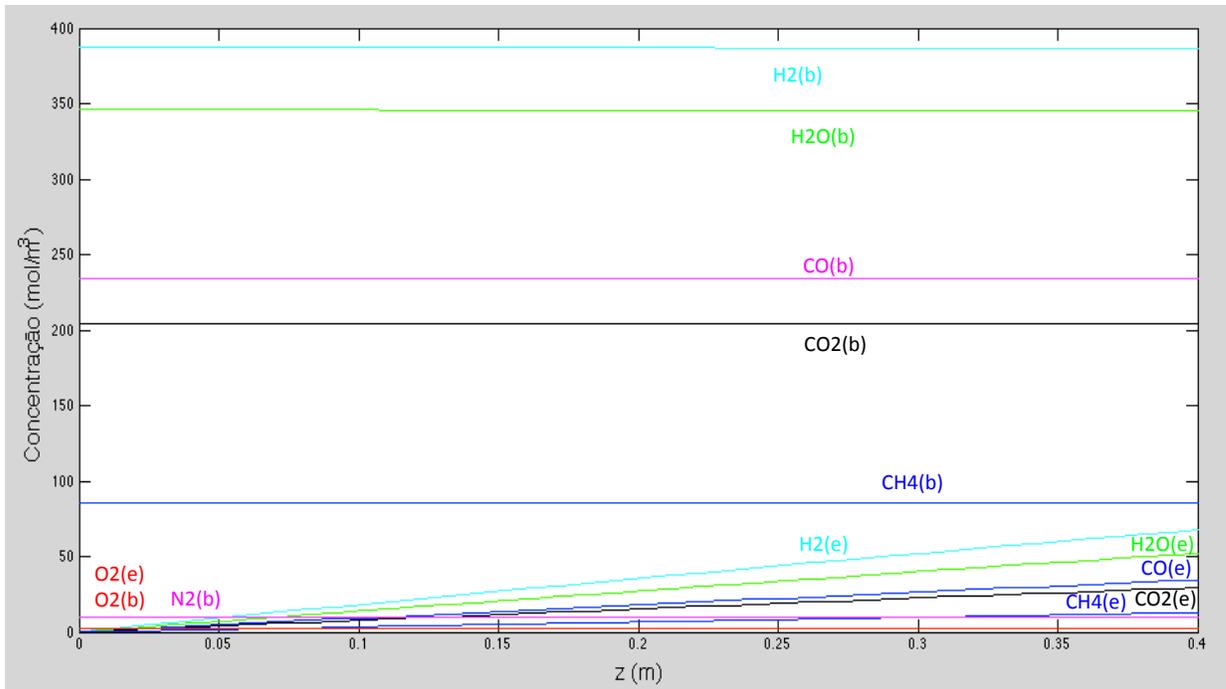
Na figura 12 é possível apreciar o comportamento do diâmetro da bolha em função da altura na que se encontra no reator. No início do reator, parte baixa, o diâmetro da bolha apresenta seu valor mínimo. Quanto mais longe a bolha esteja do início, maior será seu diâmetro. Porém, o valor utilizado não é o máximo atingido dentro do reator senão o valor meio do diâmetro. Além disso, a figura mostra que para a altura de nosso leito fluidizado, o valor do diâmetro máximo atingido está muito longe de ser o máximo teórico que aparece na tabela 4.

O aumento do diâmetro da bolha se atribui a que todo o excesso de gás que entra no reator, vazão de gás que excede a vazão que atinge a condição mínima de fluidização, e que se apresenta em forma de bolha a medida que sobe pelo leito fluidizado coalesce com as outras bolhas gerando este aumento de diâmetro.

Figura 12: Diâmetro da bolha em função da altura do leito

A Figura 13 mostra o resultado para a variação da concentração molar dos gases na fase de bolha e emulsão em função da altura do leito. Aprecia-se que existe um aumento da concentração molar na bolha de quase todas as espécies, enquanto para a emulsão apresenta uma leve diminuição da concentração. A diferença entre as taxa de crescimento que se observam na figura são geradas pela adição extra que ocorre na bolha quando a partícula a atravessa, i.e., dentro das equações de transferência de massa entre as fases, existe um termo a mais que corresponde à adição das partículas que estão presentes na emulsão e que são absorvidas por um período curto de tempo quando as partículas estão na trajetória das bolhas. Foram consideradas as reações homogêneas, aporte da pirólise de maneira instantânea e a transferência de massa entre as fases.

Figura 13: Concentração molar por fases para o processo de pirólise e transferência de massa entre fases. O valor de $N_2(e)$ é igual ao de $O_2(e)$ e por este motivo não está graficado.



6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 PRINCIPAIS CONCLUSÕES

No presente trabalho foi apresentado os principais fenômenos que ocorrem no processo de conversão de um combustível sólido, neste caso, a biomassa. Além disso, foi criado um algoritmo para modelar o processo de pirólise e de transferência de massa entre fases.

As equações que apresentam o comportamento dos fluidos dentro do reator foram discutidas.

A transferência de calor foi apenas considerada na direção radial. No caso dos gases eles se movimentam só no eixo Z, porém apresentam conceitualmente transferência de massa entre fases em um eixo diferente do Z.

As maioria das equações apresentadas só servem para partículas do tipo A da classificação de Geldart, i.e., sua utilização com outro tipo de partícula seria errada. A pirólise ocorre muito rápido em comparação com o processo de secagem ou reações heterogêneas, conseqüentemente o produto da pirólise é adicionado à entrada do reator.

O correto cálculo do diâmetro da bolha em um reator de leito fluidizado borbulhante é muito importante devido a que a transferência de massa entre fases depende dele.

A resolução de todos os processos termoquímicos ao mesmo tempo pode se ver complicada pelo passo utilizado pela função ode23tb. Isto ocorre para taxas de reação muito grandes.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, seria interessante as seguintes abordagens: 1- Adicionar as reações heterogêneas e o processo de secagem no algoritmo. 2- Considerar

todos os processos de conversão termoquímica e, para isso, seria necessário determinar o ponto de operação ótimo que produza uma maior conversão do carvão fixo. 3- Adicionar à modelagem as reações e fenômenos que ocorrem no freeboard, o objetivo seria determinar a concentração dos gases na saída do reator e a energia disponível para processos produtivos. 4- Estudar experimental e analiticamente o comportamento da temperatura e a fração molar dos gases no caso de adicionar vapor saturado em diferentes concentrações na base do reator de leito fluidizado. Finalmente, 6- realizar uma análise dos parâmetros que possam aumentar a produção de hidrogênio e monóxido de carbono para sua utilização na geração de combustíveis alternativos aos de origem fóssil.

REFERÊNCIAS

- ALVES S., FIGUEIREDEO S., A model of pyrolysis of wet wood, **Chem. Eng. Sci.**, V.44 p. 2861, 1989.
- ANTAL, M., FRIEDMAN, H., ROGERS, F., Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam, **Combustion Sci. and Technol**, V.21 p. 141, 1980.
- ANTHONY, D.B., HOWARD, J.B., HOTTEL, H.C., MEISSNER, H.P., Rapid devolatilization of pulverized coal, **Fifteenth Symposium (International) on Combustion**, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, p. 1303, 1975.
- BABU, S.P., SHAH, B., TALWALKAR, A., Fluidization Correlations for Coal Gasification Materials—Minimum Fluidization Velocity and Fluidization Bed Expansion Ratio, **AIChE Symposium Series**, V.176(74), p.176-186. 1978.
- BADZIOCH,S., Rapid and controlled decomposition of coal, **British Coal Utilization Research Association Monthly Bulletin**, V.25(8), p.285, 1961.
- BARUAH D., D.C. BARUAH, Modeling of biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V.39. p.806–815. 2014.
- BAZARAA, M.S., JARVIS, J.J., SHERALI, H.D, **Programacion lineal y flujo en redes**, 2ed, Limusa, Mexico, DF, 2004.
- BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., **Transport Phenomena.** , New York: John Wiley, 1960.
- CHAPRA, S.C., **Applied Numerical Methods with MATLAB for Engineers and Scientists**, 3ed, New York, p. 134-140, 2012.
- COUPER, J.R., FAIR, J.R., PENNEY, R., **Dryers and Cooling Towers/Chemical Process Equipment**, 3ed, p.223-275, 2012.
- DANTZIG, G.B., WOLFE, P., Decomposition principle for linear programs, **Operations Research**, 8, p 101-111, 1960.

DEEMTER J.J., Proc. Int. Symp. on Fluidization, **Netherlands Univ. Press, Amsterdam**, 1, p.334, 1967.

DRYDEN, I.G.C., Chemistry of coal and its relation to coal carbonization, **Fuel**, V.30(193), 1957.

ERGUN, S., Fluid flow through packed columns, **Chemical Engineering Progress**, V.48, p.91-94, 1952.

FAGERNÄS, L., BRAMMER, J., WILÉN, C., LAUER, M., VERHOEFF, F., Drying of biomass for second generation synfuel production, **Biomass and Bioenergy**, V.34(9), p.1267-1277, 2010.

FILIPPIS, P., BORGIANNI, C., PAOLUCCI, M., POCHETTI, F., Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor, **Biomass and Bioenergy**, V.27(3), p.243-252, 2004.

GARNAVI, Mathematical modeling of a continuous fluidized bed dryer **Communications in Heat and Mass Transfer**, V.33, p.666-675, 2006.

GAVRILESCU, D., Energy from biomass in pulp and paper mills, **Environmental Engineering and Management Journal**, V.73, p.537-546, 2008.

GELDART D., Powder Technol, p.19-173, 1978.

GRACE, J.R. , **Solid Fuels Combustion and Gasification**, In: Handbook of Multiphase Systems. Ed. by: Hetsroni, G., ed. Washington, D.C.: Hemisphere. John Wiley, 1982.

GREGORY, D.R., LITTLEJOHN, R.F., Coal Utilization, **Res. Assoc. Mon. Bull.**, V.29(6), 1965.

GÓMEZ-BAREA, A. LECKNER, B., Modeling of biomass gasification in fluidized bed, **Progress in Energy and Combustion Science**, V.36, p.444-509, 2010.

GUIZANI, C., LOUISNARD, O., ESCUDERO SANZ, F.J., SALVADOR, S., Gasification of woody biomass under high heating rate conditions in pure CO₂: Experiments and modelling, **Biomass and Bioenergy**, V.83. p. 169-182. 2015.

JOHANSSON, ANDERSSON S, LECKNER B., Expansion of a freely bubbling fluidized bed **Powder Technol** , V.68, p.117–23, 1991.

JONES, W.I. , The thermal decomposition of coal, **Fuel**, V.37(3), 1964.

JÜNTGEN, H., Coal characterization in relation to coal combustion, **Fundamentals of the Physical-Chemistry of Pulverized Coal Combustion**, p.4-59, 1987.

KATYAL, S.; THAMBIMUTHU, K.; VALIX, M., Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics, **Renewable Energy**, V.28, p.713-725, 2003.

KAUSHAL, P., ABEDI, J., MAHINPEY, N., A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor, **Fuel**, V.89, p.3650-3661, 2010.

KESTIN, J., **A Course in Thermodynamics. Vols. I and II.**, 1ed, New York: Hemisphere, 1979.

KIMBER, G.M., GRAY M.D., Rapid devolatilization of small coal particles. *Combust. Flame*, 11:360, 1960.

KIMBER, G.M., GRAY M.D., Measurements of thermal decomposition of low and high rank non-swelling coals at M.H.D. temperatures. British Coal Utilization Research Association Document No. MHD 32, 1967.

KOTHARI, A.K., MSc. Thesis, Illinois Institute of Technology. Chicago. 1960.

KUNII, D., LEVENSPIEL, O., **Fluidization Engineering**, 2ed, USA, 1991. 491p. ISBN: 0-409-90233-0.

KUNII, D., LEVENSPIEL, O., **Fluidization Engineering**, 1969.

LOHA, C., CHATTOPADHYAY, H., CHATTERJEE, P., Three dimensional kinetic modeling of fluidized bed gasification, **Chemical Engineering Science**, V.109(3), p.53-64, 2014.

LOISON, R., CHAUVIN, R., Pyrolyse Rapide du Charbon, **Chimie et Industrie**, V.91(3), 1964.

MACEDO, I., LEAL, M., SILVA, J., **Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**, São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 37 p, 2004.

MAHMOUDI, A. H., HOFFMANN, F., PETERS, B., Detailed numerical modeling of pyrolysis in a heterogeneous packed bed using XDEM. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V. 106. p. 9–20. 2014.

MIYAUCHI T., *Adv. Chem. Eng*, V.11, p.275, 1981.

NEMTSOV, D.A; ZABANIOTOU, A., Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor, **Chemical Engineering Journal**, V.143, p.10-31, 2008.

ÓRFÃO, J.J.M., ANTUNES, F.J.A., FIGUEIREDO, J.L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. Three independent reaction model, **Fuel**, V.78, p.349-358, 1999.

PALANCZ, B., A mathematical model for continuous fluidized bed drying **Chemical Engineering Science**, V.38, p.1045-1059, 1983.

PERRY, J.H., GREEN, D.W., MALONEY, J.O. , **Perry's Chemical Engineers Handbook**, 7ed, New York: McGraw-Hill, 1997.

PETERS, W., BERTLING, H., Kinetics of the rapid degasification of coals, **Fuel**, V.44, p.317, 1965.

POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P. , **The Properties of Gases and Liquids**, 5ed, New York: McGraw-Hill, 2000.

PROENZA, N., MACHIN, E., PEDROSO, D., ANTUNES, J., SILVEIRA, J., Fluid-dynamic assessment of sugarcane bagasse to use as feedstock in bubbling fluidized bed gasifiers, **Applied Thermal Engineering**, V.73, p.238-244, 2014.

RAVEENDRAN, K., GANESH, A., KHILAR, K., Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, **Fuel**, V.75(8), p.987-998, 1996.

REID, C.R., PRAUSNITS, J.M., POLING, B.E. , **The Properties of Gases and Liquids**, 4ed, New York: McGraw-Hill, 1987.

SHAPATINA, E.A., KALYUZHNYI, V.A., CHUKHANOV, Z.F., Technological utilization of fuel for energy 1-Thermal treatments of fuels **Badzoich British Coal Utilization Research Association Monthly Bulletin**, V.25, p.285, 1960.

SOUZA-SANTOS, M.L., **Solid Fuels Combustion and Gasification**, 1ed, Brazil, Marcel Deker, 2004. 400p. ISBN: 0-8247-5980.

SYAHRUL, S., DINCER, I., HAMDULLAHPUR, F., Thermodynamic modeling of fluidized bed drying of moist particles **Journal of Thermal Sciences**, V.42, p.691-701, 2003.

WEN, C.Y., YU, Y.H. **AIChE Symposium Series**, V.12, p.610-612. 1966.

WERTHER J., **Engineering Foundation**, p.93, New York, 1983

WURZENBERGER C. WALLNER S. RAUPENSTAUCH H., KHINAST J., Thermal conversion of Biomass: Comprehensive reactor and particle modeling, **American institute of chemical engineers**, V.48(10), p. 2398, 1967.

WISER, W.H., HILL, G.R., KERTAMUS, N.J., Kinetic study of the pyrolysis of a high-volatile bituminous coal, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, V.6(133), 1967.

YAWS, C.L., HOOD, L.D., GORIN, C., THAKORE, S., MILLER, J.W., Correlation Constants for Chemical Compounds. **Chemical Engineering**, V.16, p.79-87, 1976.

YAWS, C.L., SCHORR, G.R., SHAH, P.N., MILLER, J.W., Correlation Constants for Chemical Compounds. **Chemical Engineering**, V.22, p.153-161, 1976.

YAWS, C.L., SCHORR, G.R., SHAH, P.N., MCGINLEY, J.J., MILLER, J.W., Correlation Constants for Liquids. **Chemical Engineering**, V.25, p.127-135, 1976.

YOSHIDA D., KUNII D., LEVENSPIEL O., nd. Eng. Chem. Fund. , V.8, p.402, 1969.

ZUIDERWEG, F.J., **Proc. Int. Symp. on Fluidization**, p.374, Netherlands Univ. Press, p.739, Amsterdam, 1967.