UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Mecânica

LEANDRO ALVES MOYA

Modelo Matemático para Projeto de Reatores Autotérmicos de Leito Fluidizado Borbulhante para Pirólise Rápida Oxidativa de Biomassas

CAMPINAS
2017

LEANDRO ALVES MOYA

Modelo Matemático para Projeto de Reatores Autotérmicos de Leito Fluidizado Borbulhante para Pirólise Rápida Oxidativa de Biomassas

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Térmica e Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO LEANDRO ALVES MOYA, E ORIENTADA PELO PROF. DR. WALDIR ANTONIO BIZZO.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M873m

Moya, Leandro Alves, 1987-
Modelo matemático para projeto de reatores autotérmicos de leito fluidizado borbulhante para pirólise rápida oxidativa de biomassas / Leandro Alves Moya. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Waldir Antonio Bizzo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Modelos matemáticos. 4. Reatores. 5. Leito fluidizado. I. Bizzo, Waldir Antonio,1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Mathematical model for design of bubbling fluidized bed autothermal reactors for biomass oxidative fast pyrolysis
Palavras-chave em inglês:
Biomass
Pyrolysis
Mathematical models
Reactors
Fluidized bed
Área de concentração: Térmica e Fluídos
Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica
Banca examinadora:
Waldir Antonio Bizzo [Orientador]
Juan Miguel Mesa Pérez
Erick de Moraes Franklin
Data de defesa: 27-07-2017
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DEPARTAMENTO DE ENERGIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Modelo Matemático para Projeto de Reatores Autotérmicos de Leito Fluidizado Borbulhante para Pirólise Rápida Oxidativa de Biomassas

Autor: Leandro Alves Moya

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo, Presidente
DE / FEM / UNICAMP

Prof. Dr. Juan Miguel Mesa Pérez
BIOWARE TECNOLOGIA / CAMPINAS

Prof. Dr. Erick de Moraes Franklin
DE / FEM / UNICAMP

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 27 de julho de 2017.

Dedico este trabalho aos meus pais, Silvana e Antônio, à minha avó Joana e à minha afilhada Helena.

Agradecimentos

Primeiramente aos meus pais, Silvana e Antônio, pelo amor incondicional, pelo apoio às minhas escolhas e pelo suporte para que eu me dedicasse aos estudos.

Ao Prof. Dr. Waldir Bizzo pela confiança, generosidade e colaboração como orientador durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Araí Pécora pelo apoio e orientação na primeira etapa do curso de mestrado.

Aos colegas Suranny, Laidy, Guto, Diego, Deyber e Eugênio pela convivência e pela ajuda oferecida sempre que precisei.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa de estudos.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático e um programa computacional para o projeto de reatores autotérmicos de pirólise rápida oxidativa de biomassas, utilizando a tecnologia de leito fluidizado borbulhante e a injeção de ar como gás de fluidização. Foi adotado um modelo cinético de pirólise com dois estágios, levando-se em conta a formação de produtos primários e reações secundárias dos vapores pirolíticos. O modelo é unidimensional e os processos ocorrem em regime permanente. O ambiente oxidativo permitiria a combustão de parte dos vapores de pirólise primários, liberando a energia térmica necessária para aquecer o gás de fluidização até a temperatura do leito, para manter o leito na temperatura do processo e aquecer rapidamente as partículas de biomassa, de modo que pudessem ocorrer as reações de pirólise. Os resultados obtidos pelo programa demonstraram a forte influência da variação dos parâmetros cinéticos adotados, especialmente da energia de ativação da reação 2 do modelo cinético (biomassa - bio-óleo), sobre os rendimentos dos produtos líquidos, sólidos e gasosos da pirólise. Para a validação do programa, foram feitas simulações de pirólise oxidativa para palha de cana-de-açúcar e folhas de bananeira, cujos resultados foram posteriormente comparados com dados experimentais. As alterações nos parâmetros operacionais do processo, como temperatura do leito e tempo de residência dos vapores no reator, implicaram o efeito esperado sobre os resultados. A elevação da temperatura, assim como a do tempo de residência, resultou na redução do rendimento de produtos líquidos, e nos aumentos do rendimento de produtos gasosos, do percentual de ar estequiométrico e da velocidade superficial dos gases. Os rendimentos dos produtos sólidos quase não se alteraram com as variações nos tempos de residência dos vapores, mas diminuíram com o aumento da temperatura. Tanto o diâmetro quanto a altura do reator elevaram-se com o acréscimo do tempo de residência dos vapores.

Palavras-chave: Biomassa; Pirólise; Modelos matemáticos; Reatores; Leito fluidizado.

Abstract

The objective of this work was to develop a mathematical model and a computational program for biomass fast oxidative pyrolysis autothermal reactors design, using bubbling fluidized bed technology and injection of air as fluidizing gas. A two-stage pyrolysis kinetic model was adopted, taking into account the formation of primary products and secondary reactions of pyrolytic vapors. The model is one-dimensional and the processes occur in steady state. The oxidative environment would allow the combustion of part of the primary pyrolysis vapors, releasing the necessary thermal energy to heat the fluidizing gas to the bed temperature, to keep the bed at the process temperature and to heat the biomass particles rapidly, so that pyrolysis reactions might occur. The results obtained from the program demonstrated the strong influence of the kinetic parameters, especially the activation energy of reaction 2 of the kinetic model (biomass to bio-oil), on the yields of liquid, solid and gaseous products from pyrolysis. For validation of the program, oxidative pyrolysis simulations were made for sugarcane straw and banana leaf, whose results were compared with experimental data. Changes in the operational parameters of the process, such as bed temperature and residence time of vapors in the reactor, involved the expected effect on the results. The increase in temperature, as well as in vapors residence time, resulted in a reduction of liquid products yields, and in increases of gaseous products yields, stoichiometric air percent and superficial velocity of gases. The solid products yields remained almost unchanged with variations in vapors residence time, but decreased with growing temperature. Both reactor diameter and height grew with the increment of the vapors residence time.

Keywords: Biomass; Pyrolysis; Mathematical models; Reactors; Fluidized bed.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Gráfico do calor específico de biomassas em função da temperatura.....23
Figura 2.2: Mecanismo de pirólise de biomassa proposto por Shafizadeh e Chin (1977) (Adaptado de Shafizadeh e Chin, 1977).....25
Figura 2.3: Modelo de pirólise de biomassa sugerido por Koufopanos, Maschio e Lucchesi (1989).....27
Figura 2.4: Mecanismo de pirólise de biomassa sugerido por Koufopanos et al. (1991) (Adaptado de Koufopanos et al., 1991).....28
Figura 2.5: Processo de pirólise rápida (MEIER et al., 2013).....32
Figura 2.6: Processo BioTherm da DynaMotive, utilizando um reator de leito fluidizado borbulhante (Adaptada de Smith, 2004).....33
Figura 2.7: Esquema do processo de pirólise rápida em leito fluidizado circulante (Adaptada de ISAHAK et al., 2012).....34
Figura 2.8: Processo de produção de bio-óleo da Ensyn (Adaptada de Evergent Technologies, 2010).....35
Figura 2.9: Reator de pirólise ablativa da Universidade de Aston Mark 2 (Adaptada de Bridgwater, 2012).....36
Figura 2.10: O princípio do reator de cone rotativo (Adaptada de Wagenaar, Prins e Van Swaaij, 1994).....37
Figura 2.11: Planta da Empyro em Hengelo, Holanda (BTG-BTL, 2016).....38
Figura 2.12: Processo de pirólise rápida por cone rotativo da BTG (BTG, 2016).....38
Figura 2.13: Esquema do reator de parafuso para pirólise rápida.....39
Figura 2.14: Planta LFC em escala de bancada para pirólise rápida de biomassa (Adaptada de Boukis et al., 2007).....41
Figura 2.15: Esquema da planta de pirólise rápida da UNICAMP (MESA-PÉREZ, 2004).....43
Figura 2.16: Esquema da planta piloto PPR-200 (MESA-PÉREZ et al., 2013).....44
Figura 2.17: Potência adicional requerida para pirólise de biomassa em função da taxa de alimentação de oxigênio (LI, BERRUTI e BRIENS, 2014).....47
Figura 2.18: Rendimentos de carvão, líquidos (orgânicos+água) e gases permanentes (Adaptada de Carrier et al., 2013).....50
Figura 2.19: Gráfico do calor específico de carvão vegetal em função da temperatura.....53
Figura 2.20: Classificação das partículas de Geldart (1973) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991) 58
Figura 2.21: Reator de leito fluidizado borbulhante (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008).....60

Figura 3.1: Esquema do reator LFB de pirólise oxidativa e volume de controle.....70
Figura 3.2: Volume de controle infinitesimal para reações secundárias da pirólise.....72
Figura 3.3: Algoritmo resumido do programa.....87
Figura 3.4: Algoritmo de solução para as reações de pirólise oxidativa de biomassa segundo o modelo proposto.....88
Figura 3.5: Algoritmo do balanço de massa entre reagentes e produtos.....88
Figura 3.6: Algoritmo para solução das correlações fluidodinâmicas e cálculos do diâmetro e da altura do reator.....89
Figura 3.7: Algoritmo de cálculo da altura do leito expandido.....89
Figura 4.1: Rendimento de líquidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 1 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).....91
Figura 4.2: Rendimento de sólidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 1 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).....91
Figura 4.3: Rendimento de gases totais (exceto nitrogênio do ar) nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 1 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).....92
Figura 4.4: Rendimento de líquidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).....92
Figura 4.5: Rendimento de sólidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).....93
Figura 4.6: Rendimento de gases totais (exceto nitrogênio do ar) nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).....94
Figura 4.7: Rendimento dos produtos da pirólise nas simulações para folha de bananeira. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Sellin et al. (2016).....95
Figura 4.8: Influência do aumento do fator de frequência (Ai) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 1 de parâmetros cinéticos.....96
Figura 4.9: Influência do aumento da energia de ativação (Ei) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 1 de parâmetros cinéticos.....97
Figura 4.10: Influência do aumento do fator de frequência (Ai) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 2 de parâmetros cinéticos.....97
Figura 4.11: Influência do aumento da energia de ativação (Ei) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 2 de parâmetros cinéticos.....98
Figura 4.12: Percentual de ar estequiométrico nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).....99

Figura 4.13: Velocidade superficial dos gases (U0) e velocidades terminais das partículas de areia (Ut,a) e carvão (Ut,Ch), para Tb = 470°C e= 147,3 kg/h.....100
Figura 4.14: Velocidade superficial dos gases nas simulações para palha de cana-de-açúcar101
Figura 4.15: Diâmetro interno do reator nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Comparação dos resultados do modelo com a altura do reator PPR-200 utilizado por Mesa-Pérez (2013).....102
Figura 4.16: Altura do reator nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Comparação dos resultados do modelo com a altura do reator PPR-200 utilizado por Mesa-Pérez (2013).....103

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Análise elementar, teor de cinzas, teor de umidade e PCS de biomassas.....22
Tabela 2.2: Características de diferentes tipos de pirólise e composições típicas de seus produtos (BRIDGWATER, 2003; DE WILD, REITH e HEERES, 2011).....24
Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos para as reações primárias da pirólise conforme o modelo de Shafizadeh e Chin, (1977).....27
Tabela 2.4: Parâmetros para as equações 2.14 a 2.16 (BABU e CHAURASIA, 2004).....29
Tabela 2.5: Plantas de produção de bio-óleo por pirólise rápida em 2014 com capacidade de alimentação acima de 1.000 kg/h (OASMAA et al., 2015).....31
Tabela 2.6: Condições operacionais durante os experimentos de pirólise rápida oxidativa (MESA-PÉREZ et al., 2013).....45
Tabela 2.7: Taxas de produção e rendimentos de bio-óleo e de carvão.....46
Tabela 2.8: Análise elementar, teores de cinzas e de umidade e PCS do bio-óleo.....49
Tabela 2.9: Composição dos gases permanentes.....51
Tabela 2.10: Análise elementar, teor de cinzas e PCS do carvão de pirólise.....52
Tabela 2.11: Esfericidade de partículas (Gomes Júnior, 2010, adaptada de Kunii e Levenspiel, 1991).....55
Tabela 2.12: Porosidade na condição de mínima fluidização para alguns sólidos (Kunii e Levenspiel, 1991).....57
Tabela 3.1: Parâmetros para a equação 3.41.....80
Tabela 3.2: Parâmetros operacionais (MESA-PÉREZ et al., 2013).....81
Tabela 3.3: Caracterização da palha de cana-de-açúcar.....82
Tabela 3.4: Caracterização do bio-óleo.....82
Tabela 3.5: Caracterização do carvão (MESA-PÉREZ et al., 2013).....83
Tabela 3.6: Composição da mistura de gases permanentes produzidos na pirólise*.....83
Tabela 3.7: Caracterização do material inerte.....83
Tabela 3.8: Grupo 1 de parâmetros cinéticos (JANSE, WESTERHOUT e PRINS, 2000).....84
Tabela 3.9: Grupo 2 de parâmetros cinéticos (KAUSHAL e ABEDI, 2010).....84
Tabela 3.10: Outros parâmetros operacionais e fixos.....85
Tabela 3.11: Caracterização da folha de bananeira (SELLIN et al., 2016).....86
Tabela 3.12: Caracterização do bio-óleo e do carvão da pirólise de folha de bananeira (SELLIN et al., 2016).....86

Tabela 4.1: Percentual de ar estequiométrico nas simulações para folha de bananeira. Ref. Sellin et al. (2016).....99
Tabela A1: Composição do bio-óleo de pirólise rápida de biomassa.....114

Lista de abreviaturas e siglas

Letras latinas

A_b	Área de seção transversal do leito	[m]
A_i	Fator de frequência	[s^{-1}]
Ar	Número de Arquimedes	[-]
B	Biomass (bslc)	[-]
Bo	Bio-óleo	[-]
Ch	Carvão vegetal	[-]
c_p	Calor específico	[kJ kg^{-1} K^{-1}]
D, d	Diâmetro	[m]
E	Energia de ativação	[kJ $kmol^{-1}$]
F	Coeficiente da equação de Arrhenius modificada	[K]
f_{bol}	Fração de volume de bolhas no leito	[-]
g	Aceleração da gravidade	[m s^{-2}]
G	Gases permanentes da pirólise	[-]
h	Entalpia específica	[kJ kg^{-1}]
h_f^0	Entalpia específica de formação	[kJ kg^{-1}]
Δh	Entalpia sensível	[kJ/kg]
$\dot{H}_i$	Entalpia de componente ou grupo de componentes entrando no reator ou saindo dele	[kJ h^{-1}]
J	Coeficiente da equação de Arrhenius modificada	[K^2]
k	Constante de velocidade de reação	[s^{-1}]
L	Altura	[m]
m	Massa	[kg]
$\acute{m}$	Vazão mássica	[Kg h^{-1}]
M	Massa molecular	[kg/kmol]
n	Número de átomos ou moléculas	[kmol]
N_o	Número de furos por área do distribuidor de ar	[m^{-2}]
P_{ae}	Percentual de ar estequiométrico	[%]
PCS	Poder calorífico superior	[kJ kg^{-1}]
R	Constante universal dos gases ideais	[kJ $kmol^{-1}$ k^{-1}]
Re	Número de Reynolds	[-]
$R_{L_f D_b}$	Razão L_f/D_b	[-]

$R_{a/bio}$	Razão massa de areia / taxa de alimentação de biomassa	[kg (kg/h)$^{-1}$]
t	Tempo de residência dos vapores pirolíticos no reator	[s]
T	Temperatura	[K]
U	Velocidade de gases	[m s^{-1}]
x	Teor em massa	[%]
y	Altura em relação à placa distribuidora de ar	[m]

Letras gregas

ε	Porosidade	[-]
η	Rendimento	[%]
μ	Viscosidade dinâmica	[kg m^{-1} s^{-1}]
ρ	Densidade	[kg m^{-3}]
ϕ	Esfericidade	[-]

Subscritos

0	Superficial
1	Reação B → G ou reações primárias
2	Reação B → Bo ou reações secundárias
3	Reação B → Ch
4	Reação Bo → G
5	Reação Bo → Ch
a	Areia
b	Leito
B	Biomassa (bslc)
bio	Biomassa em base de trabalho
Bo	Bio-óleo
bol	Bolha
Ch	Carvão vegetal
cin	Cinzas
comb	Combustão
e	Leito expandido
ent	entrada
est	estequiométrico
f	Leito fixo
g	Gás de fluidização

G	Gases permanentes da pirólise
gas	Produtos gasosos totais
i	Composto, grupo de compostos ou número de reação
inv	Inventário de material inerte
k	Início do regime turbulento
líq	Produtos líquidos totais
m	Partículas empacotadas naturalmente
med	Médio
mf	Mínima fluidização
pir	Pirólise
r	Real
R	Reator
p	Partícula sólida
s	Seco (livre de água)
sai	saída
sec	Região de pirólise secundária
sól	Produtos sólidos totais
t	Terminal
um	Umidade

Abreviações

BP	Parte da biomassa pirolisada que não sofreu combustão
bs	Base seca
bslc	Base seca e livre de cinzas
BT	Biomassa total inserida no leito
CGS	Sistema de unidades em centímetro, grama e segundo
lc	Livre de cinzas
LFB	Leito fluidizado borbulhante
LFC	Leito fluidizado circulante
Prod	Produtos
Reag	Reagentes
Ref.	Referência
SI	Sistema internacional de unidades
VC	Volume de controle

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....19
1.1 Objetivo geral.....19
1.2 Objetivos específicos.....20
1.3 Estrutura da dissertação.....20
2 REVISÃO DA LITERATURA.....22
2.1 Caracterização de biomassas.....22
2.2 Pirólise.....24
2.3 Modelos de cinética química da pirólise.....25
2.4 Pirólise rápida.....30
2.5 Tecnologias de pirólise rápida.....30
2.5.1 Leito fluidizado borbulhante.....32
2.5.2 Leito fluidizado circulante.....34
2.5.3 Pirólise ablativa.....35
2.5.4 Cone rotativo.....36
2.5.5 Reator de parafusos.....38
2.6 Reatores de pirólise autotérmicos.....39
2.7 Pirólise Oxidativa.....42
2.8 Caracterização dos produtos da pirólise rápida.....48
2.8.1 Líquidos.....48
2.8.2 Gases.....51
2.8.3 Sólidos.....51
2.9 Caracterização de partículas sólidas.....53
2.9.1 Tamanho da partícula.....54
2.9.2 Esfericidade da partícula.....55
2.9.3 Massa específica e Porosidade.....56
2.9.4 Classificação das partículas.....57
2.9.5 Velocidade terminal da partícula.....58
2.10 Fluidização e regimes fluidodinâmicos.....59
2.10.1 Velocidade de mínima fluidização.....61
2.10.2 Velocidade de Mínimo Borbulhamento.....63
2.10.3 Transição entre regime borbulhante e empistonado (*slugging*).....64
2.10.4 Transição entre regime borbulhante e regime turbulento.....64

2.10.5 Altura do leito expandido.....65
3 MODELAGEM DO PROJETO.....67
3.1 Hipóteses adotadas.....67
3.2 Modelagem da cinética química da pirólise.....68
3.3 Balanço energético do reator.....76
3.4 Cálculo da altura do reator.....80
3.5 Dados de entrada.....81
3.6 Metodologia de cálculo para o projeto do reator.....87
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....90
4.1 Rendimentos dos produtos da pirólise.....90
4.2 Sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros cinéticos.....95
4.3 Percentual de ar estequiométrico.....98
4.4 Velocidade superficial da mistura de gases.....99
4.5 Diâmetro do reator.....101
4.6 Altura do reator.....102
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....104
Referências.....106
APÊNDICE A – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO.....114
APÊNDICE B – CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA DESENVOLVIDO.....116

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética no mundo e os problemas ambientais relacionados ao uso de combustíveis fósseis têm destacado a importância da biomassa como fonte de energia, visto que seu uso não implica aumento líquido no nível CO_2 na atmosfera. Além disso, ela pode ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, aplicáveis em processos de geração de energia térmica ou trabalho.

Uma das inúmeras formas de termoconversão da biomassa é a pirólise rápida, cujo produto principal é o bio-óleo, que tem como vantagens uma densidade energética bem maior que a da biomassa que o originou, facilidade de transporte e de estocagem, além de ser adequado para produção descentralizada (NEGAHDAR et al., 2016).

A pirólise com injeção de ar, ou oxidativa, é um método promissor para adequar o processo de pirólise rápida à escala industrial por permitir um processo autotérmico, gerando redução nos custos de operação (AMUTIO et al., 2012). Além disso, permite a recuperação do carvão vegetal como subproduto com valor agregado.

Leito fluidizado borbulhante é uma tecnologia bem conhecida, de simples construção e operação, e bastante adequado para o processo de pirólise rápida, pois permite elevadas taxas de transferência de calor entre as partículas de biomassa e de material inerte, e as temperaturas dentro do leito são uniformes e de fácil controle (LÉDÉ, 2013).

Programas computacionais para a simulação de pirólise rápida de biomassas, desenvolvidos a partir de modelos propostos para o mecanismo desse processo, representam uma ferramenta importante na construção de reatores para esse tipo de termoconversão, podendo eliminar etapas de projeto, reduzindo assim o tempo de desenvolvimento.

1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como principal objetivo propor um modelo matemático para o processo de pirólise rápida oxidativa de biomassas, visando ao desenvolvimento de um

programa computacional para o projeto de reatores autotérmicos de leito fluidizado borbulhante para esse processo.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Apresentar o estado da arte dos processos de pirólise rápida de biomassas;
- Propor um modelo matemático para a pirólise rápida oxidativa de biomassas em um reator autotérmico de leito fluidizado borbulhante, contemplando a cinética química do processo e o balanço energético do reator;
- Desenvolver um programa computacional para simulações de pirólise rápida oxidativa de biomassas, de modo que calcule os rendimentos dos produtos da pirólise, além dos parâmetros geométricos e fluidodinâmicos do reator para esse processo (diâmetro, altura total, velocidades superficial e de mínima fluidização da mistura de gases, entre outros);
- Realizar simulações com o programa desenvolvido e comparar os dados obtidos com resultados experimentais encontrados na literatura.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação foi dividida em cinco capítulos, conforme descrição abaixo:

- Capítulo 1. Introdução: apresenta os temas abordados na dissertação e os objetivos do trabalho.

- Capítulo 2. Revisão da literatura: apresenta a caracterização de biomassas, os conceitos fundamentais do processo de pirólise com ênfase na pirólise rápida, as tecnologias de pirólise rápida e os conceitos de fluidização.

- Capítulo 3. Modelagem do projeto: propõe a modelagem do processo de pirólise oxidativa, incluindo a cinética química e o balanço energético do reator, e o desenvolvimento de um programa computacional para simulações do processo em estudo.

- Capítulo 4. Resultados e discussões: neste capítulo os dados obtidos pelo programa desenvolvido são apresentados na forma de gráficos e tabelas, e seus valores são discutidos e comparados com resultados experimentais da literatura.

- Capítulo 5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Caracterização de biomassas

Para se avaliar o potencial de uma biomassa para seu uso como combustível, é necessário conhecer primeiramente suas características químicas e térmicas fundamentais, que são a composição imediata, a composição elementar e o poder calorífico. A composição imediata é o conteúdo em porcentagem de massa de carbono fixo, umidade, voláteis e cinzas presentes no material, enquanto a composição elementar é o conteúdo de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), também em porcentagem de massa (CORTEZ, LORA E GÓMEZ, 2008).

O poder calorífico (ou calor de combustão) de um combustível pode ser definido como a energia liberada na forma de calor por unidade de massa do combustível durante a sua combustão completa, podendo ser medido em kJ/kg. O poder calorífico superior (PCS) é o poder calorífico calculado considerando-se que toda a água na combustão foi condensada. O poder calorífico inferior (PCI), por outro lado, é obtido considerando-se que toda a água produzida manteve-se no estado gasoso (TURNS, 2000).

A Tabela 2.1 apresenta a análise elementar, o teor de cinzas, o teor de umidade e o PCS de algumas biomassas.

Tabela 2.1: Análise elementar, teor de cinzas, teor de umidade e PCS de biomassas

Biomassa	Análise elementar*					Cinzas**	Umidade**	PCS (MJ/kg)
	C	H	O	N	S			
Palha de cana-de-açúcar[1]	51,7	8,0	39,7	0,4	0,2	14,7	10,4	18,0
Capim-elefante[2]	41,2	5,6	46,6	1,8	ne	5,0	12,2	14,7
Folha de bananeira[3]	46,4	6,6	45,1	0,9	1,0	5,7	7,8	17,1

(*) - % de massa em base seca e livre de cinzas; (**) - % de massa em base úmida; 1 - Mesa-Pérez et al. (2013); 2 - Mesa-Pérez et al. (2014); 3 - Sellin et al. (2016); ne: não especificado.

Uma outra característica das biomassas bastante importante para o seu emprego em processos térmicos é o calor específico (c_p). Essa grandeza aumenta linearmente com a

temperatura nas biomassas lignocelulósicas (GUPTA et al., 2003; DUPONT et al., 2014). Gupta et al. verificaram a variação de c_p com a temperatura para amostras de madeira de coníferas, previamente secas até a remoção de qualquer umidade residual, e encontraram valores entre 1172 e 1726 J kg^{-1} K^{-1} para uma faixa de temperaturas de 313-413 K. Dupont et al. (2014) mediram valores de c_p para 21 tipos diferentes de biomassas, e encontraram valores entre 1300 e 2000 J kg^{-1} K^{-1} numa faixa de temperaturas de 313-353 K. As amostras utilizadas haviam sido secas por duas horas sob temperatura de 110°C antes das medições. Regressões lineares dos valores obtidos em ambos os trabalhos resultaram nas equações 2.1 e 2.2, respectivamente. No segundo caso, Dupont et al. (2014) consideraram uma média para os 21 tipos de biomassas.

$$c_p = 5{,}46\,T - 524{,}77 \tag{2.1}$$

$$c_p = 5{,}34\,T - 299 \tag{2.2}$$

A Figura 2.1 compara as curvas para o calor específico de biomassas em função da temperatura a partir das correlações de Gupta et al. (2003) e Dupont et al. (2014) numa faixa de 300-400 K.

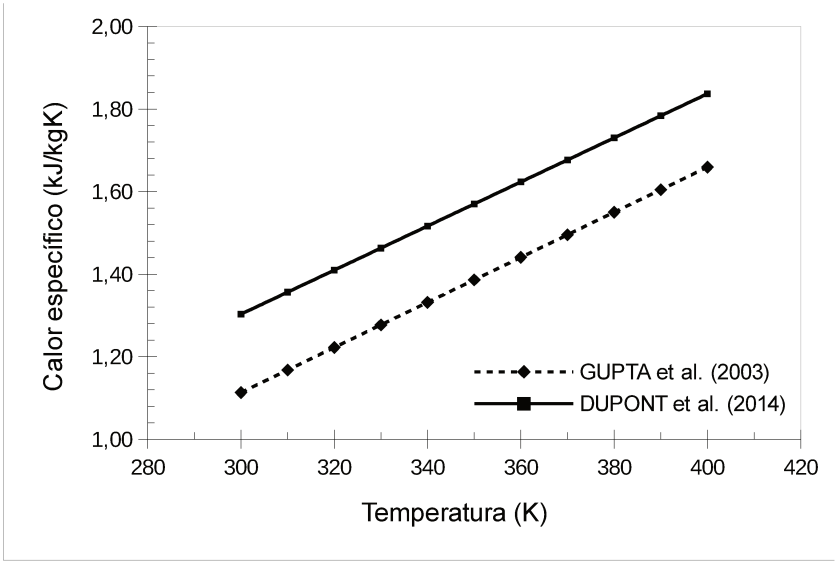

Figura 2.1: Gráfico do calor específico de biomassas em função da temperatura

2.2 Pirólise

Pirólise é, por definição, a decomposição térmica que ocorre na ausência de gás oxigênio (oxidante). É a primeira reação que ocorre nos processos de combustão e gaseificação, seguida da oxidação total ou parcial dos produtos primários (MEIER et al., 2013). Esse processo é um dos inúmeros utilizados para se converter biomassa em produtos de maior valor agregado.

A pirólise pode ser classificada em diferentes tipos em função da temperatura de reação, do tempo de residência e da taxa de aquecimento das partículas de matéria-prima, que são parâmetros estabelecidos conforme o tipo de produto que se deseja obter em maior quantidade (BRIDGWATER, 2003; DE WILD, REITH e HEERES, 2011). A Tabela 2.2 resume os principais tipos de pirólise e as composições típicas de seus produtos.

Tabela 2.2: Características de diferentes tipos de pirólise e composições típicas de seus produtos (BRIDGWATER, 2003; DE WILD, REITH e HEERES, 2011).

Classificação	**Temperatura (°C)**	**Tempo de residência**	**Taxa de aquecimento (°C/s)**	**Rendimento dos Produtos (%)**		
				Líq.	**Sól.**	**Gás**
Rápida	500	1s	> 1000	75	12	13
Intermediária	400-500	10-30 s	1-1000	50	25	25
Torrefação lenta	~290	~30 min	< 1	0-0,5	77	23
Carbonização lenta	400-500	Horas-dias	< 1	30	35	35

2.3 Modelos de cinética química da pirólise

Mecanismos diversos para representar a cinética da pirólise foram propostos na literatura, alguns deles apresentados nas revisões realizadas por Basu e Kaushal (2009) e, mais recentemente, Sharma, Pareek e Zhang (2015).

Shafizadeh e Chin (1977) propuseram um modelo simplificado para a pirólise de madeira (Figura 2.2), que agrupava os diferentes produtos em três grupos: gás, alcatrão e carvão vegetal. O termo "alcatrão" referia-se à mistura de produtos líquidos das reações de pirólise, mas como atualmente esse termo apresenta definições mais específicas, a fração líquida dos produtos pirolíticos será denominada "bio-óleo" neste trabalho. No modelo dos dois pesquisadores, a decomposição da biomassa foi representada por três reações primárias paralelas, 1, 2 e 3, que formavam gás, bio-óleo e carvão, respectivamente. Em seguida, o bio-óleo era decomposto conforme duas reações secundárias paralelas, 4 e 5, que formavam gás e carvão secundários, nessa ordem.

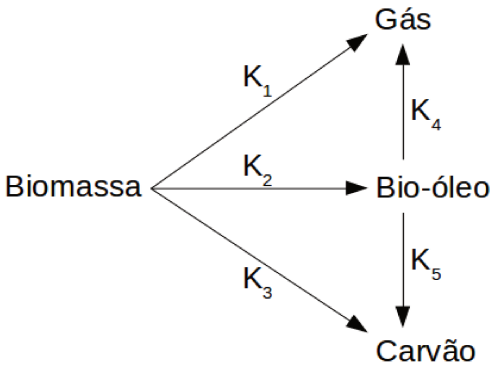

Figura 2.2: Mecanismo de pirólise de biomassa proposto por Shafizadeh e Chin (1977)
(Adaptado de Shafizadeh e Chin, 1977)

As reações primárias do mecanismo proposto foram consideradas de primeira ordem e, assim, o consumo de biomassa foi descrito pela equação 2.3, enquanto as taxas de formação dos componentes gás, bio-óleo e carvão foram representadas pelas equações 2.4, 2.5 e 2.6, respectivamente.

$$\frac{dm_B(t)}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)\, m_B(t) \tag{2.3}$$

$$\frac{dm_G(t)}{dt} = (k_1)\, m_B(t) \tag{2.4}$$

$$\frac{dm_{Bo}(t)}{dt} = (k_2)\, m_B(t) \tag{2.5}$$

$$\frac{dm_{Ch}(t)}{dt} = (k_3)\, m_B(t) \tag{2.6}$$

Thurner e Mann (1981) utilizaram esse mecanismo para estudar a pirólise de biomassa numa faixa de temperatura de 300-400°C, assumindo que nesse intervalo a própria reação de pirólise controlava a velocidade da reação global. Utilizando o mesmo modelo, Chan et al. (1985) elaboraram um modelo matemático para a pirólise de madeira, Font et al. (1990) estudaram a pirólise cascas de amêndoas numa faixa de temperaturas de 460-605°C, e Janse, Westerhout e Prins (2000) simularam a pirólise rápida de uma partícula cilíndrica de biomassa para entender quais fatores químicos e físicos influenciavam no rendimento de bio-óleo.

As constantes de velocidade k_i foram calculadas pela equação de Arrhenius:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \tag{2.7}$$

em que A é a constante pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e o subscrito i indica a etapa da reação (1 a 5). A Tabela 2.3 apresenta os parâmetros cinéticos determinados por alguns pesquisadores para as três reações primárias da pirólise, segundo o modelo de Shafizadeh e Chin (1977).

Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos para as reações primárias da pirólise conforme o modelo de Shafizadeh e Chin, (1977).

Reação 1 (B→G)			**Reação 2 (B→Bo)**			**Reação 3 (B→Ch)**			**Ref.**
A_1	**E_1**	**K_1 (T=500°C)**	**A_2**	**E_2**	**K_2 (T=500°C)**	**A_3**	**E_3**	**K_3 (T=500°C)**	
$1{,}43 \times 10^{4}$	88	$1{,}62 \times 10^{-2}$	$4{,}12 \times 10^{6}$	112	$1{,}11 \times 10^{-1}$	$7{,}37 \times 10^{5}$	106	$5{,}06 \times 10^{-2}$	1
$1{,}30 \times 10^{8}$	140	$4{,}50 \times 10^{-2}$	$2{,}00 \times 10^{8}$	133	$2{,}06 \times 10^{-1}$	$1{,}08 \times 10^{7}$	121	$7{,}20 \times 10^{-2}$	2
$1{,}52 \times 10^{7}$	139	$6{,}15 \times 10^{-3}$	$5{,}85 \times 10^{6}$	119	$5{,}32 \times 10^{-2}$	$2{,}98 \times 10^{3}$	73	$3{,}48 \times 10^{-2}$	3

1: Shafizadeh e Chin (1977); 2: Chan et al. (1985); 3: Font et al. (1990); A: [s^{-1}]; E: [kJ/mol]; k: [s^{-1}]

Koufopanos, Maschio e Lucchesi (1989), estudando pirólise de materiais lignocelulósicos de partículas finas (menores que 1 mm), propuseram um modelo cinético simples que representava a taxa de conversão de biomassa pelo processo de pirólise como a soma das taxas de conversão dos seus componentes principais (celulose, lignina e hemicelulose). Ao se fazer essa relação, pretendia-se construir um modelo cujos resultados pudessem ser utilizados para todos os tipos de materiais lignocelulósicos. Esse novo modelo está esquematizado na Figura 2.3 e é descrito por uma etapa inicial (reação 1), que representa as reações predominantes em baixas temperaturas (abaixo de 200°C) que resultam na transformação e modificação do material virgem, dando origem a um material intermediário. Este, por sua vez, decompõe-se por meio duas reações competitivas que formam os produtos gasosos e voláteis (reação 2), e o carvão (reação 3).

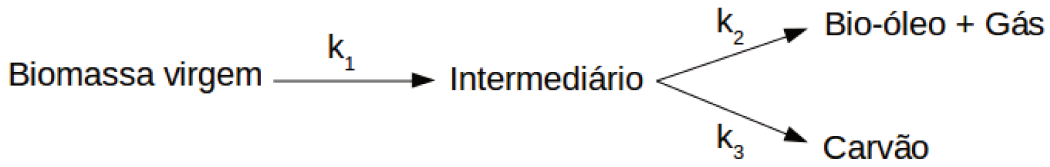

Figura 2.3: Modelo de pirólise de biomassa sugerido por Koufopanos, Maschio e Lucchesi (1989).

A constante de velocidade de reação global é obtida pela equação 2.8:

$$K_i = \alpha\, k_{C,i} + \beta\, k_{H,i} + \gamma\, k_{L,i} \qquad (2.8)$$

em que i representa a etapa descrita no modelo (1, 2 ou 3), os subscritos C, H e L representam a celulose, a hemicelulose e a lignina, respectivamente, e os fatores α, β e γ são as frações mássicas desses componentes no material virgem. Conforme os dados experimentais obtidos por técnicas de análise térmica mostraram, pode-se considerar que a pirólise de partículas de tamanho inferior a 1 mm é controlada pela cinética química da reação, visto que nesse caso os efeitos dos fenômenos de transporte de calor e massa são bastante reduzidos devido às pequenas dimensões da partícula.

Outro modelo proposto por Koufopanos et al. (1991), e mais tarde utilizado por Babu e Chaurasia (2004), está representado na Figura 2.4. Nesse esquema, a biomassa também decompõe-se em voláteis e gases (reação 1) e carvão (reação 2), porém os produtos primários participam das interações secundárias (reação 3) para produzir voláteis, gases e carvão secundários com distribuição e composição diferentes.

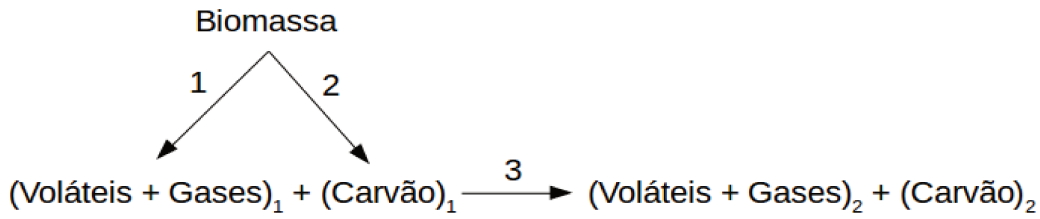

Figura 2.4: Mecanismo de pirólise de biomassa sugerido por Koufopanos et al. (1991) (Adaptado de Koufopanos et al., 1991)

As equações 2.9 a 2.13 representam a conservação de massa respectivamente para biomassa, (gases e voláteis)$_1$, (carvão)$_1$, (gases e voláteis)$_2$ e (carvão)$_2$.

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_B^{n_1} - k_2 C_B^{n_1} \tag{2.9}$$

$$\frac{dC_{G_1}}{dt} = k_1 C_B^{n_1} - k_3 C_{G_1}^{n_2} C_{Ch_1}^{n_3} \tag{2.10}$$

$$\frac{dC_{Ch_1}}{dt} = k_2 C_B^{n_1} - k_3 C_{G_1}^{n_2} C_{Ch_1}^{n_3} \tag{2.11}$$

$$\frac{dC_{G_2}}{dt} = k_3 C_{G_1}^{n_2} C_{Ch_1}^{n_3} \tag{2.12}$$

$$\frac{dC_{Ch_2}}{dt} = k_3 C_{G_1}^{n_2} C_{Ch_1}^{n_3} \tag{2.13}$$

As constantes de velocidade das reações k_1 e k_2 foram calculadas pelas equações de Arrhenius modificadas (equações 2.14 e 2.15), enquanto k_3 foi calculada pela equação de Arrhenius tradicional (equação 2.16). As constantes utilizadas nessas equações estão apresentadas na Tabela 2.4.

$$k_i = A_1 \exp\left[\left(\frac{F_1}{T}\right) + \left(\frac{J_1}{T^2}\right)\right] \tag{2.14}$$

$$k_2 = A_2 \exp\left[\left(\frac{F_2}{T}\right) + \left(\frac{J_2}{T^2}\right)\right] \tag{2.15}$$

$$k_3 = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \tag{2.16}$$

Tabela 2.4: Parâmetros para as equações 2.14 a 2.16 (BABU e CHAURASIA, 2004)

	i = 1	i = 2	i = 3
A_i (s^{-1})	9,973 x 10^{-5}	1,068 x 10^{-3}	5,7 x 10^{5}
F_i (K)	17254,4	10224,4	-
J_i (K^2)	-9061227	-6123081	-
E_i (kJ/mol)	-	-	81

2.4 Pirólise rápida

Na pirólise rápida, a biomassa decompõe-se muito rapidamente na ausência de oxigênio para gerar principalmente produtos líquidos, além de carvão e gases permanentes. Após o resfriamento e a condensação, forma-se um líquido marrom escuro e homogêneo que apresenta um poder calorífico de cerca de metade do valor comparado com o do óleo combustível hidrocarboneto. Um rendimento elevado do líquido é obtido com a maioria das biomassas com baixo teor de cinzas (BRIDGWATER, 2012).

Os processos de pirólise rápida normalmente acontecem a temperaturas em torno de 500°C, com elavas taxas de aquecimento da biomassa (maiores que 1000°C/s) e curto tempo de residência dos vapores (menor que 2 s). Em contraste com a pirólise rápida, a pirólise lenta caracteriza-se por longos tempos de residência dos vapores e baixas taxas de aquecimento (0,1-1 °C/s), o que leva a rendimentos mais elevados de carvão (produto sólido) em comparação com os produtos líquidos e gasosos (BRIDGWATER, 2003; DEMIRBAŞ e ARIN, 2002; VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

2.5 Tecnologias de pirólise rápida

A maior parte das pesquisas de pirólise rápida tem se dedicado ao desenvolvimento e aos testes de diferentes tecnologias de reatores para diversos tipos de matéria-prima, embora o reator represente apenas de 10% a 15% do custo de investimento total de um sistema integrado para pirólise rápida (BRIDGWATER, 2012).

Para que os rendimentos de produtos líquidos na pirólise de biomassa sejam máximos, esse material deve ser aquecido de forma rápida até uma temperatura suficientemente elevada para o processo, o que significa um desafio, uma vez que biomassas geralmente apresentam baixa condutividade térmica. Nesse contexto, reatores de leito fluidizado representam uma tecnologia eficiente e bem estabelecida, já utilizada em reatores industriais com capacidades para processar centenas de toneladas de biomassa por dia, porém requerem que as partículas de biomassa sejam pequenas o suficiente para um aquecimento uniforme. Para superar as

desvantagens do leito fluidizado, outras tecnologias têm sido desenvolvidas, como os reatores de pirólise ablativa e de *auger*, que podem processar partículas maiores por meio do seu aquecimento superficial, mas ainda não demonstraram o mesmo sucesso que os leitos fluidizados em escala industrial (RADLEIN E QUIGNARD, 2013). A Tabela 2.5 apresenta algumas das maiores plantas de produção de bio-óleo por pirólise rápida no mundo e sua situação em 2014, algumas em operação e outras em desenvolvimento ou já desativadas.

Tabela 2.5: Plantas de produção de bio-óleo por pirólise rápida em 2014 com capacidade de alimentação acima de 1.000 kg/h (OASMAA et al., 2015)

Organização	País	Tecnologia	Capacidade (kg biomassa seca/h)	Capacidade (kg bio-óleo/h)	Aplicações	Situação
KiOR	EUA	Leito fluidizado circulante catalítico	20.083	4.542	Bio-óleo catalítico para HDO*	Inativa
Ensyn/Fibria	Brasil	Leito fluidizado circulante	16.667	11.470	Combustível	Fase de projeto
Fortum	Finlândia	Leito fluidizado	10.000	6.313	Combustível	Em operação
BTG BioLiquids/ EMPYRO	Países Baixos	Cone rotativo	5.000	3.200	Combustível	Fase de comissionamento
Ensyn Technologies	Canadá	Leito fluidizado circulante	2.500	1.720	Combustível	Em operação
Genting	Malásia	Cone rotativo	2.000	1.200	Combustível	Inativa
ABRI Tech.	Canadá	Parafuso	2.000	-	Combustível	Inativa
Red Arrow/Ensyn	EUA	Leito fluidizado circulante	1.667	-	Separação de produtos químicos e combustível	Em operação
Red Arrow/Ensyn	EUA	Leito fluidizado circulante	1.250	-	Separação de produtos químicos e combustível	Em operação

*HDO: hidrodesoxigenação

As plantas de produção de bio-óleo por pirólise rápida apresentam processos em comum, conforme ilustra a Figura 2.5. Entre esses processos, destacam-se a secagem da biomassa (normalmente até teores de umidade abaixo de 10%), a moagem para obtenção de

partículas com dimensões adequadamente pequenas para garantir o rápido aquecimento, as reações de pirólise rápida, a separação rápida e efetiva dos produtos sólidos (carvão vegetal) e o rápido resfriamento para condensação seguida de coleta dos produtos líquidos (bio-óleo) (MEIER et al., 2013).

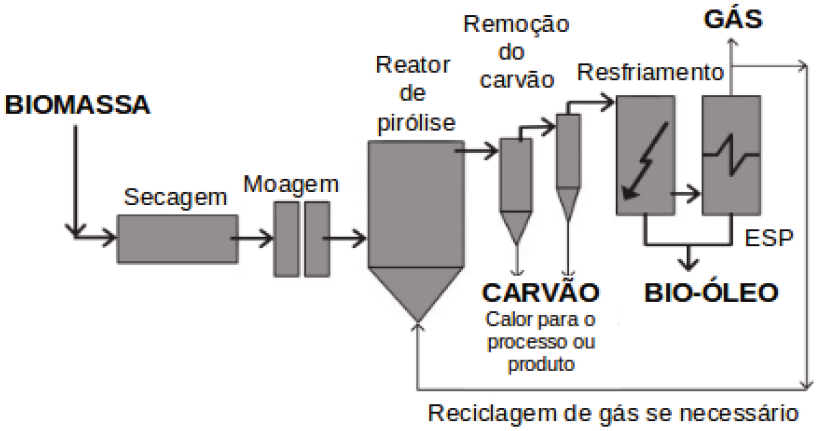

Figura 2.5: Processo de pirólise rápida (MEIER *et al.*, 2013).

2.5.1 Leito fluidizado borbulhante

Leito fluidizado é uma tecnologia bem conhecida que proporciona grande vantagem ao processo de pirólise rápida, pois permite elevadas taxas de transferência de calor entre as partículas de biomassa e de material inerte (areia, por exemplo), e as temperaturas dentro do leito são uniformes e de fácil controle. A construção e a operação do leito fluidizado borbulhante (LFB) são relativamente simples, e processos com esse tipo de leito são amplamente realizados com capacidades de alimentação de biomassa variáveis, desde frações de kg/h até ton/h (LÉDÉ, 2013). Em um LFB, partículas finas de biomassa são introduzidas no tubo vertical do reator por um sistema mecânico, enquanto gás inerte é injetado na parte inferior do tubo verticalmente para cima para fluidizar a mistura de biomassa com areia, aumentando a transferência de energia térmica. Essa energia, por sua vez, pode ser fornecida ao leito através das paredes do tubo do reator por meio de gases quentes ao seu redor, ou pode ser transferido ao gás fluidizante antes de sua injeção no leito.

No LFB, o tempo de residência dos gases e vapores no *freeboard* (região entre o leito fluidizado denso e o topo do reator) deve ser bastante curto, normalmente entre 0,5 e 2 s, para a obtenção de maiores rendimentos de líquido. Para uma faixa de temperaturas de 500-550°C, experimentos mostraram que esse tempo deve ser de 0,5 s, porém sistemas maiores podem operar com temperaturas um pouco mais baixas e tempos de residência mais longos (ISAHAK et al., 2012; RINGER, PUTSCHE e SCAHILL, 2002). Além disso, deve haver a separação rápida e efetiva do carvão, visto que nas temperaturas de reação de pirólise rápida ele pode catalisar o craqueamento dos vapores, e essa separação é possível através da elutriação das partículas de carvão seguida de coleta em um ou mais ciclones (BRIDGWATER, 2012).

Uma companhia canadense do mercado de bio-óleo, a DynaMotive, dedicou-se à comercialização da tecnologia de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante, patenteando um processo denominado BioTherm (Figura 2.6).

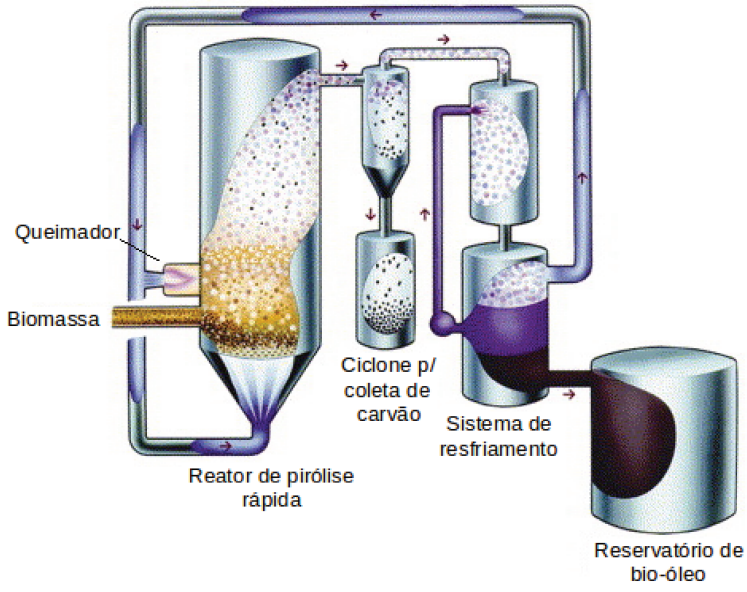

Figura 2.6: Processo BioTherm da DynaMotive, utilizando um reator de leito fluidizado borbulhante (Adaptada de Smith, 2004)

No processo BioTherm, os gases não condensáveis eram recirculados e queimados, fornecendo aproximadamente três quartos da energia necessária para o processo de pirólise (SMITH, 2004). Em 2005, a empresa concluiu sua primeira planta em escala de demonstração

em West Lorne, Ontario, com capacidade para processar até 100 toneladas de resíduo de madeira por dia (MEIER *et al.*, 2013). Em 2010, devido a problemas de desempenho e falta de fornecimento grande e constante de matéria-prima, a DynaMotive encerrou suas atividades (MARSHALL, 2013).

2.5.2 Leito fluidizado circulante

O reator de leito fluidizado circulante (LFC) também apresenta elevadas taxas de transferência de calor e tempos de residência de vapores bastante curtos, assim como o LFB. Entretanto, é um equipamento mais complexo por implicar o deslocamento de grandes quantidades de material inerte, que é circulado ao longo de diferentes compartimentos como ciclones e combustor, onde o corre a queima do carvão pirolítico para reaquecimento da areia, que por sua vez retorna ao leito de pirólise, conforme ilustra a Figura 2.3 (ISAHAK et al., 2012).

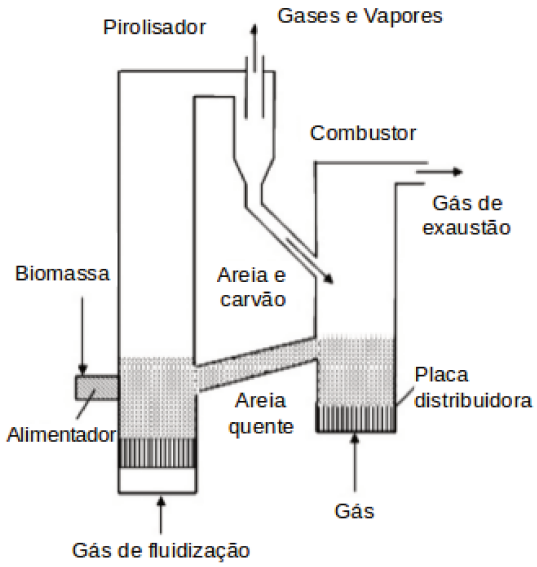

Figura 2.7: Esquema do processo de pirólise rápida em leito fluidizado circulante (Adaptada de ISAHAK et al., 2012).

A empresa canadense Ensyn desenvolveu uma tecnologia denominada *Rapid Thermal Process* (RTP), que emprega um reator LFC. O processo de pirólise rápida acontece quando a biomassa pulverizada mistura-se com a areia fluidizada circulante, preaquecida no combustor de carvão (também produto da pirólise) conforme a representação na Figura 2.8 (RADLEIN e QUIGNARD, 2013). Em 2006, a empresa iniciou as atividades da sua planta em Ontario, que desde 2014 tem se dedicado exclusivamente à produção de combustíveis, com capacidade para produzir mais de 11 milhões de litros de bio-óleo por ano (ENSYN, 2016). A empresa brasileira Fibria, em parceria com a Ensyn, planeja construir uma planta industrial no Brasil com capacidade para fabricar 80 milhões de litros de bio-óleo por ano e quase 100% da produção poderá ser exportada para os Estados Unidos. O projeto deverá consumir 400 milhões de reais (SAMBRANA, 2016).

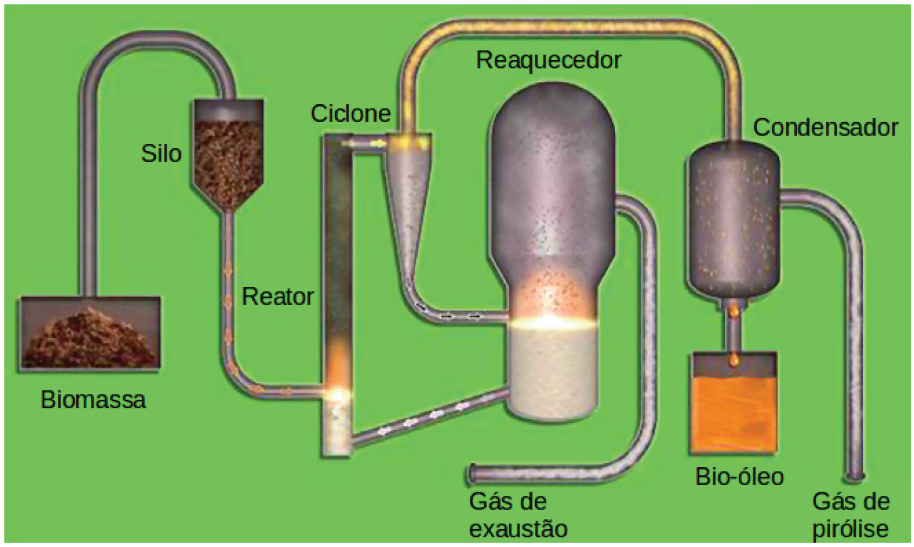

Figura 2.8: Processo de produção de bio-óleo da Ensyn (Adaptada de Evergent Technologies, 2010)

2.5.3 Pirólise ablativa

Nos reatores de pirólise ablativa (PA), a biomassa é aquecida quando pressionada contra uma superfície quente e com movimento relativo (Figura 2.9). Ao se aplicar força sobre a partícula de biomassa perpendicularmente à superfície aquecida, a resistência térmica reduz-

se e a partícula então se aquece rapidamente e se converte em líquidos (RADLEIN E QUIGNARD, 2013). Com isso, a taxa de reação não fica limitada pela baixa condutividade térmica da biomassa. Bridgwater (2012) comparou esse processo à manteiga sendo derretida em uma frigideira, uma vez que o aumento de pressão sobre a manteiga e seu movimento em relação à superfície quente elevam a taxa de fusão. Do mesmo modo, os coeficientes de transferência de calor para a biomassa são proporcionais à pressão exercida sobre a partícula e à sua velocidade relativa às paredes do reator.

A transferência de calor ocorre através de uma fina camada do líquido, que é um dos produtos primários da pirólise rápida e também atua como lubrificante do processo. Com a velocidade relativa entre a biomassa e a superfície quente, esses líquidos são rapidamente vaporizados e eliminados da zona aquecida enquanto a reação ocorre em regime permanente. A PA pode ser aplicada para partículas maiores de biomassa em relação aos demais processos, reduzindo custos de trituração (LÉDÉ, 2013). Por outro lado, a complexidade mecânica do equipamento pode inviabilizar seu aumento de escala.

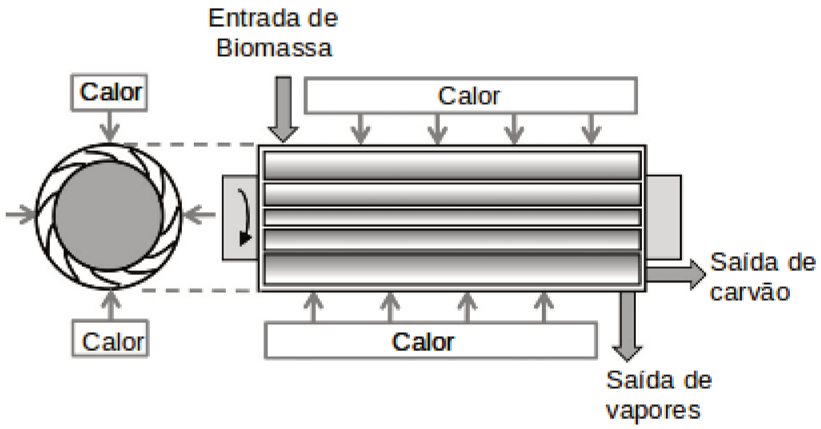

Figura 2.9: Reator de pirólise ablativa da Universidade de Aston Mark 2 (Adaptada de Bridgwater, 2012)

2.5.4 Cone rotativo

Diferentemente dos reatores de leito fluidizado, que misturam a biomassa em um leito de areia quente sob um fluxo de gás fluidizante, o reator de cone rotativo (CR) promove a

mistura da biomassa com a areia por meio de um processo mecânico (VANDERBOSCH E PRINS, 2010). Areia em excesso aquecida e biomassa são introduzidas próximo ao fundo do cone, onde são misturadas, e o processo de conversão ocorre à medida que a mistura é transportada para a parte superior, em trajetória espiral ao longo da parede do cone como resultado do seu movimento rotativo, conforme o esquema na Figura 2.10. Nesse reator, são verificados baixos tempos de residência e elevadas taxas de transferência de calor, com rápido aquecimento das partículas de biomassa, o que evita as reações de craqueamento do bio-óleo (WAGENAAR, PRINS e VAN SWAAIJ, 1994). O carvão resultante e a areia são direcionados para um combustor onde o carvão é queimado, liberando energia térmica para o reaquecimento da areia, que é reintroduzida no cone junto com a biomassa a ser pirolisada (ISAHAK *et al.*, 2012).

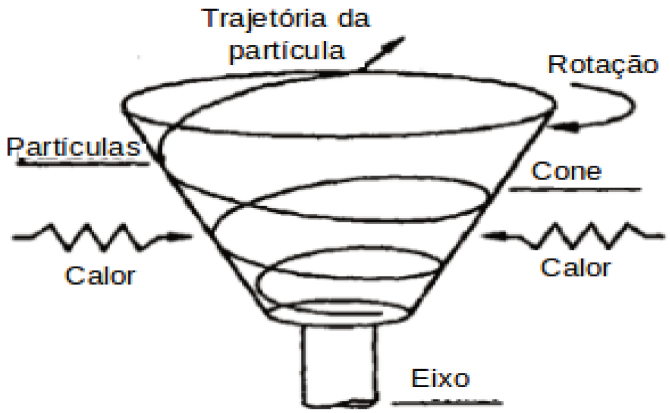

Figura 2.10: O princípio do reator de cone rotativo (Adaptada de Wagenaar, Prins e Van Swaaij, 1994)

A empresa Empyro BV construiu uma planta de produção de bio-óleo de pirólise rápida nas instalações da AkzoNobel em Hengelo, Holanda (Figura 2.11), utilizando a tecnologia de cone rotativo da empresa BTG-BTL (Figura 2.12). A planta começou a funcionar em 2015 e seu projeto tem capacidade para processar 120 toneladas de biomassa (base seca) por dia (BTG-BTL, 2016).

Figura 2.11: Planta da Empyro em Hengelo, Holanda (BTG-BTL, 2016)

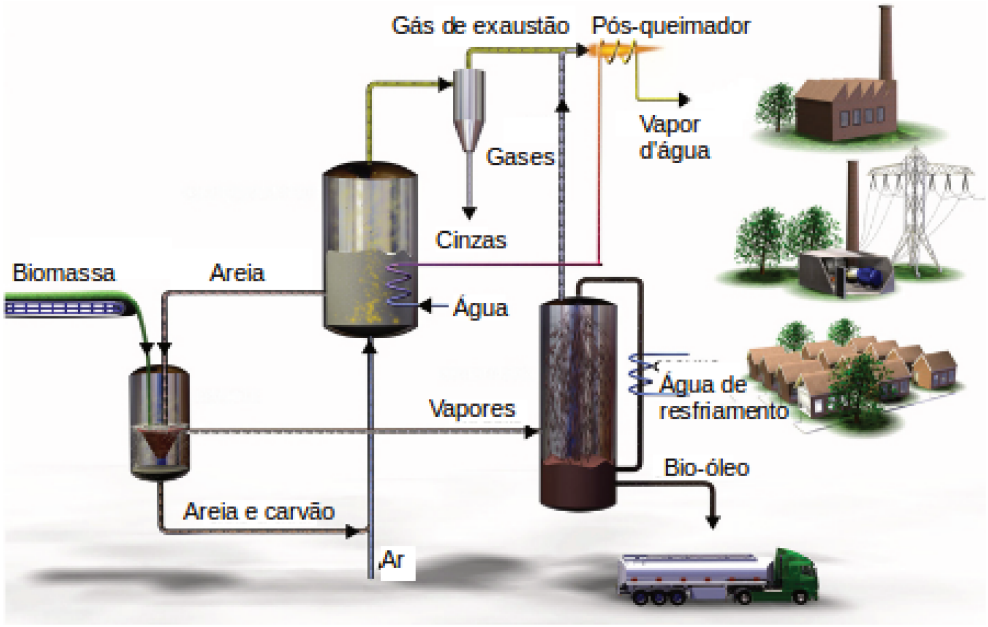

Figura 2.12: Processo de pirólise rápida por cone rotativo da BTG (BTG, 2016)

2.5.5 Reator de parafusos

Nesse tipo de reator, representado na Figura 2.13, um sistema de dois parafusos rotativos misturam a biomassa com um transportador de calor, normalmente areia, de modo que a pirólise ocorra continuamente (ISAHAK et al., 2012). Trata-se de um tipo de reator de

leito transportado, uma vez que os parafusos empurram a mistura de biomassa e areia até o orifício de saída. A energia térmica requerida para o processo pode ser fornecida pelas paredes do reator ou pela areia preaquecida que é misturada com a biomassa (RADLEIN e QUIGNARD, 2013). Os vapores gerados são direcionados rapidamente para um sistema de condensação para que o tempo de residência seja mínimo, e o carvão produzido é separado da areia e depositado em um reservatório (MARSHALL, 2013).

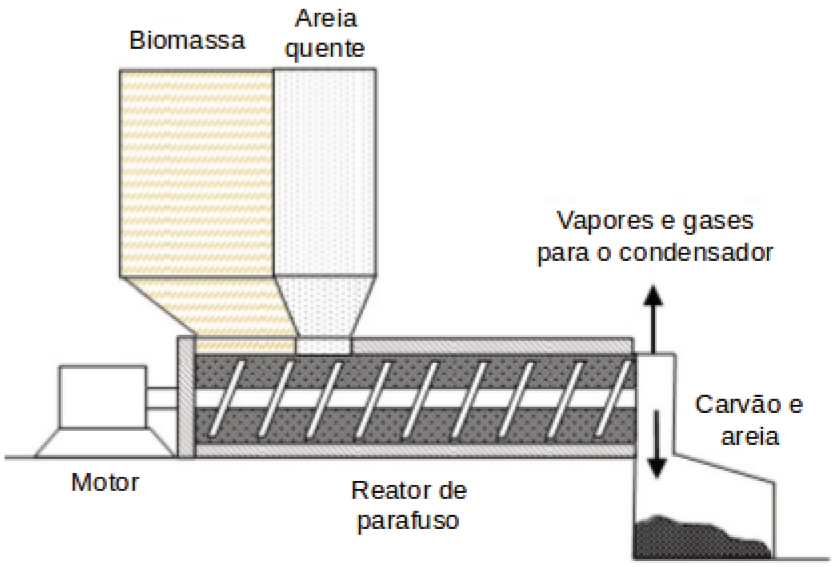

Figura 2.13: Esquema do reator de parafuso para pirólise rápida (Adaptado de Isahak et al., 2012)

2.6 Reatores de pirólise autotérmicos

Ainda não há na literatura um consenso quanto aos valores da energia de reação da pirólise de biomassas. Alguns experimentos mostraram que ela pode variar de valores negativos para valores positivos, o que indica que as reações podem apresentar naturezas tanto endotérmica quanto exotérmica. Porém, levando-se em conta a energia necessária para o aquecimento das partículas de biomassa para que a pirólise ocorra, o processo global é endotérmico, o que implica a necessidade de fontes de aquecimento nos reatores de pirólise.

Plantas experimentais pequenas, em escala de laboratório, comumente utilizam sistemas elétricos como fonte de calor. Salehi et al. (2013) utilizaram, em seus experimentos de pirólise rápida de serragem, uma planta LFB equipada com cabos com isolamento mineral para aquecimento do plenum e demais partes do reator, além de fitas de aquecimento para outros componentes como ciclone e tubos de conexão. A queima de combustíveis pode ser outra forma de se fornecer energia aos reatores de pirólise rápida. Camargo (2006) projetou e operou uma planta de LFB em que a energia térmica era transferida ao leito a partir do gás de fluidização, que era composto pelo gás de exaustão de um combustor de GLP. Além disso, foram utilizadas resistências elétricas auxiliares acopladas à parede externa do reator para assegurar a uniformidade radial de temperatura no interior do leito.

Um dos grandes desafios para o aumento de escala das plantas de pirólise rápida para a produção de bio-óleo é o fornecimento de energia térmica, que deve garantir o rápido aquecimento da biomassa no reator até a temperatura do processo. A utilização de fontes de energia externas para o aquecimento, como eletricidade ou combustíveis fósseis, inviabiliza o aumento de escala das plantas por implicarem custos elevados e baixo rendimento energético. Isso tem motivado a busca de alternativas que tornassem sistemas de pirólise rápida autossuficientes em energia, o que caracterizaria um processo autotérmico. Entre esses métodos alternativos, podem ser destacados a queima do carvão e dos gases não condensáveis, ambos produzidos no próprio processo de pirólise rápida além do bio-óleo, ou ainda a combustão de parte da própria biomassa a ser pirolisada.

Boukis et al. (2007) projetaram, construíram e testaram um sistema inovador de pirólise rápida de LFC em escala de bancada, que consistia em incorporar ao reator de pirólise um combustor de carvão pirolítico que garantisse a operação autotérmica do reator. A operação da planta foi bem-sucedida e apresentou resultados similares aos de outros processos de pirólise rápida, alcançando rendimento de produtos líquidos de 61,5% (base mássica para biomassa seca e livre de cinzas) com uma temperatura de operação de 500°C e tempo de residência dos gases de 0,46 s, utilizando o teor energético do carvão, subproduto sólido, em um único reator. A Figura 2.14 representa o sistema projetado, indicando seus componentes principais (1 – preparação da biomassa, 2 – alimentador de biomassa, 3 – compressor de ar, 4 – preaquecedor de ar, 5 – combustor de carvão, 6 – coluna de pirólise de biomassa, 7 - sistema de recuperação de sólidos (areia e carvão), 8 – tubo vertical, 9 – válvula em L, 10 – trocador de calor casco-e-tubo, 11 – vaso de Dewar, 12 – gás para a atmosfera).

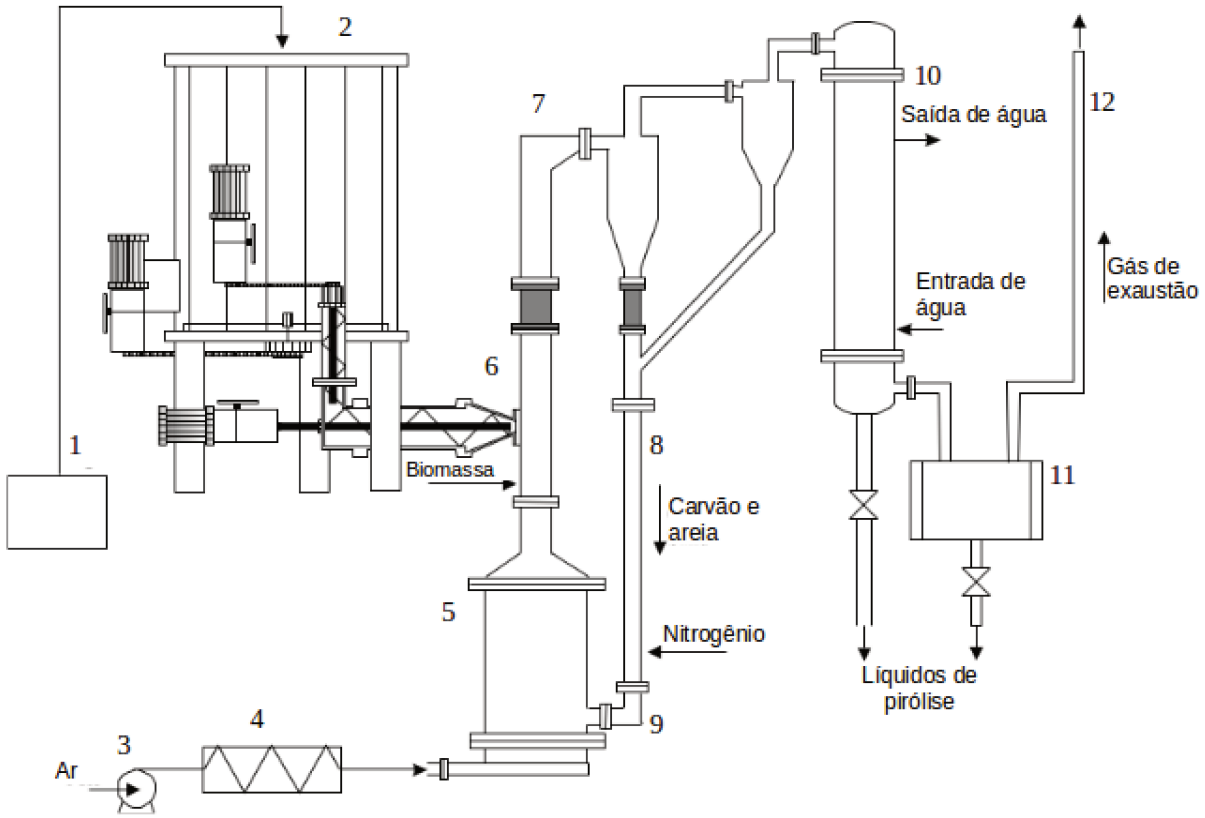

Figura 2.14: Planta LFC em escala de bancada para pirólise rápida de biomassa (Adaptada de Boukis *et al.*, 2007)

A empresa DynaMotive, conforme mencionado no item 2.5.1, adotava a queima dos gases de pirólise para obter até três quartos da energia necessária para a pirólise rápida no processo *BioTherm* com reator LFB. A empresa Ensyn, com a tecnologia RTP com reator LFC (Figura 2.8), utiliza tanto o carvão quanto os gases não condensáveis produzidos no processo de pirólise para fornecer energia térmica para o sistema. O subproduto gasoso é utilizado como combustível para a secagem da biomassa ou geração de eletricidade, enquanto o carvão é totalmente queimado no reaquecedor para fornecer a energia requerida para a pirólise. O gás de exaustão, que também possui energia térmica disponível, também pode ser utilizado para a secagem de biomassa ou direcionado para uma unidade de recuperação de calor, como um gerador de vapor (ENSYN, 2016). A tecnologia de CR da BTG-BTL (Figura 2.12) segue a mesma tendência, dispondo da queima de carvão pirolítico para reaquecer a areia recirculada para o cone rotativo e preaquecer água para geração de vapor, que é finalizada com a energia liberada da combustão dos gases não condensáveis da pirólise. Parte

do vapor produzido é utilizado para geração de potência e secagem de biomassa, e o excesso é vendido para plantas industriais nas proximidades (BTG, 2016).

Outra forma de se buscar condições autotérmicas num processo de pirólise rápida é adicionar pequenas quantidades de oxigênio no reator de pirólise. Esse processo é conhecido na literatura como pirólise oxidativa, que será apresentado a seguir.

2.7 Pirólise Oxidativa

A pirólise oxidativa pode representar uma forma simples e econômica de se adaptar o processo de pirólise rápida à escala industrial, visto que a energia necessária para o processo é fornecida pela combustão de parte dos produtos da própria reação de pirólise dentro do mesmo reator. Consequentemente seria possível alcançar um regime autotérmico, o que reduziria custos de operação, permitiria integração energética e melhoraria a viabilidade do processo (AMUTIO et al., 2012).

Ainda no final dos anos 70, Araki et al. (1979) realizaram experimentos de pirólise de pneus em leito fluidizado agitado, utilizando ar como gás de fluidização e partículas sólidas de carvão pirolítico, de modo que a oxidação parcial do carvão pelo oxigênio do ar liberasse parte da energia térmica necessária para a manutenção da temperatura do leito, bem como para o processo de pirólise das partículas de pneu. Mais tarde, Lee et al. (1995), pesquisando também pirólise de pneu em leito fluidizado, estudaram a influência da concentração de oxigênio presente no gás de fluidização sobre os rendimentos dos produtos da pirólise. Nesses dois trabalhos, entretanto, não foi feita uma relação entre a adição de oxigênio nos reatores de pirólise e a variação no consumo de recursos externos para o suprimento de energia térmica, como eletricidade.

Nos anos 2000, pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em parceria com o Centro de Tecnologia Copersucar (CTC), desenvolveram um projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com injeção de ar. O processo proposto consistia na utilização de um reator atmosférico do tipo LFB em escala de planta piloto, em conjunto com sistemas convencionais de recuperação de sólidos (carvão vegetal pulverizado) e bio-óleo (líquidos da pirólise) (GÓMEZ *et al.*, 2003). Desse projeto, nasceu nas instalações do CTC,

em Piracicaba – SP, o primeiro reator de pirólise rápida no Brasil para produzir bio-óleo, que utilizava ar como agente de fluidização (MESA-PÉREZ, 2004), operando nas condições de pirólise oxidativa. A Figura 2.15 mostra um esquema da planta de pirólise rápida da UNICAMP.

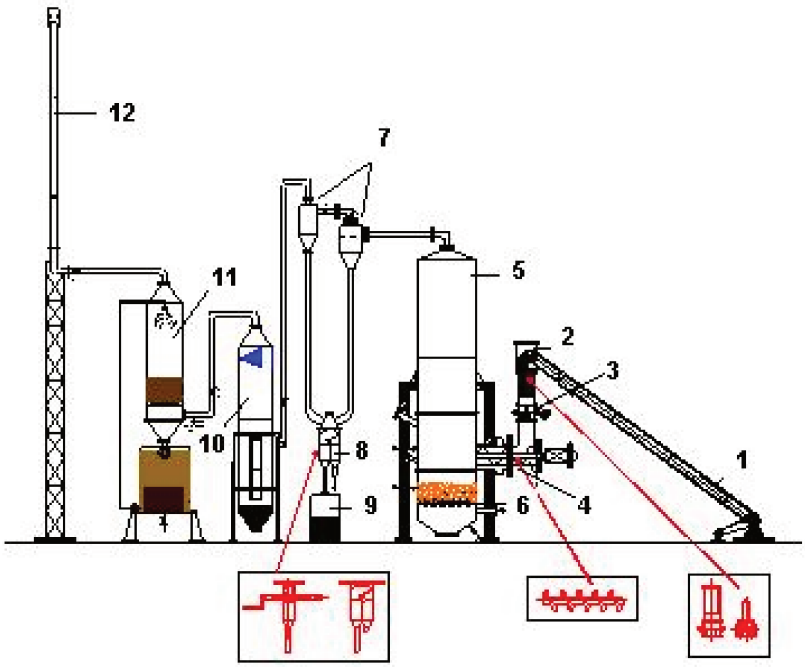

Figura 2.15: Esquema da planta de pirólise rápida da UNICAMP (MESA-PÉREZ, 2004)

Os componentes principais do reator da Figura 2.15 eram: (1) sistema de alimentação de biomassa composto por esteira transportadora, (2) silo, (3) dosador de biomassa, (4) rosca alimentadora, (5) reator de leito fluidizado, (6) placa distribuidora de ar, (7) 2 ciclones em série para separar os finos de carvão, (8) válvula amostradora de carvão, (9) tambores para armazenar o carvão, (10) sistema de recuperação de finos de carvão via úmida, (11) sistema de recuperação de bio-óleo e (12) chaminé.

Experimentos nessa planta foram realizados segundo o processo da Bioware Tecnologia, fundada em 2002 como Bioware Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente Ltda. e iniciada na Incamp (Incubadora de Empresas de Base Tecnológica da Unicamp). Foram processados com sucesso capim elefante, bagaço e palha de cana-de-açúcar. A planta piloto tinha uma capacidade nominal de alimentação de biomassa de 300 kg/h (base seca), o reator operava em uma faixa de temperatura de 480-500°C e a razão mássica entre o gás de fluidização e a biomassa era de 0,4. Nessas condições, foi possível recuperar

aproximadamente 40% em massa de bio-óleo em relação à biomassa seca (ROCHA et al., 2004).

Mesa-Pérez et al. (2013) estudaram a pirólise oxidativa de palha de cana-de-açúcar em uma planta de escala piloto de LFB (PPR-200) pertencente à UNICAMP, com capacidade para processar 200 kg de biomassa por hora. O reator tinha diâmetro interno de 417 mm e altura de 2600 mm e utilizava ar como gás de fluidização. A Figura 2.16 mostra um esquema da planta PPR-200, destacando seus componentes principais: (1) silo, (2) alimentador de rosca, (3) reator de leito fluidizado, (4) ciclones, (5) sistema de separação de bio-óleo, (6) reservatório de extrato ácido, (7) sistema de extração do bio-óleo, (8) sistema de armazenamento de carvão vegetal, (9) câmara de combustão, (10) chaminé, (11) trocador de calor, (12) soprador de gases quentes, (13) soprador de ar.

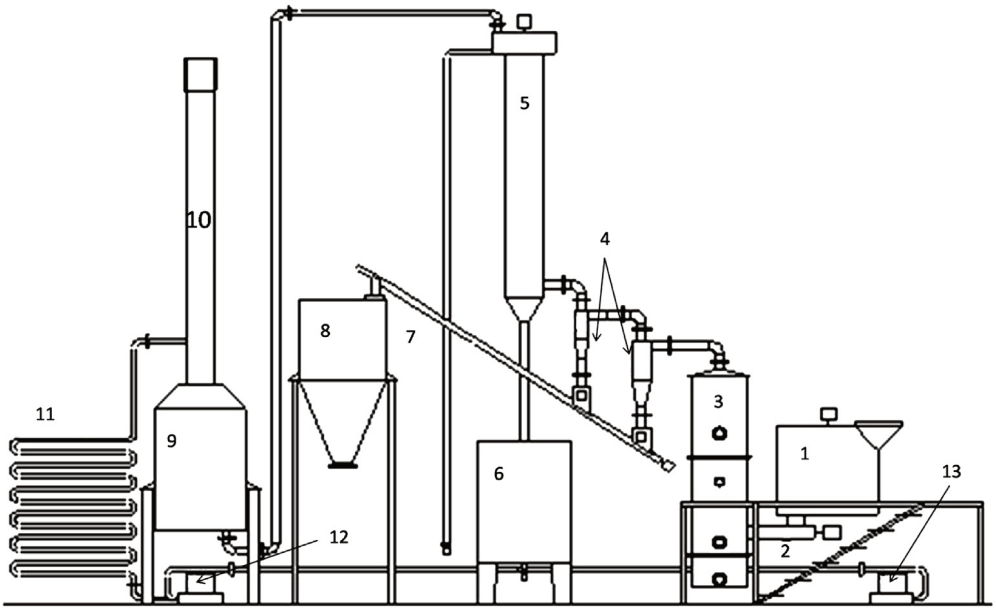

Figura 2.16: Esquema da planta piloto PPR-200 (MESA-PÉREZ et al., 2013)

O objetivo do estudo foi avaliar a viabilidade técnica da pirólise da palha de cana para uso energético, e para isso foi verificada a influência das condições do processo (percentual de ar estequiométrico e temperatura) sobre os rendimentos e características dos produtos. A Tabela 2.6 mostra as condições operacionais durante os três experimentos realizados (P1, P2 e P3), sendo a massa orgânica determinada como a massa total de biomassa (BT) sem umidade e cinzas, e a biomassa orgânica pirolisada (BP) é a massa orgânica menos a sua fração queimada no reator para fornecer energia térmica para o processo.

Tabela 2.6: Condições operacionais durante os experimentos de pirólise rápida oxidativa (MESA-PÉREZ et al., 2013).

	Unidade	**Experimento**		
		P1	**P2**	**P3**
Percentual de ar estequiométrico (P_{ae})	%	14	18	23
Temperatura	ºC	470	550	600
Vazão de ar	kg h^{-1}	85,4	94,6	87,6
Taxa de alimentação de biomassa (BT)	kg h^{-1}	147,3	128,2	93,2
Massa orgânica	kg h^{-1}	107,9	93,9	68,3
Biomassa orgânica pirolisada (BP)	kg h^{-1}	92,7	77,1	52,7

Os experimentos mostraram que o aumento do percentual de ar estequiométrico, P_{ae} (porcentagem da quantidade total de ar necessário para a combustão completa da biomassa), implicou um acréscimo nos rendimentos de produtos gasosos, enquanto os rendimentos de líquidos totais e de carvão vegetal diminuíram. Entre os produtos líquidos, foi observado aumento nos teores de água ácida e redução nas frações de bio-óleo com o aumento do P_{ae}. O rendimento máximo de bio-óleo, de 35,5% em base seca e em relação a BP, foi alcançado para uma temperatura de 470°C e P_{ae} de 14%. O bio-óleo obtido tinha teor de oxigênio de 38,48% (bs), baixo teor de água (inferior a 3%) e poder calorífico inferior (PCI) de 22,95 MJ/kg. Apesar do rendimento baixo de bio-óleo, comparado com outras tecnologias, o processo permitiu a recuperação carvão vegetal como subproduto, que também poderia apresentar importância industrial e econômica. A Tabela 2.7 resume os resultados obtidos para a temperatura de 470°C.

Li, Berruti e Briens (2014) realizaram experimentos de pirólise rápida autotérmica de casca de vidoeiro, com o objetivo de fornecer o primeiro estudo sistemático da pirólise oxidativa, e consequentemente autotérmica, para a produção de líquidos em um reator LFB acoplado a um sistema de condensação fracionada. Esse estudo pretendia verificar o efeito da adição de oxigênio no reator de pirólise sobre a energia térmica requerida pelo sistema, sobre os rendimentos de gases, líquidos e sólidos e sobre a qualidade do bio-óleo.

Tabela 2.7: Taxas de produção e rendimentos de bio-óleo e de carvão (MESA-PÉREZ et al., 2013)

	Base	
Produção de bio-óleo (kg h^{-1})		32,9
Rendimento de bio-óleo (% massa)	BP	35,5
	BT	22,3
Produção de carvão (kg h^{-1})		66,7
Teor de cinzas no carvão (% massa)		33,8
Produção de carvão livre de cinzas (kg h^{-1})		44,7
Rendimento do carvão (% massa)	BT	45,8
	BT, lc	30,3
	BP, lc	48,2

BT: em relação à biomassa total inserida
BP: em relação à biomassa pirolisada
lc: livre de cinzas

O reator utilizado possuía diâmetro interno de 0,078 m, altura de 0,58 m e era aquecido por três aquecedores elétricos de radiação que cobriam tanto a região de leito denso quanto a de *freeboard*. A biomassa escolhida apresentava 5% de umidade e foi reduzida a partículas com diâmetro de 1 mm antes de serem inseridas no reator. O material inerte empregado foi areia de sílica com diâmetro médio de Sauter de 70 μm e densidade *bulk* de 1430 kg/m^3. Nitrogênio puro ou sua mistura com ar comprimido foram utilizados como gás de fluidização, sendo o ar a fonte de oxigênio, e esses gases eram preaquecidos até 300°C antes de entrarem no leito fluidizado. Os experimentos foram realizados com uma taxa de alimentação de biomassa de 600 g/h, temperaturas do reator de 500°C e 550°C, e tempo de residência dos vapores de 1,66 s.

Os resultados mostraram que a adição de oxigênio aumentou a produção de gases como CO e CO_2, e também alterou as propriedades do bio-óleo, com reduções do seu poder calorífico, do seu peso molecular médio e da concentração de compostos pesados, enquanto houve aumento da viscosidade, do teor de oxigênio e da concentração de compostos fenólicos. A temperatura de 500°C no reator foi mais favorável tanto para o rendimento quanto para a qualidade do bio-óleo. O processo de pirólise atingiu o regime autotérmico para uma vazão mássica de oxigênio de aproximadamente 0,08 g por g de biomassa para as duas temperaturas do processo, conforme mostra a Figura 2.17. Para as temperaturas de 500°C e 550°C, nas

condições autotérmicas, os rendimentos de bio-óleo reduziram em 22% e 31%, respectivamente, quando comparados com os processos de pirólise com nitrogênio puro, enquanto os teores energéticos do bio-óleo seco diminuíram em 25% e 34%, respectivamente.

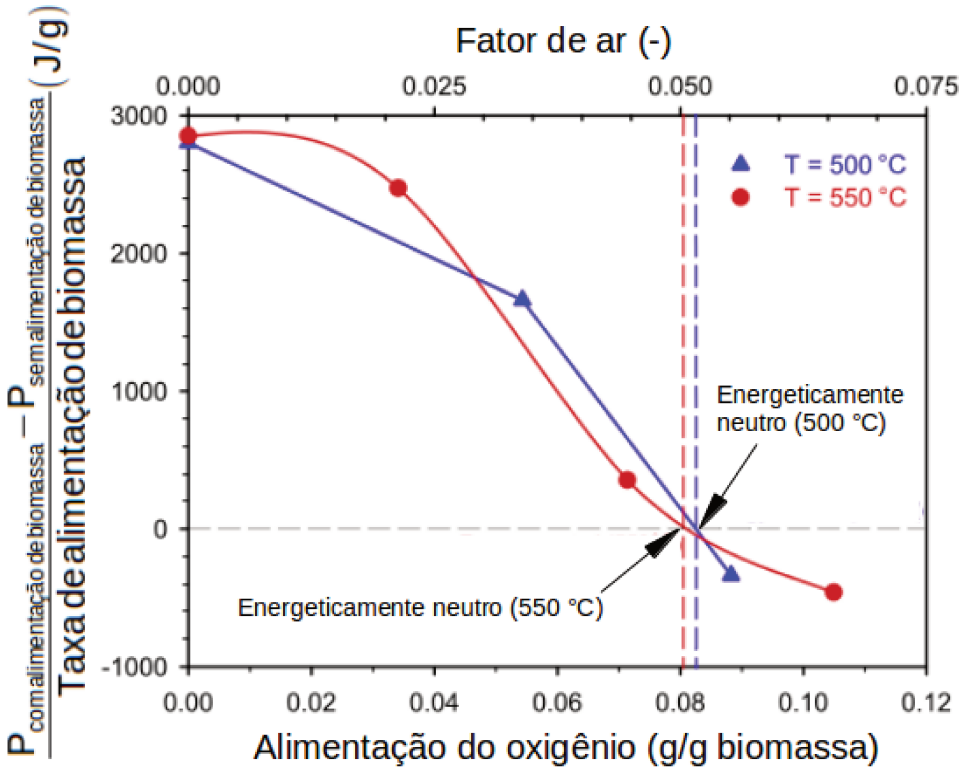

Figura 2.17: Potência adicional requerida para pirólise de biomassa em função da taxa de alimentação de oxigênio (LI, BERRUTI e BRIENS, 2014)

Li, Berruti e Briens (2014) consideraram que o regime autotérmico era atingido quando a potência elétrica consumida pelos três aquecedores de radiação do reator, durante o processo de pirólise, igualava-se à potência consumida antes de se iniciar a alimentação de biomassa. Ou seja, com a adição de biomassa, sem inclusão de gás oxigênio, os aquecedores elétricos do reator tinham que fornecer toda a energia térmica extra requerida para o processo de pirólise, mas com o aumento progressivo da adição de oxigênio, a quantidade de energia extra que os aquecedores precisavam fornecer diminuía, até que na condição autotérmica toda a energia adicional necessária para o aquecimento das partículas e as reações de pirólise era fornecida pela combustão de parte da biomassa.

No entanto, mesmo no regime autotérmico, o sistema de Li, Berruti e Briens (2014) continuou dependente do consumo de energia elétrica para o preaquecimento do gás de

fluidização, para o seu aquecimento dentro do reator até a temperatura do processo e para a compensação de eventuais perdas de energia térmica pelas paredes do reator. Já na planta utilizada por Mesa-Pérez *et al.* (2013) não se utilizaram fontes externas para o suprimento de energia para o aquecimento do reator ou o preaquecimento do gás de fluidização, visto que essa energia era produzida no próprio processo de pirólise oxidativa, o que seria mais vantajoso para uma planta em escala industrial.

2.8 Caracterização dos produtos da pirólise rápida

2.8.1 Líquidos

Os líquidos da pirólise, também conhecidos como bio-óleo, constituem-se de uma grande variedade de compostos, com diferentes massas moleculares, desde água até compostos fenólicos oligoméricos. Essa variação depende principalmente do tipo de biomassa utilizada na sua produção, da temperatura da pirólise, do tipo de reator utilizado, do tempo de envelhecimento e estocagem, entre outros fatores (OASMAA e CZERNIK, 1999).

A Tabela A1, no Apêndice A, apresenta alguns dos inúmeros compostos encontrados em três tipos de bio-óleo, obtidos a partir de testes experimentais de pirólise rápida em reatores de leito fluidizado borbulhante (LFB) para três diferentes tipos de biomassa. Beaumont (1985) utilizou madeira de faia a uma temperatura de leito de 450°C; Mullen e Boateng (2008) empregaram *switchgrass* (gramínea nativa da América do Norte) a 500°C e, nessa mesma temperatura, Mullen et al. (2010) fizeram pirólise de palha de cevada.

A massa molecular média em massa (M_m) do bio-óleo varia de 370 a 1000 kg/kmol (OASMAA e CZERNIK, 1999). Valores de 106 kg/kmol para massa molecular média em número (M_n) e de 406 kg/kmol para M_m foram encontrados por Boucher et al. (2000). Já Mullen et al. (2010) registraram valores entre 224 e 314 kg/kmol para M_n e entre 325 a 456 kg/kmol para M_m.

Quanto à viscosidade de vapores de bio-óleo na temperatura de reação, não foram encontrados na literatura resultados experimentais ou de cálculos para se prever o seu valor.

Alguns pesquisadores adotaram em modelagens e simulações de pirólise o valor estimado de 3.10^{-5} kg m^{-1} s^{-1} (LARFELDT, LECKNER e MELAAEN, 2000; SAND, SANDBERG, e FDHILA, 2006; MELLIN et al. 2014).

O teor de oxigênio no bio-óleo é semelhante ao teor de oxigênio da biomassa, e varia entre 35-40%, e é responsável pelo baixo poder calorífico do bio-óleo, cerca de 50% do valor para os óleos hidrocarbonetos, e pela imiscibilidade com esses combustíveis (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio no bio-óleo são de aproximadamente 56%, 6% e 0,1%, respectivamente (BRIDGWATER, 2012).

A Tabela 2.8 apresenta a composição elementar, o teor de cinzas, o teor de água e o PCS para alguns tipos de bio-óleo produzidos em reatores LFB, alguns operando com N_2 e outros com ar como gás de fluidização.

Tabela 2.8: Análise elementar, teores de cinzas e de umidade e PCS do bio-óleo.

Referência e descrição* dos experimentos	**Análise elementar[1,2]**					**Teor de Cinzas[1,2]**	**Teor de água[1]**	**PCS (MJ/kg)[2]**
	C	**H**	**O**	**N**	**S**			
Mullen e Boateng (2008) (*Switchgrass*, LFB, 500°C, N_2)	47,47	7,0	45,2	0,4	ne	0,0	13,9	ne
Mullen et al. (2010) (Palha de Cevada, LFB, 500°C, N_2)	50,78	3,2	44,4	1,4	0,0	ne	26,7	24,2
Mesa-Pérez et al. (2013) (Palha de cana-de-açúcar, LFB, 470°C, ar, FP)	57,5	7,0	33,8	1,0	0,1	0,6	<3	24,43
Sellin et al. (2016) (Folha de bananeira, LFB, 480-500°C, ar, FP)	55,9	7,8	35,3	0,9	0,1	ne	ne	25

(*): Matéria-prima, tipo de reator, temperatura de reação, gás de fluidização
1: % em massa
2: base seca
ne: não especificado
FP: fração pesada do bio-óleo

O teor de água no produto líquido de pirólise rápida pode variar de 15% a 50% dependendo do tipo de biomassa, da tecnologia utilizada e do método de recuperação dos

vapores condensáveis (BRIDGWATER, 2012). Esse teor de água é uma mistura de água pirolítica, produzida durante as reações de desidratação da pirólise, com a água proveniente da umidade da biomassa utilizada. Carrier et al. (2013) calcularam o teor de água pirolítica ao detalhar os rendimentos dos produtos da pirólise rápida para quatro diferentes tipos de biomassas: bagaço de cana-de-açúcar (BG), espiga de milho (CC), palha de milho (CS) e eucalipto (EC). Seus experimentos foram executados em reatores do tipo LFB, a uma temperatura de leito de 500°C e utilizando-se N_2 como gás de fluidização. Os resultados estão representados pelo gráfico da Figura 2.18, que inclui os teores em massa para todos os produtos da pirólise, em que CC+CS corresponde a uma mistura de 70% de CS com 30% de CC. O teor de água pirolítica variou numa faixa de 6-10% em relação ao total de produtos obtidos, enquanto o intervalo para o total de água foi de 13-18%. Greenhalf et al. (2013) encontraram teores para água de reação entre 6% e 14% para pirólise rápida de palha de trigo, *switchgrass*, salgueiro, *Miscanthus* e madeira de faia, utilizando também reatores LFB com N_2 e temperaturas de 500-525°C.

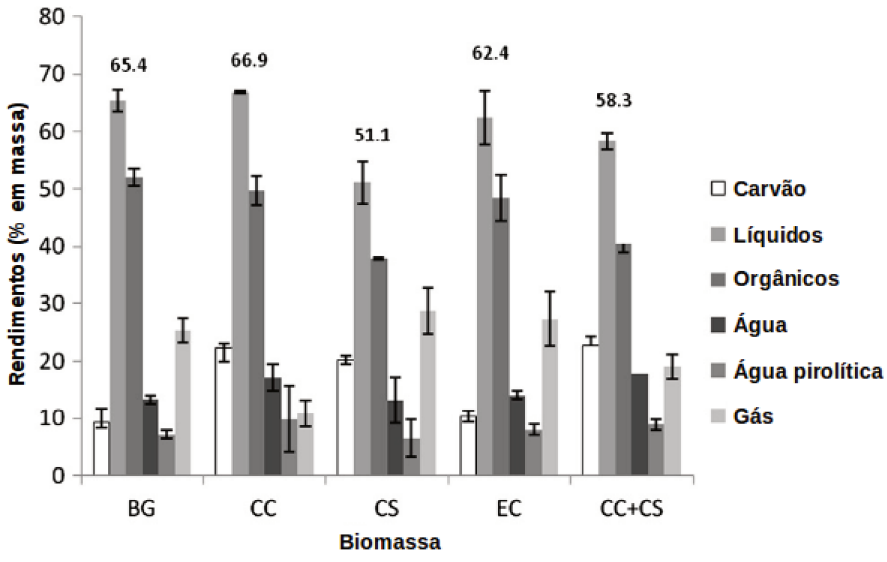

Figura 2.18: Rendimentos de carvão, líquidos (orgânicos+água) e gases permanentes (Adaptada de Carrier et al., 2013)

2.8.2 Gases

O produto gasoso da pirólise rápida (gases permanentes) é composto principalmente por dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e hidrogênio (H_2), mas também pode apresentar outros compostos, como alguns hidrocarbonetos incluindo eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propeno (C_3H_6), propano (C_3H_8), n-butano (C_4H_{10}), entre outros (GREENHALF et al. 2013).

Tabela 2.9: Composição dos gases permanentes

Referência e descrição* do experimento	**Componentes****				
	CO_2	CO	CH_4	H_2	Outros
Mullen et al. (2010) (Palha de Cevada, LFB, 500°C, N_2)	37,00	55,62	6,71	0,67	ne
Greenhalf et al. (2013) (Palha de trigo, LFB, 525°C, N_2)	41,16	31,27	7,22	3,15	17,19
Greenhalf et al. (2013) (*Switchgrass*, LFB, 510°C, N_2)	35,49	35,61	7,24	3,56	18,11
Greenhalf et al. (2013) (Madeira de faia, LFB, 512°C, N_2)	44,59	46,74	1,07	4,91	2,69

(*): Matéria-prima, tipo de reator, temperatura de reação, gás de fluidização
(**) % em massa livre de N_2
ne: não especificado

2.8.3 Sólidos

O produto sólido da pirólise rápida (carvão vegetal) é constituído principalmente por carbono, que em base seca e livre de cinzas (bslc) corresponde a um teor de 60-90%, seguido de oxigênio (8-35%), hidrogênio (2-5%), nitrogênio (0-2%) e traços de enxofre (0-0,5%). O poder calorífico, também em bslc, varia entre 20 e 32 MJ/kg (MULLEN et al., 2010; CARRIER et al. 2013; MESA-PÉREZ et al. 2013; MESA-PÉREZ et al., 2014; SELLIN et al.,

2016). A Tabela 2.10 apresenta valores típicos para análise elementar, teor de cinzas e PCS do carvão de pirólise.

Tabela 2.10: Análise elementar, teor de cinzas e PCS do carvão de pirólise

Referência e descrição* dos experimentos	Base	Análise elementar**					Teor de Cinzas**	PCS (MJ/kg)
		C	H	O	N	S		
Mullen et al. (2010)	1	66,6	2,7	8,8	0,9	0,0	20,9	24,7
(Palha de Cevada, LFB, 500°C, N_2)	2	84,48	3,43	10,93	1,16	0,0	-	31,0
Carrier et al. (2013)	1	62,4	2,9	18,1	0,6	0,0	16,1	24,0
(Bagaço de cana-de-açúcar, LFB, 500°C, N_2)	2	74,3	3,4	21,6	0,7	0,0	-	28,6
Mesa-Pérez et al. (2013)	1	41,3	2,9	21,5	0,4	0,1	33,8	14,2
(Palha de cana-de-açúcar. LFB, 470°C, ar)	2	62,4	4,4	32,5	0,6	0,2	-	21,4
Mesa-Pérez et al. (2014)	1	ne	ne	ne	ne	ne	22,9	22,2
(Capim-elefante, LFB, 554°C, ar)	2	81,8	2,8	8,9	1,6	ne	-	28,8
Sellin et al. (2016)	1	48,0	3,2	23,8	1,2	0,3	23,5	18,2
(Folha de bananeira, LFB, 480-500°C, ar)	2	62,7	4,2	31,1	1,6	0,4	-	23,8

(*): Matéria-prima, tipo de reator, temperatura de reação, gás de fluidização.
(**): % em massa
1: base seca
2: base seca e livre de cinzas
ne: não especificado

Quanto ao calor específico (c_p) do carvão vegetal, Gupta et al. (2003) encontraram valores de 768 a 1506 J kg^{-1} K^{-1} numa faixa de temperaturas de 313 a 713 K, utilizando amostras de carvão obtido da pirólise de cascas de coníferas, previamente aquecidas para remoção de material volátil residual, condensado durante o processo de resfriamento do carvão após a saída do reator. Os valores obtidos variaram com a temperatura segundo uma relação polinomial de segunda ordem, conforme a equação 2.17.

$$c_{p,Ch} = -0{,}0038\,T^2 + 5{,}98\,T - 795{,}28 \qquad (2.17)$$

Dupont et al. (2014) mediram valores de c_p de carvão de pirólise de madeira de faia. Observaram um aumento linear de c_p com a temperatura entre 313 K e 353 K (1127-1190 J kg^{-1} K^{-1}), seguido de uma fase instável até 513 K e uma retomada do aumento linear até 567 K (1326-1482 J kg^{-1} K^{-1}). Apesar da região de instabilidade, os pesquisadores representaram a variação de c_p com a temperatura pela equação 2.18, que é de primeiro grau.

$$c_{p,Ch} = 1{,}400\,T + 688 \tag{2.18}$$

A Figura 2.19 compara as curvas para o calor específico do carvão vegetal em função da temperatura a partir das correlações de Gupta et al. (2003) e Dupont et al. (2014) numa faixa de 300-800 K.

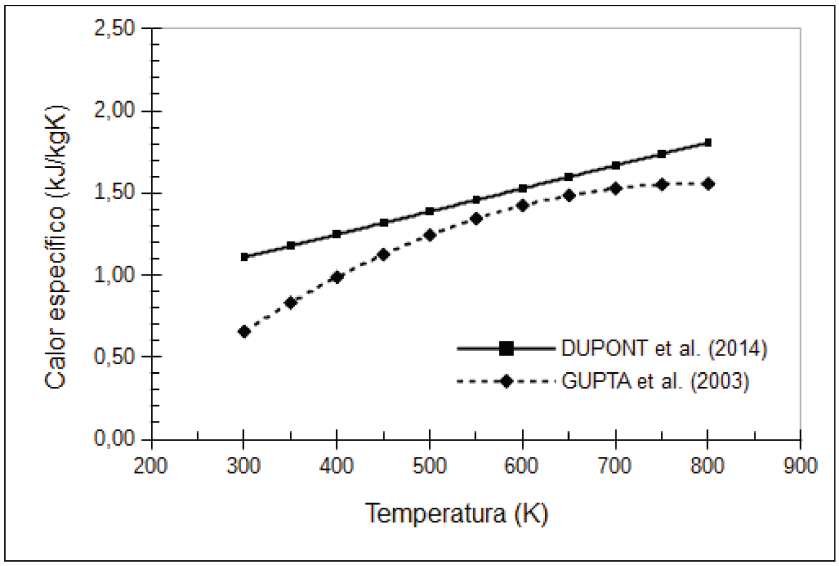

Figura 2.19: Gráfico do calor específico de carvão vegetal em função da temperatura.

2.9 Caracterização de partículas sólidas

As características físicas e morfológicas das partículas afetam desde fenômenos moleculares (tais como a difusão mássica) até o dimensionamento de uma coluna (seja no aspecto construtivo, como diâmetro e altura útil, seja no aspecto operacional, como a definição de vazão de operação e perda de carga). No que se refere a tipos de particulados,

pode-se se citar o emprego da areia e do calcário em operações de combustão em leito fluidizado, sendo a areia utilizada como material inerte e o calcário como adsorvente de SO_2 (CREMASCO, 2012).

2.9.1 Tamanho da partícula

O diâmetro de Sauter (d_{sv}) das partículas é o mais utilizado em sistemas particulados, transferência de calor e de massa, cinética e catálise (CREMASCO, 2012). No caso de leitos fluidizados, é o mais empregado por representar melhor a interação entre partícula e fluido e a fluidodinâmica do leito. Ele representa o diâmetro de uma esfera com razão entre a área superficial externa e o volume igual à da partícula, conforme equação 2.19.

$$\frac{\pi d_{sv}^2}{\frac{\pi d_{sv}^3}{6}} = \frac{S_p}{V_p} \tag{2.19}$$

Em sistemas de partículas com diferentes diâmetros ou tamanhos, deve-se determinar o diâmetro médio de Sauter (d_p) com base na distribuição granulométrica das partículas, conforme a equação 2.20, apresentada por Yang (2003):

$$d_p = \frac{\sum_i n_{p,i} d_{p,i}^3}{\sum_i n_{p,i} d_{p,i}^2} = \frac{1}{\sum_i \frac{x_{p,i}}{d_{p,i}}} \tag{2.20}$$

em que n_{pi} representa o número de partículas esféricas com diâmetro $d_{p,i}$. No caso de análise de tamanho de partícula pela técnica de peneiramento, $d_{p,i}$ é calculado como sendo a média aritmética entre as aberturas de duas peneiras adjacentes (i e i-1, sendo a abertura da peneira i menor que a da i-1). O valor de $x_{p,i}$, por sua vez, representa a fração mássica da partícula retida na peneira i (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

2.9.2 Esfericidade da partícula

Existem vários métodos de se medir a não esfericidade, porém Kunii e Levenspiel (1991) escolheram o parâmetro de medida conhecido como esfericidade, ϕ, definido pela razão entre a área superficial de uma esfera com mesmo volume da partícula analisada e a área superficial dessa partícula, conforme a equação 2.21.

$$\phi = \left(\frac{superfície\ da\ esfera}{superfície\ da\ partícula} \right)_{de\ mesmo\ volume} \tag{2.21}$$

A partir desta definição, $\phi = 1$ para esferas e $0 < \phi < 1$ para todos os outros formatos de partículas. A Tabela 2.11 apresenta esfericidades calculadas para diferentes sólidos.

Tabela 2.11: Esfericidade de partículas (Gomes Júnior, 2010, adaptada de Kunii e Levenspiel, 1991).

Tipo de partícula	**Esfericidade ϕ**
Esfera	1
Cubo	0,81
Cilindro	
h = d	0,87
h = 5d	0,70
h = 10d	0,58
Carvão	
antracite	0,63
betuminoso	0.63
pulverizado	0,73
Cortiça	0,69
Areia	
circular	0,86
pontiaguda	0,66
praia	Maior que 0,86
rio	Menor que 0,53

2.9.3 Massa específica e Porosidade

As massas específicas normalmente relacionadas à caracterização das partículas são: real (ρ_r), aparente ou da partícula (ρ_p), e do leito empacotado naturalmente (ρ_m), também conhecida como densidade "bulk", como pode ser verificado em Yang (2003).

- Massa específica real, absoluta ou "skeletal density" (ρ_r): é a massa específica apenas do material sólido da partícula, excluindo-se o volume ocupado pelos poros ou vazios no seu interior (equação 2.22).

$$\rho_r = \frac{m_p}{V_p - V_{poros}} \tag{2.22}$$

- Massa específica aparente ou da partícula (ρ_p): considera o volume das partículas incluindo o volume de seus poros internos (equação 2.23). (Observação: para partículas não porosas, a massa específica real é igual à massa específica aparente, $\rho_r = \rho_p$).

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \tag{2.23}$$

- Massa específica do leito empacotado naturalmente ou "bulk density" (ρ_m): representa a razão entre a massa de sólidos e o volume de leito de partículas (equação 2.24)

$$\rho_m = \frac{m_p}{V_m} \tag{2.24}$$

A porosidade da partícula (ε_p) representa a razão entre o volume de poros no seu interior e o volume da partícula, e é obtida a partir das definições de ρ_r e ρ_p, pela equação 2.25.

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_r} \tag{2.25}$$

A porosidade do leito fixo empacotado naturalmente (ε_m) representa a fração volumétrica de vazios no leito, ou fração livre de sólidos (equação 2.26).

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_r} \tag{2.26}$$

Kunii e Levenspiel (1991) apresentaram alguns valores de porosidade na condição de mínima fluidização (ε_{mf}) para alguns sólidos, apresentados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12: Porosidade na condição de mínima fluidização para alguns sólidos (Kunii e Levenspiel, 1991).

	Diâmetro médio de partícula, dp (mm)						
Partículas	0,02	0,05	0,07	0,10	0,20	0,30	0,40
Areia pontiaguda, ϕ=0,67	---	0,60	0,59	0,58	0,54	0,50	0,49
Areia circular, ϕ=0,86	---	0,56	0,52	0,48	0,44	0,42	---
Pó de carvão	0,72	0,67	0,64	0,62	0,57	0,56	---
Carvão antracite, ϕ=0,63	---	0,62	0,61	0,60	0,56	0,53	0,51

2.9.4 Classificação das partículas

Geldart (1973) foi o primeiro pesquisador a classificar o comportamento de sólidos fluidizados por gases. Identificou quatro tipos de regimes fluidodinâmicos na fluidização e propôs um diagrama que relaciona as características físicas da partícula (d_p e ρ_p) e massa específica do fluido (ρ_g) (Figura 2.20).

- Grupo A - partículas finas, ao serem fluidizadas, acarretam a expansão do leito, podendo apresentar fluidização homogênea ao atingir a velocidade de mínima fluidização, seguida por fluidização borbulhante à medida que se aumenta a velocidade do gás.

- Grupo B - tamanho intermediário, apresenta formação de bolhas imediatamente acima da condição de mínima fluidização – comportamento de fluidização heterogênea.

- Grupo C - partículas coesivas, quase incapazes de fluidizar, provocando canais preferenciais ou “slugs”.

- Grupo D - partículas grossas, cuja fluidização tende ao regime do tipo jorro. Há formação de canais preferenciais.

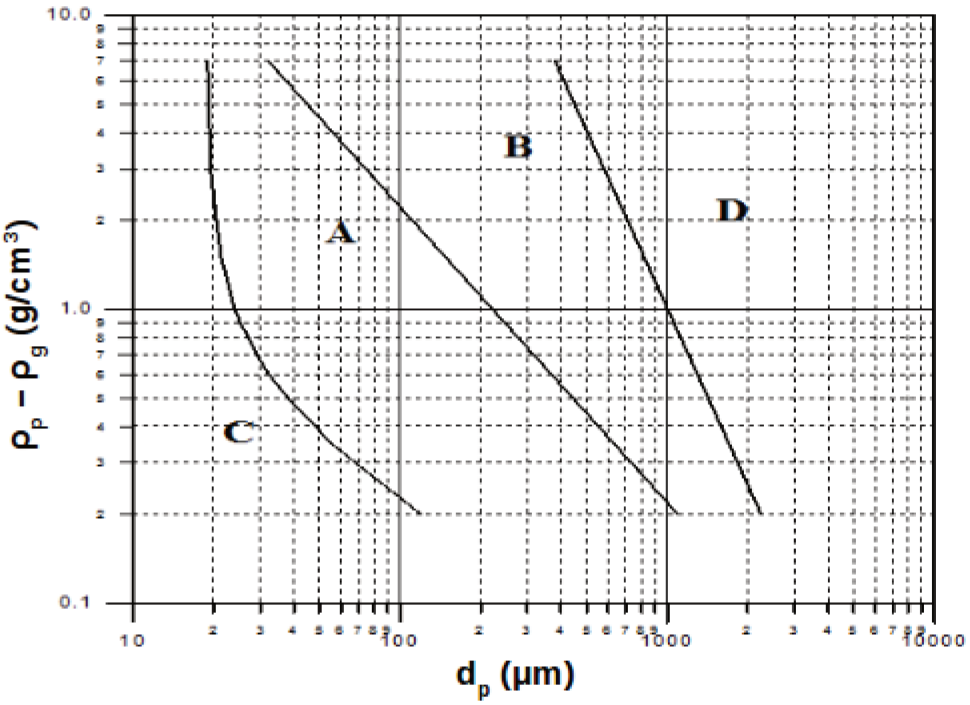

Figura 2.20: Classificação das partículas de Geldart (1973) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991)

2.9.5 Velocidade terminal da partícula

A velocidade terminal pode ser definida como a máxima velocidade do gás que limita o leito fluidizado. Partículas são arrastadas para fora do leito quando a velocidade do gás excede sua velocidade terminal.

Haider e Levenspiel (1989) propuseram a equação 2.27 para uma aproximação adimensional para a avaliação direta da velocidade terminal de partículas, válida para 0,5 < ϕ < 1. O termo d_p^{ad} é o tamanho adimensional da partícula definido pela equação 2.28.

$$U_t^{ad} = \left[\frac{18}{\left(d_p^{ad}\right)^2} + \frac{2{,}335 - 1{,}744\phi}{\left(d_p^{ad}\right)^{0{,}5}} \right]^{-1} \tag{2.27}$$

$$d_p^{ad} = d_p \left[\frac{\rho_g \left(\rho_p - \rho_g\right) g}{\mu^2} \right]^{1/3} \tag{2.28}$$

Finalmente a velocidade terminal da partícula é calculada pela equação 2.29.

$$U_t = U_t^{ad} \left[\frac{\mu \left(\rho_p - \rho_g\right) g}{\rho_g^2} \right]^{1/3} \tag{2.29}$$

2.10 Fluidização e regimes fluidodinâmicos

Fluidização é o processo pelo qual partículas sólidas passam a apresentar comportamento semelhante ao de um fluido por meio da suspensão em um gás ou líquido (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). Os leitos fluidizados são caracterizados por apresentar partículas suspensas e distanciadas entre si quando submetidas ao escoamento da fase fluida. Esses leitos são amplamente utilizados em processos industriais por proporcionarem mistura intensa entre as fases fluida e particulada, o que implica taxas elevadas de transferência de calor e de massa, assim como a uniformidade de distribuições de temperatura e concentração das fases no interior do equipamento (CREMASCO, 2012). A Figura 2.21 mostra o esquema de um reator de leito fluidizado borbulhante.

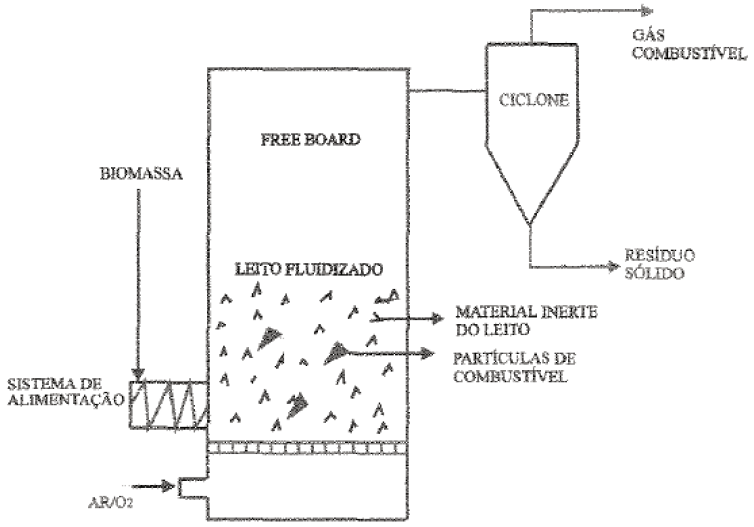

Figura 2.21: Reator de leito fluidizado borbulhante (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008)

Quando um fluxo ascendente de fluido atravessa um leito de partículas sólidas, este pode se comportar sob diversos regimes que dependem das características físicas da fase particulada (distribuição granulométrica, tamanho médio de partículas, forma, massa específica) e da fase fluida (viscosidade dinâmica, massa específica), bem como das condições de operação da coluna (temperatura e vazão da fase fluida, compactação da fase particulada, altura efetiva, diâmetro). (CREMASCO, 2012).

Se um fluido escoa a uma baixa velocidade através de um leito de partículas finas, ele percola pelos espaços vazios entre as partículas imóveis, o que caracteriza o leito fixo. Com um aumento na velocidade de fluido, as partículas separam-se sendo que algumas vibram em locais restritos, situação na qual se tem o leito expandido. Com a velocidade do fluido ainda maior, chega-se a um ponto em que a força de arraste entre a partícula e o fluido iguala-se ao peso da partícula, de modo que todas as partículas ficam suspensas pelo fluido ascendente. Esse é o estado de mínima fluidização ou de fluidização incipiente

Um aumento na velocidade do fluido acima da mínima fluidização resulta numa expansão progressiva do leito e num maior movimento das partículas, até que se atinja a fluidização particulada ou homogênea. Intensificando-se ainda mais a velocidade do fluido, observam-se grandes instabilidades com formação de bolhas, o que caracteriza a fluidização borbulhante. Na sequência, aumentos progressivos da velocidade do fluido conduzem o sistema para os regimes de fluidização empistonada, fluidização turbulenta e, finalmente, fluidização rápida com transporte pneumático.

2.10.1 Velocidade de mínima fluidização

Para um leito de partículas apoiadas sobre um distribuidor uniforme de gás, como uma placa perfurada, por exemplo, Kunii e Levenspiel (1991) propuseram que o início da fluidização se dá quando:

$$\begin{pmatrix} força\ de\ arraste \\ pelo\ fluxo\ de\ gás \end{pmatrix} = (\ peso\ das\ partículas) \tag{2.30}$$

ou

$$\begin{pmatrix} queda\ de \\ pressão \\ no\ leito \end{pmatrix}\begin{pmatrix} área\ de \\ secção \\ do\ tubo \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} volume \\ do\ leito \end{pmatrix}\begin{pmatrix} fração \\ de\ sólidos \end{pmatrix}\begin{pmatrix} peso\ específico \\ dos\ sólidos \end{pmatrix} \tag{2.31}$$

ou ainda

$$\Delta P_b A_b = A_b L_{mf} (1-\varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g) g \tag{2.32}$$

em que:

ΔP_b é a queda de pressão do gás através do leito (N/m^2);
A_b é a área da secção transversal do tubo (m^2);
L_{mf} é a altura do leito nas condições de mínima fluidização (m);
ε_{mf} é a porosidade do material no leito nas condições de mínima fluidização;
ρ_p é a densidade aparente das partículas sólidas do leito (kg/m^3);
ρ_g é a densidade do gás (kg/m^3);
g é a aceleração da gravidade (m/s^2).

Por outro lado, a queda de pressão num leito fixo de partículas não esféricas de iguais tamanhos pode ser relacionada com outras grandezas pela equação 2.33 de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L_f} = 150\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu_g U_0}{(\phi\, d_p)^2} + 1{,}75\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\frac{\rho_g U_0^2}{\phi\, d_p} \tag{2.33}$$

em que:

L_f é a altura do leito estacionário de partículas (m);
ε é a porosidade do material inerte do leito na condição de leito estacionário;
μ_g é a viscosidade dinâmica do gás (Pa.s);
U_0 é a velocidade superficial do gás através do leito fixo de partículas (m/s);
d_p é o diâmetro médio de Sauter da partícula (m);
ϕ é a esfericidade das partículas do leito.

A velocidade superficial nas condições de mínima fluidização, U_{mf}, pode ser encontrada combinando-se as equações 2.32 e 2.33. Em geral, para sólidos isotrópicos, essa combinação resulta na equação 2.34.

$$\frac{1{,}75}{\varepsilon_{mf}^3\phi}\left(\frac{d_p U_{mf}\rho_g}{\mu_g}\right)_{p,mf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3\phi^2}\left(\frac{d_p U_{mf}\rho_g}{\mu_g}\right)_{p,mf} = \frac{d_p^3\rho_g(\rho_p-\rho_g)g}{\mu_g^2} \tag{2.34}$$

A equação 2.34 pode ser representada na forma da equação 2.35:

$$K_1 Re_{mf}^2 + K_2 Re_{mf} = Ar \tag{2.35}$$

em que Re_{mf} é o número de Reynolds da partícula na mínima fluidização definido pela equação 2.36, Ar é o número de Arquimedes definido pela equação 2.37, e os coeficientes K_1 e K_2 são definidos pelas equações 2.38 e 2.39, respectivamente.

$$Re_{mf} = \frac{d_p U_{mf}\rho_g}{\mu_g} \tag{2.36}$$

$$Ar = \frac{d_p^3\rho_g(\rho_p-\rho_g)g}{\mu_g^2} \tag{2.37}$$

$$K_1 = \frac{1{,}75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} \tag{2.38}$$

$$K_2 = \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} \tag{2.39}$$

Resolvendo-se a equação 2.35 e considerando-se a raiz positiva para Re_{mf}, a velocidade de mínima fluidização pode então ser obtida pela equação 2.40.

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu_g}{\rho_g d_p} \tag{2.40}$$

2.10.2 Velocidade de Mínimo Borbulhamento

A velocidade de mínimo borbulhamento (U_{mb}) determina a Transição da fluidização homogênea (ou particulada) para a fluidização heterogênea (ou borbulhante). Para sistemas gás-sólido com partículas dos tipos B e D da classificação de Geldart (1973), a velocidade de mínimo borbulhamento pode ser aproximada do valor da velocidade de mínima fluidização ($U_{mb} \approx U_{mf}$) (YANG, 2003).

Para partículas do tipo A, Abrahamsen e Geldart (1980) propuseram a equação 2.41, em que F_{45} representa a fração em massa das partículas com $d_p < 45$ μm.

$$U_{mb} = 2{,}07 \exp(0{,}716 F_{45}) \frac{d_p \rho_g^{0,06}}{\mu_g^{0,347}} \tag{2.41}$$

2.10.3 Transição entre regime borbulhante e empistonado (*slugging*)

O regime empistonado (*slugging*) acontece quando há formação de bolhas com diâmetro de tamanho próximo ao da seção transversal do leito, que sobem em intervalos regulares (YANG, 2003). A transição entre regimes borbulhante e empistonado acontece quando a razão entre a altura do leito e o diâmetro da coluna é maior que 2 ($L_e/D_b > 2$) e a velocidade superficial atinge o valor de mínimo "slugging" (U_{ms}), conforme a equação 2.42 proposta por Stewart e Davidson (1967).

$$U_{ms} = U_{mf} + 0{,}07\sqrt{g\,D_b} \tag{2.42}$$

2.10.4 Transição entre regime borbulhante e regime turbulento

No regime turbulento, a quebra das bolhas é predominante em relação à sua coalescência, e o arraste de partículas é aumentado por meio do estouro das bolhas à medida que a velocidade do gás aumenta para além do regime borbulhante (BI e FAN, 1992). O regime turbulento tem início com a velocidade superficial U_k, para a qual Bi e Fan (1992) propuseram duas correlações (equações 2.43 e 2.44).

$$Re_{p,k} = \frac{\rho_g d_p U_k}{\mu_g} = 0{,}601\, Ar^{0{,}695} \quad \text{, para} \quad Ar \leq 125 \tag{2.43}$$

$$Re_{p,k} = \frac{\rho\, d_p U_k}{\mu_g} = 2{,}28\, Ar^{0{,}419} \quad \text{, para} \quad Ar \geq 125 \tag{2.44}$$

2.10.5 Altura do leito expandido

A altura do leito expandido pode ser calculada pela equação 2.45 em função da altura do leito na condição de mínima fluidização L_{mf} e da fração do volume do leito ocupado pelas bolhas do gás de fluidização (f_{bol}).

$$L_e = \frac{L_{mf}}{1 - f_{bol}} \tag{2.45}$$

A altura L_{mf} é calculada pela equação 2.46, em que m_{inv} é a massa do inventário de material inerte, ρ_{mf} é a massa específica do leito na mínima fluidização é A_b é a área de secção transversal do leito. O valor de ρ_{mf} é obtido pela equação 2.47.

$$L_{mf} = \frac{m_{inv}}{\rho_{mf} A_b} \tag{2.46}$$

$$\rho_{mf} = \rho_s (1 - \varepsilon_{mf}) \tag{2.47}$$

O valor de f_{bol} é obtido pela equação 2.48, em que U_0 é a velocidade superficial do gás e U_{bol} é a velocidade de subida das bolhas.

$$f_{bol} = \frac{(U_0 - U_{mf})}{U_{bol}} \tag{2.48}$$

A velocidade U_0 pode ser calculada em função da vazão mássica de gás no leito ($\acute{m}_g$), da massa específica do gás na temperatura média do leito (ρ_g) e da área A_b.

$$U_0 = \frac{\acute{m}_g}{\rho_g A_b} \tag{2.49}$$

A velocidade U_{bol}, por sua vez, pode ser calculada por uma correlação de Davidson e Harrison (1963) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991), equação 2.50:

$$U_{bol} = 0{,}711\sqrt{g\,d_{bol}} + \left(U_0 - U_{mf}\right) \tag{2.50}$$

em que d_{bol} é o diâmetro das bolhas e g é a aceleração da gravidade. Uma das correlações para se calcular o diâmetro d_{bol} foi proposta por Geldart (1972), que relacionou essa medida com a altura y da bolha em relação à placa distribuidora de gás, conforme a equação 2.51:

$$d_{bol}(y) = \frac{1{,}43}{g^{0,2}}\left[\frac{\left(U_0 - U_{mf}\right)}{N_o}\right]^{0,4} + 0{,}027.\,y\left(U_0 - U_{mf}\right)^{0,94} \quad , \text{[CGS]} \tag{2.51}$$

em que N_o é o número de orifícios por unidade de área do distribuidor de gás, em cm^{-2}. Todas as grandezas da equação 2.51 devem estar no sistema CGS (Centímetro-Grama-Segundo), mas adaptando-se a equação 2.51 para o SI (Sistema Internacional de Unidades), obteve-se a equação 2.52.

$$d_{bol}(y) = \left[\frac{1{,}43}{(100\,g)^{0,2}}\left[\frac{10^6\left(U_0 - U_{mf}\right)}{N_o}\right]^{0,4} + 2{,}7\;y\left[100\left(U_0 - U_{mf}\right)\right]^{0,94}\right]10^{-2} \quad , \text{[SI]} \tag{2.52}$$

3 MODELAGEM DO PROJETO

Este capítulo apresenta a descrição das hipóteses adotadas no projeto, a modelagem das reações químicas do processo, o desenvolvimento do balanço energético do sistema, o método de cálculo da altura do reator, os dados de entrada necessários para o programa e a metodologia de cálculos por ele executados.

3.1 Hipóteses adotadas

No desenvolvimento do modelo matemático para o dimensionamento de reatores de pirólise rápida oxidativa de biomassas em leito fluidizado borbulhante, foram consideradas as seguintes hipóteses:

1) Todos os sistemas envolvidos operam em regime permanente.
2) O modelo do reator foi considerado unidimensional, com mudanças no leito apenas na direção axial, de modo que o modelo ficasse simplificado, compensando a complexidade da ocorrência de reações químicas, e o custo computacional fosse reduzido.
3) O escoamento de gases foi considerado uniforme (empistonado) na seção transversal do reator na região do *freeboard*, pelos mesmos motivos da hipótese 2.
4) O tamanho das partículas de biomassa é suficientemente pequeno para garantir seu rápido aquecimento até a temperatura de operação do reator.
5) As condições de mistura entre o material inerte (areia) e a biomassa são adequadas.
6) O tamanho da partícula de biomassa não varia durante as reações de pirólise.
7) O mecanismo de reações de pirólise adotado é de dois estágios, considerando-se a formação de produtos primários e secundários.

8) Os vapores primários são produzidos na metade da altura do leito denso e as reações secundárias têm início a partir desse ponto.

9) Toda a biomassa que entra no sistema é convertida em produtos de pirólise ou combustão.

10) Todo o oxigênio presente no ar de fluidização é consumido na combustão de parte dos vapores condensáveis da pirólise na região de leito denso.

11) O carvão produzido tanto no primeiro estágio quanto no segundo não sofre combustão.

12) Todo carvão produzido é arrastado para fora do leito e do reator pelos gases.

13) As correntes em fase gasosa comportam-se conforme o modelo de gases ideais.

14) As propriedades do gás de fluidização adotadas nas correlações fluidodinâmicas foram consideradas iguais às da mistura de gases que deixam o reator.

15) Não há perda de energia térmica para as vizinhanças do sistema.

3.2 Modelagem da cinética química da pirólise

Para a modelagem da cinética química da pirólise, foi adotado o modelo clássico proposto por Shafizadeh e Chin (1977), que já foi utilizado por diversos pesquisadores e está ilustrado na Figura 2.2. Esse modelo apresenta dois estágios, o primeiro contemplando as reações de conversão da biomassa em produtos primários gasosos, líquidos (bio-óleo) e sólidos (carvão vegetal), e o segundo considerando as reações de produção de gases e sólidos secundários a partir dos vapores de bio-óleo primários.

Pela hipótese 1, considerou-se que a taxa de consumo de biomassa dentro do reator seria constante e igual à taxa de alimentação de biomassa seca e livre de cinzas ($\dot{m}_B$), definida pela equação 3.1:

$$\dot{m}_B = \frac{\dot{m}_{bio}\left(100 - x_{cin,bio} - x_{um,bio}\right)}{100} \tag{3.1}$$

em que $\dot{m}_{bio}$ é a vazão mássica de biomassa em base de trabalho e $x_{cin,bio}$ e $x_{um,bio}$ são, respectivamente, os teores de cinza e de umidade da matéria-prima em porcentagem de massa.

Assim, conforme a equação 2.3, a quantidade de biomassa não convertida dentro do reator (m_B) também seria invariável e, conhecendo-se as constantes de velocidade k_1, k_2 e k_3, o valor de m_B pode ser obtido pela equação 3.2.

$$m_B = \frac{\dot{m}_B}{k_1 + k_2 + k_3} \tag{3.2}$$

Ainda pela hipótese 1 e levando-se em conta as equações 2.4 a 2.6, as taxas de formação de produtos primários gasosos ($\dot{m}_{G,1}$), líquidos ($\dot{m}_{Bo,1}$) e sólidos ($\dot{m}_{Ch,1}$) também seriam constantes, e seus valores poderiam ser calculados, nessa ordem, pelas equações 3.3 a 3.5.

$$\dot{m}_{G,1} = k_1 m_B \tag{3.3}$$

$$\dot{m}_{Bo,1} = k_2 m_B \tag{3.4}$$

$$\dot{m}_{Ch,1} = k_3 m_B \tag{3.5}$$

Como o processo de termoconversão adotado neste trabalho aconteceria em meio oxidante, foi considerado que uma parte dos vapores condensáveis produzidos no primeiro estágio da pirólise sofreria combustão dentro do leito, consumindo todo o oxigênio presente no ar de fluidização, conforme a hipótese 10. Os gases combustíveis permanentes (não condensáveis) não sofreriam combustão porque as temperaturas de ignição de seus principais componentes, como metano, monóxido de carbono e hidrogênio, estão acima de 500°C (GLASSMAN, 1987), ou seja, são mais elevadas que as dos vapores condensáveis, que segundo Veiga (2012) começam a queimar em 235°C. Pelas hipóteses 11 e 12, o carvão produzido não seria queimado porque sua combustão seria bem mais lenta que a dos gases condensáveis.

A Figura 3.1 representa um esquema do reator LFB proposto com as principais reações que acontecem em seu interior. A linha tracejada delimita o volume de controle (VC) do

sistema, com duas entradas e uma saída. Pela hipótese 8, as reações primárias da pirólise acontecem totalmente na fase densa do leito (leito expandido), enquanto as reações secundárias ocorrem na região desde a metade da altura do leito denso até o topo do reator.

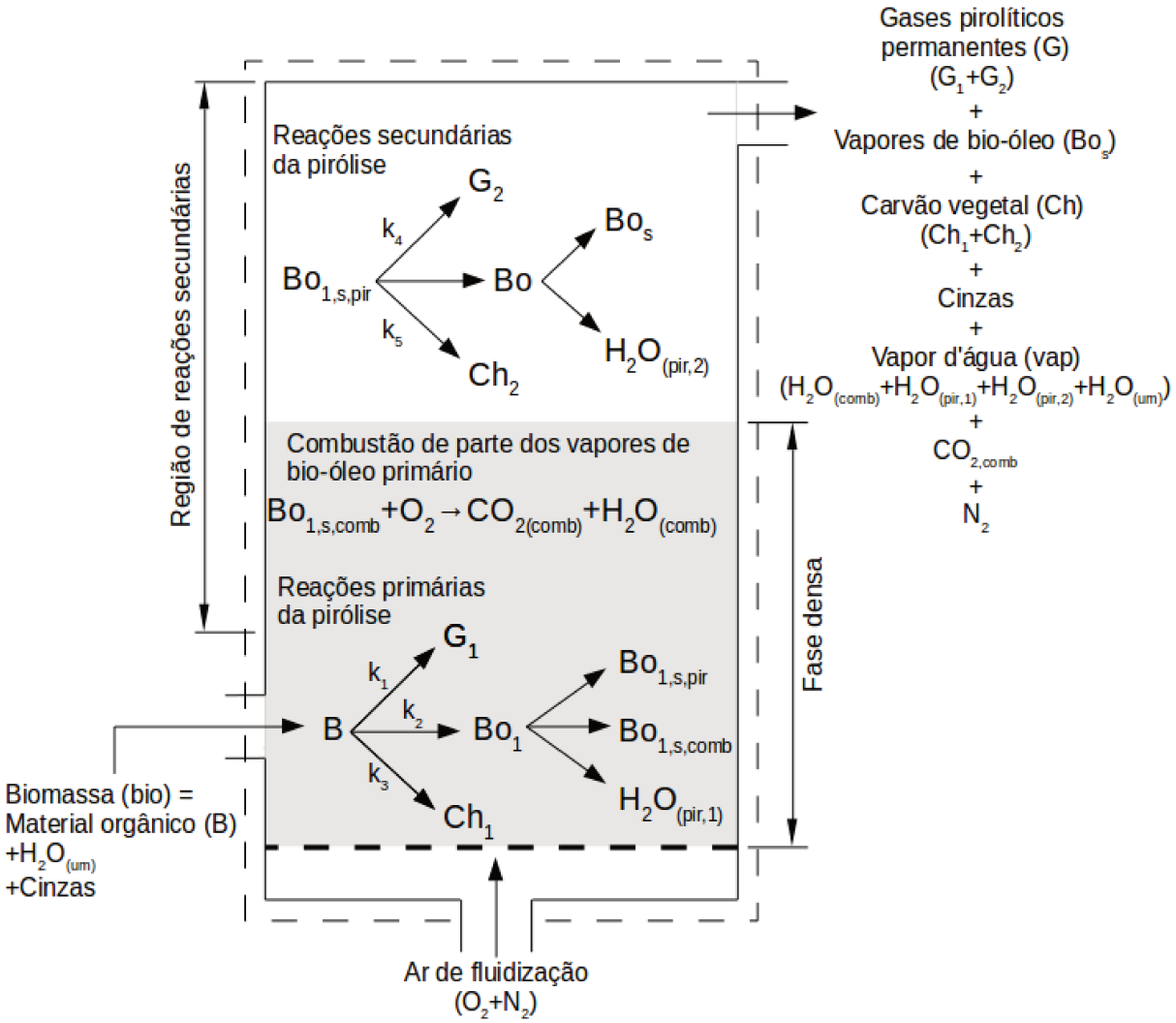

Figura 3.1: Esquema do reator LFB de pirólise oxidativa e volume de controle.

A vazão mássica de vapores de bio-óleo primário seco (livre de água) que sofreria combustão ($\dot{m}_{Bo,1,comb}$) seria determinada pela quantidade de ar disponível ($\dot{m}_{ar}$), que por sua vez seria calculada a partir do percentual de ar estequiométrico (P_{ae}) imposto, e da quantidade de ar estequiométrico para a combustão da biomassa total ($\dot{m}_{ar,est}$), conforme a equação 3.6.

$$\dot{m}_{ar} = \frac{P_{ae}\dot{m}_{ar,est}}{100} \tag{3.6}$$

Para o cálculo de $\dot{m}_{ar,est}$, foi estabelecida a reação de combustão completa da biomassa conforme a equação 3.7, em que o combustível foi representado apenas pelos três elementos predominantes (carbono, hidrogênio e oxigênio), e portanto essa equação pode representar também as reações de combustão completa do bio-óleo seco e do carvão vegetal. Os índices n_i correspondem ao número de átomos do elemento i em kmol para 1 kg de combustível, e foram obtidos a partir dos teores desses elementos no combustível, x_i (em % de massa), e de suas respectivas massas molares (M_i) de acordo com a equação 3.8:

$$C_{n_C}H_{n_H}O_{n_O} + \left(n_C + \frac{n_H}{4} - \frac{n_O}{2}\right)\left(O_2 + 3{,}76\,N_2\right) \rightarrow n_C\,CO_2 + \frac{n_H}{2}H_2O + 3{,}76\left(n_C + \frac{n_H}{4} - \frac{n_O}{2}\right)N_2 \tag{3.7}$$

$$n_i = \frac{x_i}{100\,M_i} \tag{3.8}$$

Em função dos índices n_i da equação 3.7, o valor de $\dot{m}_{ar,est}$ foi calculado a partir da equação 3.9.

$$\dot{m}_{ar,est} = \left(n_C + \frac{n_H}{4} - \frac{n_O}{2}\right)4{,}76\,M_{ar}\,\dot{m}_B \tag{3.9}$$

Uma vez estabelecido $\dot{m}_{ar}$, o valor de $\dot{m}_{Bo,1,comb}$ foi definido dividindo-se $\dot{m}_{ar}$ pela razão ar-combustível estequiométrica do bio-óleo ($R_{A/C,est,Bo}$), conforme a equação 3.10. Como a reação de combustão completa do bio-óleo seco também pode ser representada pela equação 3.7, a razão $R_{A/C,est,Bo}$ foi calculada pela equação 3.11 a partir dos índices n_i.

$$\dot{m}_{Bo,1,comb} = \frac{\dot{m}_{ar}}{R_{A/C,est,Bo}} \tag{3.10}$$

$$R_{A/C,est,Bo} = \left(n_C + \frac{n_H}{4} - \frac{n_O}{2}\right)4{,}76\,M_{ar} \tag{3.11}$$

A vazão mássica de vapores de bio-óleo primário seco que participaria das reações secundárias da pirólise, $\dot{m}_{Bo,1,s,pir}$, foi obtida pela diferença entre o total de bio-óleo primário seco ($\dot{m}_{Bo,1,s}$) e $\dot{m}_{Bo,1,comb}$, conforme a equação 3.12.

$$\dot{m}_{Bo,1,pir} = \dot{m}_{Bo,1,s} - \dot{m}_{Bo,1,comb} \tag{3.12}$$

O valor de $\dot{m}_{Bo,1,s}$, por sua vez, foi obtido pela equação 3.13 com base no teor de água de reação $x_{água,pir}$ (em porcentagem de massa) adotado para o bio-óleo úmido.

$$\dot{m}_{Bo,1,s} = \frac{(100 - x_{água,pir})}{100} \dot{m}_{Bo,1} \tag{3.13}$$

As reações secundárias estariam relacionadas com tempo de residência dos vapores de bio-óleo no reator e, portanto, à geometria do tubo. Assumindo-se que o processo seria unidimensional, que os vapores primários seriam produzidos na metade da altura do leito denso e que as reações secundárias teriam início nessa mesma posição (z = 0), foi adotado para a região de reações secundárias um volume de controle (VC) delimitado pelos níveis z e z+dz, incluindo apenas reagentes e produtos das reações secundárias, conforme ilustra a Figura 3.2.

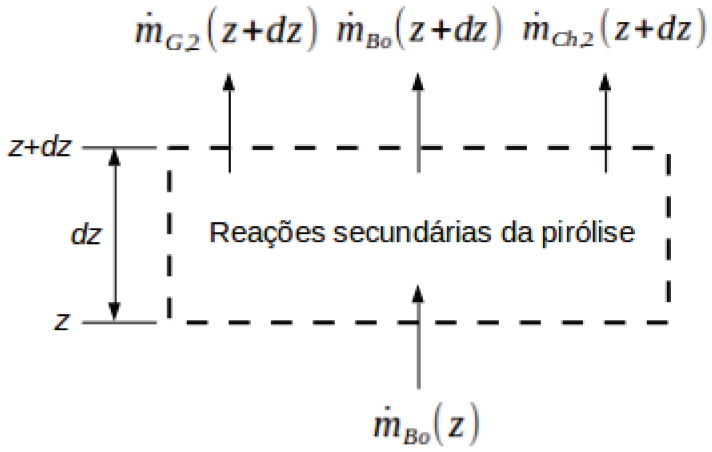

Figura 3.2: Volume de controle infinitesimal para reações secundárias da pirólise.

No VC da Figura 3.2, observa-se a vazão mássica de entrada de vapores de bio-óleo em z ($\dot{m}_{Bo}(z)$), e as vazões de saída em z+dz dos produtos gasosos permanentes secundários ($\dot{m}_{G,2}(z+dz)$), dos produtos sólidos secundários ($\dot{m}_{Ch,2}(z+dz)$) e dos vapores de bio-óleo remanescentes ($\dot{m}_{Bo}(z+dz)$). Desse modo, foi estabelecido um balanço de massa no VC conforme a equação 3.14.

$$\dot{m}_{Bo}(z+dz)=\dot{m}_{Bo}(z)-\dot{m}_{G,2}(z+dz)-\dot{m}_{Ch,2}(z+dz) \tag{3.14}$$

As taxas de formação dos produtos secundários no VC infinitesimal dependeriam da quantidade de vapores nele presentes, dm_{Bo}, que corresponderia ao produto entre $\dot{m}_{Bo}(z)$ e o tempo dt necessário para que os vapores atravessassem o trecho dz. As vazões mássicas de gases permanentes e carvão secundários poderiam então ser obtidas pelas equações 3.15 e 3.16.

$$\dot{m}_{G,2}(z+dz)=k_4\,dm_{Bo}(z)=k_4\dot{m}_{Bo}(z)\,dt \tag{3.15}$$

$$\dot{m}_{Ch,2}(z+dz)=k_5\,dm_{Bo}(z)=k_5\,\dot{m}_{Bo}(z)\,dt \tag{3.16}$$

Definindo-se dt como dz/U_0, em que U_0 é a velocidade superficial da mistura de gases no reator, e aplicando-se as equações 3.15 e 3.16 na 3.14, foi obtida a equação 3.17, que se transformou na equação 3.18 e em seguida na equação 3.19, que é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, linear, homogênea e com coeficientes constantes.

$$\dot{m}_{Bo}(z+dz)-\dot{m}_{Bo}(z)=-(k_4+k_5)\,\dot{m}_{Bo}(z)\,\frac{dz}{U_0} \tag{3.17}$$

$$\frac{d\,\dot{m}_{Bo}(z)}{dz}dz=-\frac{(k_4+k_5)}{U_0}\,\dot{m}_{Bo}(z)\,dz \tag{3.18}$$

$$\frac{d\,\dot{m}_{Bo}(z)}{dz}+\frac{(k_4+k_5)}{U_0}\,\dot{m}_{Bo}(z)=0 \tag{3.19}$$

Considerando-se que em z = 0 a vazão de entrada de vapores no VC seria igual a $\dot{m}_{Bo,1,pir}$ (equação 3.12), adotou-se a seguinte condição inicial:

$$\dot{m}_{Bo}(0) = \dot{m}_{Bo,1,pir} \tag{3.20}$$

Resolvendo-se a equação diferencial 3.19 com a condição inicial 3.20, foi obtida a solução 3.21, que forneceria o valor da vazão mássica de vapores de bio-óleo em função da altura z.

$$\dot{m}_{Bo}(z) = \dot{m}_{Bo,1,pir} \exp\left[\frac{-(k_4 + k_5)}{U_0} z\right] \tag{3.21}$$

Considerando-se que os vapores percorreriam uma distância L_{sec} (altura da região de reações secundárias) desde sua formação em z = 0 até o topo do reator em z = L_{sec}, a vazão mássica resultante de vapores de bio-óleo que deixariam o reator seria fornecida pela equação 3.22.

$$\dot{m}_{Bo} = \dot{m}_{Bo}(L_{sec}) = \dot{m}_{Bo,1,pir} \exp\left[\frac{-(k_4 + k_5)}{U_0} L_{sec}\right] \tag{3.22}$$

Como no início dos cálculos para o projeto do reator os valores de L_{sec} e U_0 ainda seriam desconhecidos, foi imposto como dado de entrada o tempo de residência dos vapores pirolíticos no reator (t), definido pela divisão de L_{sec} por U_0 (equação 3.23).

$$t = \frac{L_{sec}}{U_0} \tag{3.23}$$

Assim, a equação 3.22 foi reescrita em função de t, conforme a equação 3.24.

$$\dot{m}_{Bo} = \dot{m}_{Bo,1,pir} \exp[-(k_4 + k_5)t] \tag{3.24}$$

Estendendo-se o VC da Figura 3.2 para o trecho entre z = 0 e z = L_{sec}, o balanço de massa representado na equação 3.14 foi reescrito conforme a equação 3.25.

$$\dot{m}_{G,2}(L_{sec})+\dot{m}_{Ch,2}(L_{sec})=\dot{m}_{Bo}(0)-\dot{m}_{Bo}(L_{sec}) \tag{3.25}$$

Levando-se em conta que a quantidade de vapores de bio-óleo dentro do VC (m_{Bo}) seria constante, visto que a pirólise aconteceria em regime permanente, a equação 3.25 foi reescrita em termos das constantes de velocidade k_4 e k_5, resultando na equação 3.26.

$$k_4 m_{Bo}+k_5 m_{Bo}=\dot{m}_{Bo,1,pir}-\dot{m}_{Bo} \tag{3.26}$$

Como as reações 4 e 5 do modelo cinético adotado seriam paralelas e competitivas, as taxas de formação de gases não condensáveis ($\dot{m}_{G_2}$) e carvão secundários ($\dot{m}_{Ch_2}$) seriam proporcionais às constantes de velocidade k_4 e k_5, respectivamente, conforme as equações 3.27 e 3.28.

$$\dot{m}_{G,2}=\frac{k_4}{k_4+k_5}\left[\dot{m}_{Bo,1,pir}-\dot{m}_{Bo}\right] \tag{3.27}$$

$$\dot{m}_{Ch,2}=\frac{k_5}{k_4+k_5}\left[\dot{m}_{Bo,1,pir}-\dot{m}_{Bo}\right] \tag{3.28}$$

Finalmente, as vazões mássicas totais dos gases permanentes ($\dot{m}_G$) e do carvão ($\dot{m}_{Ch}$) que deixariam o reator foram calculadas somando-se as taxas de formação desses produtos nas reações primárias e secundárias, conforme as equações 3.29 e 3.30, nessa ordem.

$$\dot{m}_G=\dot{m}_{G,1}+\dot{m}_{G,2} \tag{3.29}$$

$$\dot{m}_{Ch}=\dot{m}_{Ch,1}+\dot{m}_{Ch,2} \tag{3.30}$$

3.3 Balanço energético do reator

O modelo de reator proposto, que é autotérmico, do tipo LFB e utiliza ar como gás de fluidização, foi esquematizado na Figura 3.1. Como a razão ar-combustível empregada seria inferior à estequiométrica para a combustão da biomassa total, considerou-se que uma parte dos vapores de bio-óleo formado nas reações primárias da pirólise, $Bo_{1,comb}$, sofreria combustão dentro do leito, consumindo todo o oxigênio disponível. Essa combustão liberaria a energia necessária para manter o leito na temperatura adequada de reação (T_b), e aquecer a biomassa e as correntes gasosas até essa temperatura, permitindo que as reações de pirólise ocorressem. A parte dos vapores de bio-óleo que não fosse queimada, $Bo_{1,pir}$, seria decomposta a partir das reações secundárias da pirólise.

Aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica no VC representado na Figura 3.1, supondo-se que o processo ocorresse em regime permanente, que não houvesse interações de calor e trabalho nas paredes do VC (reator perfeitamente isolado e com paredes rígidas) e desprezando-se os efeitos de energia cinética e potencial, foi obtido um balanço de energia para o sistema reagente conforme a equação 3.31.

$$\dot{H}_B+\dot{H}_{H_2O,um}+\dot{H}_{cin,ent}+\dot{H}_{ar}-\dot{H}_G-\dot{H}_{Bo}-\dot{H}_{Ch}-\dot{H}_{cin,sai}-\dot{H}_{vap}-\dot{H}_{CO_2,comb}-\dot{H}_{N_2}=0 \qquad (3.31)$$

A equação 3.31 está em termos de entalpia, $\dot{H}_i$ (aqui expressa em unidades de potência dado que o sistema é aberto) para um componente ou grupo de componentes i. Em termos de entalpia específica (h_i), $\dot{H}_i$ é definida por:

$$\dot{H}_i=\dot{m}_i h_i \qquad (3.32)$$

em que $\dot{m}_i$ representa a vazão mássica do componente i.

Por se tratar de um sistema reagente, em que reagentes são consumidos e produtos são formados, não foi possível avaliar as propriedades de todas as substâncias envolvidas pela diferença entre estados inicial e final. Sendo assim, a entalpia específica das substâncias envolvidas foi definida a partir da soma da entalpia de formação $h^o_{f,i}$, nas condições padrão

de 298,15 K (25°C) e 1 atm, com a variação da entalpia específica Δh_i entre o estado padrão e estado de interesse (entalpia sensível), conforme a equação 3.33.

$$h_i = h_{f,i}^{o} + \Delta h_i \tag{3.33}$$

Adotando-se o modelo de gás ideal para as correntes gasosas e o modelo de substância incompressível para líquidos e sólidos, a equação 3.33 pode ser reescrita conforme a equação 3.34 (MORAN et al., 2013):

$$h_i(T) = h_{f,i}^{0} + \int_{298,15}^{T} c_{p,i}(T)\, dT \tag{3.34}$$

em que $c_{p,i}$ é o calor específico a pressão constante da substância i.

A entalpia total dos gases permanentes da pirólise, $\dot{H}_G$, foi considerada como a soma das entalpias de cada componente da mistura (equação 3.35), cuja temperatura de saída seria igual à temperatura do leito, T_b, assim como a temperatura dos demais produtos.

$$\dot{H}_G = \sum_{G} \dot{m}_i \left(h_{f,i}^{0} + \int_{T_{298,15}}^{T_b} c_{p,i}(T)\, dT \right) \tag{3.35}$$

Considerou-se que essa mistura gasosa seria composta pelos quatro componentes mais comuns do gás de pirólise registrados na literatura: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4).

O calor específico para os gases inertes da pirólise, assim como para os componentes do ar e a água, foi determinado a partir de correlações em função da temperatura fornecidas por Yaws (1999).

As entalpias de formação de combustíveis como biomassa, bio-óleo e carvão nem sempre são tabeladas devido à grande variedade de compostos presentes nesses grupos. Sendo assim, suas entalpias de formação foram estimadas a partir das respectivas reações de combustão, representadas pela equação 3.7, uma vez que as informações termoquímicas mais disponíveis na literatura para esses grupos eram composição elementar e poder calorífico superior (PCS).

A equação 3.36 relaciona o PCS do combustível em kJ/kg com as entalpias de formação padrão de reagentes e produtos da combustão (TURNS, 2000).

$$PCS = \sum_{Reag} m_i h_{f,i}^o - \sum_{Prod} m_i h_{f,i}^o \tag{3.36}$$

A partir da equação 3.36, considerando-se que h_f^o é nula para O_2 e N_2 e que a água é líquida no estado padrão, obteve-se a equação 3.37 para entalpia de formação do combustível i em kJ/kg:

$$h_{f,i}^o = m_{CO_2} h_{f,CO_2}^o + m_{H_2O} h_{f,H_2O,(l)}^o + PCS \tag{3.37}$$

ou em termos dos coeficientes da equação 3.7:

$$h_{f,i}^o = 44 n_C h_{f,CO_2}^o + 9 n_H h_{f,H_2O,(l)}^o + PCS \tag{3.38}$$

Para o cálculo da entalpia específica total da biomassa a partir da equação 3.34, foi considerada a correlação de Dupont et al. (2014) para o calor específico da biomassa em função da temperatura (equação 2.2), visto que ela foi estimada a partir de dados experimentais para 21 tipos diferentes de biomassas, enquanto Gupta et al. (2003) consideraram apenas um tipo de material para a equação 2.1.

No cálculo da entalpia específica total do carvão (h_{Ch}), também a partir da equação 3.34, adotou-se a correlação de Gupta et al. (2003), equação 2.17, para o cálculo do calor específico do carvão em função da temperatura, uma vez que ela foi obtida a partir de medições de c_p em uma faixa bem mais ampla de temperaturas, em comparação com o método de Dupont et al. (2014).

Para o cálculo da entalpia específica total das cinzas (h_{cin}), foi considerado um valor para entalpia de formação de -12.380,26 kJ/kg (EISERMANN, JOHNSON e CONGER, 1980), e o calor específico em função da temperatura foi obtido pela equação 3.39 (MERRICK, 1983).

$$c_{p,cin} = 5{,}86.10^{-4} T + 0{,}754 \tag{3.39}$$

A entalpia específica total dos vapores do bio-óleo (h_{Bo}), por outro lado, não foi obtida a partir da equação 3.34 porque essa propriedade é bem mais difícil de ser estimada para esse grupo, uma vez que ele consiste de uma mistura de centenas de compostos diferentes e, na prática, é difícil ou impossível identificar todos eles (BAYERBACH et al., 2006; MULLEN et al., 2010). A entalpia de formação do bio-óleo $\left(h^{o}_{f,Bo}\right)$ foi obtida a partir da equação 3.38, assim como para a biomassa e o carvão, porém a entalpia sensível, Δh_{Bo}, foi estimada a partir de um método desenvolvido por Yang et al. (2013). Esse método calcula Δh_{Bo} a partir da entalpia sensível do metano, Δh_{metano}, na mesma temperatura pela equação 3.40:

$$\Delta h_{Bo}(T) = R_{\Delta h,Bo}\,\Delta h_{metano}(T) \tag{3.40}$$

em que Δh_{B0} e Δh_{Metano} são expressos em base molar de carbono, kJ/mol C, e a razão $R_{\Delta h,B0}$ é calculada pela equação 3.41:

$$R_{\Delta h,Bo} = a + e_1\left(\frac{H}{C}\right) + e_2\left(\frac{H}{C}\right)^2 + e_3\left(\frac{H}{C}\right)^3 + e_4\left(\frac{H}{C}\right)^4 + f_1\left(\frac{O}{C}\right) + f_2\left(\frac{O}{C}\right)^2 + f_3\left(\frac{O}{C}\right)^3 + f_4\left(\frac{O}{C}\right)^4 \tag{3.41}$$

em que H/C e O/C são as razões atômicas do bio-óleo calculadas pelas equações 3.42 e 3.43, respectivamente, e o conjunto de parâmetros a, e_1-e_4 and f_1-f_4 estão apresentados na Tabela 3.1.

$$\frac{H}{C} = \frac{n_{H,Bo}}{n_{C,Bo}} \tag{3.42}$$

$$\frac{O}{C} = \frac{n_{O,Bo}}{n_{C,Bo}} \tag{3.43}$$

Com os valores $h^{o}_{f,Bo}$ e Δh_{Bo} definidos, a entalpia específica total do bio-óleo pode então ser obtida pela equação 3.33.

Tabela 3.1: Parâmetros para a equação 3.41.

Constante e coeficientes	Valor
a	0,3576
e_1	0,09631
e_2	0,06586
e_3	−0,01440
e_4	0,0004993
f_1	0,4765
f_2	−0,8830
f_3	0,9358
f_4	−0,2691

3.4 Cálculo da altura do reator

A altura total do reator (L_R) foi definida conforme a equação 3.44, sendo a soma da metade da altura do leito expandido ($L_e/2$) com a distância percorrida pelos vapores na região de reações secundárias da pirólise (L_{sec}).

$$L_R = \frac{L_e}{2} + L_{sec} \tag{3.44}$$

O valor de L_{sec} foi calculado a partir da equação 3.45, como o produto entre a velocidade superficial da mistura de gases (U_0) e o tempo de residência dos vapores no reator (t).

$$L_{sec} = U_0 t \tag{3.45}$$

O cálculo da altura do leito expandido (L_e), por sua vez, deve ser calculada a partir de um método iterativo proposto que será descrito no subitem 3.6.

3.5 Dados de entrada

Para o teste do programa implementado, inicialmente foram utilizados como referência os principais parâmetros dos experimentos realizados por Mesa-Pérez et al. (2013), no reator LFB de uma planta para pirólise rápida oxidativa de biomassas (PPR-200), utilizando como matéria-prima palha de cana-de-açúcar para uso energético, conforme foi mencionado no subitem 2.7.

Os valores de temperatura do leito e taxa de alimentação de biomassa estão apresentados na Tabela 3.2 para os três experimentos executados pelos autores.

Tabela 3.2: Parâmetros operacionais (MESA-PÉREZ et al., 2013)

Parâmetros	Grupos		
	P1	P2	P3
Temperatura do leito (°C)	470	550	600
Taxa de alimentação de biomassa (base de trabalho) (kg h^{-1})	147,3	128,2	93,2

A Tabela 3.3 mostra a caracterização da biomassa utilizada, e as Tabelas 3.4 e 3.5 mostram, respectivamente, as caracterizações do bio-óleo e do carvão produzidos. Os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio da biomassa, do bio-óleo e do carvão foram corrigidos, de modo que somente esses três elementos fossem considerados, uma vez que eles são predominantes naqueles materiais e os cálculos do modelo seriam simplificados. Algumas características importantes para o projeto e que não foram informadas em Mesa-Pérez et al. (2013), como massa molecular média do bio-óleo e teor de água de reação, foram obtidas de outras referências. A composição adotada para a mistura de gases permanentes produzidos na pirólise está descrita na Tabela 3.6, e as características do material inerte estão na Tabela 3.7.

Tabela 3.3: Caracterização da palha de cana-de-açúcar

Característica	Valor	Ref.
Umidade (% em massa)	10,4	a
Cinzas (% em massa)	14,7	a
C (% em massa)*	52,0	a
H (% em massa)*	8,0	a
O (% em massa)*	40,0	a
PCS (kJ/kg) *	24.030	a
Diâmetro médio da partícula (m)	$5,5x10^{-4}$	a
Densidade aparente (kg m^{-3})	1000	-
Esfericidade média da partícula	0,6	-

*Bslc
a. Mesa-Pérez et al. (2013)

Tabela 3.4: Caracterização do bio-óleo.

Característica	Valor	Ref.
C (% em massa)*	58,5	a
H (% em massa)*	7,1	a
O (% em massa)*	34,4	a
PCS (kJ/kg) *	24.430	a
Massa molecular média (kg/kmol)	400	b
Teor de água de reação (% em massa)	13	c

*Bslc
a. Mesa-Pérez et al. (2013)
b. Boucher et al. (2000), Mullen et al. (2010)
c. Carrier et al. (2013), Greenhalf et al. (2008)

Tabela 3.5: Caracterização do carvão (MESA-PÉREZ et al., 2013)

Característica	Valor
C (% em massa)*	62,9
H (% em massa)*	4,4
O (% em massa)*	32,7
PCS (kJ/kg)*	21.400

*Bslc

Tabela 3.6: Composição da mistura de gases permanentes produzidos na pirólise* (MULLEN et al., 2010)

Componente	CO_2	CO	CH_4	H_2
Teor (% massa)	37,00	55,62	6,71	0,67

* Pirólise rápida de palha de cevada a 500°C, reator LFB alimentado com N_2

Tabela 3.7: Caracterização do material inerte

Característica	Valor	Ref.
Diâmetro médio da partícula (m)	$1{,}64 \times 10^{-4}$	a
Densidade aparente (kg m^{-3})	2.810	b
Densidade *bulk* (kg m^{-3})	1.500	b
Esfericidade média da partícula	0,6	b

a. Mesa-Pérez et al. (2013)
b. Mesa-Pérez (2004)

Quanto aos parâmetros cinéticos (A_i e E_i), foram selecionados dois grupos. O Grupo 1, apresentado na Tabela 3.8, foi utilizado por Janse, Westerhout e Prins (2000), enquanto o Grupo 2 foi utilizado por Kaushal e Abedi (2010), e está exibido na Tabela 3.9. Primeiramente

foram realizadas simulações no programa com o Grupo 1, em seguida com o Grupo 2, de modo que o grupo mais adequado pudesse ser escolhido a partir dos resultados obtidos.

Tabela 3.8: Grupo 1 de parâmetros cinéticos (JANSE, WESTERHOUT e PRINS, 2000)

Reação	A_i (s^{-1})	E_i (kJ $kmol^{-1}$)
1	$1.11x10^{11}$	177.000
2	$9.28x10^{9}$	149.000
3	$3.05x10^{7}$	125.000
4	$8.6x10^{4}$	87.800
5	$7.7x10^{4}$	87.800

Tabela 3.9: Grupo 2 de parâmetros cinéticos (KAUSHAL e ABEDI, 2010)

Reação	A_i (s^{-1})	E_i (kJ $kmol^{-1}$)
1	$1,43x10^{4}$	88.000
2	$4,12x10^{6}$	112.000
3	$7,37x10^{5}$	106.000
4	$3,66x10^{4}$	75.000
5	3,615	32.000

Outros parâmetros de entrada adotados estão apresentados na Tabela 3.10. Não foi encontrada na literatura uma correlação para calcular a massa de inventário ideal para uma determinada taxa de alimentação de biomassa, considerando um processo de fluidização nas temperaturas típicas de pirólise rápida (~500°C). Portanto, foi considerada uma razão entre a massa de areia (em kg) e a taxa de alimentação de biomassa (em kg/h), $R_{ar/bio}$, no valor de 0,6, condição na qual Mesa-Pérez et al. (2014) verificaram maior intensidade de reações de pirólise rápida para capim-elefante na mesma planta PPR-200. Outro parâmetro ótimo obtido desse mesmo trabalho foi a razão entre altura do leito fixo e diâmetro do leito, $R_{L_f D_b}$, com valor de 0,5.

Tabela 3.10: Outros parâmetros operacionais e fixos

Parâmetros	Valor	Ref.
Temperatura inicial da biomassa (°C)	25	-
Temperatura inicial do ar (°C)	25	-
Razão entre massa de areia e taxa de alimentação de biomassa (kg (kg/h)$^{-1}$)	0,6	a
Razão entre altura do leito fixo e diâmetro do leito	0,5	a
Pressão no reator (kPa)	101,32	-
Viscosidade dinâmica para a mistura de gases e vapores da pirólise a T ≈ 500°C (kg m^{-1} s^{-1})	3x10^{-5}	b
Número de furos por área do distribuidor de gás (m^{-2})	1.000	-
Aceleração da gravidade (m s^{-2})	9,81	-
Constantes dos gases ideais (kJ kmol^{-1} k^{-1})	8,314	-

a. Mesa-Pérez et al. (2014)
b. Mellin et al. (2014)

Após simulações realizadas com os dados de Mesa-Pérez et al. (2013), novas simulações foram executadas adotando-se parâmetros dos experimentos de Sellin et al. (2016) em uma planta de pirólise rápida PPR-10, também da Bioware Tecnologia, nos quais foi utilizada folha de bananeira como matéria-prima. A caracterização dessa biomassa está apresentada na Tabela 3.11, enquanto a Tabela 3.12 informa a caracterização do bio-óleo e do carvão obtidos. Quanto aos parâmetros de operação, considerou-se uma temperatura de leito de 490°C (média para a faixa de temperaturas do experimento) e uma taxa de alimentação de biomassa de 12 kg/h. Para os demais parâmetros, foram adotados os mesmos valores empregados nas simulações para a palha de cana-de-açúcar.

Tabela 3.11: Caracterização da folha de bananeira (SELLIN et al., 2016)

Característica	Valor
Umidade (% em massa)	7,80
Cinzas (% em massa)	5,70
C (% em massa)*	47,28
H (% em massa)*	6,74
O (% em massa)*	45,98
PCS (kJ/kg) *	19.770

*Bslc

Tabela 3.12: Caracterização do bio-óleo e do carvão da pirólise de folha de bananeira (SELLIN et al., 2016)

Característica	Valor
Bio-óleo	
C (% em massa)*	56,5
H (% em massa)*	7,9
O (% em massa)*	35,7
PCS (kJ/kg)*	25.000
Carvão	
C (% em massa)*	64
H (% em massa)*	4,3
O (% em massa)*	31,7
PCS (kJ/kg)*	23.800

*Bslc

O tempo de residência dos vapores de pirólise dentro do reator (t) também foi um dado de entrada do programa. Como nas duas referências consideradas esse dado não foi informado, adotou-se nas simulações um valor inicial de t = 1 s e, a cada teste, t era acrescido

de 1 s até que houvesse aproximação entre os valores obtidos para os rendimentos dos produtos e os valores medidos nos experimentos.

3.6 Metodologia de cálculo para o projeto do reator

Os cálculos para o projeto do reator foram executados conforme os algoritmos representados por fluxogramas nas figuras 3.3 a 3.7. A Figura 3.3 mostra resumidamente as etapas de cálculo do programa. Os cálculos relativos às reações químicas começam a ser executados para um valor inicial do percentual de ar estequiométrico (P_{ae}) igual a zero, seguidos do balanço de massa entre reagentes e produtos e do balanço energético do sistema. Se este não for satisfeito, aumenta-se o valor de P_{ae} e repetem-se os cálculos até que o equilíbrio energético seja atingido.

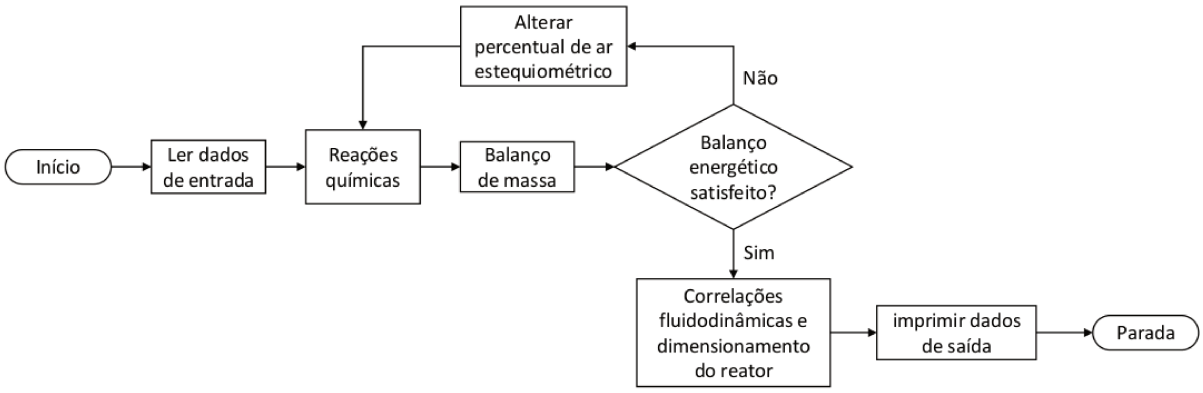

Figura 3.3: Algoritmo resumido do programa.

A Figura 3.4 mostra um algoritmo para a solução das reações de pirólise oxidativa de biomassa conforme o modelo proposto neste trabalho.

O balanço de massa entre reagentes e produtos foi realizado segundo o algoritmo representado na Figura 3.5. Primeiramente é feito o balanço de carbono ajustando-se o teor desse elemento no carvão resultante. Em seguida, as massas do elemento oxigênio são equilibradas alterando-se a vazão de água final. Por último, ajusta-se a quantidade de gás hidrogênio produzido para balancear o elemento hidrogênio no processo. Uma vez satisfeito o balanço de massas, são calculados os rendimentos dos produtos líquidos e sólidos do

processo, em relação à quantidade inicial de biomassa (em base de trabalho) inserida como dado de entrada, e o rendimento de produtos gasosos é obtido por diferença.

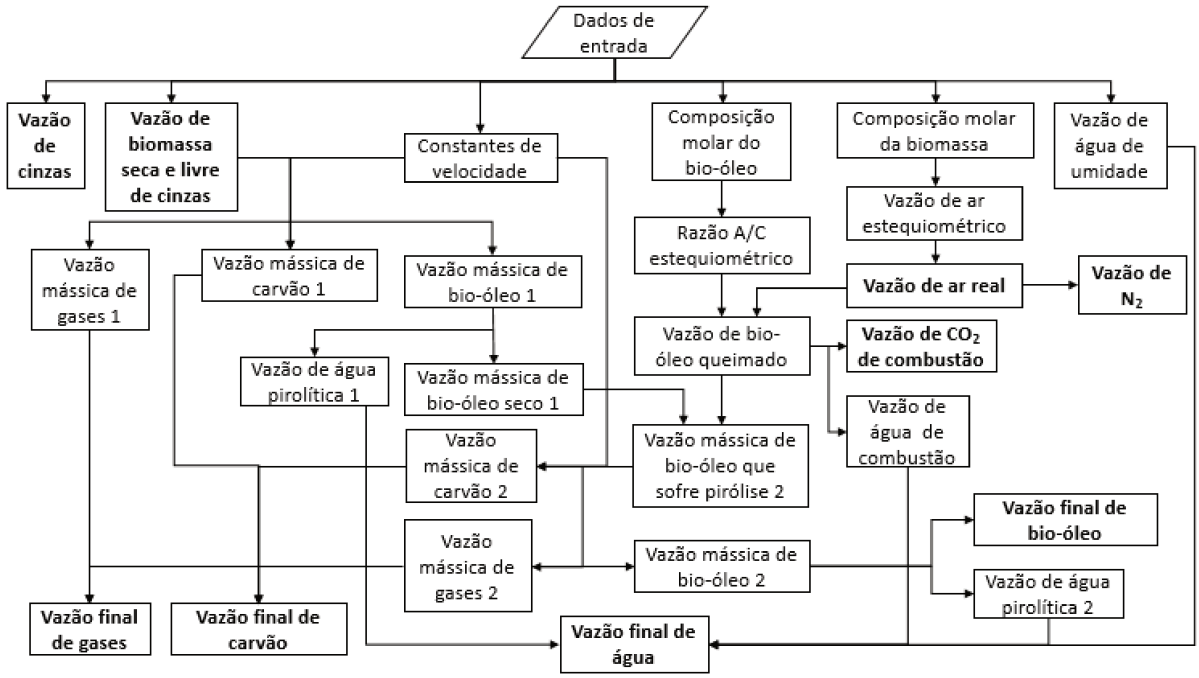

Figura 3.4: Algoritmo de solução para as reações de pirólise oxidativa de biomassa segundo o modelo proposto.

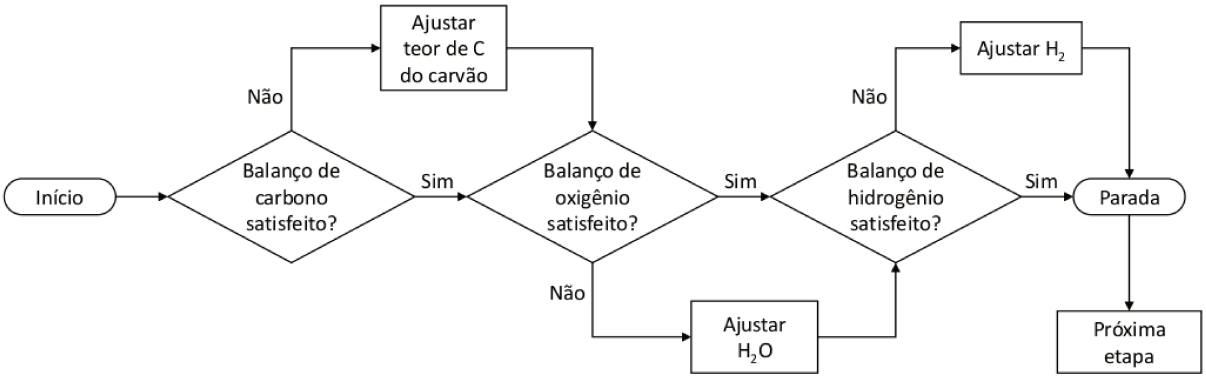

Figura 3.5: Algoritmo do balanço de massa entre reagentes e produtos.

A Figura 3.6 representa o algoritmo para a solução das correlações fluidodinâmicas para o dimensionamento do reator. Foi imposta a condição de que a velocidade superficial dos gases (U_0) ficasse pelo menos 5% acima da velocidade terminal das partículas de carvão

($U_{t,Ch}$), para que estas fossem arrastadas pelos gases para fora do reator. Assim, se $U_{0,inicial} \leq U_{t,Ch}$, então $U_0 = 1{,}05\ U_{t,Ch}$.

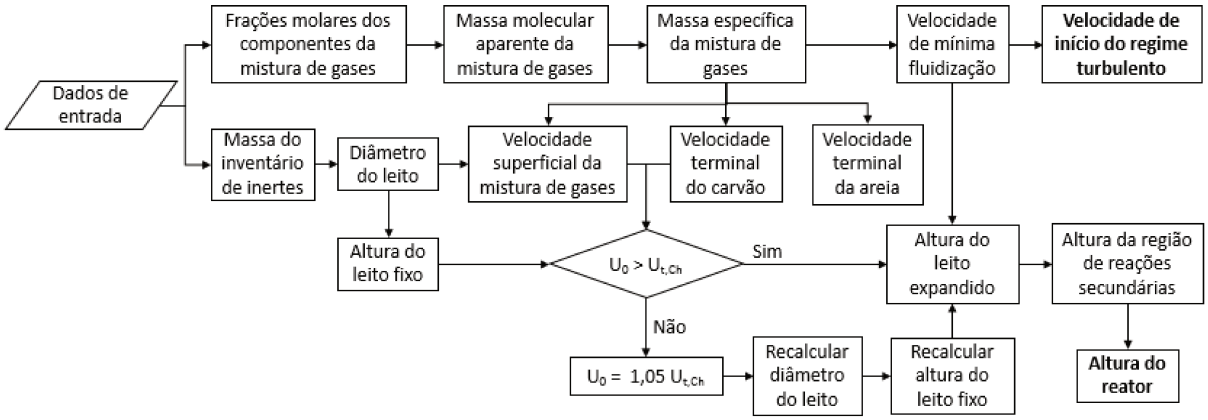

Figura 3.6: Algoritmo para solução das correlações fluidodinâmicas e cálculos do diâmetro e da altura do reator

Para o cálculo da altura do leito expandido (L_e), que é um dado necessário para o dimensionamento do reator, foi utilizado um processo iterativo conforme mostra a Figura 3.7.

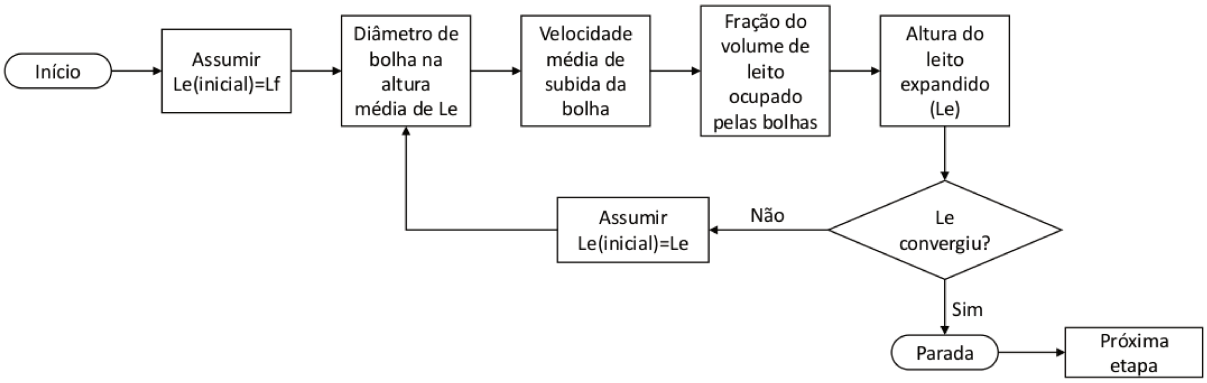

Figura 3.7: Algoritmo de cálculo da altura do leito expandido.

A partir da metodologia de cálculo proposta, foi desenvolvido o programa utilizando-se o software *MATLAB*. O código-fonte do programa encontra-se no Apêndice B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a validação do programa implementado, foram utilizados como referência principal os experimentos de Mesa-Pérez et al. (2013), e também alguns dados do experimento desenvolvido por Sellin et al. (2016). Dois grupos de parâmetros cinéticos A_i e E_i, sendo Grupo 1 (Tabela 3.8) e Grupo 2 (Tabela 3.9), foram selecionados e testados no programa como dados de entrada.

4.1 Rendimentos dos produtos da pirólise

Os rendimentos obtidos pelo programa, assim como aqueles medidos experimentalmente, foram calculados em relação à quantidade de biomassa inserida no reator, em base de trabalho. As primeiras simulações foram realizadas segundo parâmetros de Mesa-Pérez et al. (2013) para a pirólise de palha de cana-de-açúcar, e aplicando-se o Grupo 1 de parâmetros cinéticos.

A Figura 4.1 mostra os rendimentos de líquidos totais (η_{liq}) em função da temperatura do leito (T_b) e do tempo de residência dos vapores (t), para o Grupo 1 de parâmetros cinéticos. Foram representadas curvas de regressão linear para indicar a tendência do comportamento dos resultados em função da variação dos parâmetros. Verificou-se que em T_b = 470°C o rendimento calculado aproximou-se do resultado experimental para t = 12 s, enquanto em T_b = 550°C e T_b = 600°C as aproximações ocorreram para tempos de residência adotados a partir de 6 s, ou seja, tempos elevados em relação aos valores típicos para pirólise rápida (2 s ou menos).

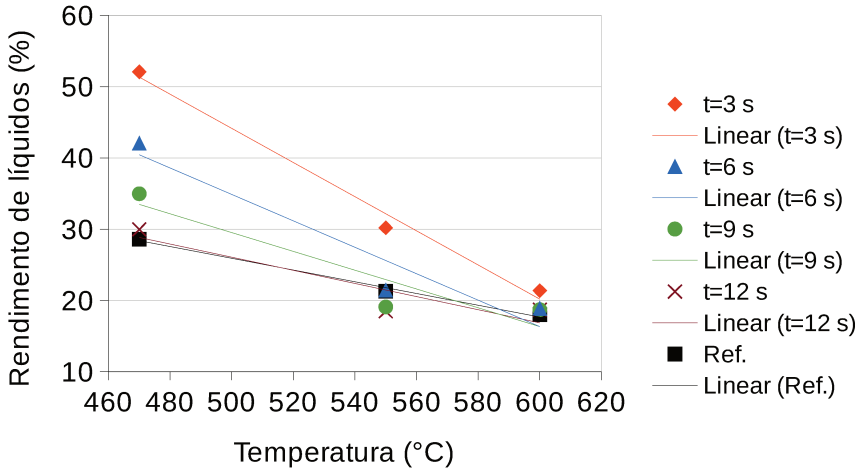

Figura 4.1: Rendimento de líquidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 1 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).

Para rendimentos de sólidos ($\eta_{sól}$) e gases (η_{gas}) totais, representados respectivamente nas Figuras 4.2 e 4.3, os resultados que mais se aproximaram dos valores de referência também foram para tempos de residência elevados, a partir de 6 s.

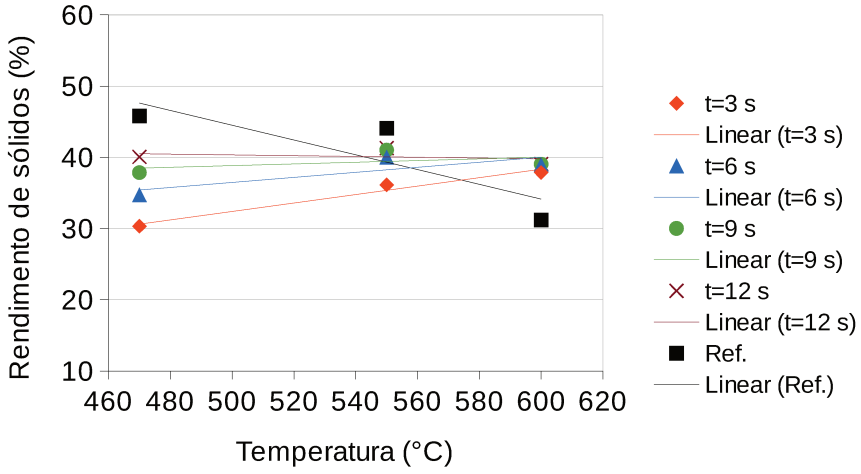

Figura 4.2: Rendimento de sólidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 1 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).

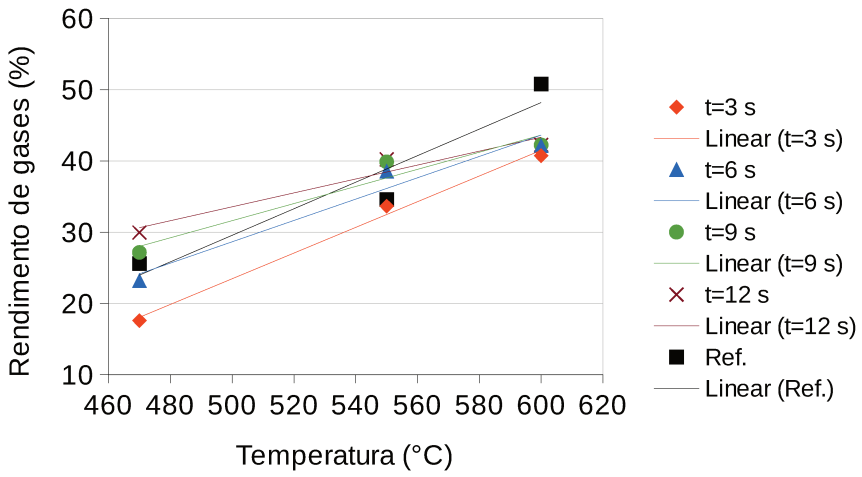

Figura 4.3: Rendimento de gases totais (exceto nitrogênio do ar) nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 1 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).

Dados os tempos de residência inadequados para os rendimentos que se aproximaram dos valores experimentais, foi então aplicado o Grupo 2 de parâmetros cinéticos, para os quais também foram obtidas curvas para $\eta_{líq}$, $\eta_{sól}$ e η_{gas} , conforme mostram as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente.

A Figura 4.4 indica uma diminuição no rendimento dos produtos líquidos com os aumentos da temperatura do leito e do tempo de residência dos vapores, como era esperado.

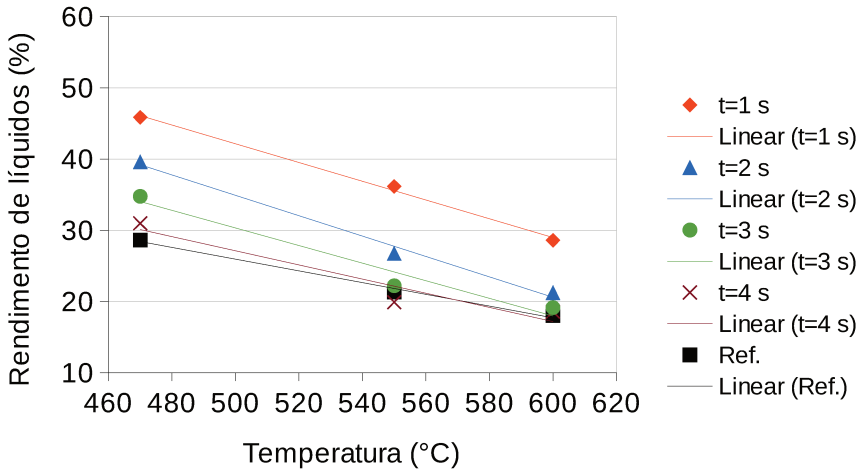

Figura 4.4: Rendimento de líquidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).

O valor de η_{liq} para T_b = 470°C foi mais próximo do resultado experimental pata t = 4 s, enquanto para T_b = 550°C e T_b = 600°C os resultados mais próximos da curva de referência foram para tempos de residência a partir de 3 s e 2 s, nessa ordem.

Pela Figura 4.5, notou-se que os rendimentos de sólidos totais também tendem a baixar com o aumento de T_b, assim como ocorreu na curva de referência, porém a variação nos resultados calculados pelo programa foi bem menor que aquela verificada nos resultados experimentais, o que pode ter sido consequência dos parâmetros cinéticos adotados. Quanto ao tempo de residência, esse fator não causou alterações significativas em $\eta_{sól}$, diferentemente do que foi observado na Figura 4.2 para o Grupo 1 de parâmetros cinéticos, nas temperaturas de 470°C e 550°C. Isso pode ter ocorrido porque o fator de frequência A_5 (reação de formação de carvão secundário) do Grupo 2 de parâmetros cinéticos é bastante inferior em relação ao mesmo parâmetro do Grupo 1. Apesar das diferenças, os desvios em relação aos resultados experimentais na Figura 4.5 foram inferiores a 20% para todas as temperaturas de leito e tempos de residência considerados.

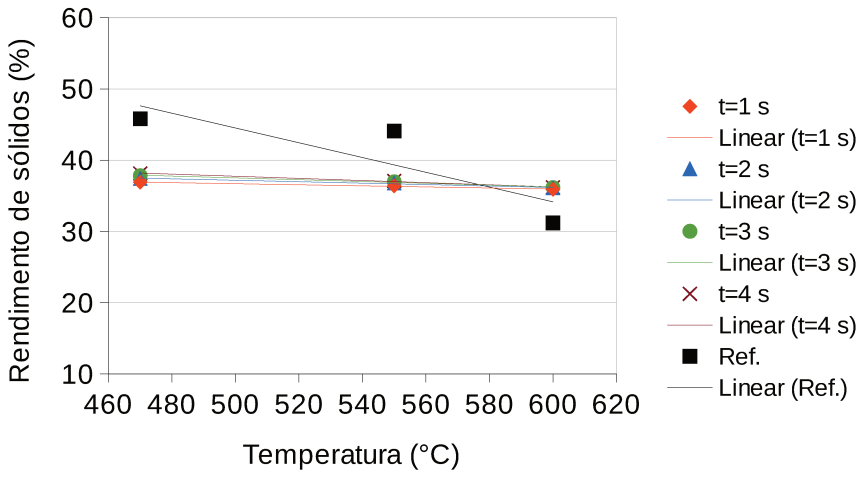

Figura 4.5: Rendimento de sólidos totais nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).

Os rendimentos dos gases totais (Figura 4.6), por sua vez, aumentaram com o crescimento da temperatura, assim como na curva de referência, e também com os tempos de residência. Resultados para t = 2 s e t = 3 s ficaram mais próximos dos valores experimentais nas temperaturas de 470°C e 550°C. Para a temperatura de 600°C, ficou evidente a convergência dos resultados com o aumento do tempo de residência. Isso aconteceu porque,

acima de um certo valor de t, o acréscimo de gases permanentes secundários à mistura final passa a ser insignificante devido à baixa disponibilidade de bio-óleo seco para ser convertido dentro do reator, segundo o modelo proposto.

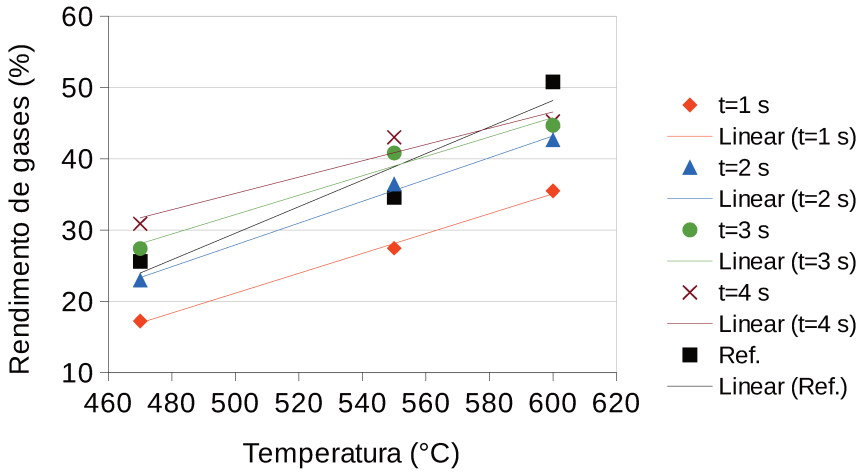

Figura 4.6: Rendimento de gases totais (exceto nitrogênio do ar) nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).

Como foi verificado nos resultados de rendimentos dos produtos obtidos a partir do programa, o Grupo 2 de parâmetros cinéticos implicou proximidade com os resultados experimentais para tempos de residência mais adequados ao processo de pirólise rápida (2 s a 4 s), com relação aos resultados obtidos utilizando-se o Grupo 1 de parâmetros cinéticos (6 s a 12 s). Sendo assim, o Grupo 2 de parâmetros cinéticos foi adotado como padrão para o modelo proposto.

Simulações foram feitas também para outros parâmetros de operação e de caracterização de regentes e produtos, segundo o experimento de pirólise rápida oxidativa de Sellin et al. (2016), que ocorreu sob temperatura de leito entre 480°C e 500°C e no qual foi empregada folha de bananeira como matéria-prima. Os resultados para os rendimentos dos produtos obtidos pelo modelo, utilizando-se o Grupo 2 de parâmetros cinéticos, e os resultados de referência estão apresentados na Figura 4.7. Novamente foi verificado que o aumento do tempo de residência provocou decréscimo em $\eta_{líq}$ e elevação em η_{gas}, como era esperado. Os valores para $\eta_{sól}$ variaram muito pouco com o aumento de t e mantiveram-se aproximadamente 38% acima do valor experimental. O resultado para $\eta_{líq}$ aproximou-se do valor experimental para t = 4 s, assim como aconteceu para a simulação com palha de cana-

de-açúcar na temperatura de 470°C. No entanto, para o mesmo t = 4 s, η_{gas} foi 21% menor que o valor de referência.

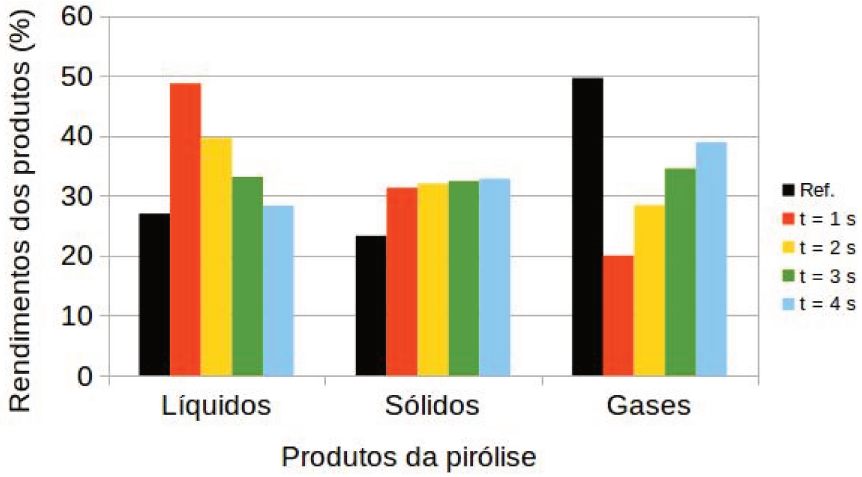

Figura 4.7: Rendimento dos produtos da pirólise nas simulações para folha de bananeira. Grupo 2 de parâmetros cinéticos. Ref.: Sellin et al. (2016).

Deve-se levar em conta que os cálculos dos rendimentos dos produtos, tanto nas simulações quanto nos experimentos de referência, foram realizados em relação apenas à biomassa inserida no reator, desprezando-se a participação do oxigênio do ar como reagente. Além disso, os rendimentos dos gases foram obtidos por diferença em relação aos rendimentos calculados para líquidos e sólidos. Esses fatores, em conjunto, podem ter implicado alguns desvios em relação à realidade.

4.2 Sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros cinéticos

A partir dos resultados para os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa segundo o modelo proposto, obtidos nas simulações para a palha de cana-de-açúcar, verificou-se que a adoção de novos parâmetros cinéticos (fator de frequência, A_i, e energia de ativação, E_i) causou grandes variações nos rendimentos e nos tempos de residência que implicavam maior aproximação com os resultados experimentais. Para entender melhor a sensibilidade do modelo às variações desses parâmetros, foram realizadas simulações aumentando-se cada

parâmetro cinético das cinco reações do modelo em 20%, um de cada vez, e compararam-se os resultados dos rendimentos dos produtos para valores de referência obtidos sem variação desses parâmetros. Essas simulações foram feitas considerando-se a palha de cana-de-açúcar como matéria-prima, T_b = 470°C e t = 1 s.

As figuras 4.8 e 4.9 mostram os resultados dos rendimentos dos produtos da pirólise em função das variações no fator de frequência e na energia de ativação, respectivamente, e o Grupo 1 de parâmetros cinéticos foi adotado como referência. A Figura 4.8 mostrou que o aumento nos fatores de frequência causou variações mínimas nos rendimentos dos produtos. Já a partir da Figura 4.9, foi observado que os aumentos nas energias de ativação provocou grandes alterações nos resultados, com redução nos rendimentos do produto da reação correspondente ao parâmetro, e aumento nos rendimentos dos demais. Esse comportamento era esperado, visto que o parâmetro E_i está presente no numerador do expoente da equação de Arrhenius (equação 2.7). As maiores variações foram verificadas para o aumento da energia de ativação da reação 2 (E_2), com redução de 87,49% em $\eta_{líq}$ e aumentos de 106,06% e 198,01% em $\eta_{sól}$ e η_{gas}, respectivamente.

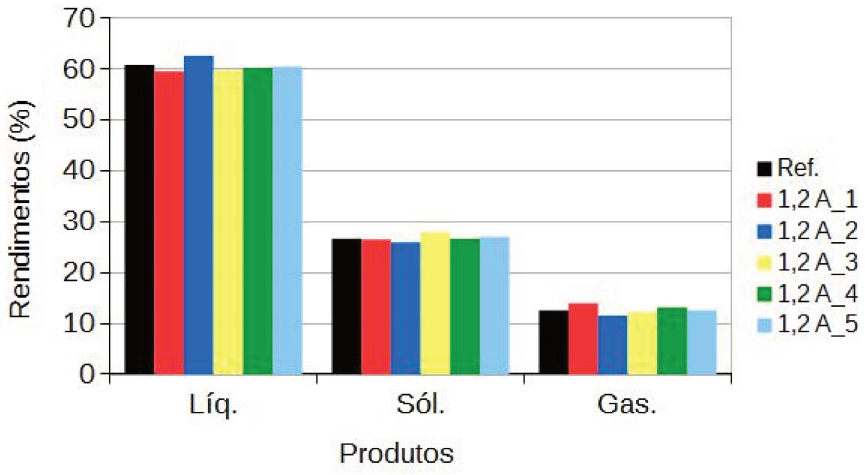

Figura 4.8: Influência do aumento do fator de frequência (A_i) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 1 de parâmetros cinéticos.

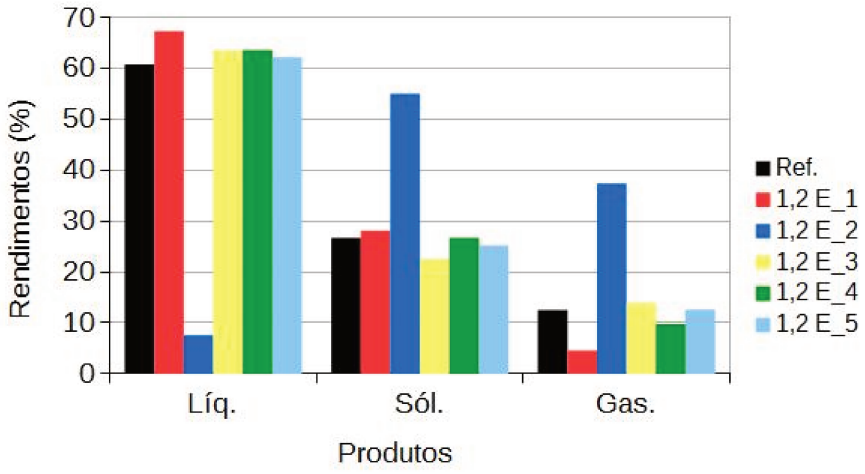

Figura 4.9: Influência do aumento da energia de ativação (E_i) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 1 de parâmetros cinéticos.

Comportamentos semelhantes foram verificados nas simulações com o Grupo 2 de parâmetros cinéticos, conforme mostram as Figuras 4.10 e 4.11. Variações nos rendimentos dos produtos foram bastante reduzidas para aumentos nos parâmetros A_i, conforme a Figura 4.10. Já a Figura 4.11 mostra que incrementos em E_i novamente implicaram fortes mudanças nos rendimentos, sendo as maiores delas ainda para o parâmetro E_2, com diminuição de 78,67% em η_{liq} e aumentos de 83,36% e 30,76% em $\eta_{sól}$ e η_{gas}, respectivamente.

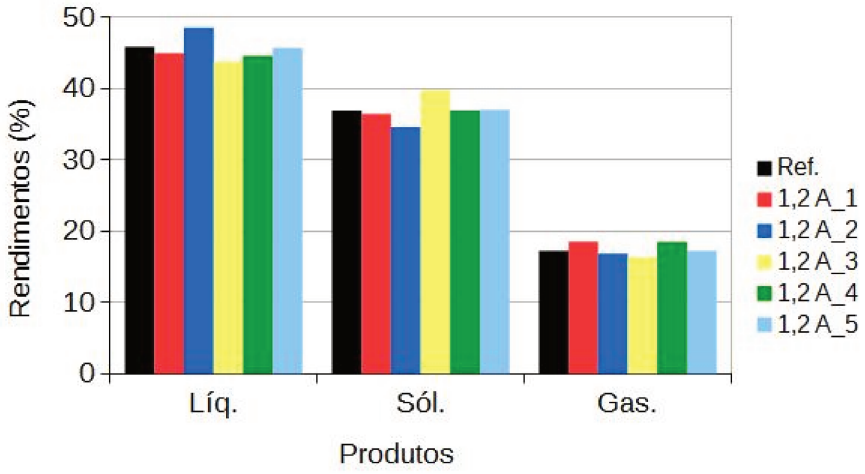

Figura 4.10: Influência do aumento do fator de frequência (A_i) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 2 de parâmetros cinéticos.

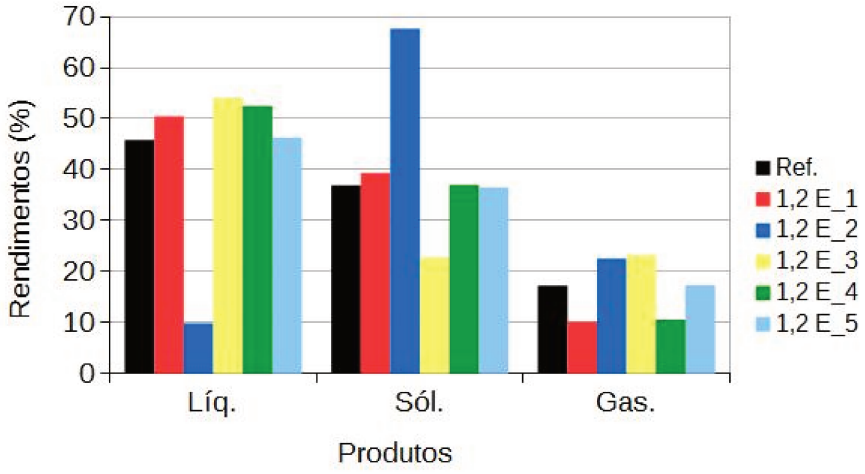

Figura 4.11: Influência do aumento da energia de ativação (E_i) sobre os rendimentos dos produtos da pirólise oxidativa. Ref.: Grupo 2 de parâmetros cinéticos.

4.3 Percentual de ar estequiométrico

A Figura 4.12 relaciona o percentual de ar estequiométrico (P_{ae}) com a temperatura do leito e o tempo de residência dos vapores, segundo os resultados obtidos nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Foi verificado que P_{ae} aumentou com a elevação da temperatura tanto para os resultados do modelo quanto para os experimentais. Isso ocorreu porque, para manter o leito a temperaturas mais elevadas, o sistema requer maior geração de energia térmica a partir da combustão dos vapores pirolíticos e, portanto, precisa ser alimentado com maior quantidade de ar. Também foi observado que, para cada temperatura considerada, P_{ae} cresceu com o aumento de t. Os maiores valores obtidos para P_{ae} pelo modelo, no entanto, correspondem à metade dos valores experimentais. Uma das explicações para isso foi que, no modelo, não foram consideradas perdas de energia térmica para as vizinhanças do sistema, o que ocorreria em um reator real.

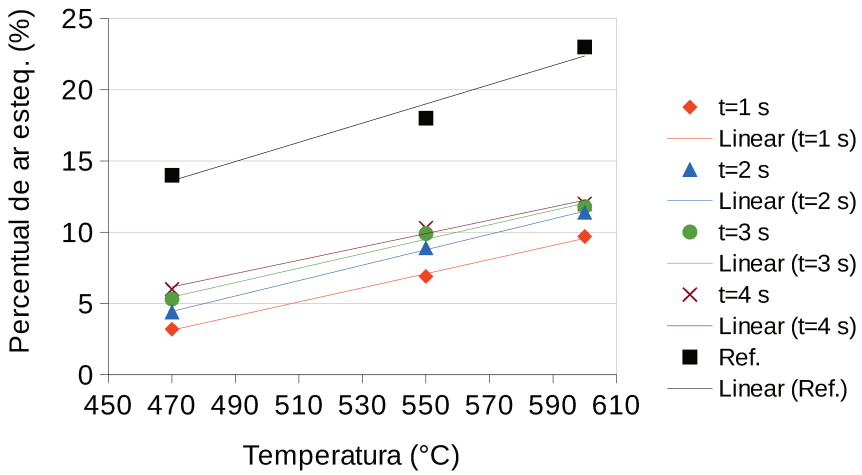

Figura 4.12: Percentual de ar estequiométrico nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Ref.: Mesa-Pérez et al. (2013).

Nas simulações para folhas de bananeira, também foi observado o crescimento da porcentagem de ar estequiométrico com o aumento de t, como mostra a Tabela 4.1. Do mesmo modo como ocorreu nas simulações com palha de cana-de-açúcar, o P_{ae} para t = 4 s correspondeu à metade do valor obtido experimentalmente.

Tabela 4.1: Percentual de ar estequiométrico nas simulações para folha de bananeira. Ref. Sellin et al. (2016).

	Modelo				Ref.
	t = 1 s	t = 2 s	t = 3 s	t = 4 s	
P_{ae} (%)	1,0	2,8	4,0	4,9	10,0

4.4 Velocidade superficial da mistura de gases

Visto que nos processos de pirólise rápida em reatores LFB deve-se garantir a elutriação das partículas de carvão, porém sem perdas de material inerte (areia), foi realizada uma comparação da velocidade superficial dos gases no *freeboard* (U_0) com as velocidades terminais das partículas de carvão ($U_{t,Ch}$) e de areia ($U_{t,a}$). A Figura 4.13 mostra as curvas para

essas três velocidades em função do tempo de residência dos vapores, para o grupo P1 de parâmetros de entrada operacionais para simulações com palha de cana-de-açúcar.

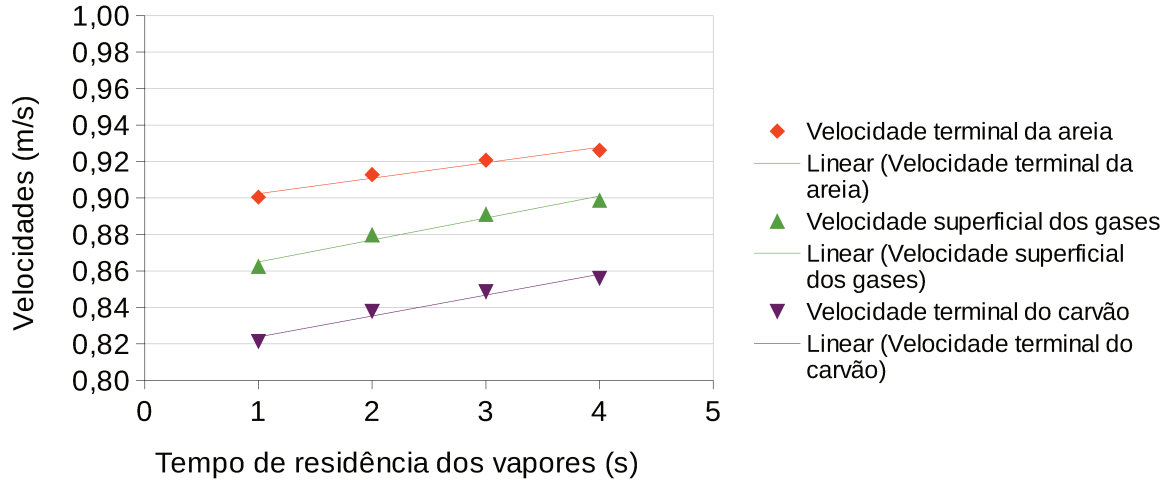

Figura 4.13: Velocidade superficial dos gases (U_0) e velocidades terminais das partículas de areia ($U_{t,a}$) e carvão ($U_{t,Ch}$), para T_b = 470°C e $\dot{m}_{bio}$ = 147,3 kg/h

Os resultados para U_0 ficaram 5% acima de $U_{t,Ch}$, de acordo com a condição prevista na metodologia de que se $U_{0,inicial} \leq U_{t,Ch}$, então $U_0 = 1{,}05\ U_{t,Ch}$, garantindo que os gases pudessem arrastar as partículas de carvão para fora do reator. Além disso, foi observado que os valores de U_0 ficaram entre 3% e 4,2% abaixo dos de $U_{t,a}$. Apesar de obedecerem à condição $U_0 < U_{t,a}$, obrigatória para que se evite a perda de areia, esses valores ficaram muito próximos de modo que, dependendo dos dados de entrada considerados, U_0 poderia facilmente ficar acima de $U_{t,a}$, o que implicaria a necessidade de se adotar um diâmetro de partícula maior para a areia.

Verificou-se também que U_0 eleva-se com o aumento de t. Isso pode estar relacionado à maior decomposição dos compostos orgânicos do bio-óleo em outros compostos de menor peso molecular, nas reações secundárias para t mais elevado. Essa ocorrência implica maior vazão volumétrica da mistura gasosa e, consequentemente, maior velocidade superficial para diâmetro, pressão e temperatura interna do reator constantes ou com variações mínimas.

Outro aspecto importante a ser considerado, em reatores LFB, é que U_0 esteja acima da velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) e abaixo da velocidade de início do regime turbulento (U_k), de modo que a fluidização permaneça no regime borbulhante. Os valores para U_{mf} ficaram ao redor de 0,011 m/s, e para U_k, entre 4,41 m/s e 4,94 m/s considerando todas as

simulações para os grupos de parâmetros operacionais P1, P2 e P3. Os resultados para U_0, por sua vez, variaram entre 0,86 m/s e 0,92 m/s, como mostra a Figura 4.14, ou seja, todos dentro da faixa de velocidades para regime borbulhante. Pela mesma figura, foi verificado também que, para t fixo, os valores de U_0 subiram com o aumento da temperatura, resultado da diminuição da densidade da mistura de gases e, consequentemente, do aumento de sua vazão volumétrica.

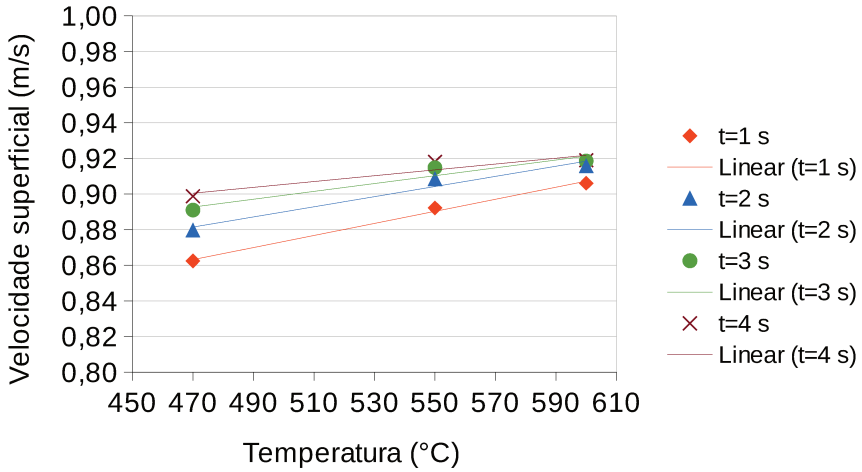

Figura 4.14: Velocidade superficial dos gases nas simulações para palha de cana-de-açúcar

4.5 Diâmetro do reator

A partir dos dados de entrada, havia sido estabelecida uma razão fixa entre a massa do inventário de inertes e a taxa de alimentação de biomassa ($R_{a/bio}$ = 0,6), e também uma relação fixa entre a altura e o diâmetro do leito estacionário de partículas (R_{L_f/D_b} = 0,5). Desta forma, os valores para o diâmetro do reator, D_R (assumido como igual ao diâmetro do leito estacionário, D_b), variariam apenas em função da taxa de alimentação de biomassa. Porém, com a exigência de que U_0 estivesse acima de $U_{t,Ch}$, ajustes em D_b poderiam ser necessários, de modo que essa dimensão também variaria em função de outros parâmetros, como tempo de residência e temperatura. Isso pode ser verificado na Figura 4.15, para simulações com palha de cana-de-açúcar, que mostra um incremento nos valores de D_R com a

adição de t, e também um aumento inicial de D_R com a subida da temperatura, seguido de uma queda, provavelmente devido à compensação pela diminuição da taxa de alimentação de biomassa em T_b = 600°C. Apesar das variações, os valores de D_R permaneceram numa faixa entre 0,35 m e 0,45 m, na qual se encontra o valor de referência (0,42 m). Os tempos de residência que implicaram maior aproximação com o valor de referência foram de 4 s para T_b = 470°C e T_b = 600°C, e de 2 s para T_b = 550°C.

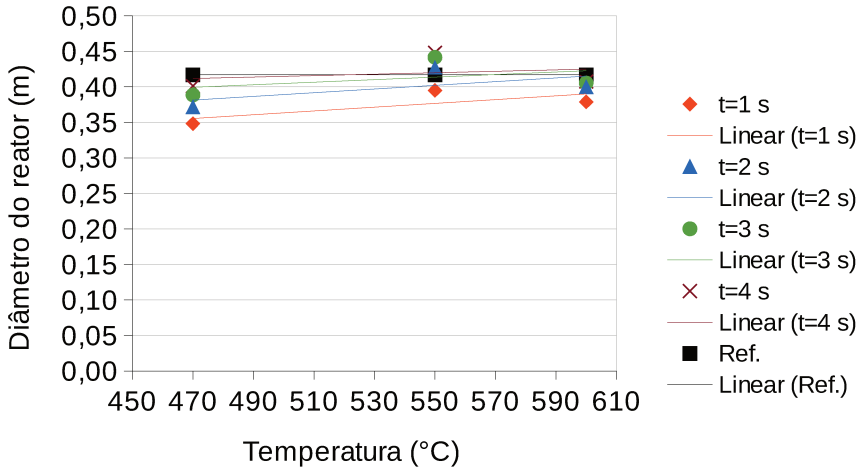

Figura 4.15: Diâmetro interno do reator nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Comparação dos resultados do modelo com a altura do reator PPR-200 utilizado por Mesa-Pérez (2013).

Não foi realizada análise de diâmetro de reator a partir das simulações para folha de bananeira, pois as dimensões do reator utilizado nos experimentos não foram informadas por Sellin et al. (2016), de modo que não haveria referência para comparações.

4.6 Altura do reator

A Figura 4.16 mostra a variação da altura do reator (L_R) com T_b e t, conforme resultados das simulações para palha de cana-de-açúcar. Como era esperado, quanto maior foi o t considerado, maior foi L_R, uma vez que a distância a ser percorrida pelos vapores deveria ser mais longa para um maior tempo de residência. O valor de t para o qual houve maior

aproximação de L_R ao valor de referência foi de 3 s, com diferença máxima de 12,7%. Também foi notado que, para um mesmo t, a variação da temperatura interferiu muito pouco nos valores de L_R, o que pode ter sido consequência da redução de $\dot{m}_{bio}$ com o aumento de T_b.

Não foi realizada análise de altura de reator a partir das simulações para folha de bananeira, pelo mesmo motivo pelo qual não se analisaram valores de diâmetro, uma vez que em Sellin et al. (2016) não foram informadas as dimensões do reator utilizado nos experimentos.

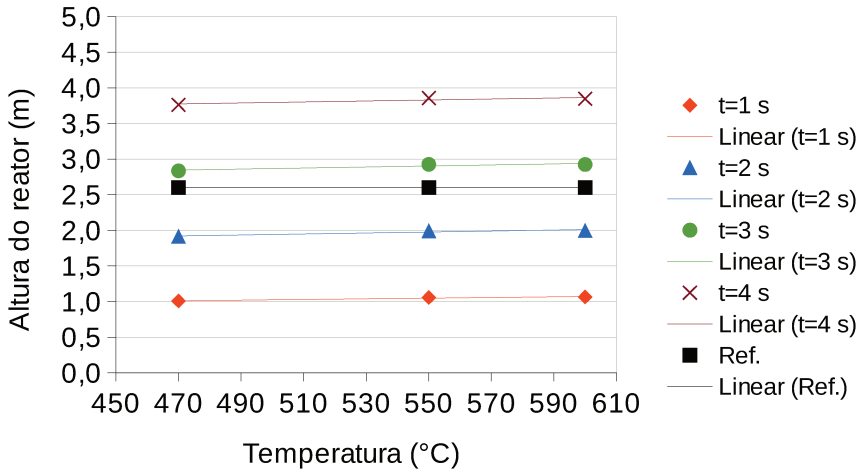

Figura 4.16: Altura do reator nas simulações para palha de cana-de-açúcar. Comparação dos resultados do modelo com a altura do reator PPR-200 utilizado por Mesa-Pérez (2013).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi proposto um modelo matemático para a pirólise oxidativa de biomassas em reator de leito fluidizado borbulhante, e em seguida foi desenvolvido um programa para o cálculo dos rendimentos dos produtos, do percentual de ar estequiométrico necessário para regime autotérmico e das dimensões internas do reator.

A partir dos resultados obtidos, foi verificada a forte influência dos parâmetros cinéticos selecionados sobre os rendimentos dos produtos da pirólise. A análise de sensibilidade do modelo a esses parâmetros mostrou que a energia de ativação foi o parâmetro que mais causou variações nos rendimentos dos produtos, especialmente a energia de ativação para a reação 2 do modelo cinético adotado. Um aumento de 20% nessa variável provocou reduções de até 87,49% nos rendimentos de líquidos e aumentos de até 106,06% e 198,01% nos rendimentos de sólidos e gases, respectivamente, considerando T_b = 470°C e t = 1 s. O Grupo 2 de parâmetros cinéticos selecionados implicou aproximação dos rendimentos aos valores experimentais para tempos de residência dos vapores mais favoráveis, em comparação com tempos típicos em um processo de pirólise rápida.

A variação dos rendimentos dos produtos correspondeu qualitativamente ao comportamento esperado, com redução nos rendimentos de líquidos e sólidos e acréscimo no rendimento de gases ao se elevar a temperatura. Aumentos no tempo de residência implicaram diminuição nos rendimentos de líquidos, enquanto os de gases aumentaram. O tempo de residência médio para as melhores aproximações dos rendimentos em relação aos valores de referência foi de 3 s para simulações com palha de cana-de-açúcar e de, no mínimo, 4 s para simulações com folha de bananeira.

Os resultados do programa para o percentual de ar estequiométrico que garantisse o regime autotérmico foram crescentes com o aumento da temperatura, assim como aqueles obtidos experimentalmente. Apesar disso, os valores calculados a partir do modelo foram inferiores aos valores experimentais, indicando a necessidade de se incluir no balanço energético as perdas de energia térmica do sistema para o ambiente.

Os valores resultantes para a velocidade superficial dos gases ficaram acima da velocidade terminal das partículas de carvão, para que houvesse o transporte desse material

para fora do leito, como o projeto previa, e abaixo da velocidade terminal das partículas de areia, para que estas permanecessem no leito.

A elevação do tempo de residência dos vapores no reator implicou aumento nos valores do diâmetro do reator e, em maior intensidade, na altura do reator, como era previsto. O tempo de residência de 3 s foi o que gerou resultados para altura do reator mais próximos do valor de referência (PPR-200), com variação de no máximo 12,7%.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser mencionados os seguintes procedimentos:

- Consideração de perdas de energia térmica para as vizinhanças do reator a partir da análise de reatores reais.
- Subdivisão do modelo do reator em diversos volumes de controle, de modo que se levem em conta as variações de composição e de velocidade da mistura gasosa em diferentes pontos ao longo da altura do reator.
- Previsão da taxa de encolhimento das partículas de biomassa durante o processo de pirólise, com melhor determinação da massa específica do carvão resultante, de modo que se possa calcular a velocidade terminal do produto sólido com maior precisão, garantindo sua máxima remoção do reator.
- Adoção de uma correlação criteriosa entre a massa de inventário de inertes e a taxa de alimentação de biomassas em processos de leito fluidizado sob temperaturas típicas da pirólise rápida (~ 500°C).
- Adoção de modelo diferencial, em duas ou três dimensões.

Referências

ABRAHAMSEN, A. R.; GELDART, D. Behaviour of gas-fluidized beds of fine powders part I. Homogeneous expansion. **Powder Technology**, v. 26, p. 35-46, 1980.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties. **Energy Fuels**, v. 26, p. 1353–1362, 2012.

ARAKI, T.; NIIKAWA, K.; HOSODA, H.; NISHIZAKI, H.; MITSUI, S.; ENDOH, K.; YOSHIDA, K. Development of fluidized-bed pyrolysis of waste tires. **Conservation and Recycling**, v. 3, n. 2, p. 155–164, 1979.

BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. **Energy Conversion and Management**, v. 45, 9-10, p. 1297-1327, 2004.

BASU, P.; KAUSHAL, P. Modeling of pyrolysis and gasification of biomass in fluidized beds: a review. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 4, n. 21, p. 1-45, 2009.

BEAUMONT, O. Flash pyrolysis products from beech wood. **Wood and Fiber Science**, v.17, n. 2, p. 228-239, 1985.

BI, H.; FAN, L. S. Existence of turbulent regime in gas-solid fluidization. **AIChE Journal**. v. 38, n. 2, p. 297-301, 1992.

BOUCHER, M. E.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; ROY, C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. B**iomass and Bioenergy**, v. 19, p. 351–361, 2000.

BOUKIS, I. P.; BEZERGIANNI, S.; GRAMMELIS, P.; BRIDGWATER, A. V. CFB air-blown flash pyrolysis. Part II: Operation and experimental results. **Fuel**, v. 86, p. 1387–1395 , 2007.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical engineering journal**, v. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**. Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.

BTG - Biomass Technology Group. Fast Pyrolysis. Disponível em: <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>. Acesso em: 25 out. 2016.

BTG-BTL. Empyro Project. Disponível em: <https://www.btg-btl.com/en/company/projects/empyro>. Acesso em: 25 out. 2016.

CAMARGO, Fernando de Lima. **Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante.** 2006. 262p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, 2006.

CARRIER, M.; JOUBERT, J.-E.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129–138, 2013.

CHAN, W. R.; KELBON, M.; KRIEGER, B. B. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. **Fuel**, v. 64, n. 11, p. 1505-1513, 1985.

CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O. **Biomassa para Energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. p. 47,48, 333-337, 357, 370.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidodinâmicos**. São Paulo: Blucher, 2012, p. 127-131, 265.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 590–59, 2004.

DE WILD, P.; REITH, H.; HEERES, E. Biomass pyrolysis for chemicals. **Biofuels**, v. 2, p. 185-208, 2011.

DEMIRBAŞ, A; ARIN, G. An Overview of Biomass Pyrolysis. **Energy Sources**, v. 24, p. 471-482, 2002.

DUPONT, C.; CHIRIAC, R.; GAUTHIER, G.; TOCHE, F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues. **Fuel**, v. 115, p. 644–651, 2014.

EISERMANN, W.; JOHNSON, P.; CONGER, W. L. Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash. **Fuel Processing Technology**, v. 3, p. 39–53, 1980.

ENSYN, Evolution of Next Generation Bioproducts, International Bioenergy Conference & Exhibition, 17 jun. 2016. Apresentação para conferência internacional. Disponível em: <http://www.ensyn.com/presentations.html>. Acesso em: 26 out. 2016.

ENVERGENT TECHNOLOGIES - The practical, proven path to green energy, 2010. Disponível em: <https://www.envergenttech.com/technology/rtp/>. Acesso em: 26 out. 2016.

FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDU, J.; DEVESA, J. Kinetics of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with $CoCl_2$ in a fluidized bed reactor and in a pyroprobe 100. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 9, p. 1846-1855., 1990.

GELDART, D. The effect of particle size and size distribution on the behaviour of gas-fluidised beds. **Powder Technology**, v. 6, n. 4, p. 201-215, 1972.

GELDART, D. Types of gas fluidization. **Powder Technology**, v.7, p. 285-292, 1973.

GLASSMAN, I. **Combustion.** 2. ed. Orlando, FL: Harcourt Brace Jovanovich, 1987, 501 p.

GREENHALF, C. E.; NOWAKOWSKI, D. J.; HARMS, A. B.; TITILOYE, J.O.; BRIDGWATER, A. V. A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. **Fuel**, v. 108, p. 216–230, 2008.

GUPTA, M.; YANG, J.; ROY, C. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. **Fuel**, v. 82, p. 919–927, 2003.

GÓMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B.; MESAP-PÉREZ, J. M.; SEYE, O.; LINERO, F. A. B. Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, Campinas, 2003, 3. **Scielo Proceedings**. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.phppid=MSC0000000022000000200020&script=sci_arttext>. Acesso em: 16 Nov. 2016.

HAIDER, A.; LEVENSPIEL, O. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. **Powder Technology**, v. 58, p. 63-70, 1989.

HE, F.; YI, W.; BAI, X. Investigation on caloric requirement of biomass pyrolysis using TG-DSC analyzer. **Energy Convers Manage**, v. 47, p. 2461-2469. 2006.

ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; HIN, T. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5910-5923, 2012.

JANSE, A. M. C.; WESTERHOUT, R. W. J.; PRINS, W. Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle. **Chemical Engineering and Processing**, v. 39, p. 239–252 , 2000.

KAUSHAL, P.; ABEDI, J. A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 748–755, 2010.

KOUFOPANOS, C.A., MASCHIO, G.; LUCCHESI, A. Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass components. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 75-84., 1989.

KOUFOPANOS, C. A.; PAPAYANNAKOS, N.; MASCHIO, G.; LUCCHESI, A. Modelling of the Pyrolysis of Biomass Particles. Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, p. 907-915, 1991.

KUNII, D., LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. 2 ed. Stoneham: Butterworth - Heinemann, 1991, p. 1-3, 61-80, 147.

LARFELDT, J.; LECKNER, B.; MELAAEN, M. C. Modelling and measurements of the pyrolysis of large wood particles. **Fuel**, v. 79, p. 1637-1643, 2000.

LÉDÉ, J. Biomass fast pyrolysis reactors: a review of a few scientific challenges and of related recommended research topics. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP Energies nouvelles, v. 68, n. 5, p. 801-814, 2013

LEE, J. M.; LEE, J. S.; KIM, J. R.; KIM, S. D. Pyrolysis of waste tires with partial oxidation in a fluidized-bed reactor. **Energy**, v. 20, n. 10, p. 969–976, 1995.

LI, D.; BERRUTI, F.; BRIENS, C. Autothermal fast pyrolysis of birch bark with partial oxidation in a fluidized bed reactor. **Fuel**, v. 121, p. 27–38, 2014.

MARSHALL, A. S. Commercial application of pyrolysis technology in agriculture. Ontario Federation of Agriculture, 2013. Technical report.

MEIER, D.; VAN DE BELD, B.; BRIDGWATER, A. V.; ELLIOTT, D. C.; OASMAA, A.; PRETO, F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 619–641, 2013.

MELLIN,P.; KANTARELIS, E.; ZHOU, C.; YANG, W. Simulation of bed dynamics and primary products from fast pyrolysis of biomass: steam compared to nitrogen as a fluidizing agent. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 53, p. 12129−12142, 2014.

MERRICK, D. Mathematical models of the thermal decomposition of coal. **Fuel**, v. 62, p. 540-546, 1983.

MESA-PÉREZ, Juan Miguel. **Testes em uma planta de pirolise rápida de biomassa em leito fluidizado:** criterios para sua otimização. 2004. 162p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP.

MESA-PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B.; MARÍN-MESA, H. R.; ROCHA, J. D.; PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; CASCAROSA, E. A statistical analysis of the auto thermal fast pyrolysis of elephant grass in fluidized bed reactor based on produced charcoal. **Applied Thermal Engineering**, v. 65, p. 322-329, 2014.

MESA-PÉREZ, J. M.; ROCHA, J. D.; BARBOSA-CORTEZ, L. A.; PENEDO-MEDINA, M.; LUENGO, C. A.; CASCAROSA, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, p. 167–175, 2013.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N.; BOETTNER, D.D.; BAILEY, M.B. **Princípios de termodinâmica para engenharia.** 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos, p. 91, 2013. 819 p.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2104–2109, 2008.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; HICKS, K. B.; GOLDBERG, N. M.; MOREAU, R. A. Analysis and comparison of bio-oil produced by fast pyrolysis from three barley biomass/byproduct streams. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 699–706, 2010.

NEGAHDAR, L.; GONZALEZ-QUIROGA, A.; OTYUSKAYA, D.; TORAMAN, H. E.; LIU, L.; JASTRZEBSKI, J. T. B. H.; VAN GEEM, K. M.; MARIN, G. B.; THYBAUT, J. W.; WECKHUYSEN, B. M. Characterization and comparison of fast pyrolysis bio-oils from pinewood, rapeseed cake, and wheat straw using ^{13}C nmr and comprehensive GC x GC. **ACS Sustainable Chemestry and Engineering**, v. 4, p. 4974−4985, 2016.

NIST Livro de Química na Web. Disponível em: http://webbook.nist.gov/chemistry/ Acesso em: 01 maio 2017.

OASMAA, A; CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oilsstate of the art for the end users. **Energy & Fuels**, v. 13, p. 914-921, 1999.

OASMAA, A.; VAN DE BELD, B.; SAARI, P.; ELLIOTT, D.C.; SOLANTAUSTA, Y. Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Energy Fuels**, v. 29, p. 2471–2484, 2015.

RADLEIN, D.; QUIGNARD, A. A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP Energies nouvelles, v. 68, n. 4, p. 765-783, 2013.

RINGER, M.; PUTSCHE, V.; SCAHILL, J. **Large-scale pyrolysis oil production: a technology assessment and economic analysis**. National Renewable Energy Laboratory. Technical report, Novembro 2006, 58 p. NREL/TP-510-37779

ROCHA, J. D.; OLIVARES-GÓMEZ, E.; MESA-PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B. Bioware Process – a Fast Pyrolysis Technology for Biomass Developed in Brazil. **PyNe**: Pyrolysis Network for Europe, v. 17, p. 8-10, 2004.

SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. G.; SEYEDEYN-AZAD, F. Bio-oil from sawdust: design, operation, and performance of a bench-scale fluidized-bed pyrolysis plant. **Energy & Fuels** , v. 27, p. 3332−3340 , 2013.

SAMBRANA, C. A fórmula de crescimento da Fibria. **Istoé Dinheiro**, maio 2016, Disponível em: <http://www.istoedinheiro.com.br/noticias/negocios/20160506/conheca-formula-crescimento-fibria/370214>. Acesso em: 26 out. 2016.

SAND, U; SANDBERG J.; FDHILA, R. B. Two-phase transport model for the pyrolysis process of a vertical wood cylinder, including the surrounding flow field. **International Journal of Green Energy**, v. 3, p. 63–78, 2006.

SELLIN, N.; KROHL, D. R.; MARANGONI, C.; SOUZA, O. Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor. **Renewable** Energy, v. 96, p. 56-64, 2016.

SHAFIZADEH, F.; CHIN, P. P. S. Thermal deterioration of wood. In: Wood Technology: Chemical Aspects. Ed. Goldstein, I. S., American Chemical Society Symposium Series, n. 43, p. 57-81, 1977.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - a review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096 , 2015.

SMITH, D. C. Green fuels - DynaMotive seeks to change fuels equation. **Refocus**, v. 5, p. 1–17, 2004.

STEWART, P. S. B.; DAVIDSON J. F. Slug flow in fluidized beds. **Powder Technology**, v. 1, p. 61–80, 1967.

THURNER, F.; MANN, U. Kinetic investigation of wood pyrolysis, **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 3, p. 482-488, 1981.

TURNS, S.R. **An introduction to combustion: concepts and applications**. 2nd ed. Boston, MA: McGraw-Hill, p. 27-30, 2000. 676p.

VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; RAF DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, p. 232–242, 2010.

VEIGA, João Paulo Soto. **Caracterização de resíduos de colheita da mandioca (Maninhot esculenta CRANTZ) e avaliação do potencial de co-geração de energia no processo de produção de etanol.** 2012. 73 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. Biofuels. **Bioproducts and Biorefining**, v. 4, p. 178–208, 2010.

WAGENAAR, B. N.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modeling and experimental justification. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 24B, p. 5109–5126, 1994.

YANG, H; KUDO, S.; KUO, H.; NORINAGA, K.; MORI, A.; MASEK, O.; HAYASHI, J. Estimation of enthalpy of bio-oil vapor and heat required for pyrolysis of biomass, **Energy & Fuels**, v. 27, p. 2675-2686, 2013.

YANG. W. C. (Ed.). **Handbook of fluidization and fluid-particle systems**. New York, NY: Marcel Dekker, 2003. cap. 1, 3.

YAWS, C. L. **Chemical properties handbook:** physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. New York, NY: McGraw-Hill, p. 104, 1999. 779p.

APÊNDICE A – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

Tabela A1: Composição do bio-óleo de pirólise rápida de biomassa

Componente	Fórmula molecular*	Massa molecular* (kg/kmol)	Composição**		
			A	B	C
1-hidroxi-2-butanona acetato	C6H10O3	130,14	0,67	-	-
1-hidroxi-2- butanona	C4H8O2	88,11	3,47	-	-
1-hidroxi-2-propanona	C3H6O2	74,08	7,01	2,75	6,31
2- butanona	C4H8O	72,11	0,33	-	-
2-etilfenol	C8H10O	122,16	-	0,03	-
2-metoxi-4-metilfenol	C8H10O2	138,16	-	0,07	-
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	C6H8O	96,13	-	0,16	-
2,3-butanodiona	C4H6O2	86,09	0,54	-	-
2,3-pentanodiona	C5H8O2	100,12	0,54	-	-
2,4-dimetilfenol	C8H10O	122,16	-	0,1	0,04
2,5-dimetilfenol	C8H10O	122,16	-	0,01	-
2,6-dimetoxifenol	C8H10O3	154,16	1,97	0,2	0,04
3-etilfenol	C8H10O	122,16	-	0,04	-
3-metil-2-ciclopenten-1-ona	C6H8O	96,13	-	0,34	0,16
3,5-dimetilphenol	C8H10O	122,16	-	0,05	-
4-etilfenol	C8H10O	122,16	-	0,22	0,09
4-hidroxi-4-metil-2-pentanone	C6H12O2	116,16	-	0,05	0,06
4-metil-2,6-dimetoxifenol	C9H12O3	168,19	1,81	-	-
5-metil-furfural	C6H6O2	110,11	0,33	-	-
Ácido acético	C2H4O2	60,05	16,78	2,94	8,56
Ácido acrílico	C3H4O2	72,06	0,33	-	-
Ácido butanóico	C4H8O2	88,11	0,33	-	-
Butirolactona	C4H6O2	86,09	0,66	-	-
Ácido 2-butenóico	C4H6O2	86,09	0,66	-	-
Crotonolactona	C4H4O2	84,07	0,16	-	-
Ciclopentenona	C5H6O	82,10	0,16	-	-
Etanal	C2H4O	44,05	0,54	-	-
Ácido fórmico	CH2O2	46,03	0,66	-	-
Furfural	C5H4O2	96,08	2,09	0,62	0,39
Guaiacol	C7H8O2	124,14	0,82	0,18	0,04
Hidroxiacetaldeído	C2H4O2	60,05	-	2,4	-
Ácido isobutírico	C4H8O2	88,11	0,33	-	-
Isoeugenol	C10H12O2	164,20	-	0,45	0,04
Ácido isovalerico	C5H10O2	102,13	0,54	-	-
Levoglucosan	C6H10O5	162,14	1,89	6,38	2,06
m-cresol	C7H8O	108,14	-	0,2	0,11

A: Beaumont (1985) (Madeira de faia, LFB, 450°C)
B: Mullen e Boateng (2008) (*Switchgrass*, LFB, 500°C)
C: Mullen et al. (2010) (Palha de Cevada, LFB, 500°C)
(*): NIST Livro de Química na Web
(**): % em massa, base seca

Tabela A1: Composição do bio-óleo de pirólise rápida de biomassa (continuação)

Componente	Fórmula molecular*	Massa molecular* (kg/kmol)	Composição**		
			A	B	C
Metanol	CH4O	32,04	4,11	-	-
Acetado de metila	C3H6O2	74,08	0,21	-	-
o-cresol	C7H8O	108,14	-	0,19	0,12
p-cresol	C7H8O	108,14	-	0,27	0,09
Fenol	C6H6O	94,11	-	0,66	0,4
Propanona	C3H6O	58,08	0,33	-	-
Ácido propanóico	C3H6O2	74,08	0,59	-	-
Ácido pentanóico	C5H10O2	102,13	0,54	-	-
Valerolactona	C5H8O2	100,12	0,33	-	-

A: Beaumont (1985) (Madeira de faia, LFB, 450°C)
B: Mullen e Boateng (2008) (*Switchgrass*, LFB, 500°C)
C: Mullen et al. (2010) (Palha de Cevada, LFB, 500°C)
(*): NIST Livro de Química na Web
(**): % em massa, base seca

APÊNDICE B – CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA DESENVOLVIDO

```
%Programa para projeto de reator LFB para pirolise rapida oxidativa de biomassas

clear all
close all
format short

% DADOS DE ENTRADA

% PARAMETROS DE OPERACAO

% Temperatura de operacao do leito (graus C):
Tb_C=470;
%Tb_C=550;
%Tb_C=600;

% Tempo de residencia dos vapores (s):
t_res=1;

% Vazão mássica de biomassa (base de trabalho) (kg/h);
w_bio=147.3;
%w_bio=128.2;
%w_bio=93.2;

% Temperatura de entrada da biomassa (graus C)
T_bio_C=25;
% Temperatura de entrada do ar (graus C)
T_ar_C=25;
% Mínima razao entre massa de areia e vazao de biomassa (base de trabalho) (kg areia/(kg
biomassa/h))
R_s_bio=0.6;
% Razao entre altura e diametro de leito fixo
R_H_Lf_D_L=0.5;

% PARAMETROS CINETICOS (KAUSHAL e ABEDI, 2010)

% Constante pre-exponencial (/s)
A1=1.43*10^4;
A2=4.12*10^6;
A3=7.37*10^5;
A4=3.66*10^4;
A5=3.615;

% Energia de ativaçao (kJ/kmol)
E1=88000;
```

```
E2=112000;
E3=106000;
E4=75000;
E5=32000;

% CARACTERIZACAO DA BIOMASSA

% Teor de umidade da biomassa (% massa bu - base umida)
x_H2O_bio=10.4;
% Teor de cinzas da biomassa (% massa bu)
x_cin_bio=14.69;
% Teor de carbono da biomassa (% massa bslc - base seca e livre de cinzas)
x_C_B=51.99;
% Teor de hidrogenio da biomassa (% massa bslc)
x_H_B=8.06;
% Teor de oxigenio da biomassa (% massa bslc)
x_O_B=39.95;
% Poder calorifico superior (bslc) (kJ/kg)
PCS_B=24030;
% Massa especifica aparente (kg/m3)
rho_s_bio=1000;
% Diametro da particula (m)
d_bio=500*10^-6;
% Esfericidade da particula
phi_bio=0.6;

% CARACTERIZACAO DO BIO-OLEO

% Teor de carbono do bio-oleo (% massa bs - base seca)
x_C_Bo=58.5;
% Teor de hidrogenio do bio-oleo (% massa bs)
x_H_Bo=7.1;
% Teor de oxigenio do bio-oleo (% massa bs)
x_O_Bo=34.4;
% Poder calorifico superior (bslc) (kJ/kg)
PCS_Bo=24430;
%Massa molecular media do bio-oleo (kg/kmol)
M_Bo_s=400;
%Viscosidade dinamica dos vapores do bio-oleo na temperatura de reacao de pirolise rapida
(kg/(m s))
mi_Bo_s=3*10^-5;

% CARACTERIZACAO DOS GASES PERMANENTES DE PIROLISE

% Teor de Dioxido de carbono (% massa)
x_CO2=37;
% Teor de Monoxido de carbono (% massa)
x_CO=55.62;
```

```
% Teor de Metano (% massa)
x_CH4=6.71;
% Teor de Hidrogenio (% massa)
x_H2=0.67;

% CARACTERIZACAO DO CARVAO

% Teor de carbono do bio-oleo (% massa bs - base seca)
x_C_Ch=62.9;
% Teor de hidrogenio do bio-oleo (% massa bs)
x_H_Ch=4.4;
% Teor de oxigenio do bio-oleo (% massa bs)
x_O_Ch=32.7;


% CARACTERIZACAO DA AREIA

% Diametro da particula (m)
d_s=164*10^-6;
% Massa especifica aparente (kg/m3)
rho_s_s=2810;
% Massa especifica bulk (kg/m3)
rho_m_s=1500;
% Esfericidade da particula
phi_s=0.6;

% CARACTERIZACAO DA PLACA DISTRIBUIDORA
% Numero de orificios por m2
N_or=1000;

% DADOS INVARIAVEIS

% Aceleracao da gravidade (m/s2)
g=9.81;

% Constante universal para gases ideais (kJ / kmol K):
R=8.314;

% Temperatura de referencia padrao (K)
T_ref=298;

% Pressao no interior do reator (kPa)
P=101.32;

% Teor de agua pirolitica no bio-oleo (% de massa)
x_H2O_pir=13;
```

```
% Viscosidade dinamica da mistura de gases que deixa o reator (T~500°C)
mi_g=300*10^-7; %(kg/(m s))

% Massas moleculares (kg/kmol):

% Carbono atomico
M_C=12.01;
% Hidrogenio atomico
M_H=1.008;
% Oxigenio atomico
M_O=16;
% Hidrogenio molecular
M_H2=2.016;
% Oxigenio Molecular
M_O2=32;
% Nitrogenio molecular
M_N2=28.01;
% Ar (O2+N2)
M_ar=28.85;
% Agua
M_H2O=18.02;
% Dioxido de carbono
M_CO2=44.01;
% Monoxido de carbono
M_CO=28.08;
% Metano
M_CH4=16.04;
% Cinzas
M_cin=76;

% Entalpias de formacao (298 K e 1 atm) (kJ/kg):

% O2
hf_H2=0;
% N2
hf_O2=0;
% H2
hf_N2=0;
% H2O(l)
hf_H2O_l=-285830/M_H2O;
% H2O(g)
hf_H2O_g=-241820/M_H2O;
% CO2
hf_CO2=-393520/M_CO2;
% CO
hf_CO=-110530/M_CO;
% CH4
hf_CH4=-74850/M_CH4;
```

```
% Cinzas (SiO2)
%hf_cin=-910000.7/M_SiO2;
hf_cin=-940900/M_cin; %(EISEMANN, 1980)

% CALCULOS

f_ar=-0.001; %fator de ar
Q_pir=1;
i=1;

while Q_pir>0

   f_ar=f_ar+0.001;
   M_f_ar(i,1)=f_ar;

%  Vazão mássica de biomassa seca e livre de cinzas (kg/h)
w_B=w_bio*(100-x_cin_bio-x_H2O_bio)/100;

%  Vazão mássica de água da umidade da biomassa (kg/h)
w_H2O_bio=w_bio*x_H2O_bio/100;

% Composicao molar da biomassa (Kmol/kg de biomassa slc)
% Carbono
nC_B=x_C_B/(100*M_C);
% Hidrogenio
nH_B=x_H_B/(100*M_H);
% Oxigenio
nO_B=x_O_B/(100*M_O);

%  Vazão mássica de ar estequiométrico para a combustão da biomassa total (kg/h)
w_ar_esteq=(nC_B+(nH_B/4)-(nO_B/2))*4.76*M_ar*w_B;

%  vazão massica de ar real que entra no reator (kg/h)
w_ar=f_ar*w_ar_esteq;

% Vazao massica de biomassa queimada (kg/h)
w_B_comb=f_ar*w_B;

% Vazao massica de biomassa nao queimada (kg/h)
w_B_pir=w_B-w_B_comb;

%  Constante de velocidade de reacao:
Tb=Tb_C+273; %temperatura do leito em K

k1=A1*exp(-E1/(R*Tb));
k2=A2*exp(-E2/(R*Tb));
k3=A3*exp(-E3/(R*Tb));
k4=A4*exp(-E4/(R*Tb));
```

```
k5=A5*exp(-E5/(R*Tb));

% Massa de biomassa nao convertida no leito (kg)
m_B=(w_B/3600)/(k1+k2+k3);

% Taxas de formacao de produtos primarios (kg/h)
% Gases permanentes primarios
w_G1=k1*m_B*3600;
% Bio-oleo primario
w_Bo1=k2*m_B*3600;
% Carvao primario
w_Ch1=k3*m_B*3600;

% Taxa de formacao de agua pirolitica nas reacoes primarias (kg/h)
w_H2O_pir_1=(x_H2O_pir)*w_Bo1/100;

%  vazao massica de bio-oleo primario seco (kg/h)
w_Bo1_s=w_Bo1-w_H2O_pir_1;

% Composicao elementar do bio-oleo (Kmol/kg de bio-oleo slc)
% Carbono
nC_Bo=x_C_Bo/(100*M_C);
% Hidrogenio
nH_Bo=x_H_Bo/(100*M_H);
% Oxigenio
nO_Bo=x_O_Bo/(100*M_O);

% Relacao ar-combustivel estequiometrica do bio-oleo (kg ar/kg bio-oleo)
R_ac_esteq_Bo=(nC_Bo+(nH_Bo/4)-(nO_Bo/2))*4.76*M_ar;

% vazao massica de bio-oleo seco que sofre combustao (kg/h)
w_Bo1_s_comb=w_ar/R_ac_esteq_Bo;

% vazao massica de vapores de bio-oleo que participarao das reacoes secundarias da pirolise
(kg/h)
w_Bo1_s_pir=w_Bo1_s-w_Bo1_s_comb;

%  vazao massica de vapores de bio-oleo que deixam o reator (kg/h)
w_Bo=w_Bo1_s_pir*exp(-(k4+k5)*t_res);

%  Taxa de formacao de agua pirolitica nas reacoes secundarias (kg/h)
w_H2O_pir_2=(x_H2O_pir)*w_Bo/100;

%  vazao massica de vapores de bio-oleo seco que deixam o reator (kg/h)
w_Bo_s=w_Bo-w_H2O_pir_2;

%  Taxas de formacao de gases permanentes e carvao secundarios (kg/h)
w_G2=(k4/(k4+k5))*(w_Bo1_s_pir-w_Bo);
```

```
w_Ch2=(k5/(k4+k5))*(w_Bo1_s_pir-w_Bo);

%  Vazao massica de gases permanentes e carvao na saida do reator (kg/h)
w_G=w_G1+w_G2;
w_Ch=w_Ch1+w_Ch2;

% vazoes massicas de dioxido de carbono e agua produzidos na combustao completa de parte
do bio-oleo (kg/h)
w_CO2_comb=nC_Bo*M_CO2*w_Bo1_s_comb;
w_H2O_comb=(nH_Bo/2)*M_H2O*w_Bo1_s_comb;

%  vazao massica de vapor d'agua total que deixa o reator (kg/h)
w_H2O_vap=w_H2O_bio+w_H2O_pir_1+w_H2O_pir_2+w_H2O_comb;

% Vazão mássica de cinzas (kg/h)
w_cin=w_bio*x_cin_bio/100;

% vazao massica de gases oxigenio e nitrogenio que entram com o ar (kg/h)
w_O2=w_ar*1*M_O2/(1*M_O2+3.76*M_N2);
w_N2=w_ar*3.76*M_N2/(1*M_O2+3.76*M_N2);

% Cálculo das vazoes massicas de cada componente dos gases permanentes de pirolise (kg/h)
w_CO2_pir=x_CO2*w_G/100;
w_CO=x_CO*w_G/100;
w_CH4=x_CH4*w_G/100;
w_H2=x_H2*w_G/100;

%  Balanco de massa

%Balanco de Carbono
w_C_e=x_C_B*w_B/100;

x_C_CO2=100*1*M_C/M_CO2;
x_C_CO=100*1*M_C/M_CO;
x_C_CH4=100*1*M_C/M_CH4;

w_C_s=x_C_CO2*w_CO2_pir/100+x_C_CO*w_CO/100+x_C_CH4*w_CH4/100+x_C_Bo
*w_Bo_s/100+x_C_Ch*w_Ch/100+x_C_CO2*w_CO2_comb/100;

delta_w_C=w_C_s-w_C_e;

w_C_Ch=x_C_Ch*w_Ch/100;
w_H_Ch=x_H_Ch*w_Ch/100;
w_O_Ch=x_O_Ch*w_Ch/100;

w_C_Ch=w_C_Ch-delta_w_C;
w_Ch=w_Ch-delta_w_C;
```

```
x_C_Ch=100*w_C_Ch/w_Ch;
x_H_Ch=100*w_H_Ch/w_Ch;
x_O_Ch=100*w_O_Ch/w_Ch;

%Balanco de Oxigenio
x_O_H2O=100*1*M_O/M_H2O;
x_O_CO2=100*2*M_O/M_CO2;
x_O_CO=100*1*M_O/M_CO;

w_O_e=x_O_B*w_B/100+x_O_H2O*w_H2O_bio/100+w_O2;
w_O_s=x_O_CO2*w_CO2_pir/100+x_O_CO*w_CO/100+x_O_Bo*w_Bo_s/100+x_O_Ch*
w_Ch/100+x_O_H2O*w_H2O_vap/100+x_O_CO2*w_CO2_comb/100;
delta_w_O=w_O_s-w_O_e;

w_H2O_vap=w_H2O_vap-100*delta_w_O/x_O_H2O;

%Balanco de Hidrogenio
x_H_H2O=100*2*M_H/M_H2O;
x_H_CH4=100*4*M_H/M_CH4;

w_H_e=x_H_B*w_B/100+x_H_H2O*w_H2O_bio/100;
w_H_s=x_H_CH4*w_CH4/100+w_H2+x_H_Bo*w_Bo_s/100+x_H_Ch*w_Ch/100+x_H_H
2O*w_H2O_vap/100;
delta_w_H=w_H_s-w_H_e;

w_H2=w_H2-delta_w_H;

%Balanço de reagentes e produtos
w_reag=w_B+w_H2O_bio+w_O2+w_N2;
w_prod=w_CO2_pir+w_CO+w_CH4+w_H2+w_Bo_s+w_Ch+w_H2O_vap+w_CO2_comb+
w_N2;
delta_w=w_prod-w_reag;

% Vazoes de produtos liquidos, solidos e gasosos (livres de N2)
w_liq=w_Bo_s+w_H2O_vap;
w_sol=w_Ch+w_cin;
w_gas=w_CO2_pir+w_CO+w_CH4+w_H2+w_CO2_comb;

% Rendimentos dos produtos em relacao a biomassa em base de trabalho (biomassa total BT)
n_liq_BT=100*w_liq/w_bio;
n_sol_BT=100*w_sol/w_bio;
n_gas_BT=100-n_liq_BT-n_sol_BT;

% Rendimentos dos produtos em relacao a biomassa nao queimada (pirolisada - BP)
n_Bo_s_BP=100*w_Bo_s/w_B_pir;
n_Ch_BP=100*w_Ch/w_B_pir;
n_gas_BP=100-n_Bo_s_BP-n_Ch_BP;
```

```
% Teor de agua no bio-oleo
x_H2O_liq=100*w_H2O_vap/w_liq;

%  Cálculo das entalpias especificas:

% h H2O de umidade da biomassa (kJ/kg)
T_bio=T_bio_C+273;
A=92.053; B=-3.9953*10^(-2); C=-2.1103*10^(-4); D=5.3469*10^(-7);
deltah_H2O_bio=((A*T_bio+B*(T_bio^2/2)+C*(T_bio^3/3)+D*(T_bio^4/4))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)))/M_H2O;
h_H2O_bio=hf_H2O_l+deltah_H2O_bio;

% h O2 do ar (kJ/kg)
T_ar=T_ar_C+273;
A=29.526; B=-8.8999*10^(-3); C=3.8083*10^(-5); D=-3.2629*10^(-8); E=8.8607*10^(-12);
deltah_O2=((A*T_ar+B*(T_ar^2/2)+C*(T_ar^3/3)+D*(T_ar^4/4)+E*(T_ar^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_O2;
h_O2=hf_O2+deltah_O2;

% h N2 do ar (entrada) (kJ/kg)
A=29.342; B=-3.5395*10^(-3); C=1.0076*10^(-5); D=-4.3116*10^(-9); E=2.5935*10^(-13);
deltah_N2_e=((A*T_ar+B*(T_ar^2/2)+C*(T_ar^3/3)+D*(T_ar^4/4)+E*(T_ar^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_N2;
h_N2_e=hf_N2+deltah_N2_e;

% h N2 do ar (saida) (kJ/kg)
A=29.342; B=-3.5395*10^(-3); C=1.0076*10^(-5); D=-4.3116*10^(-9); E=2.5935*10^(-13);
deltah_N2_s=((A*Tb+B*(Tb^2/2)+C*(Tb^3/3)+D*(Tb^4/4)+E*(Tb^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_N2;
h_N2_s=hf_N2+deltah_N2_s;

% h CO2 de pirolise e combustao (kj/kg)
A=27.437; B=4.2315*10^(-2); C=-1.9555*10^(-5); D=3.9968*10^(-9); E=-2.9872*10^(-13);
deltah_CO2=((A*Tb+B*(Tb^2/2)+C*(Tb^3/3)+D*(Tb^4/4)+E*(Tb^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_CO2;
h_CO2=hf_CO2+deltah_CO2;

% h CO de pirolise (kj/kg)
A=29.556; B=-6.5807*10^(-3); C=2.0130*10^(-5); D=-1.2227*10^(-8); E=2.2617*10^(-12);
deltah_CO=((A*Tb+B*(Tb^2/2)+C*(Tb^3/3)+D*(Tb^4/4)+E*(Tb^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_CO;
h_CO=hf_CO+deltah_CO;

% h CH4 de pirolise (kj/kg)
A=34.942; B=-3.9957*10^(-2); C=1.9184*10^(-4); D=-1.5303*10^(-7); E=3.9321*10^(-11);
deltah_CH4=((A*Tb+B*(Tb^2/2)+C*(Tb^3/3)+D*(Tb^4/4)+E*(Tb^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_CH4;
h_CH4=hf_CH4+deltah_CH4;
```

```
% h H2 de pirolise (kJ/kg)
A=25.399; B=2.0178*10^(-2); C=-3.8549*10^(-5); D=3.1880*10^(-8); E=-8.7585*10^(-12);
deltah_H2=((A*Tb+B*(Tb^2/2)+C*(Tb^3/3)+D*(Tb^4/4)+E*(Tb^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_H2;
h_H2=hf_H2+deltah_H2;

% h H2O - vapor na saida do reator (umidade da biomassa, combustao e pirolise) (kJ/kg)
A=33.933; B=-8.4186*10^(-3); C=2.9906*10^(-5); D=-1.7825*10^(-8); E=3.6934*10^(-12);
deltah_H2O_vap=((A*Tb+B*(Tb^2/2)+C*(Tb^3/3)+D*(Tb^4/4)+E*(Tb^5/5))-
(A*T_ref+B*(T_ref^2/2)+C*(T_ref^3/3)+D*(T_ref^4/4)+E*(T_ref^5/5)))/M_H2O;
h_H2O_vap=hf_H2O_g+deltah_H2O_vap;

% h Biomassa seca e livre de cinzas (kJ/kg)
hf_B=44*nC_B*hf_CO2+9*nH_B*hf_H2O_l+PCS_B;
deltah_B=((-299*T_bio+2.67*T_bio^2)-(-299*T_ref+2.67*T_ref^2))/1000;
h_B=hf_B+deltah_B;

% h Cinzas (entrada)(kJ/kg)
A=0.754; B=5.86*10^-4;
deltah_cin_e=(A*T_bio+B*T_bio^2/2)-(A*T_ref+B*T_ref^2/2); %(MERRICK, 1983)
h_cin_e=hf_cin+deltah_cin_e;

% h Cinzas (saida)(kJ/kg)
A=0.754; B=5.86*10^-4;
deltah_cin_s=(A*Tb+B*Tb^2/2)-(A*T_ref+B*T_ref^2/2);
h_cin_s=hf_cin+deltah_cin_s;

% h Carvao (kJ/kg):

% Composicao molar do carvao (bslc) (Kmol/kg)
% Carbono
nC_Ch=x_C_Ch/(100*M_C);
% Hidrogenio
nH_Ch=x_H_Ch/(100*M_H);
% Oxigenio
nO_Ch=x_O_Ch/(100*M_O);

PCS_Ch=(33.8*x_C_Ch/100+144.2*(x_H_Ch/100-x_O_Ch/(100*7.94)))*1000; %(Equacao
de Dulong)

hf_Ch=44*nC_Ch*hf_CO2+9*nH_Ch*hf_H2O_l+PCS_Ch; %(kJ/kg)

deltah_Ch=((-795.28*Tb+(5.98/2)*Tb^2-(0.0038/3)*Tb^3)-(-
795.28*T_ref+(5.98/2)*T_ref^2-(0.0038/3)*T_ref^3))/1000;
h_Ch=hf_Ch+deltah_Ch;

% h Bio-oleo (kJ/kg):
hf_Bo=44*nC_Bo*hf_CO2+9*nH_Bo*hf_H2O_l+PCS_Bo; %(kJ/kg)
```

```
% Parâmetros para constante R_deltah_Bo:
d=0.3576; e1=0.09631; e2=0.06586; e3=-0.01440; e4=0.0004993; f1=0.4765; f2=-0.8830;
f3=0.9358; f4=-0.2691;
% Razoes atomicas H/C e O/C do bio-oleo (kmol/kmol):
H_C=nH_Bo/nC_Bo;
O_C=nO_Bo/nC_Bo;
% Constante R_deltah_Bo
R_deltah_Bo=d+e1*H_C+e2*H_C^2+e3*H_C^3+e4*H_C^4+f1*O_C+f2*O_C^2+f3*O_C^
3+f4*O_C^4;
% deltah_CH4 em (kJ/kmol C)
nC_CH4=(1/M_CH4)*1000; %(mol C/kg CH4)
deltah_CH4_C=deltah_CH4/nC_CH4; %(kJ/mol C)
% deltah_Bo
deltah_Bo_C=R_deltah_Bo*deltah_CH4_C; %(kJ/mol C)
deltah_Bo=1000*nC_Bo*deltah_Bo_C; %(kJ/kg)

h_Bo=hf_Bo+deltah_Bo;

% Balanco energetico

% entalpia total dos reagentes (kJ/h)
H_reag=w_B*h_B+w_cin*h_cin_e+w_H2O_bio*h_H2O_bio+w_O2*h_O2+w_N2*h_N2_e;
% entalpia total dos produtos (kJ/h)
H_prod=w_CO2_pir*h_CO2+w_CO*h_CO+w_CH4*h_CH4+w_H2*h_H2+w_Bo_s*h_Bo+
w_Ch*h_Ch+w_cin*h_cin_s+w_H2O_vap*h_H2O_vap+w_CO2_comb*h_CO2+w_N2*h_N
2_s;

%Energia externa requerida no processo (kJ/h)
Q_pir=H_prod-H_reag;
M_Q_pir(i,1)=Q_pir;
cont_f_ar=i;
i=i+1;
end

% Razao ar/combustivel
R_ar_comb=w_ar/w_bio;

%  Massa especifica e viscosidade dinamica da mistura de gases que deixa o leito denso:

% Vazao massica da mistura de gases que deixam o reator
w_g=w_CO2_pir+w_CO+w_CH4+w_H2+w_Bo_s+w_H2O_vap+w_CO2_comb+w_N2;

 % Fracao massica dos componentes da mistura gasosa que deixa o leito denso
x_CO2=(w_CO2_pir+w_CO2_comb)/w_g;
x_CO=w_CO/w_g;
x_CH4=w_CH4/w_g;
x_H2=w_H2/w_g;
x_Bo_s=w_Bo_s/w_g;
```

```
x_H2O_vap=w_H2O_vap/w_g;
x_N2=w_N2/w_g;

%Matriz de fracao massica dos componentes da mistura gasosa que deixa o leito denso
x_i=[x_CO2 x_CO x_CH4 x_H2 x_Bo_s x_H2O_vap x_N2];

%Matriz de massa molecular dos componentes da mistura gasosa que deixa o leito denso
M=[M_CO2 M_CO M_CH4 M_H2 M_Bo_s M_H2O M_N2];

%Matriz da fracao molar dos componentes da mistura gasosa que deixa o leito denso

soma_x_M=0;
for i=1:7
   soma_x_M=soma_x_M+x_i(1,i)/M(1,i);
end
for i=1:7
y(1,i)=(x_i(1,i)/M(1,i))/soma_x_M;
end

% Massa molecular aparente da mistura gasosa que deixa o leito denso (kg/kmol)
M_g=0;
for i=1:7
M_g=M_g+y(1,i)*M(1,i);
end

% Massa especifica da mistura de gases que deixa o leito:
rho_g=P*M_g/(R*Tb);

%  Calcuo do numero de Arquimades (Ar) e das constantes K1 e K2

Ar=d_s^3*rho_g*(rho_s_s-rho_g)*g/mi_g^2;

% Porosidade da areia na minima fluidizacao
por_mf_s=1-rho_m_s/rho_s_s;

K1=1.75/(por_mf_s^3*phi_s);

K2=150*(1-por_mf_s)/(por_mf_s^3*phi_s^2);

% Calculo do numero de Reynolds da particula de areia na minima fluidizacao

Delta=K2^2+4*K1*Ar;

Re_mf_1=(-K2+Delta^0.5)/(2*K1);

Re_mf_2=(-K2-Delta^0.5)/(2*K1);

if Re_mf_1>0
```

```
   Re_mf=Re_mf_1;
else
   Re_mf=Re_mf_2;
end

% Velocidade de minima fluidizacao (m/s)

U_mf=Re_mf*mi_g/(rho_g*d_s);

% Velocidade terminal das particulas de areia (m/s)

d_s_ad=d_s*(rho_g*(rho_s_s-rho_g)*g/mi_g^2)^(1/3);

U_t_s_ad=(18/d_s_ad^2+(2.335-1.744*phi_s)/d_s_ad^0.5)^-1;

U_t_s=U_t_s_ad*(mi_g*(rho_s_s-rho_g)*g/rho_g^2)^(1/3);


%  Velocidade terminal das particulas de carvao (m/s)

%Propriedades fisicas do carvao
d_Ch=d_bio;
n_sol_1_BT=100*(w_Ch1+w_cin)/w_bio;
rho_s_Ch=n_sol_1_BT*rho_s_bio/100;
phi_Ch=phi_bio;

d_Ch_ad=d_Ch*(rho_g*(rho_s_Ch-rho_g)*g/mi_g^2)^(1/3);

U_t_Ch_ad=(18/d_Ch_ad^2+(2.335-1.744*phi_Ch)/d_Ch_ad^0.5)^-1;

U_t_Ch=U_t_Ch_ad*(mi_g*(rho_s_Ch-rho_g)*g/rho_g^2)^(1/3);

%  Velocidade de inicio do regime turbulento

if Ar<125
   U_k=0.601*Ar^0.695*mi_g/(rho_g*d_s);
elseif Ar>125
   U_k=2.28*Ar^0.419*mi_g/(rho_g*d_s);
else
    U_k=2.28*Ar^0.419*mi_g/(rho_g*d_s);
end

% Massa de areia (kg)

m_s=R_s_bio*w_bio;

%  Diametro do leito
D_L=(4*m_s/(pi*R_H_Lf_D_L*rho_m_s))^(1/3);
```

```
% Velocidade superficial

U_0=4*(w_g/3600)/(pi*rho_g*D_L^2);

if U_0<U_t_Ch
U_0=1.05*U_t_Ch;
D_L=(4*(w_g/3600)/(pi*rho_g*U_0))^0.5;
m_s=D_L^3*pi*R_H_Lf_D_L*rho_m_s/4;
else
end

% Alturas do leito fixo e na minima fluidizacao (m)
H_Lf=4*m_s/(rho_m_s*pi*D_L^2);
H_L_mf=H_Lf;

% Altura do leito expandido (m)

% Processo iterativo

% Valor inicial altura de leito expandido (m)
H_L=H_L_mf;
delta_H_L=1;
n_it=-1;

while delta_H_L>0.001
n_it=n_it+1;
H_L_i=H_L;
% Altura da bolha na metade do leito (m)
y_bol=H_L_i/2;
% Diametro medio da bolha
d_bol=((1.43/(100*g)^0.2)*(10^6*(U_0-U_mf)/N_or)^0.4+2.7*y_bol*(100*(U_0-
U_mf))^0.94)*10^-2; %Geldart
%d_bol=(0.54*(U_0-U_mf)^0.4*(y_bol+4*(1/N_or)^0.5)^0.8)/g^0.2 %Darton

% Velocidade media da bolha (m/s)
U_bol=0.711*(g*d_bol)^0.5+(U_0-U_mf);
% fracao do volume do leito ocupado pelas bolhas
f_bol=(U_0-U_mf)/U_bol;
% Altura do leito expandido
H_L=H_L_mf/(1-f_bol);
delta_H_L=abs((H_L-H_L_i)/H_L_i);

end
H_Le=H_L;

% Expansao do leito
Exp_b=100*(H_Le-H_Lf)/H_Lf;
```

```
% Altura da regiao de reacoes secundarias (m)
H_sec=U_0*t_res;

% Altura total do reator (m)
H_R=H_Le/2+H_sec;

if H_R<H_Le
H_R=H_Le;
else
end

% RESULTADOS

n_liq_BT
n_sol_BT
n_gas_BT
f_ar
U_mf
U_t_Ch
U_t_s
U_k
U_0
D_L
H_R
```