

MODELAGEM DA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

G. P. MIRANDA¹, P. A. MELO¹ e J. C. C. S. PINTO¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química
E-mail para contato: gillimiranda@yahoo.com.br

RESUMO – A obtenção de energia por meio do processo de gaseificação da biomassa é favorecida com o uso de reatores de leito fluidizado, por possibilitarem eficiente transferência de massa e calor entre as fases. Estudos sobre a modelagem da gaseificação nestes reatores mostram discrepâncias com dados experimentais, o que pode ser explicado pela complexidade deste sistema reacional físico-químico. Para descrever o processo de forma mais eficaz, um modelo fluidodinâmico, não-estacionário, foi proposto, constituído por: i) um modelo cinético representando a biomassa como um composto constituído por carbono, hidrogênio e oxigênio ($C_xH_yO_z$); ii) um modelo fluidodinâmico para descrever o comportamento do leito fluidizado; iii) balanços de massa e de energia, escritos para as fases bolha, emulsão e sólida. Os resultados obtidos mostram que uma biomassa real pode induzir comportamento muito distinto do reator, modificando expressivamente as concentrações de produtos na saída e o comportamento dinâmico do processo. Assim, a implementação de um modelo cinético para representar uma biomassa mais adequada possibilita a obtenção de resultados mais coerentes com a realidade de operação industrial, especificamente, com maior taxa de formação de gás de síntese (H_2 e CO), que é essencial para a indústria química.

1. INTRODUÇÃO

Na tentativa de minimizar os impactos causados pela emissão de gases tóxicos na atmosfera provenientes da queima de combustíveis fósseis, medidas têm sido propostas a fim de reduzir o uso destes combustíveis e buscar soluções de cunho renovável. Dentre as opções já conhecidas de fontes renováveis de energia, a biomassa se destaca no Brasil, pois a sua vasta área territorial fornece condições ótimas para a produção da matéria-prima necessária ao processo (MIRANDA, 2014).

Energia pode ser obtida a partir da biomassa principalmente por processos bioquímicos (por exemplo, fermentação e digestão anaeróbica), e processos termoquímicos, que fazem uso de calor, pressão e catalisadores (por exemplo, pirólise e gaseificação) (AHMED *et al.*, 2012). A gaseificação é uma oxidação parcial conduzida a elevadas temperaturas e, apesar de constituir um processo bastante complexo, há grande interesse industrial neste processo porque ele permite a produção de uma combinação bastante versátil de produtos, com boa eficiência na transformação dos compostos sólidos em gasosos de maior interesse à indústria química, como H_2 , CO , CO_2 e CH_4 (MIRANDA, 2014). Além disso, vale destacar a possibilidade de utilização dos resíduos da biomassa no processo de

gaseificação, de forma a fornecer uma alternativa ao emprego da biomassa na produção de fertilizantes e até mesmo na produção direta de energia pelas usinas sucro-alcooleiras, em que o preço da energia é mais elevado do que a produzida pelas usinas hidroelétricas.

De acordo com Ahmed *et al.* (2012), diversos tipos de reatores podem ser empregados para promover a gaseificação da biomassa: reatores de leito fixo ou leito móvel, reatores de leito de arrasto e reatores de leito fluidizado. Dois tipos são mais estudados, a saber: reator de leito borbulhante, com formação de bolhas no leito, e reator de leito circulante, com transporte pneumático das partículas sólidas. Reatores de leito fluidizado são favorecidos para uso neste processo devido, principalmente, ao alto grau de mistura das fases e à consequente eficiente transferência de calor e de massa. Em particular, este trabalho trata da modelagem matemática de um reator de leito borbulhante.

Assim, o presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver e implementar um modelo fenomenológico não estacionário para descrever o comportamento do reator em leito fluidizado borbulhante a três fases: emulsão, bolha e sólidos. O modelo proposto inclui três sub-sistemas: a fluidodinâmica, que descreve o comportamento do leito fluidizado; a cinética, que abrange as reações de gaseificação e o consumo da biomassa; e os balanços de massa e energia para as três fases consideradas.

2. DESENVOLVIMENTO DO MODELO

A seguir, são apresentados o modelo fluidodinâmico usado nesse trabalho bem como o equacionamento dos balanços de massa e energia no leito borbulhante. As equações que expressam as taxas das reações químicas envolvidas (listadas a seguir) não foram apresentadas aqui, mas esse detalhamento pode ser encontrado em (MIRANDA, 2014).

2.1. Modelo Fluidodinâmico

A caracterização fluidodinâmica é baseada no trabalho de Kunii e Levenspiel (1991), levando-se em conta os parâmetros apresentados a seguir.

Velocidade de mínima fluidização (BOTTERILL e BESSANT, 1976):

$$U_{mf} = \left(\frac{\mu_g}{\rho_g \cdot d_p} \right) \left(\sqrt{1135,7 + 0,0408 \cdot \left(\frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot g (\rho_s - \rho_g)}{\mu_g^2} \right)} - 33,7 \right) \quad (1)$$

Diâmetro da bolha (MORI, WEN, 1975):

$$d_b = d_{bm} - \left(d_{bm} - 0,0376 \cdot (U - U_{mf})^2 \right) \exp \left(- \frac{0,3 \cdot z}{D} \right) \quad (2)$$

$$d_{bm} = 0,652 \cdot [A_t (U - U_{mf})]^{0,4} \quad (3)$$

Velocidade ascendente da bolha (DAVIDSON e HARRISON, 1963):

$$U_b = U - U_{mf} + 0,711\sqrt{g \cdot d_b} \quad (4)$$

Porosidade de mínima fluidização (KAUSHAL *et al.*, 2010):

$$\varepsilon_{mf} = 0,478 \left(\frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot g (\rho_s - \rho_g)}{\mu_g^2} \right)^{-0,018} \quad (5)$$

Transferência de massa entre as fases bolha e emulsão (KUNII e LEVENSPIEL 1991):

$$\frac{1}{K_{be}} = \left(4,5 \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \frac{D_{H2O}^{0,5} \cdot g^{0,25}}{d_b^{1,25}} \right)^{-1} + \left(6,78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D_{H2O} \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \right)^{-1} \quad (6)$$

Transferência de calor entre as fases bolha e emulsão (KUNII e LEVENSPIEL 1991):

$$\frac{1}{H_{be}} = \left(4,5 \frac{U_{mf} \cdot \rho_{H2O} \cdot C_{pH2O}}{d_b} + 5,85 \frac{(k_{H2O} \cdot \rho_{H2O} \cdot C_{pH2O})^{0,5} \cdot g^{0,25}}{d_b^{1,25}} \right)^{-1} + \left(6,78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot k_{H2O} \cdot \rho_{H2O} \cdot C_{pH2O} \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \right)^{-1} \quad (7)$$

Transferência de calor entre as fases emulsão e sólida (KUNII e LEVENSPIEL 1991):

$$H_{se} = \frac{\left(2 + 0,6 \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot Re_s^{\frac{1}{2}} \right) \cdot k_{H2O}}{d_p} \quad (8)$$

sendo o número de Prandtl (Pr) calculado em função das características do agente gaseificante e o número de Reynolds (Re) calculado em função das características da partícula sólida inserida no meio de fluidização.

2.2. Modelo Cinético

A biomassa foi interpretada como sendo um composto de fórmula geral $C_xH_yO_z$. As reações constituintes desse modelo são as seguintes, cujas taxas de reação estão especificadas no trabalho de Corella e Sanz (2005) e Miranda (2014):

- Desvolatilização (R1): $C_xH_yO_z \rightarrow \text{Alcatrão1} + \text{Asfalto1} + H_2 + CO_2 + CO + CH_4 + C_2H_4$
- Reação de oxidação de alcatrão (R2): $\text{Alcatrão1} + 0,68O_2 \rightarrow 0,31H_2O + 0,25CO_2 + 0,75CO$
- Reação de oxidação de asfalto (R3): $\text{Asfalto1} + 0,58O_2 \rightarrow 0,073H_2O + 0,25CO_2 + 0,75CO$
- Reação de oxidação de hidrogênio (R4): $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$
- Reação de oxidação de monóxido de carbono (R5): $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$

- Reação de oxidação de metano (R6): $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Reação de oxidação de eteno (R7): $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Reação de reforma a vapor de metano (R8): $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
- Reação de reforma a vapor de alcatrão1 (R9): $\text{Alcatrão1} + 0,15\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,35\text{CO} + 0,13\text{H}_2 + 1,2\text{Alcatrão2}$
- Reação de reforma a vapor de asfalto1: $\text{Asfalto1} + 0,38\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,54\text{CO} + 0,45\text{H}_2$
- Reação de reforma a seco de asfalto1: $\text{Asfalto1} + \text{CO}_2 \rightarrow 1,7\text{CO} + \text{Asfalto2}$
- Reação de deslocamento de água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Asfalto2 e Alcatrão2 também podem sofrer oxidação de acordo com as reações R2 e R3.

2.3. Balanços de Massa e de Energia

O leito fluidizado borbulhante é constituído por uma fase densa, chamada de emulsão, formada por partículas sólidas e gás, e uma fase formada somente por gás, admitida livre de partículas, chamada de bolha. A fase densa emulsão pode ser dividida em fase emulsão, considerando somente o gás, e fase sólida, considerando somente as partículas sólidas. Assim, o estudo do leito em questão é dividido em três fases: bolha (constituída apenas de gás), emulsão (parte do gás que interage com os sólidos) e sólida (partículas de biomassa). Tanto a fase bolha como a fase emulsão são descritas como um sistema distribuído, em que há variação de propriedades somente na direção axial, enquanto que a fase sólida é descrita como um sistema concentrado, devido à fluidização. Admite-se, também, a troca de calor entre as fases bolha e emulsão e emulsão e sólidos, apenas, já que é considerada a ausência de sólidos nas bolhas.

Balanço de massa na bolha:

$$\frac{\partial C_{ib}}{\partial t} = D_{ib} \frac{\partial^2 C_{ib}}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (C_{ib} \cdot U_b) + K_{be}(C_{ib} - C_{ie}) + \sum \alpha_i \cdot r_{kib} \quad (9)$$

Balanço de massa na emulsão:

$$\frac{\partial C_{ie}}{\partial t} = D_{ie} \frac{\partial^2 C_{ie}}{\partial z^2} - U_e \frac{\partial C_{ie}}{\partial z} + K_{be}(C_{ib} - C_{ie}) + \sum \alpha_i \cdot r_{kie} \quad (10)$$

Balanço de massa nos sólidos:

$$\frac{dC_s}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s - \sum r_{ks} \quad (11)$$

Balanço de energia na bolha:

$$\sum \rho_i \cdot C_{pi} \frac{\partial T_b}{\partial t} = - \sum \rho_i \cdot C_{pi} \frac{\partial}{\partial z} (U_b \cdot T_b) + H_{be}(T_e - T_b) + \sum r_{kb} \cdot \Delta H_k \quad (12)$$

Balanço de energia na emulsão

$$\sum \rho_i \cdot C_{pi} \frac{\partial T_e}{\partial t} = -U_{mf} \sum \rho_i \cdot C_{pi} \frac{\partial T_e}{\partial z} + H_{be}(T_b - T_e) + a_s \cdot H_{se}(T_s - T_e) + \sum r_{ke} \cdot \Delta H_k \quad (13)$$

Balanço de energia nos sólidos

$$\rho_s \cdot C_{ps} \frac{dT_s}{dt} = -\rho_s \cdot C_{ps} \cdot U_{mf} \frac{\partial T_s}{\partial z} + a_s \cdot H_{se}(T_e - T_s) - \sum r_{ks} \cdot \Delta H_k \quad (14)$$

Nos balanços de massa e de energia são utilizadas as condições de contorno de Danckwerts (1953) e a discretização das equações diferenciais parciais obtidas foi realizada pelo método das diferenças finitas utilizando a fórmula da diferença central. Assim, o sistema final é composto de equações algébricas e de equações diferenciais ordinárias. A resolução do sistema foi implementada em Fortran 90, com o uso do integrador DASSL (MIRANDA, 2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados aqui estão divididos em duas partes, a saber: i) inicialmente, apresenta-se a validação do modelo desenvolvido para um caso isotérmico e considerando uma biomassa constituída apenas de carbono, uma vez que há, na literatura, dados experimentais disponíveis para tal cenário, e ii) a análise do modelo considerando uma biomassa mais real, sendo esse o objetivo central da presente comunicação. A cinética da gaseificação da biomassa, para o caso i, bem como o detalhamento das simulações, não estão descritos aqui, mas podem ser encontrados em Miranda (2014). Para o caso ii, madeira de pinho foi considerada como biomassa, com fórmula molecular igual a $C_{4,2}H_{5,8}O_{2,8}$, sendo alimentada a uma vazão de $3,9 \cdot 10^{-4}$ kg/s. Desta maneira, a fórmula química para o Alcatrão1 é $CH_{0,85}O_{0,17}$, para o Asfalto1 é $CH_{0,2}O_{0,13}$, para o Alcatrão2 é $C_{0,54}H_{0,54}$ e para o Asfalto2 é $C_{0,3}H_{0,15}O_{0,46}$ (CORELLA, SANZ, 2005). As características intrínsecas das partículas foram mantidas constantes na simulação e iguais àquelas consideradas por Raman *et al.* (1981), bem como os parâmetros admitidos neste trabalho. Admitiu-se, ainda, que as condições iniciais são iguais às condições de alimentação com injeção somente de água ($8,2 \cdot 10^{-3}$ kmol/s) e oxigênio ($1,64 \cdot 10^{-2}$ kmol/s).

Na Tabela 1, uma comparação é feita entre os dados obtidos pelo modelo deste trabalho com os dados experimentais apresentados no trabalho de Raman *et al.* (1981), usando biomassa como carbono puro, nas mesmas condições experimentais utilizadas pelo autor. Pode-se observar que os valores calculados pelo modelo parecem se ajustar bem aos dados experimentais. Porém, há desvios evidentes para CO_2 e H_2 , o que pode estar associado à não inclusão de todas as reações que podem ocorrer no processo de gaseificação, decorrente da consideração da biomassa como carbono puro, pois a biomassa real apresenta quantidades consideráveis de oxigênio e hidrogênio, explicando, assim, os menores valores experimentais de CO_2 e os maiores valores experimentais de H_2 obtidos por

Raman *et al.* (1981).

Tabela 1 – Validação do modelo com resultados experimentais de Raman *et al.* (1981)

Componente	Dados experimentais (RAMAN et al., 1981)	Dados calculados (MIRANDA, 2014)
CO	19,30	22,97
H ₂	36,88	19,94
CO ₂	37,03	53,56
CH ₄	6,78	3,53

Após a validação do modelo fluidodinâmico e dos balanços de massa e energia desenvolvidos, procedeu-se com a análise do caso considerando uma biomassa mais real. Inicialmente, uma simulação foi realizada considerando temperatura constante de 850 °C, como mostra a Figura 1. Analisando-se a Figura 1, pode-se perceber que há elevada produção de H₂ e CO com CH₄ sendo praticamente todo convertido em CO e CO₂. Vale destacar ainda a formação de água que pode ser explicada pela consideração de reações de oxidação completa ou total, em que há a formação de CO₂ e H₂O, ao invés de produtos da combustão incompleta, H₂ e CO. Além disso, foram obtidos, em base seca, 33,6% de CO, 33,5% de CO₂, 31,9% de H₂, 1,0% de C₂H₄ e 0% de CH₄.

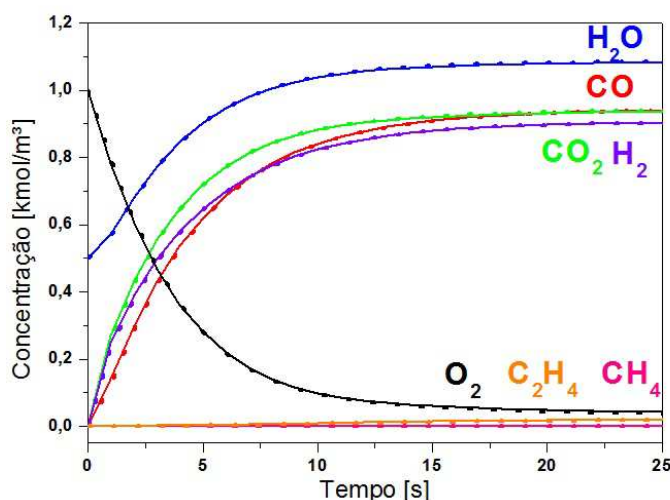


Figura 1: Perfis de concentração dos produtos na saída do reator considerando temperatura constante.

O efeito da variação da temperatura pode ser observado na Figura 2. Comparando-se a Figura 1 com a Figura 2a, é possível perceber que há um aumento na produção de CO, principalmente, e de H₂ (gases que constituem o gás de síntese), causados pela variação da temperatura. Explicitando numericamente, foram obtidos, em base seca, 56,3% de CO, 14,1% de CO₂, 27,9% de H₂, 1,3% de C₂H₄ e 0,4% de CH₄. Na Figura 2b, a temperatura aumenta gradativamente devido somente à troca de calor entre as fases. Ao atingir a temperatura de reação de desvolatilização (~330°C), o sistema reacional efetivamente se inicia e o aumento abrupto da temperatura, com posterior queda e estabilização, se deve, respectivamente, à ocorrência de reações de oxidação e à ocorrência das

reações de gaseificação. Esse comportamento ilustra a dinâmica particular do processo conduzido com biomassa real, podendo a operação e o controle do reator exigir atenção especial.

Na Figura 2a, observa-se, ainda, que em torno de 30min (2.000s) ocorre um pico de formação de H_2 , com ligeira diminuição na quantidade de CO, aumento de CO_2 e, principalmente, maior consumo de H_2O . De acordo com a Figura 2b, isso ocorre por causa da temperatura elevada alcançada pelo sistema, em torno de 840 °C, beneficiando o processo de gaseificação.

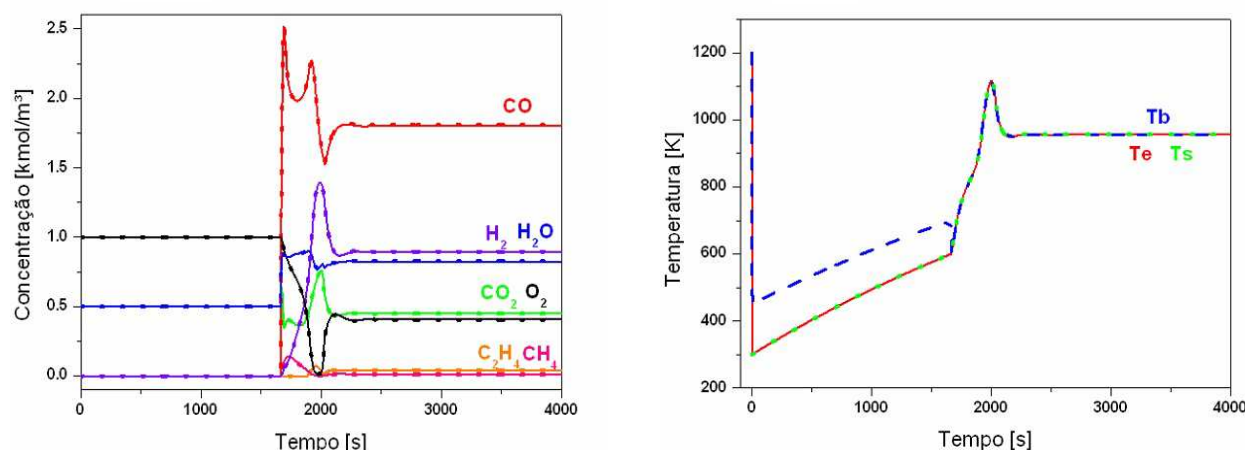


Figura 2: Perfis de (a) concentração dos produtos e de (b) temperatura na saída do reator considerando variação de temperatura.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, um modelo fluidodinâmico para o reator de leito fluidizado a três fases foi proposto. A análise de simulações conduzidas com uma biomassa com características reais mostrou a adequação do modelo cinético empregado, já que diversos trabalhos na literatura consideram a biomassa composta apenas por carbono (RAMAN, 1981; GÓMEZ-BAREA, LECKNER, 2010; GORDILLO, BELGHIT, 2010). Os resultados obtidos mostram que uma biomassa real pode induzir comportamento dinâmico e complexo do reator quando a variação da temperatura é avaliada, modificando expressivamente as concentrações de produtos na saída.

5. NOMENCLATURA

β – kg	a_s – m ² /m ³	d_b – m	H_{be} – kJ/m ³ /K/s	\dot{m}_s – kg/s	U – m/s
ΔH – kJ/kmol	A_t – m ²	d_p – m	H_{se} – kJ/m ² /K/s	r – kmol/m ³ /s	U_b – m/s
ε_{mf} – adm	C – kmol/m ³	D – m	k – kJ/m/K/s	T – K	U_{mf} – m/s
μ – Pa.s	C_{p_i} – kJ/kmol/K	D_i – m ² /s	K_{be} – 1/s	t – s	z – m
ρ – kg/m ³	C_{p_s} – kJ/kg/K	g – m/s ²	\dot{m}_e – kg/s		

Subscrito:

b – bolha i – componente (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , O_2 , H_2O)
e – emulsão g – agente gaseificante mf – mínima fluidização s – sólidos

6. REFERÊNCIAS

- AHMED, T.Y.; AHMAD, M.M.; YUSUP, S.; INAYAT, A.; KHAN, Z. Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: a review. *Ren. Sust. Energy Rev.*, v. 16, p. 2304-2315, 2012.
- BASU, P. *Biomass gasification and pyrolysis - Practical Design*. MA: Ed. Academic Press. Burlington, 2010.
- BOTTERILL, J.S.; BESSANT, D.J. The flow properties of fluidized solids. *Powder Technol.*, v.14, n.1, p.131-137, 1976.
- CORELLA, J.; SANZ, A. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel Process. Technol.*, v. 86, p. 1021-1053, 2005.
- DANCKWERTS, P.V. Continuous flow systems. Distribution of residence times. *Chem. Eng. Sci.*, v.1, p. 1-13, 1953.
- DAVIDSON, J.F.; HARRISON, D. *Fluidised Particles*. New York: Cambridge University Press, 1963.
- GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 36, n. 4, p. 444–509, 2010.
- GORDILLO, E. D.; BELGHIT, A. A two phase model of high temperature steam-only gasification of biomass char in bubbling fluidized bed reactors using nuclear heat. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 36, n. 1, p. 374–381, 2010.
- 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.
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering*. MA: Ed. Butterworth-Heinemann. Newton, 1991.
- MIRANDA, Gilliani Peixoto. Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para a Gaseificação da Biomassa. Rio de Janeiro, 2014. 110 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- MORI, S.; WEN, C.Y. Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds. *AIChE J.*, v.21, p.109-115, 1975.
- RAMAN, P.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T.; *et al.* Mathematical Model for the Fluid-Bed Gasification of Biomass Materials. Application. *I&EC Proc. Des. Dev.*, v. 20, p. 686–692, 1981.
- SADAKA, S. S.; GHALY, A. E.; SABBAH, M. A. Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part I — model development. *Biomass Bioenergy*, v. 22, p. 439–462, 2002.