



**18º Congresso de Iniciação Científica**

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DA GASEIFICAÇÃO DE LICOR NEGRO**

**Autor(es)**

---

GABRIEL HUMBERTO MAGGIOTTO

**Orientador(es)**

---

ANTÔNIO GARRIDO GALLEGO

**Apoio Financeiro**

---

PIBIC/CNPQ

**1. Introdução**

---

A utilização de biomassa como fonte de energia tem recebido maior atenção nas últimas décadas, devido aos problemas provenientes do uso excessivo de combustíveis fósseis. Problemas econômicos, danos ambientais e escassez dos recursos fósseis, têm exigido de pesquisadores no mundo soluções rápidas e eficientes.

[...]

A conversão de biomassa em energia pode ser feita por diferentes processos, tais como combustão, pirólise, e gaseificação. Entre as vantagens da gaseificação destaca-se a produção de um combustível gasoso com melhores características de transporte, melhor eficiência de combustão além de poder ser utilizado como matéria prima para outros processos (CENBIO, 2002). O sistema de gaseificação de licor negro acoplado a um ciclo combinado pode, a partir de simulações realizadas, produzir o dobro de energia elétrica em relação a um sistema com caldeira de recuperação "Tomlinson" com ciclo Rankine utilizando a mesma quantidade de licor negro (GALLEGO, 2004).

**2. Objetivos**

---

- Desenvolver modelos e programas computacionais que representem o comportamento da gaseificação de licor negro com forma inicial de estudo deste equipamento
- Realizar balanços de massa, energia e exergia do sistema de gaseificação com o objetivo de indicar os pontos de maiores irreversibilidades dos sistemas, e a partir destas informações, serão realizadas análises de sensibilidade para determinar as variáveis mais importantes na operação dos sistemas de gaseificação.

**3. Desenvolvimento**

## Modelo termodinâmico

A primeira fase desse trabalho desenvolveu um modelo de gaseificação para biomassa geral. Os detalhes para a adaptação para licor negro será dado adiante.

O modelo desenvolvido neste trabalho considera que os produtos que saem do gaseificador estão em fase gasosa, e as espécies químicas predominantes são compostos de baixo peso molecular, como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub>, e outras substancias presente em baixíssimas concentrações.

## Equilíbrio químico e balanço de massa

A composição dos gases de saída produzidos são preditos combinando as leis de conservação de energia, a lei química de conservação de espécies atômicas e as leis de equilíbrio químico.

O Balanço de massa global para o sistema proposto fica do seguinte modo:

$$Z_C + Z_O + Z_H + Z_N + Z_S + Z_{umid} + n_{ar}M_{ar} + n_{H_2O}M_{H_2O} = n_{gas}(?x_iM_i) + Z_{C\_Nconv} \quad (1)$$

Para a Biomassa o PCS foi determinado utilizando a relação apresentada por Channiwala (2001):

$$PCS_{biom} = (0,3491 * Z_C + 1,1783 * Z_H + 0,1005 * Z_S - 0,1034 * Z_O - 0,0151 * Z_N - 0,0211 * Z_A) * 100000 \quad [kJ/kg] \quad (2)$$

A equação (2) tem um desvio padrão determinado experimentalmente de 1,45% e será ignorado nesse trabalho. O PCS<sub>biom</sub> é convertido em PCI<sub>biom</sub> utilizando a entalpia de evaporação da agua formada durante a combustão.

Para a biomassa, dada a composição em fração mássica, foi determinado a fração molar e o numero de mols aparente de cada elemento na molécula:

$$x_i = (Z_i / M_i) / \sum (Z_i / M_i) \quad (3)$$

$$x_{ap,i} = x_i / x_C \quad (4)$$

O Balanço de massa para cada espécie é determinado através de equações para quatro elementos químicos:

$$?C: x_{ap,C} = n * (y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4}) + n_{c\_n\tilde{a}o\_rea\tilde{c}\tilde{a}o} \quad (5)$$

$$?H: 2 * n_{H_2O,biom} + 2 * n_{H_2O,vap} + x_{ap,H} = n * (2y_{H_2O} + 2y_{H_2} + y_{OH} + 4y_{CH_4}) \quad (6)$$

$$?O: ?2n_{ar} + x_{ap,O} + n_{H_2O,biom} + n_{H_2O,vap} = n * (2y_{O_2} + y_{CO} + 2y_{CO_2} + y_{H_2O} + y_{OH} + y_{NO} + 2y_{NO_2}) \quad (7)$$

$$?N: x_{ap,N} + 7,5 * n_{ar} = n * (2y_{N_2} + y_{NO} + y_{NO_2}) \quad (8)$$

A composição dos produtos de gaseificação foram determinadas a partir das funções de equilíbrio apresentada por Van Wylen (2003) para cada equação de formação das reações de gaseificação:

$$y_i = P_o e^{(g_i^\circ + L_i) / P} \quad (9)$$

Sendo:

$$L_i = (g_i^\circ + RT \ln(y_i P / P_o)) / RT \quad (10)$$

A energia livre de Gibbs foi determinada através de:

$$g_i^\circ = h_i - s_i T \quad (11)$$

Li (2002) estudou os resultados apresentados pela análise considerando o equilíbrio químico e comparou com resultados experimentais e devido a diferença de resultados apresentados estabeleceu relações empíricas para a determinação de CH<sub>4</sub> e carbono não convertido:

$$N_C = ?_{c\_n\tilde{a}o\_rea\tilde{c}\tilde{a}o} * x_{ap,C} \quad (12)$$

$$?_{c\_n\tilde{a}o\_rea\tilde{c}\tilde{a}o} = 0,75 * e^{(-? / 0,23)} \quad (13)$$

$$N_{CH_4} = ?_{CH_4} * ? * x_{ap,C} \quad (14)$$

## Balanço energético

O Balanço global de energia para o gaseificador considerando 1 kg de biomassa é:

$$PCI_{biom} + n_{ar} * h_{ar} + n_{H_2O}(h_{fg} + ?h_{H_2O}) = n_{gas}(?h_{gas} + PCI_{gases}) \quad (15)$$

O primeiro termo do lado direito dessa equação foi determinado através da equação (13). O segundo termo é a diferença de entalpia entre a entrada e saída do aquecedor de ar à pressão constante.

O terceiro termo do lado direito da equação (15) é a entalpia do vapor de agua que pode ser adicionado no gaseificador. A entalpia de evaporação para a agua é 44,011 kJ/kmol à 25° e a diferença de entalpia entre a Temperatura de referencia e a de trabalho.

No segundo termo dessa equação a diferença de entalpia dos gases é calculado como a diferença de entalpia dos gases de saída na temperatura de saída e no estado padrão:

$$h_{gas} = ?y_i h_i \quad (16)$$

O PCI<sub>gases</sub> foi calculado segundo Karamarlovic (2009):

$$PCI_{\text{gases}} = 282993y_{\text{CO}} + 241827y_{\text{H}_2} + 802303y_{\text{CH}_4} \text{ [kJ/kmol]} \quad (17)$$

Estas relações apresentadas são responsáveis pela determinação da temperatura do sistema e da energia disponível nos gases de gaseificação dado uma relação de ar/combustível (?).

A figura (8) apresenta um fluxograma com as correntes de entrada e saída do gaseificador modelado neste projeto. Parte do calor liberado nos Gases de Gaseificação é utilizado para pré-aquecer a biomassa e o ar.

FIGURA 8

O Rendimento energético é calculado de acordo com a relação apresentada por Pellegrini (2007):

$$\eta_{\text{resf}} = (m_{\text{gases}} PCI_{\text{gases}}) / (m_{\text{biom}} PCI_{\text{biom}}) \quad (18)$$

[...]

### Validação e análise dos resultados

O modelo desenvolvido teve seus resultados comparados com resultados apresentados por Ptasinski (2007). Os resultados apresentados na tabela (11) para varias biomassas. A análise elementar dessas matérias está apresentado na tabela (10).

Tabela 10

Tabela 11

O Erro desta comparação foi determinado de acordo com Karamarkovic (2010), da seguinte forma:

$$E = \frac{(\sum_j (L_j - M_j)^2)}{D} \quad (19)$$

Onde L são os resultados da literatura e M os resultados do modelo para cada componente analisado, e D é o numero de amostras analisadas.

O modelo foi utilizado em simulação variando a quantidade de ar disponível na gaseificação e comparado com a figura 7. A figura 9 mostra fração molar de cada espécie gás de gaseificação em relação à quantidade ar estequiométrica:

FIGURA 7

FIGURA 9

Considerando algumas variações das condições de trabalho utilizadas pelo modelo e pelo modelo de Ptasinski que não puderam ser igualadas por falta de dados, e a similaridade do perfil das composições entre os gráficos das figuras 7 e 9, conclui-se que os resultados estão de acordo, e o modelo pode ser utilizado com confiança para as simulações desejadas.

## 4. Resultado e Discussão

---

### Simulação do modelo

A simulação realizada considerando uma relação de Ar/Combustível de 0,25 à pressão de 1 bar considerando uma biomassa com a seguinte molécula aparente:  $C_1H_{1,45}O_{0,67}N_{0,02}$ .

A primeira simulação realizada foi a variação da temperatura dos gases de saída do gaseificador em função da umidade da biomassa. A figura 10 mostra que o a temperatura de saída dos gases diminui com o aumento da umidade na mesma. Esse ensaio demonstra que o aumento da umidade requer que o calor da gaseificação seja transferido para a formação de vapor.

Figura 10.

## 5. Considerações Finais

---

Durante o período de agosto de 2009 e julho de 2010, foi realizada a revisão bibliográfica para atualização de informações sobre gaseificação, os tipos principais de gaseificadores, principais diferenças e aplicações. Também foi realizado uma revisão sobre os modelos termodinâmicos utilizados para modelagem de gaseificadores. O aluno de iniciação científica recebeu treinamento sobre o programa utilizado para a realização dos modelos, o EES (Engineering Equation Solver). A partir desse momento, o aluno de iniciação científica passou a aplicar os conhecimentos adquiridos na confecção de algoritmos que foram utilizados no projeto final do modelo construído.

O modelo construído foi validado para a utilização de biomassas de maneira geral. Novas simulações devem ser realizadas para um estudo mais aprofundado das propriedades da gaseificação de biomassa. Nas simulações realizadas verificou-se a variação da composição dos gases de saída do gaseificador em função da quantidade de ar disponível e a variação da temperatura desses gases em função da umidade presente na biomassa.

A modificação desse modelo para aplicação de licor negro como biomassa será feito em um estudo posterior. Destaca-se que será necessário para isso o cálculo de todo o ar consumido para a oxidação de elementos químicos específicos presentes no licor negro.

## Referências Bibliográficas

---

- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, nº 88, p. 756 – 763, 2009.
- CENBIO, “Estado da arte da gaseificação”, Centro Nacional de Referência em Biomassa, 2002. Disponível em . Acesso em 28 set. 2009.
- CHANNIWALA, S.A.; PARIKH. P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, nº 81, p. 1051 – 1063, 2002.
- CORTEZ, L.A.B, LORA, E.S. (Organizadores) **Sistemas energéticos II: Tecnologias de conversão energética da biomassa**. Manaus: Universidade do Amazonas/EFEI, 1997.
- CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. (Organizadores) Biomassa para energia. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.
- DERMIBAS, A.; Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion & Management**, nº42, p. 1357-1378, 2001.
- FILHO, P.A.; BADR, O.; Biomass resource for energy in North-Eastern Brazil. **Applied Energy**, nº77, p. 51-67, 2004.
- GALLEGO, A.G. **Modelagem computacional e análise termodinâmica de sistemas de geração de potência utilizando gaseificação de licor negro**. 2004. 202 f. Tese de Doutorado. (Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- KARAMARKOVIC, R.; KARAMARKOVIC, V. Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures. **Energy**. Nº 35, p. 537 – 549, 2009.
- LI, X.; GRACE, J.R.; WATKINSON, A.P.; LIM, C.J.; CHEN, H.P.; KIM, J.R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. **Biomass & Bioenergy**, nº 26, p. 171 – 193, 2004.
- LI, X.; GRACE, J.R.; WATKINSON, A.P.; LIM, C.J.; ERGÜDENLER, A. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. **Fuel**, nº 80, p. 195 – 207, 2001.
- MANFRIDA, G.; RUGGIERO, M. An Equilibrium Model For Biomass Gasification Processes. **Renewable Energy**, nº 16, p. 1106 – 1109, 1999.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA **Balanco Energético Nacional, ano base 2007**. Brasil: Ministério de Minas e Energia do Brasil, 2008.
- NOGUEIRA, L.A.H., LORA, E.E.S., TROSSEIRO, M.A., FRISK, T. Dendroenergia: fundamentos e aplicações. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 2000.
- PELLEGRINI, L. F.; JUNIOR, S. O. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. **Energy**, nº 32, p. 314 – 327, 2005.
- PTASINSKI KJ, PRINS MJ, JANSSEN FJJG. Energy and exergy analysis of the oxidation and gasification of carbon. **Energy**, nº30, p.982–1002, 2005.
- SANCHEZ, C. **Disciplina IM-338 – Tecnologia de gaseificação**. Campinas: Departamento de Térmica e Fluidos, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2003.
- SHUSTER, G.; LÖFFLER, G.; WEIGL, K.; HOFBAUER, H. Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study. **Bioresource Technology**, nº 77, p. 71 – 79, 2001.
- SZARGUT J, MORRIS DR, STEWARD FR. **Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes**. New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1988.
- VAN WYLLEN, G. J., SONNTAG, R.E., BORGNAKKE, C., **Fundamentos da Termodinâmica Clássica-6ªEd.**, São Paulo: Edgard Blücher, 2003.
- ZAINAL, Z.A.; ALI, R.; LEAN, C.H.; SEETHARAMU, K.N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy conversion and Management**, nº 42, p. 1499 – 1515, 2001.

Figura 7 Gráfico das frações molares para variaçao da relação de ar a 1 bar (PELEGRINI, 2005).

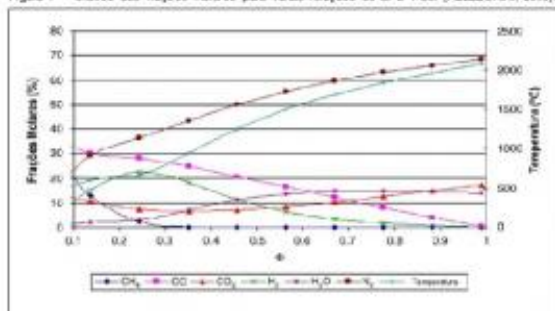


Figura 9 Gráfico da relação da composição dos gases de saída em função da relação de ar.

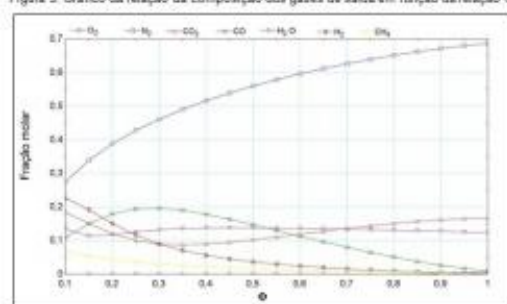


Figura 10 gráfico da variação da temperatura dos gases em função da umidade.

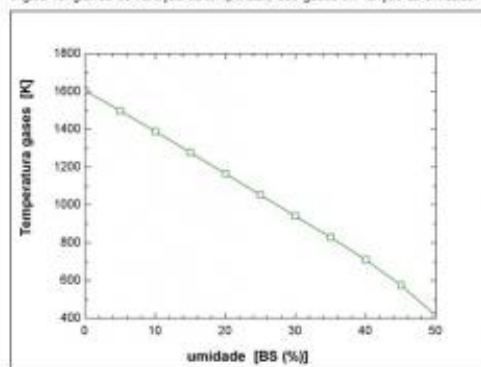


Tabela 9: Energia química dos diferentes gases.

Componente	Energia Química (kJ/mol)
O <sub>2</sub>	3,97
N <sub>2</sub>	0,72
CH <sub>4</sub>	831,65
CO <sub>2</sub>	198,7
CO	275,1
H <sub>2</sub> O	8,5
H <sub>2</sub>	236,1
C <sub>grafito</sub>	410,26

Fonte: Pellegrini (2007).

Tabela 10: Análise elementar para vários combustíveis.

Biomassa	Umidade (%)	Composição Elementar (%) em massa por volume seco				
		C	H	O	N	S
Palha	11,7	48,5	5,97	43,5	0,82	0,15
Madeira Tratada	14,6	51,5	6,85	41,5	1,22	0,89
Urolo	51,5	39,2	7,95	34,5	5,65	1,77

Fonte: PIATIGSKA, 2007.

Tabela 11: comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os apresentados por Piattigski para alguns tipos de biomassa.

Biomassa	Fonte	In/term (kg/term)	CD (termal)					
			CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O
Palha	Piattigski (2007)	1,481	0,285	0,115	0,01	0,225	0,004	0,081
	Modelo	1,483	0,042	0,224	0,03	0,176	0,019	0,079
Mastilho Tratado	Piattigski (2007)	1,628	0,134	0,212	0,01	0,213	0,405	0,062
	Modelo	1,567	0,051	0,234	0,03	0,181	0,43	0,081
Urolo	Piattigski (2007)	1,287	0,096	0,147	0,034	0,192	0,411	0,186
	Modelo	1,296	0,017	0,240	0,040	0,188	0,381	0,149
Urolo		0,944	0,180	0,188	0,044	0,071	0,014	0,081

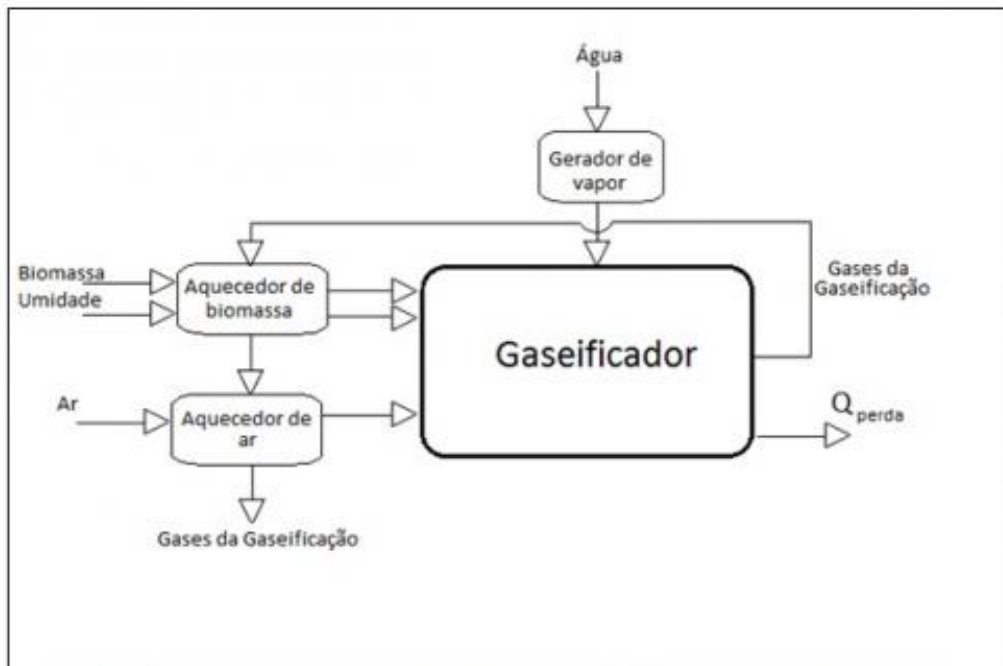


Fig 8- Representação esquemática dos fluxos de entrada e saída do volume de controle analisado.