



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

YUU ITAI

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM LEITO FIXO

BELÉM
2011

YUU ITAI

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM LEITO FIXO

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. Área de concentração: Térmicas e Fluidos. Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar Mendonça Brasil, Co-orientadora: Prof^ª. Dr^a. Isabel Malico.

BELÉM
2011

Dados Internacionais de catalogação na publicação (CIP)
Biblioteca do Mestrado em Engenharia Mecânica/ UFPA, Belém, PA

I88s

Itai, Yuu

Simulação numérica da gaseificação de biomassa em leito fixo./ Yuu Itai; Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar Mendonça Brasil; Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Isabel Malico. – Belém, 2012. 314f. il.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2012.

1. Biomassa. 2. Gaseificação. 3. Equilíbrio químico. I. Brasil, Augusto Cesar Mendonça, *orient.* II. Malico, Isabel, *coorient.* IV Título.

CDD 23.ed. 669.94

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo o amor e compreensão que continuam me dando, em especial a meus pais, sem os quais eu não teria a força, a vontade, determinação e a dedicação de dia após dia buscar o melhor.

Agradeço ao Helder Viana, pelas palavras de incentivo, amor, carinho e compreensão.

Agradeço ao meu orientador Prof. Augusto Brasil, por ter me ajudado com esta oportunidade que foi o intercâmbio até Évora – Portugal e pela imensa ajuda e a preocupação sem fim que me foram dedicadas, agradeço também pelo auxílio que me foi dado no que considero um período de evolução do meu ser.

Agradeço também imensamente a Prof. Isabel Malico, por ter me ajudado em minha adaptação e principalmente pelo acolhimento e carinho que recebi na Universidade de Évora ao qual nunca me esquecerei, sempre prestativa e me auxiliando com as mais diferenciadas questões, me transmitiu imensa mensagem de força, determinação e coragem. E também a Mónica Branquinho e sua família que durante minha estada me acolheram fraternalmente de forma gratuita.

Agradecerei sempre pela amizade, sugestões e contribuições recebidas de todos os membros dos Grupos LABFLUIDOS e EBMA, a iniciar pelos Professores Daniele Guerra e Manoel Nogueira e a meus amigos que me acompanham desde a época da graduação Ricardo Ferreira, Marlus Quintas, João Neto e Hussein Gazel e não menos importantes Thiago Santos, Luiz Marques, Tamires Azevedo, Priscila Campos, Bruno Cayres, Leonardo Pereira, Deyvison Rabelo e em especial ao Roger Cruz, Hendrick Zarate, Robson Santos, Elden Marialva, estes últimos imprescindíveis na realização deste trabalho não somente por terem corroborado com dados necessários mas acima de tudo pelo esforço e dedicação a mim muitas vezes dedicados.

Agradeço também ao CNPq e a CAPES pelo financiamento da bolsa para a realização deste trabalho.

“Morre um capim nasce outro”

(Chico Xavier)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade das sementes de açaí rejeitadas após beneficiamento em Belém – Pará, a fim de ser usada como fonte de biomassa para a produção de energia por gaseificação. Resultados da análise elementar obtidas no LABCAT – UNB em base seca foram obtidas com percentuais de Carbono, 46,06 %, Hidrogênio 6,01 % Oxigênio 43,37 %, Nitrogênio 4,33 % e Enxofre 0,08%. Tais valores entre outros parâmetros obtidos em estudo experimental realizados por Santos 2011 e Cruz, 2010, foram utilizados para realizar uma simulação numérica do processo de gaseificação por meio de um código FORTRAN zero dimensional desenvolvido especificamente para esta finalidade. Variações da influência da razão de equivalência e teor de umidade nas concentrações de CO, H₂ e CH₄ foram comparados a resultados experimentais. Um modelo transiente unidimensional também foi analisado. Utilizando a aplicação de um mecanismo de pirólise de dois passos onde o alcatrão primário (ou oxigenados) são inicialmente formados e então craqueados em alcatrão secundário (ou hidrocarbonetos) e outros gases combustíveis. Assim se revela a complexidade dos processos físicos e químicos que ocorrem no reator pelo uso do balanço de energia e massa e com informações das taxas de reação das reações químicas e os processos de transporte físicos. O modelo computacional é capaz de prever o perfil da composição de gases, temperatura, alcatrão primário e secundário ao longo do eixo longitudinal do gaseificador. Foram obtidos resultados para simulações realizadas nos dois modelos e posteriormente analisado tal comportamento em comparação ao resultado experimental obtidos por Santos (2011).

Palavras chaves: Gaseificação. Modelagem numérica. Biomassa. Equilíbrio químico. unidimensional.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the potential of açai seeds rejected after processing in Belém - Pará, in order to be used as a source of biomass for energy production by gasification. Elemental analysis results obtained in LABCAT - UNB on a dry basis were obtained with percentages of Carbon, 46.06% Hydrogen, 6.01%, Oxygen, 43.37% , Nitrogen 4.33%and Sulfur 0.08%. These values and other parameters obtained in an experimental study carried out by the studies of Santos (2011) and Cruz (2010), were used to perform a numerical simulation of the gasification process by means of a zero dimensional FORTRAN code developed specifically for this purpose. Variations of the influence of equivalence ratio and moisture content in the concentrations of CO, H₂ and CH₄ were compared with experimental results. A transient one-dimensional model developed by Hla (2004) was also analyzed. Using the application of a mechanism of two steps pyrolysis where the primary tar (or oxygenated) are initially formed and then cracked into secondary tar (or oil) and other combustible gases. Thus is revealed the complexity of physical and chemical processes that occur in the reactor by the use of energy and mass balance information and rates of chemical reaction of the recommendations and the physical transport processes. The computer model can predict the profile of the gas composition, temperature, primary and secondary tar along the longitudinal axis of the gasifier. Data results have been obtained from both models and after the phenomena behaviour was analyzed in comparison with the experimental data obtained by Santos (2011).

Keywords: Gasification. Numerical modeling. Biomass. Chemical equilibrium. One dimension.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1- Relação entre consumo energético per capita e PIB per capita	16
Figura 1.2 - Relação entre consumo energético e IDH	16
Figura 1.3 - Histograma da Potência Anual Disponível	18
Figura 1.4 - Evolução da capacidade instalada de usinas termelétricas em operação	19
Figura 1.5 - Eficiência elétrica em função da potência gerada para sistemas a biomassa	20
Figura 2.1 - Esquema representativo do modelo zero dimensional	33
Figura 2.2 - Esquema representativo do modelo unidimensional	36
Figura 3.1 - Perda de carga no leito fixo de açaí	41
Figura 3.2 - Porosidade ao longo do leito preenchido com caroços de açaí	42
Figura 3.3 - Direções adotadas na determinação do diâmetro médio do açaí	43
Figura 3.4 - Efeito da variação da temperatura de aquecimento no caroço de açaí.	46
Figura 3.5 - Perda de massa com aumento de temperatura para o caroço de açaí.	49
Figura 3.6 - DTG do caroço de açaí.	49
Figura 3.7 - Perda de massa e DTG do lodo de esgoto	56
Figura 4.1 - Estrutura do modelo	58
Figura 4.2 - Fluxograma do modelo 0-D	70
Figura 4.3 - Nó do ponto genérico, i , em malha não uniforme e o volume de controle em uma dimensão	103
Figura 4.4 - Fluxograma do modelo 1-D	136
Figura 5.1 - Simulação da gaseificação do caroço de açaí variando a razão de	144
Figura 5.2 - Variação da composição do gás com teor de umidade	145
Figura 5.3 - Simulação da gaseificação do caroço de açaí variando a razão de equivalência para CO, H ₂ e CH ₄ .	146
Figura 5.4 - Simulação da gaseificação para o trabalho de Jayah et al, (2003) variando a razão de equivalência para CO, H ₂ e CH ₄ .	146
Figura 5.5 - Simulação da gaseificação para o trabalho de Barrio et al, (2000) variando a razão de equivalência para CO, H ₂ e CH ₄ .	146
Figura 5.6 - Concentração Molar de CO em função da razão de equivalência e da umidade	147
Figura 5.7 - Concentração Molar de H ₂ em função da razão de equivalência e da umidade	148
Figura 5.8 - Concentração Molar de CH ₄ em função da razão de equivalência e da umidade	149
Figura 5.9 - Concentração Molar de CO em função da razão de equivalência e da umidade	150

Figura 5.10 - Concentração Molar de H_2 em função da razão de equivalência e da umidade	151
Figura 5.11 - Concentração Molar de CH_4 em função da razão de equivalência e da umidade	152
Figura 5.12 - Comportamento transiente do perfil de composição dos gases (a) CO , (b) CO_2 , (c) H_2 e (d) H_2O .	155
Figura 5.13 - Comportamento transiente do perfil de temperatura do gás para tempos variados	156
Figura 5.14 - Perfis das espécies gasosas ao longo da altura do gaseificador	157
Figura 5.15 - A predição dos perfis de temperatura do sólido, T_s , e do gás, T_g , ao longo da altura do gaseificador	158
Figura 5.16 - Comportamento transiente do perfil de composição dos gases (a) CO , (b) CO_2 , (c) H_2 e (d) H_2O .	160
Figura 5.17 - Comportamento transiente do perfil de temperatura do sólido para tempos variados	162
Figura 5.18 - Comportamento transiente do perfil de temperatura dos gases para tempos variados	162
Figura 5.19 - A Temperatura do sólido e do gás ao longo do eixo do gaseificador	164
Figura 5.20 - Perfis das espécies gasosas ao longo da altura do gaseificador	165
Figura 5.21 - Detalhe do perfil das espécies gasosas ao longo da altura do gaseificador	165
Figura 5.22 - Perfis das espécies gasosas minoritárias ao longo da altura do gaseificador	168
Figura 5.23 - Detalhe do perfil das espécies gasosas minoritárias ao longo da altura do gaseificador	169
Figura 5.24 - Taxas da secagem, pirólises e oxidação do carvão	170
Figura 5.25 - Perfis das taxas da fase sólida, gasosa e temperatura do gás	171
Figura 5.26 - Perfis de temperatura ao longo do eixo axial do gaseificador	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Diâmetro médio nas direções da amostra de 230 caroços de açai	44
Tabela 3.2 - Caracterização do caroço de açai	52
Tabela 3.3 - Dados de caracterização do caroço de açai.	53
Tabela 3.4 - Análise Elementar do lodo de esgoto obtido por FRX/EDX	55
Tabela 4.1 - Equações do balanço de átomos	62
Tabela 4.2 - Mecanismos de reação, fatores pré exponenciais e energia de ativação da literatura	84
Tabela 4.3 - Dados termofísicos e propriedades de transporte do material sólido	91
Tabela 4.4 - Difusão volumétrica atômica segundo Reid, Prausnitz e Poling (1987).	94
Tabela 5.1 - Parâmetros obtidos em Jayah e inseridos no programa para a simulação	138
Tabela 5.2 - Resultados obtidos com a simulação e comparativo com a literatura	139
Tabela 5.3 - Parâmetros obtidos em Altafini e inseridos no programa para a simulação	139
Tabela 5.4 - Resultados obtidos com a simulação e comparativo com a literatura	140
Tabela 5.5 - Parâmetros obtidos em Sharma e inseridos no programa para a simulação	140
Tabela 5.6 - Resultados obtidos com a simulação e comparativo com a literatura	141
Tabela 5.7 - Parâmetros utilizados no modelo 0D	141
Tabela 5.8 - Validação do modelo	142
Tabela 5.9 - Parâmetros do Eucalyptus camaldulensis inseridos por Hla, 2004 no modelo	153
Tabela 5.10 - Parâmetros operacionais do caroço de açai	159

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAESB	Companhia de Águas e Esgoto de Brasília
DTG	Differential TermoGravimetric
EBMA	Energia Biomassa e Meio Ambiente
FRX	Fluorescência por Raio X
LABCAT	Laboratório de Catálise
LACBIO	Laboratório de Caracterização de Biomassa
TG	TermoGravimetry
TGA	TermoGravimetry Analysis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 MOTIVAÇÕES E JUSTIFICATIVAS	14
1.2 OBJETIVOS	22
1.2.1 Objetivo geral	22
1.2.2 Objetivos específicos	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO NO BRASIL	23
2.2 PROCESSOS	24
2.2.1 Zona de secagem	24
2.2.2 Zona de pirólise	25
2.2.3 Zona de Oxidação	26
2.2.4 Zona de Redução	27
2.3 MODELOS NUMÉRICOS	27
2.3.1 Modelo 0-D	29
2.3.2 Modelo 1-D	34
3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	37
3.1 DESCRIÇÃO DA BIOMASSA	37
3.2 CONVERSÃO DA BIOMASSA	37
3.3 MOTIVAÇÃO PARA O USO DA BIOMASSA	38
3.4 REVISÃO DE PROPRIEDADES DE BIOMASSA NECESSÁRIAS À SIMULAÇÃO NUMÉRICA	40
3.4.1 Perda de carga	40
3.4.2 Porosidade	41
3.4.3 Diâmetro médio da partícula de biomassa	43
3.4.4 Dados térmicos	44
3.4.5 Análise química elementar	50
3.4.6 Análise química imediata	50
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	51
3.5.1 Caroço de açaí	51
3.5.2 Lodo de esgoto	54

4 METODOLOGIA NUMÉRICA.....	57
4.1 MODELO ZERO DIMENSIONAL	57
4.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO DO MODELO 0D	59
4.2.1 Equações básicas	59
4.2.2 Balanço de massa.....	62
4.3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO UNIDIMENSIONAL EQUAÇÕES BÁSICAS	71
4.3.1 Taxas de reação	71
4.3.1.1 Secagem.....	71
4.3.1.2 Pirólise primária	72
4.3.1.3 Pirólise secundária.....	74
4.3.1.4 Combustão e gaseificação do carvão na fase heterogênea	75
4.3.1.5 Reações homogêneas do gás.....	79
4.3.2 Interação entre o gás e partícula.....	86
4.3.2.4 Termofísica e as propriedades de transporte entre a mistura gasosa e o sólido.....	91
4.3.2.5 Mistura gasosa.....	92
4.3.2.6 Conservação da massa	95
4.3.2.7 Conservação da energia	100
4.3.2.8 As condições iniciais e de contorno	100
4.3.3 Métodos numéricos.....	102
4.3.3.1 Método de discretização	102
4.3.3.2 Linearização do termo fonte	105
4.3.3.3 Sub-relaxamento.....	106
4.3.4 Discretização do modelo.....	107
4.3.4.1 Balanço de Massa.....	108
4.3.4.2 Balanço de energia	130
5 RESULTADOS	137
5.1 MODELO 0-D.....	137
5.1.1 Estudo paramétrico para o açai.....	147
5.1.2 Estudo paramétrico para o lodo de esgoto	149
5.2 MODELO UNIDIMENSIONAL	152
5.2.1 Eucalyptus camaldulensis	152
5.2.1.1 Resultados simulados para Eucalyptus camaludensis	154
5.2.2 Euterpe Olaracea (Caroço de açai).....	158

5.2.2.1 Resultados simulados para caroço de açaí sem fibra (Euterpe Oleracea)	160
5.2.3 Comparações entre o modelo numérico e resultados experimentais	171
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	173
REFERÊNCIAS.....	176
ANEXO A – CODIGO FONTE DO MODELO ZERODIMENSIONAL.....	180
ANEXO B – CODIGO FONTE DO MODELO UNIDIMENSIONAL.....	208

1 INTRODUÇÃO

O trabalho desenvolvido tem como base a tecnologia a gasificação e a atual distribuição de energia elétrica nas comunidades isoladas no estado do Pará, visando com um estudo numérico prever o comportamento de um gasificador de pequeno porte equipado com um reator de leito fixo de açaí, com tecnologia downdraft estratificado e topo aberto com fins de geração energética. Assim, o presente capítulo apresenta as motivações e justificativas do presente trabalho com uma breve discussão sobre o cenário das energias renováveis, o consumo energético nas grandes cidades, consumo e a distribuição energética na Região amazônica, sistemas de geração elétrica a combustão e as pesquisas e projetos desenvolvidos sobre gasificadores no Brasil. De modo complementar, apresentam-se também o estudo da arte de gaseificadores de pequeno porte e seus modelos desenvolvidos e os objetivos da dissertação com suas devidas contribuições científicas para a área de pesquisa em questão.

1.1 MOTIVAÇÕES E JUSTIFICATIVAS

O cenário de crescimento para a pesquisa e desenvolvimento de energias renováveis tem recebido especial atenção devido as constantes preocupações no que diz respeito a energia sustentável mundial e as questões da mudança climática global. Uma vasta gama de tecnologias de energias renováveis tem sido concebidas e desenvolvidas durante as ultimas três décadas. O uso da madeira e outras formas de biomassa como combustível na geração de eletricidade e calor se transformou no foco de interesse de várias partes do mundo. A disponibilidade de biomassa combinada com o recente desenvolvimento de tecnologias de uso eficiente e com baixos níveis de emissão tornam a biomassa como uma opção deveras atraente de combustível segundo Quaak et al, (1999).

Para Basu (2010) não há uma definição que generalize a biomassa. Ele define a biomassa como sendo todo material orgânico não fóssil e biodegradável derivado de plantas, animais ou microorganismos. Isso também inclui os produtos, subprodutos, resíduos e restos oriundos da agricultura, floresta e indústrias afins bem como as frações orgânicas não fósseis e biodegradáveis dos resíduos industriais e urbanos. Contabilizam-se os gases e líquidos recuperados da decomposição dos materiais orgânicos não fossilizados e biodegradáveis. Como recurso energético sustentável e renovável, a biomassa é formada pela constante

interação do CO₂, ar, água, solo, luz solar com plantas e animais. Após os organismos morrerem, os microorganismos desmembram-na em constituintes elementares como H₂O, CO₂ e sua energia potencial.

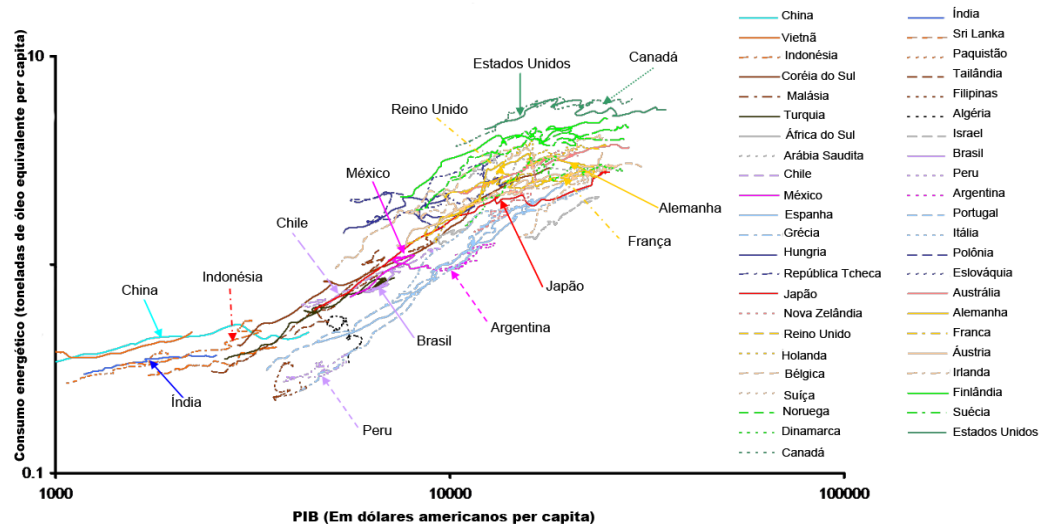
Os dados do Banco de Informações de Geração (BIG) atestam o grande potencial energético do Estado do Pará, com uma capacidade instalada de 8.871.944 kW contabilizando em torno de 7,75% da produção energética do país. Ao mesmo tempo, como será visto mais adiante neste capítulo, o Estado do Pará possui uma geração de biomassa residual que pode ser aproveitada como recurso energético renovável.

Existe uma correlação direta entre uso de energia per capita e o PIB per capita de um país, como mostra a Figura 1.1. Isso indica que o crescimento econômico alimenta o consumo energético, bem como, os recursos energéticos de um país também alimentam o crescimento econômico. O consumo energético não está somente relacionado com o crescimento econômico, mas também com o Índice de Desenvolvimento Humano, como mostra a Figura 1.2.

O Brasil é hoje um país de grande crescimento econômico, conseqüentemente, nos próximos anos espera-se um forte aumento do PIB per capita, do IDH e do consumo energético per capita. Portanto, as próximas décadas serão marcadas pelo uso intenso dos recursos energéticos e assim como consequência pelo aproveitamento de recursos energéticos renováveis principalmente de biomassa.

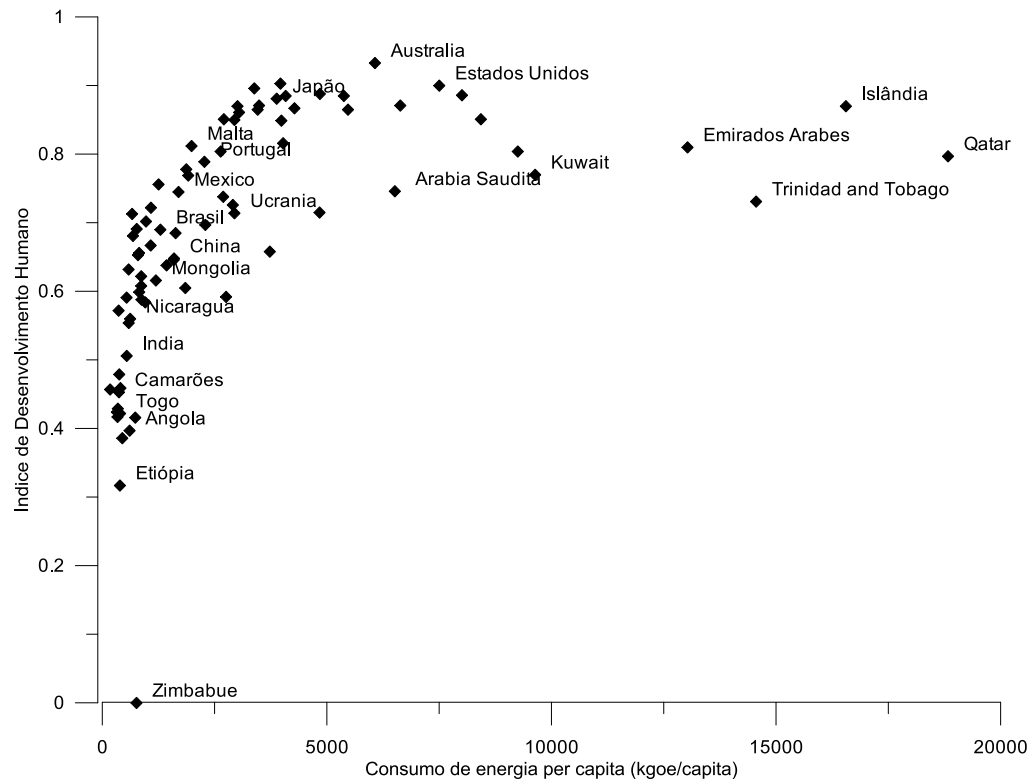
Ao mesmo tempo, o Brasil possui características socioeconômicas e territoriais marcantes. Há uma grande região constituída por parte do Pantanal e Amazônia com intenso isolamento energético da população.

Figura 1.1- Relação entre consumo energético per capita e PIB per capita



Fonte: Adaptado de Romani e Van Benthem para Shell (2010)

Figura 1.2 - Relação entre consumo energético e IDH



Fonte: (Autoria própria)

Mesmo com o isolamento energético e vasta extensão territorial, o Brasil oferece excelentes condições climáticas e econômicas que favorecem a produção e o uso energético da biomassa em larga escala. A biomassa apresenta grande potencial para a geração de energia elétrica e também é utilizada largamente na produção de álcool, queima em fornos, caldeiras e outros usos não-comerciais. Contudo, ao mesmo tempo e de modo contrário, existe um grande entrave já citado acima: o não abastecimento energético ou de modo precário de comunidades isoladas, que na sua maioria adotam o consumo de diesel como solução. Embora tenha ocorrido o aumento do preço dos derivados de petróleo o que abriu novos horizontes à utilização de outras fontes, principalmente as renováveis para a geração de energia elétrica.

Na Região Amazônica, nota-se a importância de várias plantas para a produção de óleo vegetal, que pode ser queimado em caldeiras e motores de combustão interna para a geração de energia elétrica e o atendimento de comunidades isoladas do sistema elétrico. Com certo destaque no estado do Pará temos o dendê com produtividade média anual de 4 toneladas de óleo por hectare e quando comparada a da soja chega a atingir níveis dez vezes superiores, além deste há resíduos de biomassa oriundos do setor madeireiro e que podem ser utilizados como recurso energético aos sistemas isolados, como visto no estudo de Rocha, (2009) .

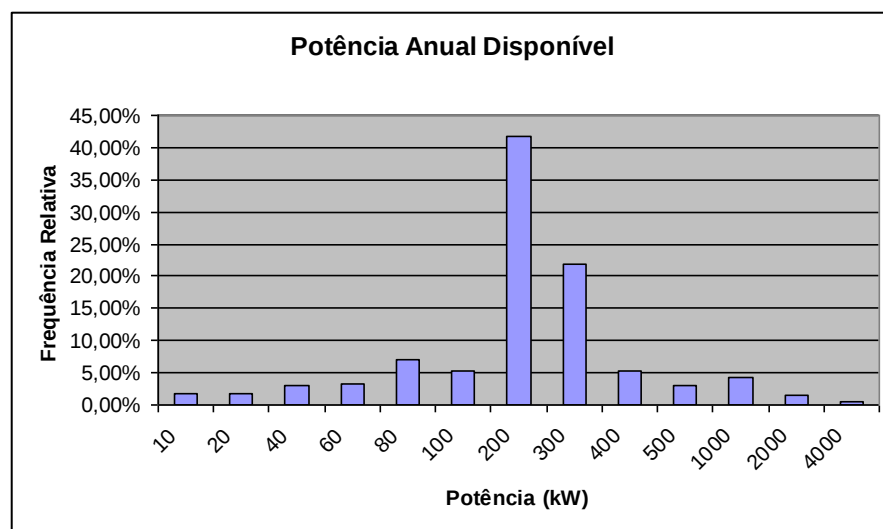
Existem também outros produtos de grande consumo local, que são provenientes da extração madeireira, como a casca e a fibra do coco-bahia e os caroços de açaí. Com um panorama de que a médio e a longo prazo a exaustão de fontes não-renováveis será inevitável e a intensa pressão dos ambientalistas podemos considerar que tais fatores culminarão para o maior aproveitamento energético da biomassa, que cada vez mais é utilizada na geração de eletricidade, principalmente em sistemas de co-geração e no suprimento de eletricidade para demandas isoladas da rede elétrica comum no estado.

Haja vista que a produção dos resíduos tem aumentado constantemente e que o setor industrial tem relatado crescimento e com a produção de resíduos minimizada, sua eliminação deve ser feita da forma menos agressiva ao meio ambiente devido os holofotes estarem voltados para esta questão. Assim dois problemas existentes podem ser solucionados: a eliminação dos resíduos conforme a legislação ambiental em vigor e a produção energética em sistemas isolados. Existem duas dentre as várias alternativas que se mostram mais viáveis que serão discutidas no próximo tópico.

As tecnologias de aproveitamento da biomassa podem ser por meio da combustão (queima) direta, por processos termoquímicos ou por processos biológicos destes resíduos. No

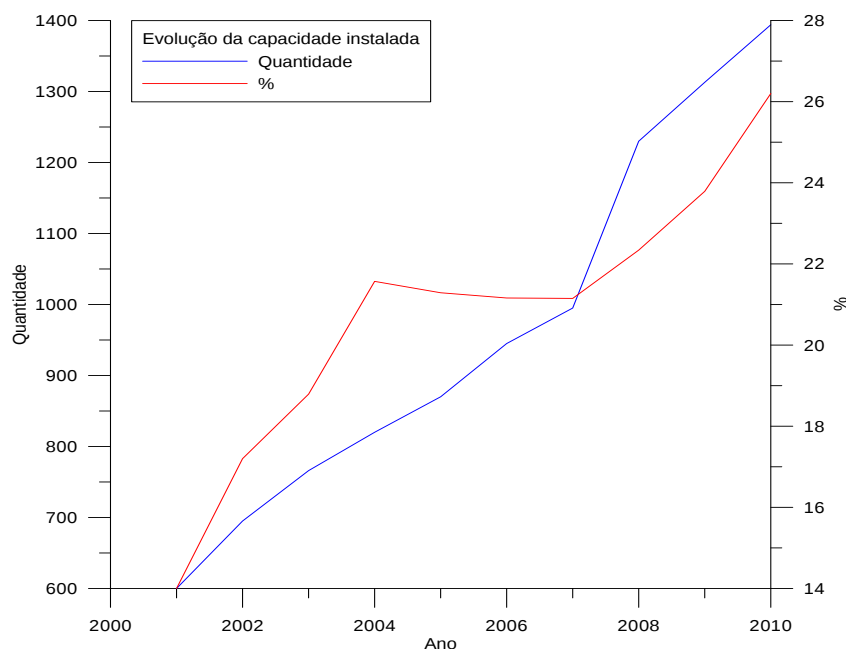
Estado do Pará observa-se que duas destacam-se mais que as outras são: a queima direta dos resíduos produzidos pelas madeireiras em usinas termelétricas com ciclo a vapor e a gaseificação dos resíduos de madeireiras em substituição ou adição ao diesel das termelétricas existentes. Na Figura 1.3 observamos o crescente aumento da capacidade instalada de usinas termelétricas no país. Vale a pena ressaltar que segundo estudo realizado na UFPA Padilha e Leão, (2006) a grande maioria dos sistemas isolados no Estado do Pará tem potencial elétrico médio de 200 kWe como observado na 4. Isso mostra que apesar do grande potencial no Estado do Pará do uso de biomassa residual como recurso energético, existe uma dispersão desse recurso e as comunidades onde há boa concentração de biomassa gerariam em média 200 kW. Resta ainda a questão de qual o sistema seria mais adequado na transformação de biomassa em eletricidade em comunidades amazônicas.

Figura 1.3 - Histograma da Potência Anual Disponível



Fonte: Padilha et al, (2008)

Figura 1.4 - Evolução da capacidade instalada de usinas termelétricas em operação



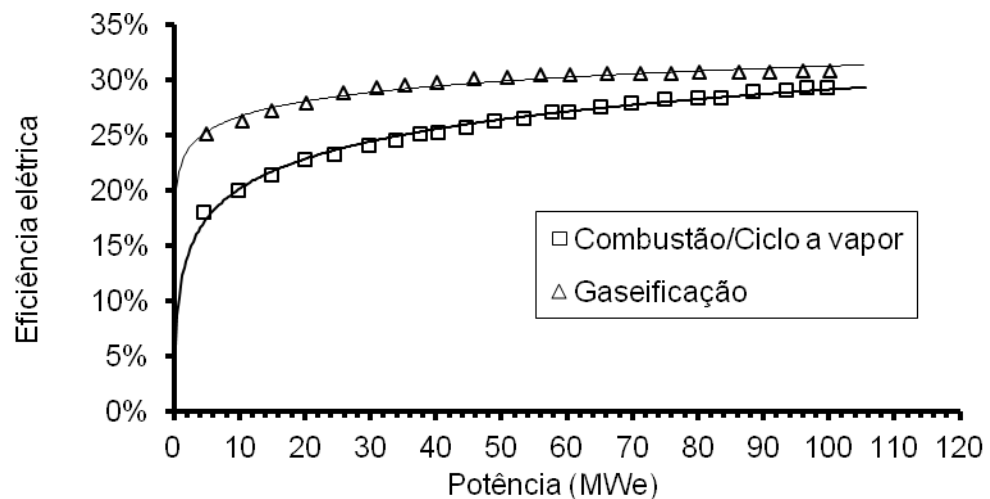
Fonte: ANEEL – MME, (2011)

Uma primeira diferença importante, entre os sistemas de geração de energia elétrica com combustão e os sistemas com gaseificação de biomassa, é a influência da eficiência em função da potência gerada. Alguns autores Bridgewater, (1994), Dornburg e Faaij, (2001) mostraram que a eficiência elétrica de sistemas de geração de energia com uso de biomassa, diminui drasticamente para baixas potências, tanto em sistemas com combustão e ciclo a vapor, quanto em sistemas com gaseificação como pode ser visto na Figura 1.5. Entretanto, observa-se que, ainda para baixas potências, os sistemas com gaseificação têm maior eficiência quando comparados a sistemas com combustão e ciclo a vapor.

Outra diferença é que para baixas potências as instalações de usinas termelétricas com ciclo a vapor requerem um investimento muito elevado, quando comparado ao investimento em sistemas de gaseificação, pois os motores a Diesel já estão instalados e em pleno funcionamento nos sistemas isolados da Região Amazônica. Embora esta conclusão não seja tão óbvia, pois a combustão direta e a gaseificação são duas formas distintas de utilização de um mesmo tipo de biomassa como recurso energético, e portanto, é necessário considerar os

limites de viabilidade, vantagens e diferenças entre a combustão com ciclo a vapor e a gaseificação.

Figura 1.5 - Eficiência elétrica em função da potência gerada para sistemas a biomassa



Fonte: Adaptado de Bridgewater,(1994)

Resumidamente a combustão direta se conceitua como a transformação da energia química dos combustíveis em calor por meio das reações dos elementos constituintes com o oxigênio fornecido. Muito prático embora muitas vezes ineficiente pois requer alta umidade e a baixa densidade energética da biomassa dificultando transporte e armazenamento. Já a gaseificação é um processo que converte os combustíveis sólidos em gasosos, por meio de reações termoquímicas em quantidades inferiores a estequiométrica que é a mínima teórica para a combustão. O gás resultante é formado por uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio cujas concentrações variam de acordo com as condições do processo. Apesar de aparentar, este não é um processo recente e conta com a versatilidade no que tange ao uso alternativo em motores de combustão interna e turbinas a gás e a limpeza, sendo esta referente a remoção de componentes químicos do combustível gerado quando comparado aos combustíveis sólidos sendo que tais componentes são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. A maior, ou menor, sustentabilidade entre as duas opções requer uma análise baseada em algumas variáveis, como por exemplo:

Energia fornecida à comunidade, ou gerada (kWh), o combustível fóssil consumido (litros), custos de investimento, a eficiência do sistema, o custo do kWh gerado (R\$/kWh) e as emissões evitadas de gases do efeito estufa (CO_2 , N_2O , CH_4).

Assim, uma primeira conclusão direta do que foi visto acima, é que para as características do Estado do Pará, onde 200 kW é o potencial médio de uso de biomassa residual como recurso energético, sistemas de gaseificação seriam mais viáveis devido à maior eficiência em comparação aos sistemas de combustão e ciclo a vapor. Contudo, devido às outras variáveis tais como custos, propriedades da biomassa e localização da geração de resíduos, não se pode afirmar que sistemas a gaseificação são a opção mais viável frente aos sistemas a combustão e ciclo a vapor em comunidades amazônicas.

Nesse sentido a modelagem é uma ferramenta muito útil, prática e eficaz para a criação de um projeto simples e eficiente para uma unidade de gaseificação de biomassa aplicável à realidade de comunidades isoladas na Amazônia, fato que cresceu devido à importância dos processos de gaseificação e a otimização dos reatores. Logo, a modelagem do processo de gaseificação tem recebido especial atenção nas últimas décadas, embora os modelos desenvolvidos aplicáveis a biomassa como combustível sejam bem menores que os desenvolvidos para a queima de carvão.

As equações resultantes da condição de equilíbrio químico consideradas não são lineares, o que dificulta a resolução do problema sendo necessário recorrer a um método iterativo. Em casos simples onde o número de equações não seja grande é possível solucionar de modo manual. Contudo para mais de duas ou três equações não lineares este trabalho se torna fastidioso, sendo preferível recorrer a um programa computacional. Neste caso, o sistema de equações não lineares é geralmente resolvido pelo método de Newton-Raphson.

Neste trabalho serão apresentados dois modelos numéricos para o fenômeno da gaseificação em um modelo zero dimensão e um unidimensional, que prevê os produtos gerados da biomassa amazônica, mais precisamente os caroços de açaí, gasificada. Para este estudo, apresentaram-se curvas comparativas de parâmetros traçadas para cada uma das variáveis, tais como: composição dos gases de saída, temperatura, consumo de ar e combustível, quantidade de energia elétrica gerada, entre outras. A seguir o processo de gaseificação downdraft e sua modelagem e estado de arte serão discutidos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa consiste em realizar estudos numéricos para avaliar a gaseificação de biomassa residual do caroço de açaí em leito fixo e estratificado, recorrendo a comparações entre as vantagens de modelagem mais simples em 0D e modelagem que requer mais tempo computacional em 1D.

1.2.2 Objetivos específicos

Simular numericamente a gaseificação de biomassa em leito fixo em modelos *0D* e *1D*;

Simular o fluxo mássico de biomassa e concentração das espécies químicas do gás produzido em diversas posições do leito;

Simular a estratificação do leito, nomeadamente as fronteiras das interfaces de secagem, pirólise, carbonização e gaseificação em leito fixo;

Comparar as simulações numéricas com resultados experimentais em um gaseificador de leito fixo ressaltando as diferenças e vantagens das simulações 0D e 1D;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO NO BRASIL

Segundo Santos, (2011) existem em desenvolvimento no Brasil mais de onze projetos de gaseificadores de biomassa. Dentre eles destacam-se os projetos da UNIFOR, UNICAMP, UFPA, UFAM, UNB, UFSM, UNIFACS, UFPE e UNIFEI, assim como projetos em desenvolvimento em diversos países. Recentemente, a Secretaria de Desenvolvimento do Estado de São Paulo anunciou a aprovação da primeira fase do projeto do Centro de Desenvolvimento de Gaseificação de Biomassa (CDGB) no Parque Tecnológico de Piracicaba em São Paulo. O projeto, que deverá receber investimento massivos e será viabilizado por uma parceria entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) e o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). O gás de síntese do bagaço de cana, resíduo este em abundância na região em questão, será avaliado em três aplicações: para a geração de energia elétrica, para a produção de biocombustível líquido e como precursor de biopolímeros. Salientando o interesse nacional nessa tecnologia, que é similar a tendência mundial, que demonstram as preocupações cada vez mais freqüentes da relação do homem com o meio ambiente e na busca de uma tecnologia comercialmente eficiente e que minimize a emissão de gases de efeito estufa. Todos os projetos brasileiros são de porte pré-industrial e embora existam várias pesquisas voltadas para essa área, o uso de reatores de gaseificação em pequena escala tem sido pouco abordado.

Como explicado anteriormente, a maioria das comunidades isoladas tem capacidade de geração de energia com potências médias de 200 kW. Isso significa que o uso de biomassa residual na Amazônia está vinculado ao uso de pequenos reatores de gaseificação com leito fixo. Ao mesmo tempo as propriedades termofísicas das biomassas amazônicas, possíveis de serem utilizadas em reatores de gaseificação, são muito variáveis podendo resultar em gás com alto teor de alcatrão. O teor de umidade da biomassa atua como um elemento que pode aumentar, ou diminuir, a concentração de alcatrão no gás resultante do processo de gaseificação com ar. Portanto, a otimização de pequenos reatores de baixa potência, leito fixo e geometria simples para gaseificação de biomassa amazônica, requer estudos de simulação numérica que permita a avaliação das dimensões do reator e condições de gaseificação mais adequados ao cenário.

Para efeito da simulação numérica desenvolvida no presente trabalho, partiu-se da suposição de um reator de leito fixo com quatro processos bem definidos em zonas estratificadas ao longo do leito: secagem, pirólise, oxidação e redução.

2.2 PROCESSOS

2.2.1 Zona de secagem

A secagem é o primeiro processo que acontece quando a biomassa é introduzida em um gaseificador. A secagem da biomassa úmida envolve processos físicos como o transporte de massa e de calor. À primeira vista esse processo parece simples embora a secagem da fase sólida de um leito poroso de biomassa envolva uma série de eventos combinados que podem ser identificados em três elementos: a água líquida, o vapor e os poros do leito de biomassa (para onde ocorre a migração do líquido e vapor). Em pequenos reatores de gaseificação do tipo *downdraft*, esse processo de secagem ocorre à pressão atmosférica desde a temperatura ambiente até a temperatura em torno de 380K, situando-se próximo ao topo do reator, onde também ocorre a alimentação de biomassa Souza Santos, (2004). O processo de secagem parece simples quando comparado aos outros processos envolvidos na gaseificação de biomassa, embora a formulação do processo para gaseificar nas condições de operação não seja tão direta e intuitiva. Uma explicação é que a maioria dos estudos direcionados à secagem foram realizados em partículas individualizadas e não em um leito. Afortunadamente, os erros introduzidos pela negligência dos efeitos de individualização e tamanho da partícula na formulação aplicaods aos modelos de gaseificadores de leito fixo podem ser desconsiderados, sendo embasado na característica do tempo de evaporação da umidade ser ordens de magnitude menor quando comparado ao da combustão e gaseificação Di Blasi, (2000). Assim na maioria dos casos o processo é assumido como instantâneo Yoon, Wei e Denn, (1978) ou é um processo difusivo limitado Hobbs et al., (1993).

2.2.2 Zona de pirólise

Uma vez ultrapassado o processo secagem as partículas de biomassa no gaseificador continuam em aquecimento e passam a entrar no processo pirólise. A pirólise por definição implica em uma decomposição através de aquecimento Hastaoglu e Berruti, (1989). Também conhecida como devolatização é um processo bastante complexo o qual envolve reações químicas, as quais fazem com que a biomassa sofra uma sequencia de reações de decomposição que originam uma grande variedade de espécies químicas. No processo de pirólise ocorrem também mudanças de fases, transferência de calor e massa que resultam na liberação de mistura de gases orgânicos e inorgânicos.

Para tornar possível a modelagem matemática dos processos de pirólise e gaseificação propriamente dito, normalmente define-se três fases ou grupos de produtos dos processos: carvão, gases e alcatrão. O carvão é constituído de resíduos ricos de carbono não volátil. O alcatrão é o conjunto de produtos de alto peso molecular que são voláteis na temperatura da pirólise mas são líquidos a temperatura ambiente. Dependendo do grau de craqueamento, o alcatrão pode variar de hidrocarbonetos oxigenados (leves) a hidrocarbonetos poli-aromáticos (pesados). Os gases, ou fração gasosa, incluem todos os produtos de peso molecular menor (principalmente H_2 , CH_4 , CO e CO_2 e também água) que possuem pressão de vapor mensurável na temperatura ambiente Di Blasi, (1993).

Não há uma faixa rigorosa da temperatura de pirólise. A pirólise de biomassa pode começar abaixo de 200 °C e é essencialmente completa em 500 °C segundo Milne & Evans, (1998).

O termo pirólise é usualmente empregado quando esse processo de devolatização ocorre em uma atmosfera inerte Souza santos,(2004). Já a pirólise flamejante , é a pirólise seguida da queima dos gases produzidos.

As reações envolvidas na pirólise de madeira são complexas porque os componentes da madeira possuem reatividades diferentes e diferentes perfis de produtos. Devido à complexidade dos processos de reação, envolvendo reações diferentes, caminhos e também na geração de diferentes produtos, os detalhamentos da cinética da pirólise ainda é pouco conhecido Peters & Bruch,(2001). Embora na modelagem sejam utilizados os resultados de expressões cinéticas globais oriundos de investigações experimentais. Muitos estudos foram conduzidos sobre a pirólise, tanto de madeira, como de biomassa em geral, e uma grande

variedade de modelos de pirólise foram apresentados na literatura. Esse tópico foi bastante revisado por Di Blasi,(1993).

2.2.3 Zona de Oxidação

Em reatores de gaseificação estratificados de leito fixo em atmosfera de oxigênio (ou ar), a combustão de produtos voláteis é um importante processo, o qual é responsável por manter a temperatura elevada e garantir o fornecimento de energia aos processos de secagem, pirólise e redução. Segundo Bryden e Ragland,(1996), hidrocarbonetos que incluem alcatrão e metano reagem com o oxigênio formando vapor de água e monóxido de carbono a uma taxa finita da reação global, de forma resumida podemos afirmar que todas as reações químicas ocorrem em uma taxa finita (lenta ou rápida) dependendo de parâmetros experimentais tais como composição, temperatura e pressão, considerando que somente uma pequena fração de moléculas reagentes se converte de reagentes a produtos. Sendo esta dependente da colisão adequada e da energia que as moléculas possuem ao colidir. Observa-se que nem todas as moléculas possuem mesma energia cinética, já que a energia cinética que a molécula carrega quando colide é a principal fonte de energia para se iniciar a reação. Quando a temperatura do sistema aumenta, o número de moléculas que carregam consigo a energia suficiente para reagir quando colidirem também aumenta. Certamente antes que qualquer reação ocorra é necessário que a energia livre do sistema supere a energia de ativação para a reação. Taxas de reações finitas globais são também consideradas na combustão de monóxido de carbono e hidrogênio, segundo Di Blasi, (2000).

A principal característica desta zona, no processo de gaseificação em atmosfera oxidante, é a presença do agente gaseificante que pode ser oxigênio ou ar. É difícil afirmar o que exatamente é queimado nessa zona, logo, para efeito de simulação numérica, os processos que acontecem nessa zona são simplificados considerando-se apenas uma única reação de oxidação do carbono residual. Quando a biomassa alcança esta zona, muito desta pode ter se tornado carbono residual, portanto é correto assumir que grande parte dos gases da pirólise e uma pequena parte do carbono residual queimam na presença do oxigênio.

2.2.4 Zona de Redução

Para efeito de simulação de reatores estratificados de gaseificação tipo downdraft, essa zona fica situada logo acima da grelha. É nessa zona onde ocorrem a maioria das reações que conduzem a formação dos gases produzidos no gaseificador. Estes gases em conjunto com os formados na zona de pirólise, que não foram queimados na zona de oxidação, é que constituem o gás combustível, produto do processo de gaseificação.

Portanto, com base nos processos acima descritos, as simulações de gaseificação do modelo apresentado no presente trabalho consideram as reações simplificadas por: Reação de Boudouard, Reação de Gás água, Reação de deslocamento gás-água e Reação de metanação.

2.3 MODELOS NUMÉRICOS

De posse desses conceitos acerca do processo de gaseificação foi realizada uma pesquisa bibliográfica que demonstrasse o estado da arte da modelagem numérica deste processo, a seguir vamos mencionar os trabalhos mais relevantes na realização deste trabalho.

As simulações ou modelos matemáticos de um gaseificador podem não fornecer a melhor predição e precisão de sua performance, mas podem ser um guia qualitativo da influência do design, parâmetros de operação e propriedades termofísicas da biomassa no processo de gaseificação. A simulação permite ao projetista ou ao engenheiro otimizar a operação ou o design da planta utilizando dados experimentais disponíveis para uma planta de geração de energia com sistemas de gaseificação.

A simulação pode também identificar limites operacionais ou perigosos, zonas de operação indesejáveis se elas existirem. Gaseificadores modernos, por exemplo, geralmente operam a altas temperaturas e pressões e são expostos a condições de operação extremas. Para reproduzir a operação do gaseificador nestas condições extremas com intuito de melhorar sua performance pode ser perigoso, especialmente se este tipo de operação não for prioridade do projeto. Então a modelagem pode fornecer meios menos extensivos de analisar os benefícios e os riscos associados.

Importante ressaltar que o objetivo da simulação no presente trabalho não foi reproduzir a operação ou condição real de funcionamento de um gaseificador, mas sim, apontar os

principais indicadores que influenciam no processo de gaseificação de biomassa úmida visando a otimização da geração de gases. Para isso, foi necessário verificar se o nível de desvio é, aceitável, no que se fere aos resultados numéricos do presente trabalho comparados àqueles modelos já desenvolvidos por outros autores e aos resultados experimentais encontrados na literatura. Um bom modelo matemático pode: encontrar condições de operação ótimas ou um design para o gaseificador, identificar áreas de interesse ou perigo na operação, fornecer informações de condições de operações extremas (altas temperaturas, altas pressões) quando os experimentos são difíceis de reproduzir ou quando existe uma grande quantidade de condições que podem ser obtidas experimentalmente assim garantindo a melhor interpretação dos resultados experimentais e analisar comportamentos anormais do gaseificador quando este ocorrer.

Um dos estudos de suporte às pesquisas do presente trabalho foi o de implementação das propriedades termofísicas da biomassa no modelo de simulação. Para tal, foi necessário identificar quais propriedades da biomassa são fundamentais para o modelo numérico. Uma revisão da literatura sobre modelos de simulação de gaseificação foi suficiente para apontar que a umidade, teor dos elementos C, H, N, O, S e poder calorífico são as propriedades termofísica mais representativas da biomassa, que influenciam diretamente os modelos numéricos e que fornecem resultados adequados às avaliações requeridas neste trabalho.

Alguns estudos conseguiram agrupar duas propriedades, teor de C, H, N, O, S e poder calorífico. Por exemplo, as correlações propostas pelos autores Sheng e Azevedo (2004), e as referências citadas naquele trabalho, podem ser usadas para o cálculo de poder calorífico através das análises imediata e elementar da biomassa. Após desenvolver um estudo estatístico baseado em uma grande amostra de dados de biomassas coletadas da literatura disponível. Descobriu-se que as correlações baseadas nos dados da análise elementar tem uma maior precisão nos resultados. As correlações baseadas na análise imediata possuem uma precisão menor devido o fato de fornecer somente uma composição empírica da biomassa. Estabelecendo assim a correlação entre o Poder calorífico superior e o teor de cinzas contidas na biomassa podendo ser convenientemente utilizada para estimar o poder calorífico superior da análise elementar. A nova fórmula baseada na composição dos principais elementos in % C, H e O ($PCS (MJ/kg) = -1.3675 + 0.3137 C + 0.7009 H + 0.0318 O^*$) sendo a mais precisa com mais de 90% das predições na faixa de $\pm 5\%$ de erro.

Outros estudos de suporte necessários ao presente trabalho foi o de métodos numéricos de solução de sistemas de equações. A aplicação do Método de Newton-Raphson para a solução das equações não lineares formadas pelo balanço de átomos na equação global de reação da biomassa com o ar e a umidade, foram melhor compreendidos com o equacionamento presente em López et al. (2003). Para efeito da simulação aqui proposta, a biomassa possui em sua composição os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre e a reação química de gaseificação se baseia nas equações obtidas no balanço estequiométrico de átomos sendo resolvidas pelo método Newton-Raphson.

2.3.1 Modelo 0-D

Assim os modelos numéricos são classificados de acordo com as hipóteses simplificadoras consideradas em sua modelagem, neste trabalho abordaremos dois tipos: os modelos zero dimensionais e o unidimensional. Modelos Zero-dimensionais são baseados em equações fundamentais de conservação de massa e energia, que podem ser aplicadas a todo o volume de controle ou em partes identificáveis deste volume. Esses cálculos têm de ser rigorosos, porque qualquer conclusão sobre o funcionamento de um equipamento ou conjunto de equipamentos deveria ser "*air-tight*" sobre a conservação de massa e energia.

No presente trabalho, a modelagem 0D foi desenvolvida focando nos principais elementos, carbono, hidrogênio e oxigênio que estão presentes em maior quantidade na biomassa, que resultarão em gases mais representativos, e são os que contém o menor valor de energia livre de formação. Solucionou-se então as reações mais importantes do processo de gaseificação (detalhadas mais à frente) na condição de equilíbrio químico, realizando ao mesmo tempo o balanço de massa e energia das espécies envolvidas. O modelo fornece as concentrações molares dos gases resultantes do processo de gaseificação, a temperatura adiabática de reação e a eficiência energética do gás frio (que é a relação entre o poder calorífico da biomassa e o poder calorífico do gás à temperatura de 527°C).

As simplificações do modelo 0D com base em Souza Santos (2004) foi das reações ocorrerem na condição de equilíbrio químico, minimizando a energia livre de Gibbs, considerando o processo como sendo estacionário. Através deste modelo 0D podemos avaliar a influência dos parâmetros de entrada, como a razão combustível-oxidante, a umidade e a

composição da biomassa e estabelecer alguns parâmetros que determinam a otimização de todo o processo.

Para efeito do modelo 0D proposto no presente trabalho, se um reator de gaseificação estiver operando corretamente podemos assumir que os produtos na saída do gaseificador são todos gasosos, predominados por espécies químicas de baixo peso molecular, principalmente CO, CO₂, H₂O, H₂, N₂ e CH₄.

Por conta do trabalho produzido no processo de gaseificação ser igual a zero e as perdas de calor serem bem pequenas, negligenciamo-las, resultando na igualdade entre a entalpia dos reagentes que entram no processo e a entalpia dos produtos que são presentes no gás resultante. A combinação entre as leis de conservação de energia em um sistema aberto e as leis de equilíbrio químico nos fornece uma boa ferramenta de avaliação da composição do gás resultante do processo de gaseificação.

No modelo termoquímico proposto neste trabalho assumem-se duas hipóteses importantes. Primeira, o tempo de residência dos reagentes supostamente é longo o bastante para chegar ao equilíbrio químico, hipótese confirmada pelos autores Ruggiero and Manfrida, (1999), Zainal et al., (2001). E em segundo assumimos que todo o carbono da biomassa é transformado em gás, e assim, a quantidade de carvão residual pode ser negligenciada.

Pellegrini e Oliveira Jr. (2007) apresentaram um modelo simplificado baseado no processo de gaseificação e considerando o equilíbrio químico. O modelo consiste na minimização da energia livre de Gibbs do gás produzido, restringindo aos balanços de massa e energia do sistema. Um estudo paramétrico foi conduzido para verificação da influência de muitas variáveis inerentes ao modelo como temperatura de gaseificação, teor de umidade, temperatura do ar, entre outras. Seguindo este estudo paramétrico, uma análise da exergia foi realizada para avaliação das irreversibilidades associadas ao processo, e a influência da temperatura, umidade, produção de carbono residual e perdas térmicas sob elas. Os resultados foram comparados com dados de sistemas reais e de literatura.

A abordagem de Pellegrini e Oliveira Jr. (2007) foi considerada aqui, muito embora a análise e exergia esteja fora dos objetivos do presente trabalho. Através do balanço de energia foi possível estimar a temperatura diabática de reação e relacionar a razão combustível-ar no equilíbrio e a temperatura. O modelo aqui proposto também conta com a possibilidade de pré-aquecimento dos reagentes. Por conta das constantes de equilíbrio e as características termodinâmicas dos gases serem dependentes da temperatura, o processo numérico de solução

da temperatura adiabática é iterativo levando em conta o equilíbrio termodinâmico e químico. A máxima temperatura que pode ser alcançada é afetada por dois parâmetros: a razão combustível-ar e o teor de umidade da biomassa, fatores que serão discutidos em outra seção.

Um modelo numérico em regime permanente para um gaseificador downdraft foi proposto por Giltrap et al. (2003). O modelo desses autores se baseia nas reações cinéticas da zona de redução e apresenta resultados satisfatórios da composição do gás quando comparados aos resultados experimentais oriundos de Chee (1987) e Senelwa (1997). Anteriormente a Giltrap et al. (2003), Zainal et al. (2001) desenvolveram um modelo de equilíbrio químico de simulação de um gaseificador tipo downdraft. O trabalho de Zainal et al. (2001) está muito bem detalhado servindo com boa referência ao desenvolvimento do modelo aqui proposto. O modelo de Zainal et al. (2001) assume todas as equações do equilíbrio termodinâmico e o conjunto de equações é resolvido pelo método de Newton-Raphson. Os cálculos do calor de formação das reações são com base em 1 mol de biomassa sólida de madeira levando em conta os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio. O modelo foi aplicado para quatro tipos de madeira, onde seus poderes caloríficos e teores de C, H, O foram variados para diversos teores de umidade.

Zainal et al. (2002) conduziram um estudo experimental em um gaseificador de biomassa do tipo Downdraft utilizando dois tipos de biomassa, com lascas de madeira (wood chips) e madeira oriunda de mobília (furniture wood) para várias condições operacionais. Os efeitos da razão de equivalência, teor de umidade, poder calorífico do gás e a taxa de produção de gás foram avaliados naquele estudo e comparados com Zainal et al (2001).

De modo semelhante aos trabalhos citados acima Altafini et al. (2003) desenvolveram um código computacional no FORTRAN simulando a gaseificação de serragem utilizando um modelo no equilíbrio baseado na minimização da energia livre de Gibbs. O modelo foi testado para serragem de *Pinus Elliotis*, uma espécie oriunda e amplamente cultivada no sul brasileiro. A biomassa apresentava teores de umidade próximos a 10% e os resultados da composição média dos gases produzidos, sem alcatrão, foram comparados a modelos no equilíbrio. Estudos de sensibilidade da influência da umidade na composição do gás como no poder calorífico foram realizados, contudo, os resultados não representaram fielmente o comportamento das reações a temperaturas elevadas.

Melgar et al. (2007) discutem um modelo matemático para o processo termoquímico em um gaseificador co-corrente de biomassa. O modelo combina, assim como no presente

trabalho, o equilíbrio termodinâmico e químico da reação global predizendo a composição final do gás produzido assim como sua temperatura de reação. Além da composição do gás uma série de outros parâmetros são calculados, tais como a eficiência de gás frio no gaseificador, o total de água dissociada no processo, poder calorífico do gás e a qualidade do combustível direcionada a um eventual motor de combustão interna. O modelo de Melgar et al. (2007) foi validado experimentalmente comparado com os dados oriundos de Jayah et al (2003) e inclui um estudo paramétrico da razão de equivalência e o teor de umidade presente na biomassa influenciando na composição do gás produzido.

Considerando a gaseificação como um processo de conversão energética que oferece alguns atrativos, Jarungthammachote e Dutta (2007) desenvolveram um modelo de equilíbrio termodinâmico baseado nas constantes de equilíbrio para avaliar a composição do gás produzido em um gaseificador co-corrente de resíduos. O modelo modificado foi validado com dados de outros pesquisadores e o estudo foi conduzido de modo a entender os efeitos do teor de umidade da biomassa na performance do gaseificador. Os resultados mostraram que o aumento do teor de umidade resulta no aumento gradual da fração molar de H_2 , na diminuição do CO , no pequeno aumento percentual de CH_4 , diminuição do N_2 e aumento do CO_2 . A temperatura de reação, o poder calorífico e a eficiência da segunda lei decrescem com o aumento da temperatura também.

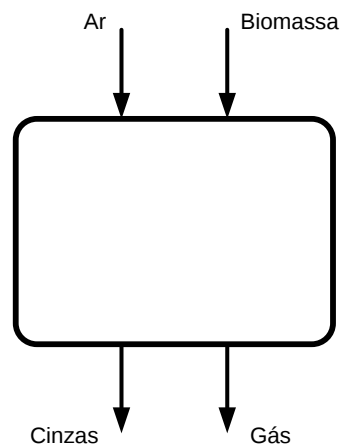
Sharma (2008) introduziu um detalhe em seu modelo 0D de equilíbrio para as reações de redução globais, descrevendo as reações do carvão-gás e do gás-gás na zona de redução de carvão para um gaseificador tipo downdraft de biomassa. A temperatura de reação no leito foi determinada a partir de modelagem da equação de energia com interação térmica nas zonas vizinhas do próprio leito e as perdas de calor para o meio utilizando a aproximação da condutividade térmica efetiva. As avaliações das constantes de equilíbrio e para a composição do gás seco foram feitas pela comparação entre dados coletados da literatura. A comparação dos resultados da simulação com trabalhos de outros autores mostrou um comportamento bom com a utilização desses dados das constantes de equilíbrio.

Um trabalho a ser ressaltado, que difere das abordagens acima mostradas, é o de Li et al (2001) que desenvolveram um modelo de equilíbrio não estequiométrico baseado na minimização da energia livre de Gibbs para simular a performance de gaseificadores. O modelo que considerou um sistema de cinco elementos (C-H-O-N-S) e 44 espécies, levando em conta as fases gasosa e sólida. A composição gasosa e o poder calorífico do gás variaram

principalmente com a temperatura. A pressão somente influenciou significativamente o resultado para faixas de temperatura elevada. Uma conclusão dos resultados de Li et al. (2001) mostrou o princípio de formação do carbono sólido onde a composição gasosa tornou-se insensível à quantidade de carbono adicional. Por outro lado, quando o estudo de Li et al. (2001) forçou a função de conversão experimental de carbono, o modelo de equilíbrio cineticamente modificado forneceu boas previsões baseados em dados experimentais. A influência da água, incluindo a umidade do combustível e o vapor injetado na reação, também foi verificada naquele estudo com base no balanço da água, tanto nos gases alimentados, quanto nos produzidos.

De forma simplificada podemos resumir os fenômenos deste modelo, como observado na Figura 2.1, uma vez que as hipóteses adotadas durante os cálculos simplificam os fenômenos, como equilíbrio químico, admitimos que tudo que alimenta o reator reage de forma que somente gases e cinzas sejam produtos das reações.

Figura 2.1 - Esquema representativo do modelo zero dimensional



Fonte: (Autoria própria)

2.3.2 Modelo 1-D

Segundo Souza Santos, (2004), apesar de sua simplicidade, em certas situações ou para algumas geometrias, a abordagem unidimensional para a gaseificação pode levar a uma representação razoável de uma situação real, até em casos que o carbono sólido é usado como combustível pulverizado. Em reações de gaseificação ocorrem mudanças consideráveis na temperatura, velocidade, pressão e na composição dos reagentes. Portanto quaisquer outras propriedades como massa específica, viscosidade, condutividade térmica, difusividade não podem ser assumidas como constantes durante a reação.

Modelos de simulação 1D geralmente utilizam um sistema de equações diferenciais para soluções numéricas. Durante essas soluções, as equações são resolvidas em uma série de volumes de controle, e os valores determinados em um elemento anterior, de temperatura, pressão, velocidade da biomassa e concentração, são utilizadas como condições de contorno para o próximo elemento. Assim, assume-se que as grandezas não variam para as propriedades de cada elemento. Observa-se que essa suposição não acarreta perda na possibilidade de grandes variações das propriedades ao longo do reator.

Embora o tempo computacional aumente e isso signifique mais custo de simulação, já que os modelos 1D assumem que todas as propriedades ou condições dentro do reator variam apenas em um espaço de uma coordenada, há uma melhoria considerável na qualidade e quantidade das informações obtidas pelos modelos 1D em comparação aos zero-dimensionais. As hipóteses de reações dentro do equilíbrio químico não são mais necessárias e fundamentais ao modelo, bem como, os valores de temperatura, pressões e composições de espécies gasosas podem variar ao longo do reator.

Os fatores mais significantes para as simulações 1D de fenômenos de gaseificação são que, para o desenvolvimento de um modelo deste gênero são necessários conhecimentos mais profundos das reações químicas que agora já não são mais governadas pela hipótese de equilíbrio químico, o que conseqüentemente exigirá submodelos numéricos. O modelo a ser utilizado no presente trabalho é baseado nas equações de conservação para o sólido (biomassa), de conservação das espécies gasosas e o balanço energético, o qual é feito para todas as fases.

Algumas características podem variar bastante entre os diferentes modelos 1D existentes, entre elas podemos citar a conservação do momento simplificada, parâmetros

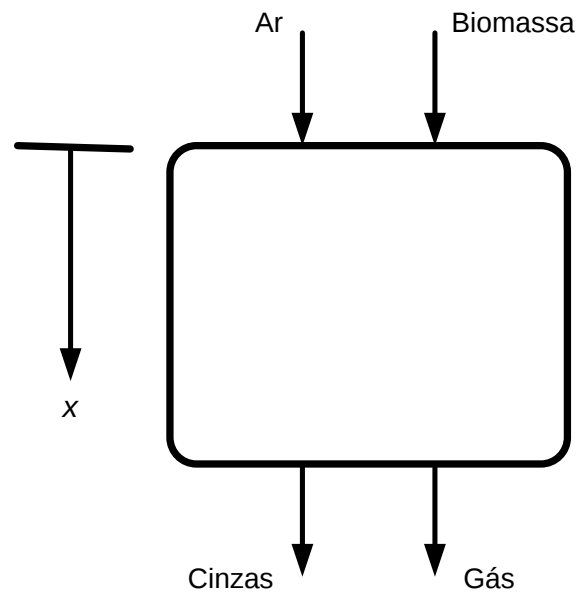
físicos adequados e um algoritmo químico adequado ao fenômeno de gaseificação, incluindo as reações de pirólise, combustão do carvão, combustão do gás, a gaseificação do carvão, e as reações das espécies envolvidas.

O trabalho Jayah et al. (2003) relata resultados experimentais extraídos de um gaseificador do tipo downdraft fabricado no Sri Lanka para a indústria de chá. Os autores também realizaram simulações em um modelo híbrido subdividido em duas zonas, a da pirólise e da gaseificação. Tal estudo resultou em otimização do processo em busca de uma dimensão ideal para a lasca da madeira e um teor de umidade para a operação ótima do reator. O estudo sugere também um comprimento ótimo para a zona de gaseificação visando uma eficiência de conversão de biomassa em gás aceitável.

A simulação ou modelos matemáticos de um gaseificador podem não fornecer a predição com mais acurácia de sua performance, mas pode ser um guia qualitativo do efeito do design, operação ou parâmetros de matéria prima. A simulação permite ao designer ou ao engenheiro otimizar a operação ou o design da planta utilizando dados experimentais disponíveis para uma planta piloto ou a atual. A simulação pode também identificar limites operacionais ou perigosos, zonas de operação indesejáveis se elas existirem. Gaseificadores modernos, por exemplo, geralmente operam a altas temperaturas e pressões e são expostos a condições de operação extremas. Para reproduzir a operação do gaseificador nestas condições extremas com intuito de melhorar sua performance pode ser perigoso, especialmente se este tipo de operação não for prioridade do projeto. Então a modelagem pode fornecer meios menos extensivos de analisar os benefícios e os riscos associados.

Importante ressaltar que o objetivo da simulação não é substituir um bom trabalho experimental e seus dados, especialmente em sistemas de gás-sólido como gaseificadores. Um modelo matemático, embora sofisticado, pode ser inútil caso não consiga reproduzir uma operação real com um nível de desvio aceitável segundo Souza-Santos (2004).

Figura 2.2 - Esquema representativo do modelo unidimensional



Fonte: (Autoria própria)

Um bom modelo matemático pode: encontrar condições de operação ótimas ou um design para o gaseificador, identificar áreas de interesse ou perigo na operação, fornecer informações de condições de operações extremas (altas temperaturas, altas pressões) quando os experimentos são difíceis de reproduzir ou quando existem uma grande quantidade de condições que podem ser obtidas experimentalmente assim garantindo a melhor interpretação dos resultados experimentais e analisar comportamentos anormais do gaseificador quando este ocorrer.

3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

3.1 DESCRIÇÃO DA BIOMASSA

Biomassa como foi superficialmente citado no capítulo anterior somente inclui espécies biológicas vivas e recentemente mortas que podem ser utilizadas como combustível ou na produção química. Isso então exclui os materiais orgânicos que durante alguns milhões de anos foram transformados por processos geológicos em substâncias como o carvão e o petróleo. A biomassa advém de fontes botânicas (espécies de plantas) ou biológicas (restos animais e carcaças) ou até de uma combinação de ambas. Algumas fontes comuns serão apresentadas a seguir como por exemplo da agricultura: grãos de comida, bagaço, talos de milho, palha, cascas de sementes, cascas de nozes e estrume de gado, porcos e aves. Da mata: árvores, resíduos de madeira, madeira e casca, serragem, lascas de madeira e restos de moinhos. municipal: Lodo de esgoto, derivados recusados de combustível, sobras de comida e restos de papel. Biológico: restos de animais, espécies aquáticas e resíduos biológicos.

Ela também pode ser transformada em três tipos de combustíveis considerados primários: Em líquido (etanol, biodiesel, óleo vegetal e óleo de pirólise), em gás (biogás onde se aproveita CH_4 e o CO_2), gás produto (CH_4 , H_2 , CO e o CO_2), gás de síntese também conhecido como *syngas* (CO e H_2) e substituto ao gás natural (CH_4), e em sua fase sólida (carvão ou biomassa torrefeita).

Sendo que destas quatro grandes categorias surgem outras. Podemos também citar os químicos como o metanol, fertilizantes e fibras sintéticas, energia em forma de calor e eletricidade.

3.2 CONVERSÃO DA BIOMASSA

Quando comparamos a biomassa convencional aos combustíveis fósseis, considerando sua forma volumosa e inconveniente, esse fator torna-se decisivo em favor da utilização de derivados de petróleo como fontes energéticas. Ao contrário de gás ou líquido, a biomassa sólida não pode ser manipulada, armazenada ou transportada facilmente e, portanto, sob o ponto de vista do uso energético existe a necessidade da conversão de biomassa sólida em líquido e combustíveis gasosos.

A conversão bioquímica é talvez a forma mais antiga de gaseificação da biomassa. A Índia e a China produziram gás metano para atender as necessidades energéticas locais de digestão microbiana anaeróbia de dejetos de animais. Atualmente, a maior parte do etanol processado é destinado para os combustíveis de automóveis e este é produzido através da fermentação do milho e no cenário nacional temos a fermentação da cana de açúcar. A conversão termoquímica da biomassa em gases é um pouco mais tardia. Historicamente a utilização de biomassa em gaseificadores em pequena escala começou durante a Segunda Guerra Mundial, quando havia mais de um milhão de unidades em uso.

Na conversão bioquímica, as moléculas de biomassa são divididas em pequenas moléculas por bactérias ou enzimas. Este processo é muito mais lento do que conversão termoquímica, mas não requer muita energia externa. As três principais rotas para a conversão bioquímica são:

- Digestão (anaeróbia e aeróbia)
- Fermentação Enzimática
- Fermentação com hidrólise ácida

Os principais produtos da digestão anaeróbia são o metano e o dióxido de carbono além de um resíduo sólido. As bactérias têm acesso de oxigênio a partir da biomassa ao invés de utilizar o ar ambiente. Já a digestão aeróbia consiste também na transformação bioquímica da biomassa, exceto pelo fato de que os microrganismos envolvidos no processo precisarem do oxigênio.

Na fermentação, parte da biomassa é convertida em açúcares com ácido ou enzimas. O açúcar é convertido em etanol ou outros produtos químicos com o ajuda de leveduras. Ao contrário de digestão anaeróbia, o produto da fermentação é líquido.

3.3 MOTIVAÇÃO PARA O USO DA BIOMASSA

A gaseificação é quase tão antiga como a combustão, mas é menos desenvolvida, pois o interesse comercial não foi tão forte como o observado na combustão. No entanto, atualmente houve uma recente onda de interesse na conversão da biomassa em gás ou líquido devido a três fatores de motivação: as questões renováveis, ambientais e sociopolíticas.

Os combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás são fontes boas e convenientes de energia e satisfazem as demandas energéticas da sociedade de forma muito eficazes. No entanto, há um grande problema: os recursos de combustíveis fósseis são finitos e não renováveis. A biomassa, por outro lado, cresce e é renovável. Uma cultura de corte voltará a crescer no próximo ano, já que um corte feito hoje na árvore poderá crescer dentro de uma década. Diferentemente dos combustíveis fósseis pois a biomassa não é susceptível de ser esgotada com o consumo e consequentemente por esta razão, o seu uso, especialmente para a produção de energia está crescendo rapidamente. Podemos argumentar contra o corte de árvores para energia, pois eles servem como um meio de absorção do CO_2 , um fato inegável, entretanto uma árvore deixa de absorver CO_2 após sua morte. Há também outra questão que se isolada na floresta, a árvore pode liberar CO_2 em um incêndio florestal ou liberar mais CH_4 quando se decompõe em água tornando-se assim nociva. O uso de uma árvore como combustível após a sua morte fornece energia neutra em carbono, bem como evita a liberação de gases de efeito estufa a partir da madeira morta. A melhor opção é o corte de novas plantações como já é feito por algumas indústrias de celulose. Existe a possibilidade de considerar as plantas de crescimento rápido como combustível para novos projetos energéticos, tais plantas têm um período muito curto para o crescimento que pode ser contabilizado em meses.

Os benefícios ambientais se justificam com a crescente evidência do aquecimento global e a necessidade de reduzir os danos causados a natureza pelo homem como a emissões de gases nocivos e que contribuem para o efeito de estufa está sendo amplamente reconhecido. Emissão de outros poluentes atmosféricos, tais como NO_2 , SO_2 , e Hg, não são mais aceitáveis, como era observado no passado.

A biomassa possui um diferencial, uma vez que não faz nenhuma contribuição líquida para as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera. Regulamentações para a formalização da biomassa como algo economicamente viável estão em vigor em muitos países. Por exemplo, a biomassa se substituída por combustíveis fósseis em uma planta, terá um ganho de créditos para redução de CO_2 equivalente ao combustível fóssil que estava emitindo. Tais créditos podem ser vendidos no mercado de receitas adicionais nos países em que tais operações estão em prática. Aspectos como a emissão de CO_2 , remoção de enxofre e nitrogênio, emissão de cinzas e outros gases nocivos á saúde também são contabilizados no que diz respeito aos benefícios ambientais do uso da biomassa.

Os benefícios sócio-políticos da biomassa são substanciais. Por um lado, a biomassa cultivada é recurso que promove o crescimento local. Para uma usina de biomassa ser economicamente viável, a biomassa tem de advir de dentro de certa distância dela. Isto é todas as centrais de biomassa podem propiciar o desenvolvimento de indústrias associadas para o crescimento do uso da biomassa, sua coleta e transporte. Acredita-se que uma unidade de combustível de biomassa pode criar até 20 vezes mais empregos do que os criados por uma usina a carvão ou a óleo base (segundo Van Loo e Koppejan, 2008, p. 1). A indústria da biomassa, portanto, tem um impacto positivo na economia local. Outro aspecto muito importante da energia, combustíveis ou produtos químicos gerada por biomassa é que estes reduzem a dependência de combustíveis fósseis importados. O comportamento volátil da política mundial tem mostrado que a oferta e o preço podem mudar dramaticamente dentro de um curto espaço de tempo, ocasionando um forte aumento no preço da matéria-prima. Se cultivadas localmente a biomassa, é relativamente, livre de tais incertezas.

3.4 REVISÃO DE PROPRIEDADES DE BIOMASSA NECESSÁRIAS À SIMULAÇÃO NUMÉRICA

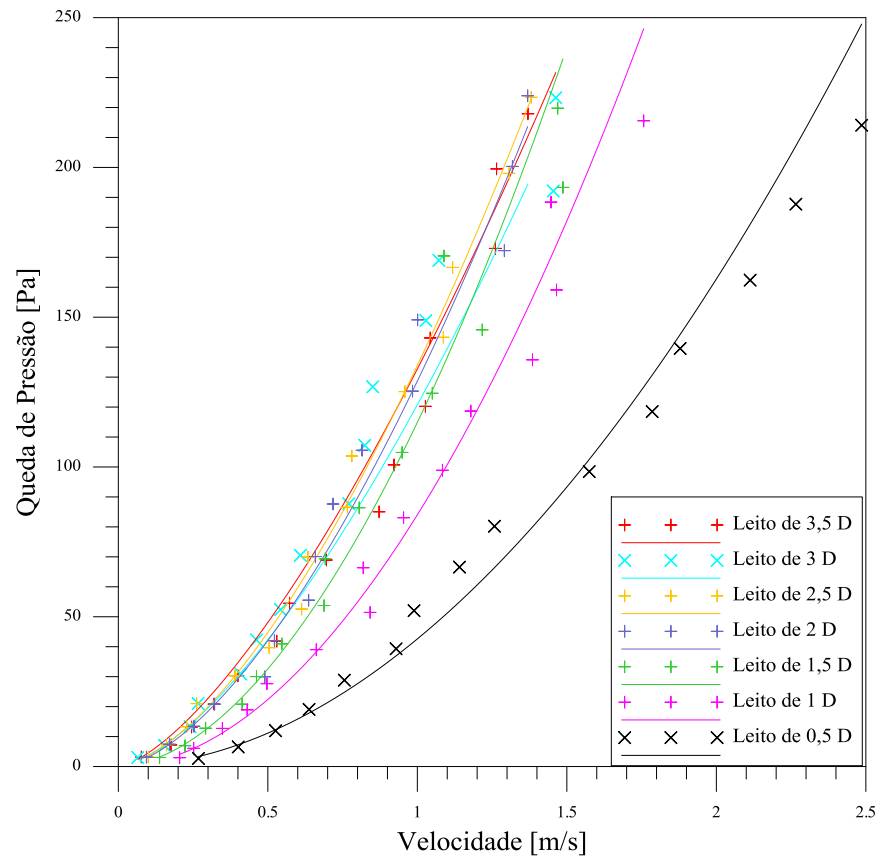
3.4.1 Perda de carga

Um dos trabalhos realizados em paralelo a este estudo além do desenvolvido por Santos 2011, foi o estudo desenvolvido por Cruz et al, 2010 onde a perda de carga com diferentes vazões foi experimentalmente analisada. Assim estimaram e previram o comportamento do leito fixo de açaí sem fibras no reator de gaseificação. A perda de carga vide Figura 3.1 obtida por Cruz et al, (2010) foi utilizada neste trabalho.

Observamos que quanto maior a velocidade maior a queda de pressão através do leito. Para as mesmas condições hidrodinâmicas, o aumento da altura do tubo proporcionará um aumento na queda de pressão. E para um determinado diâmetro do tubo, o efeito da parede aumenta com o aumento do tamanho de partículas. Assim, há mais canalização do fluido em um leito com partículas grandes que com pequenas e, portanto, proporciona uma menor queda de pressão. Conclui-se também que para o mesmo valor do número de Reynolds, a queda de pressão em um leito de esferas é muito menor do que a de outras formas de partículas,

enquanto que no leito de com partículas cilíndricas sólidas é o mais elevado. Portanto, a perda de carga está estritamente ligada à porosidade do leito.

Figura 3.1 - Perda de carga no leito fixo de açaí



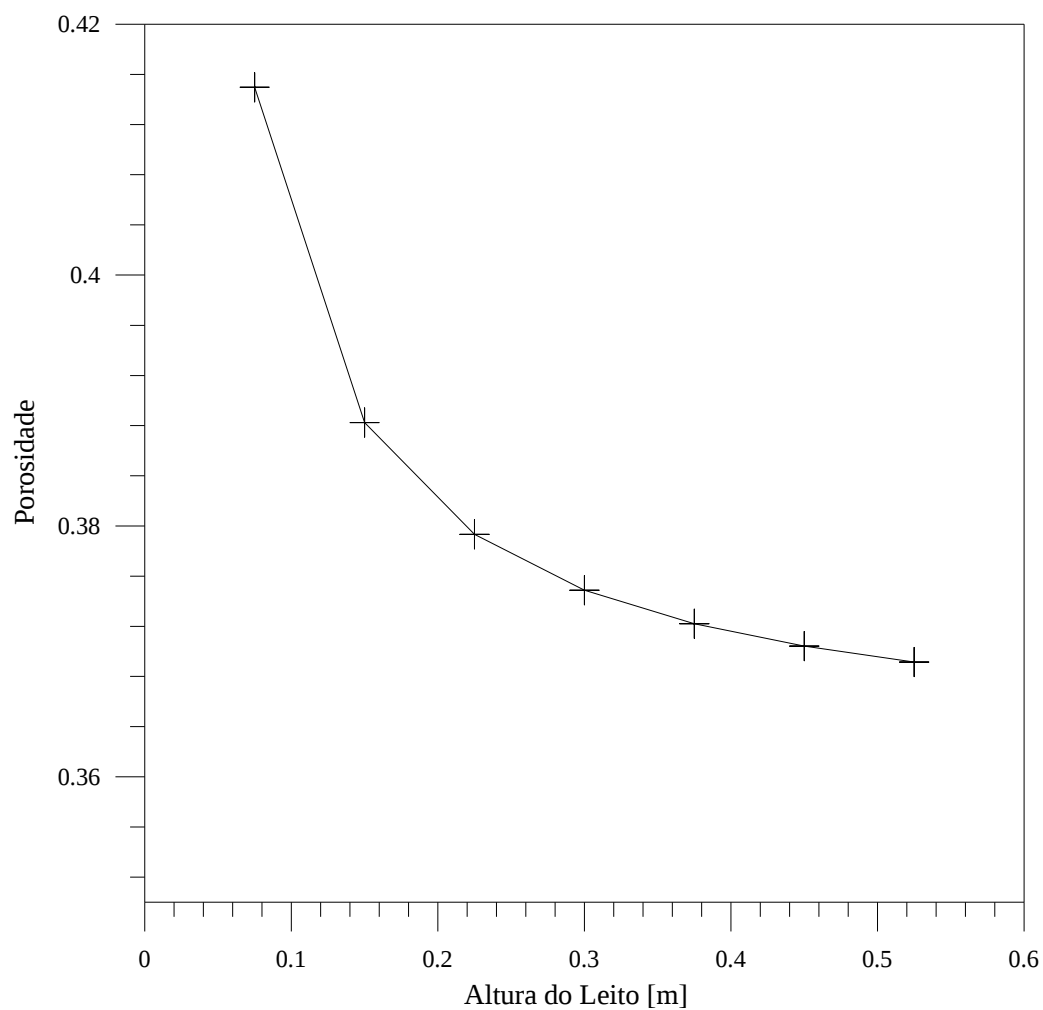
Fonte: Cruz et al. (2010).

3.4.2 Porosidade

Os estudos experimentais citados acima também obtiveram resultados da porosidade através de ensaios realizados com um leito fixo com igual proporção ao reator do gaseificador downdraft de caroços de açaí sem fibras e que tal grandeza podemos de forma resumida conceituar que nada mais é que a fração de vazios contidos dentro do reator uma vez ocupado com os caroços de açaí sem fibras. Sabe-se que a porosidade (ϵ) é a percentagem volumétrica ocupada ou por ar ou por volume de vazios dentro de um determinado volume total que corresponde ao volume interno de nosso reator.

Uma das possíveis razões para o comportamento anômalo do leito de partículas esféricas pode ser a estrutura do leito em termos da sua tortuosidade. É possível que os leitos de partículas cilíndricas tenham uma estrutura mais tortuosa do que a de partículas esféricas. É bem conhecido que os fluidos que escoam perdem sua energia mecânica na forma de pressão, quando estes seguem um caminho curvo. As partículas cilíndricas podem orientar-se em vários ângulos em relação ao eixo do leito. Já as esferas, em virtude da sua forma original, são incapazes de influenciar a estrutura do leito por sua orientação. Além disso, as perdas por atrito no leito de cilindros com ranhuras poderá ser superior devido à irregularidade da superfície das próprias partículas.

Figura 3.2 - Porosidade ao longo do leito preenchido com caroços de açaí



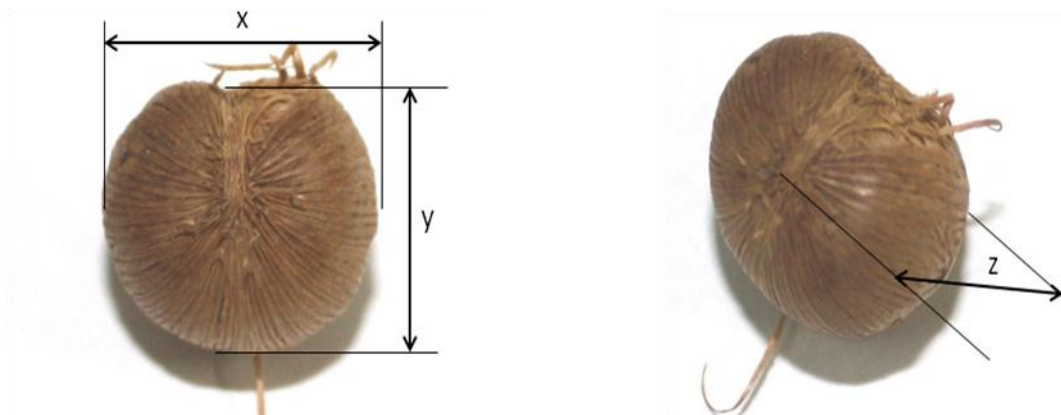
Fonte: Cruz et al. (2010).

3.4.3 Diâmetro médio da partícula de biomassa

Outro parâmetro que também foi avaliado no trabalho de Cruz et al (2010) foi o diâmetro médio do caroço de açaí, que consiste em fator importante na determinação da porosidade e no desenvolvimento do processo de gaseificação.

Este parâmetro afeta diretamente as reações de gaseificação, onde quanto menor este diâmetro maior será a tendência de queima na zona de combustão o que pode acarretar em um deslocamento desta zona resultando na proliferação de diversas zonas quentes ou frias e eventualmente bolsões de gás indesejáveis. As medidas foram realizadas em uma amostra de 230 caroços de açaí e representam os três diâmetros de um caroço de açaí, de acordo com direções x, y e z.

Figura 3.3 - Direções adotadas na determinação do diâmetro médio do açaí



Fonte: Cruz et al. (2010).

A amostragem foi feita com um tubo de 1,5 m de comprimento, contendo 14,02 kg de caroços de açaí sem fibra, de posse dos valores do diâmetro médio dos caroços, como podemos observar na Tabela 3.1 e da massa média de um caroço de açaí sem fibra, determinamos assim o volume ocupado pelos caroços de açaí.

Tabela 3.1 - Diâmetro médio nas direções da amostra de 230 caroços de açaí

Direções	X	Y	Z
Diâmetro médio	1,1554 cm	0,9737 cm	0,9649 cm
Desvio Padrão	0,0684	0,0834	0,0644

Fonte: Cruz et al. (2010).

Se adotarmos que o núcleo de açaí é uma esfera perfeita para efeito de cálculo, devemos tirar uma média para as três direções de diâmetro, e assim obteremos um valor médio do diâmetro médio de caroços de açaí. Este valor foi de 1,03 cm. Para efeito das simulações realizadas no presente trabalho, este será o diâmetro da partícula adotado no código.

3.4.4 Dados térmicos

As análise dos dados térmicos segundo Gaur e Reed (1995) fornecem a informação para a identificação de diferentes tipos de mecanismo, determinação dos parâmetros cinéticos e a otimização das condições que favorecem uma reação á outra. Assim como as temperaturas específicas que ocorrem as várias reações heterogêneas, suas taxas de reação e energias são informações relevantes para engenheiros envolvidos no desenvolvimento de sistemas.

Sendo assim, conceituaremos a termogravimetria. A termogravimetria (ThermoGravimetry- TG) envolve a variação de massa durante uma reação. A técnica é aplicada em reações onde ocorre uma volatilização significativa da massa da amostra. Também conhecida como Análise termogravimétrica, (ThermoGravimetry Analysis - TGA).

Resumidamente existem dois tipos de termogravimetria, uma chamada de isotérmica e a dinâmica. Basicamente a isotérmica consiste na mudança da na massa da amostra a uma temperatura constante em função do tempo. O processo implica em colocar uma amostra de massa conhecida em um forno com uma atmosfera com oxigênio, ou inerte, controlada a uma temperatura desejada. A perda de massa da amostra é medida em função do tempo e o gráfico

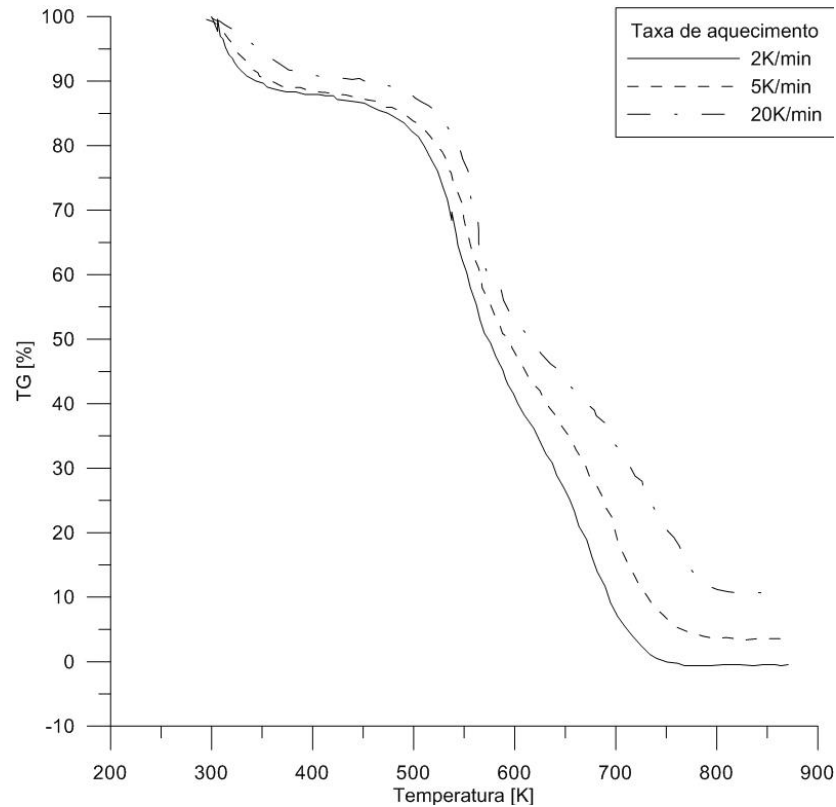
gerado por este processo chama-se termograma. Muito utilizado para analisar a estabilidade térmica da amostra, a taxa de decomposição, o efeitos de vários gases na decomposição da amostra, as possíveis reações de adsorção e dissorção e finalmente para determinar a cinética das reações que estão ocorrendo.

Já a termogravimetria dinâmica consiste numa aquisição contínua da mudança de massa da amostra numa atmosfera estática ou corrente de gás em função do tempo variando a temperatura a uma taxa de aquecimento fixa. Instrumentos modernos podem variar a taxa de aquecimento em uma faixa de várias temperaturas e manter por tempo específicos. A gravimetria e os dados de temperatura são gravados continuamente no curso de medição da termogravimetria. Cálculos simples da primeira derivada da massa pelo tempo ou temperatura determinam as zonas de reação.

Assim a termogravimetria e a termogravimetria diferencial (Differential ThermoGravimetry - DTG) têm muitas vantagens sobre a termogravimetria isotérmica. Uma delas é que conduzindo um experimento é possível caracterizar o comportamento da espécie sobre uma faixa ampla de temperatura e assim ter uma noção do comportamento térmico em todas as temperaturas de interesse. Assim é possível também determinar os parâmetros cinéticos de várias reações sobre uma faixa temperatura das que podem ser estudadas na termogravimetria isotérmica pela variação da taxa de aquecimento. Outra vantagem é a eliminação de erro de amostra para amostra como uma tiragem é usada para determinar a redução de tempo na realização de estudos de cinética. Outro tipo de termogravimetria que não muito usual é a chamada termogravimetria quase-estática onde a amostra é aquecida a uma massa constante para cada série de aumento de temperaturas.

A taxa de aquecimento na análise termogravimétrica é importante na determinação da temperatura em que as reações de decomposição ocorrerão. Uma conclusão conjunta que vários pesquisadores obtiveram foi que um aumento nesta taxa de aquecimento provoca uma mudança a altas temperaturas e este efeito é previsto teoricamente em estudos cinéticos. O importante ao compreender este efeito é que a maioria dos dados térmicos coletado a taxas de aquecimento baixas, enquanto que a aplicação na engenharia estes parâmetros cinéticos obtidos serão aplicados a casos onde a ordem de magnitude é muitas vezes maior ou menor. Para efeito do presente trabalho, as análises termogravimétricas foram realizadas à pressão atmosférica sob atmosfera inerte de nitrogênio com uma vazão de 100 ml / min.

Figura 3.4 - Efeito da variação da temperatura de aquecimento no caroço de açaí.



Fonte: (Autoria própria)

Há uma formulação matemática para análise dos dados gerados pela termogravimetria amplamente utilizado e que se baseia no método integral. A taxa de conversão correspondente á decomposição térmica do sólido é descrita como produto entre duas funções dependentes da temperatura e da taxa de conversão. Sendo α a fração que é pirolisada a cada instante de tempo para diferentes temperaturas é dada por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (3-1)$$

Onde: m_0 = Massa inicial da amostra [mg]

m_i = Massa da amostra no tempo i [mg]

m_f = Massa da amostra final [mg]

E a expressão matemática para o produto das funções dependentes que correspondem á taxa de conversão é:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3-2)$$

Uma vez que a relação de Arrhenius estabelece que $k(T)$ é dado por:

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (3-3)$$

Onde:

A = Fator de frequência pré exponencial [s^{-1}]

E = Energia de ativação [kJ/mol]

R = Constante universal dos gases [kJ/mol.K]

T = Temperatura [K]

Substituindo temos então que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (3-4)$$

Podemos rearranjar os termos e colocá-los de forma que esta equação expresse a variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura como segue abaixo:

(3-5)

$$\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)} = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Como sabe-se que a pirólise é uma reação muito complexa tornando a função $f(\alpha)$ complexa também. Desta forma então assume-se que a reação obedece uma cinética de ordem e fica sob a forma apresentada na equação abaixo:

(3-6)

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)$$

Logo a equação (3-6) pode ser reescrita por:

(3-7)

$$\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1 - \alpha)} = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Aplica-se o logaritmo neperiano em ambos lados e têm-se que:

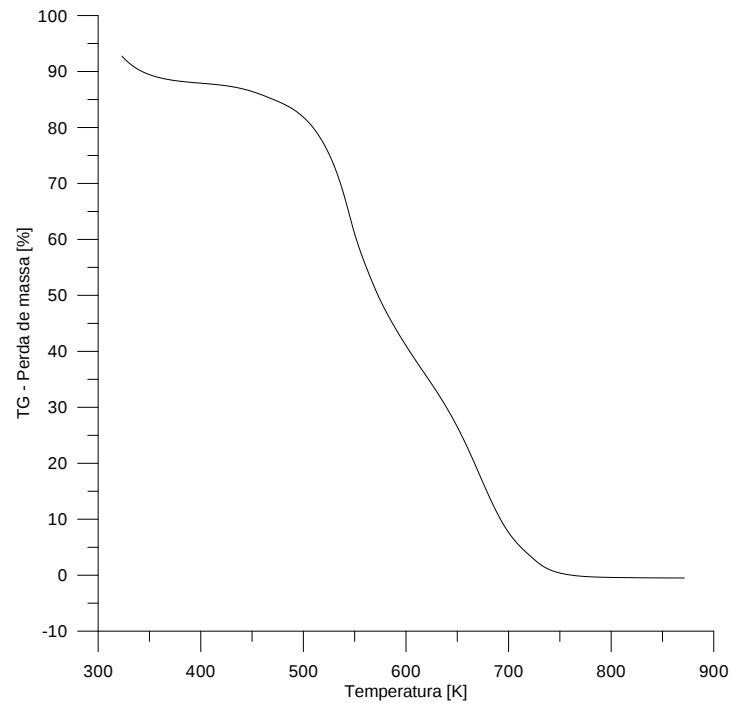
(3-8)

$$\ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1 - \alpha)} \right] = \ln(A) - \frac{E}{RT}$$

Utilizando os valores experimentais da perda de massa e da taxa de conversão, o gráfico em função de $1/T$ nos fornece uma reta cuja inclinação é igual à $\frac{E}{R}$ e o ponto onde esta reta intercepta o eixo das ordenadas é igual à $\ln(A)$

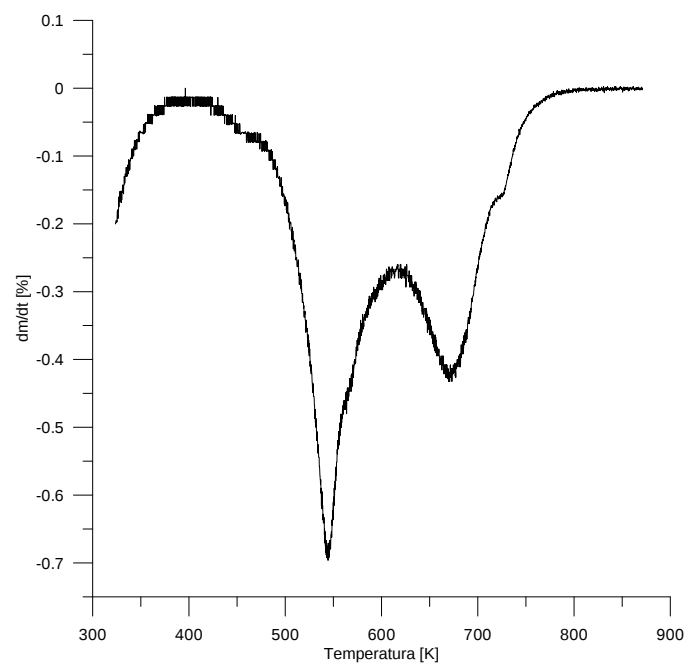
A seguir o gráfico da perda de massa de caroço de açaí com o aumento da temperatura à uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ é mostrado:

Figura 3.5 - Perda de massa com aumento de temperatura para o caroço de açaí.



Fonte: (Autoria própria)

Figura 3.6 - DTG do caroço de açaí.



Fonte: (Autoria própria)

Analisando o gráfico acima podemos observar nas curvas obtidas em atmosfera de nitrogênio que o processo de volatilização inicia-se em torno de 450 K e a máxima taxa de perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 500 a 650 K.

Três zonas de perda de massa podem ser observadas: a primeira, ~300 K é devida à evaporação da água e componentes voláteis leves presentes na biomassa, enquanto que a segunda (500-600 K) e a terceira (600-700 K) são devidas ao processo de conversão. A amplitude da perda de massa nestas duas etapas do processo de conversão difere de uma espécie de biomassa para outra. Geralmente na segunda etapa do processo a taxa de perda de massa é menor para as espécies com alto teor de lignina, o que sugere uma correlação entre a amplitude da curva com o teor de lignina. Existem estudos que também subdividem as duas últimas curvas observadas como uma pirólise ativa e passiva respectivamente denominadas desta forma pelo modo com que perdem a massa de forma rápida na ativa e contínua e lenta na passiva e se dá desta forma pela degradação térmica da lignina ou pela complexidade dos componentes mássicos do peso molecular da biomassa.

3.4.5 Análise química elementar

Duas análises podem ser feitas a partir da biomassa para determinar-se as propriedades físicas e químicas. Primeiramente desenvolvidas para a análise do carvão, atualmente disponíveis em laboratórios comerciais para os mais variados tipos de materiais. Sendo a análise da composição química imediata mais simples de ser realizada quando comparada a esta. A análise da composição química elementar pode ser definida como a obtenção dos percentuais em massa dos principais elementos que constituem a biomassa, geralmente referente à base seca, logo se desconsidera a presença de água. São geralmente apresentados valores para o carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N) e cinzas (A). Esta última parcela agrega todos os elementos não combustíveis.

Os procedimentos de referência para determinação desta composição são apresentados nas normas americanas ASTM e estão devidamente dispostos na Tabela 3.2.

3.4.6 Análise química imediata

Como relatado no item anterior esta análise é relativamente mais simples quando comparada a análise da composição química elementar sendo esta referente ao conteúdo percentual, baseado na massa do combustível, do carbono fixo, materiais voláteis, cinzas e eventualmente umidade.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

O presente trabalho simulou numericamente dois tipos de biomassa: caroço de açaí e lodo de esgoto. Tais biomassas têm identidades entre si pó possuem teor de umidade altamente variável, e quando utilizadas em processos de gaseificação, as concentrações das espécies no gás produto variam fortemente em função dos teores de C, H, N e O e da umidade.

3.5.1 Caroço de açaí

A análise imediata do caroço de açaí foi efetuada pelo LACBIO/EBMA – Laboratório de Caracterização de Biomassa/Energia, Biomassa e Meio Ambiente – que integra o Laboratório de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Pará e a análise elementar pelo LABCAT - Laboratório de Catálise – Da Universidade de Brasília (UNB)

Os procedimentos padrões, estabelecidos pela ASTM (American Society for Testing and Materials), foram seguidos para que a caracterização obtivesse sucesso (Tabela 3.2).

A caracterização do caroço de açaí passou pelos seguintes processos: Amostragem e preparação das amostras, determinação do teor de umidade, determinação do poder calorífico superior, determinação do teor de voláteis, determinação do teor de cinzas, determinação do carbono fixo e determinação da massa específica.

É importante mencionar o cenário de onde se obtém a biomassa para este trabalho, o caroço do açaí é amplamente consumido na Região Norte, especificamente em Belém, para a retirada de sua polpa e este é destinado para o consumo alimentar, panorama observado tanto na capital quanto no interior em comunidades isoladas. Uma vez que a polpa é extraída restam os caroços, que na maioria das vezes são destinados á queima a céu aberto ou destinado a lixões sem controle nenhum da queima e da decomposição. Segundo Luczynski (2006) e de

posse dos dados publicados em termos quantitativos, a quantidade de açaí produzida por ano no estado do Pará é de aproximadamente 300.000 ton e no município de Belém 150.000 ton. O volume de polpa de açaí vendido em Belém é cerca de 15.000 litros gerando um resíduo de caroços jogados fora em Belém de 135.000 ton.

A seguir na tabela Tabela 3.2 são listadas as características e a norma correspondente que regulamenta a obtenção das propriedades do caroço da açaí.

Tabela 3.2 - Caracterização do caroço de açaí

Característica	Norma
Preparação das amostras e Amostragem	ASTM – E 1757
Massa específica [kg/m ³]	ASTM – E 873 – 82
Teor de umidade [%]	ASTM – D 3173 – 03
Poder Calorífico Superior [kJ/kg]	ASTM – E 1756 – 08
<i>Análise Imediata (wt % b.s.)</i>	
Teor de Voláteis	ASTM – E 872 – 82
Carbono Fixo	ASTM – E 870 – 82
Cinzas	ASTM – D 1102 – 84
<i>Análise Elementar (wt % b.s.)</i>	
C	ASTM – D 3178
H	ASTM – D 3178
N	ASTM – D 3177
S	ASTM – D 3179
O	**O valor obtido para % de O é obtido por diferença

Fonte: (Autoria própria)

Como característica peculiar desta biomassa podemos citar que sua forma é esférica e fibrosa de cor púrpura bem próxima ao negro. Tais características auxiliam sua queima no gaseificador pois a biomassa consumida desliza sem muitos obstáculos devido sua esfericidade porém as fibras representam um fator inconveniente no que diz respeito a incrustação de alcatrão, para solucionar esse entrave foi desenvolvido no LACBIO/UFPA um equipamento, na verdade utilizou-se a mesma máquina utilizada para retirar a polpa do açaí, mas suas pás foram modificadas de forma que as fibras fossem retiradas, estes inconvenientes a respeito da concentração de alcatrão sólido foram observados no trabalho de Alves, 2011. O reator de gaseificação utilizado no trabalho de Santos (2011) operou com os caroços sem fibras.

Três análises foram efetuadas em três diferentes laboratórios, uma no laboratório da UFRGS, outro no LACBIO/UFPA sendo estas análises feitas com o caroço com as fibras e uma análise na UNB com o caroço desfibrado.

Tabela 3.3 - Dados de caracterização do caroço de açaí.

Característica	LABCAT – UNB	LACBIO- UFPA		UFRGS
Massa específica [kg/m ³]	-	473,92		-
		Amostra 1	Amostra 2	
Teor de umidade - %	-	24,41	15,48	16,53
Poder Calorífico Superior [kJ/kg]	-	18022,28	17962,95	16822,56
<i><u>Análise Imediata (wt % b.s.)</u></i>				
Teor de Voláteis	-	79,19	79,93	71,95
Carbono Fixo	-	18,68	18,68	27,18
Cinzas	-	1,39	1,39	0,87
<i><u>Análise Elementar (wt % b.s)</u></i>				

C	46,04	48,45	47,00
H	6,77	5,79	6,58
N	7,99	0,02	1,07
S	0,08	0,79	0,85
O	38,38	44,95	44,49

Fonte: (Autoria própria)

Como observado na tabela acima, o percentual de oxigênio em todos os resultados apresentados a seguir é obtido através da soma e por seguinte pela diferença de 100. Os dados de análise elementar obtidos pelo ensaio realizado na UNB serão adotados nesse trabalho, pois o gaseificador operou com caroços desfibrados como foi apresentado no trabalho experimental de Santos, 2011. Com isso podemos observar que os teores de carbono e enxofre são superiores quando comparados os caroços com e sem fibras.

3.5.2 Lodo de esgoto

O tratamento do lodo de esgoto inicia-se com os líquidos sendo descarregados para um ambiente aquoso, enquanto os sólidos serão removidos para tratamento e disposição final. Dentre os componentes removidos durante este processo podemos incluir grãos, lamas, entre outras impurezas. Dos componentes removidos pelo tratamento de efluentes, o lodo é de longe o maior em volume, por isso os métodos de manipulação e eliminação são um assunto de grande preocupação.

A Companhia de Águas e Esgotos de Brasília (CAESB) produz diariamente 30 toneladas (base seca) de lodo de esgoto a partir do processo de tratamento de efluentes gerados por cerca de 2,2 milhões de habitantes. Atualmente, parte do lodo é destinada à recuperação de áreas degradadas.

Assim novos métodos de eliminação e algumas alternativas estão atualmente sendo propostas a fim de minimizar os inconvenientes existentes no processo.

O Lodo de esgoto analisado no presente trabalho foi digerido anaerobicamente nas estações de tratamento de esgoto da Asa Norte e Asa Sul em Brasília. Amostras de lodo

úmido (aproximadamente 20% de sólidos totais) foram previamente desidratadas e secas naturalmente na Unidade de tratamento de lamas (SLP) da CAESB. A caracterização química do lodo de esgoto foi realizada no Laboratório de Catálise, Instituto de Química - Universidade de Brasília.

Antes de caracterização química, com exceção da análise de umidade, as amostras de lodo foram secas a 105 ° C por 24 horas devido o alto teor de umidade presente na biomassa.

A calcinação do lodo foi realizada pelo aquecimento do ar a 800 ° C por 8 horas. A amostra de cinzas então foi resfriado e submetido à espectroscopia XRF.

O teor de umidade e voláteis foram determinados de acordo com a metodologia descrita no Métodos Padrões de “Rxxamination” de Águas e Efluentes.

A análise elementar dos principais elementos (C, H, N) e a composição de cinzas de lodo foram realizadas por Fluorescência de Raios X (FRX), análise por espectrometria de EDX 720 (Shimadzu). A quantidade de oxigênio foi obtida subtraindo a soma do C, H, N e as cinzas de 100, assim como o caroço de açaí.

A análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) das amostras de lamas foram realizadas na Termo-balança 2960 TGA-DSC na faixa de 25 – 1000 ° C, com taxa de aquecimento de 10 ° C/min, em 100 cm³/min de fluxo de gás N₂.

O Poder calorífico superior foi obtido pela formulação apresentada em Sheng e Azevedo (2004), através dos valores obtidos na análise elementar. Na Tabela 3.4 podemos visualizar o resultado dessas análises.

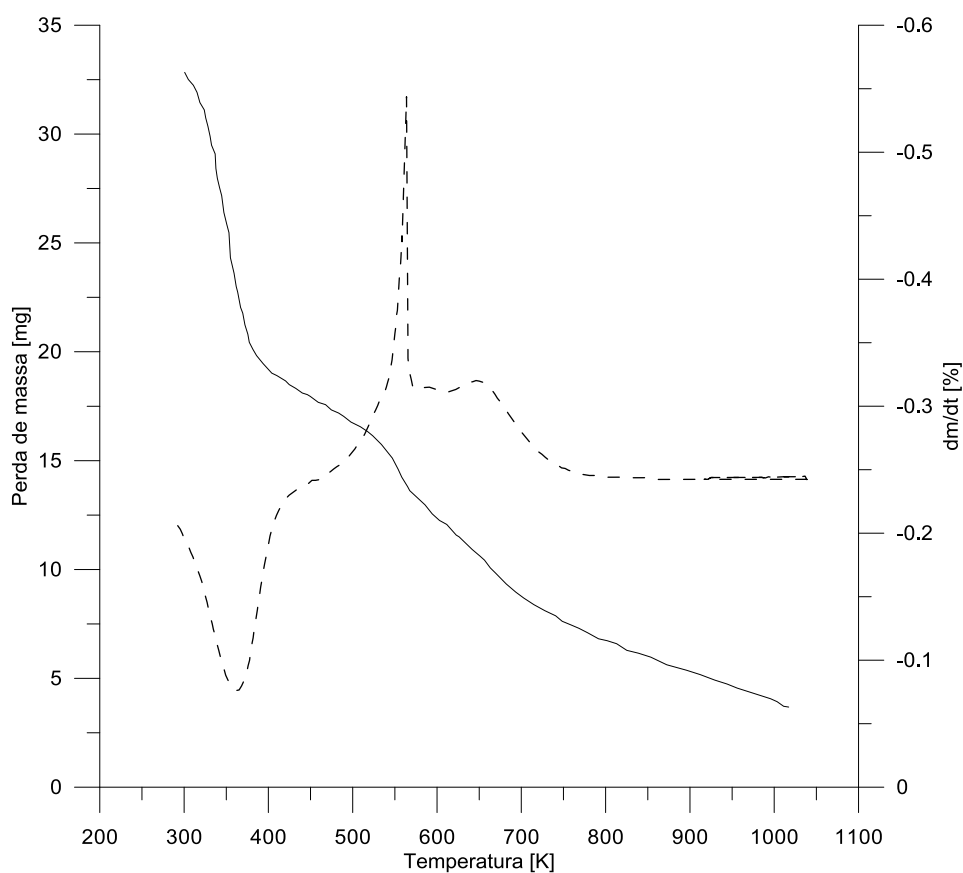
Tabela 3.4 - Análise Elementar do lodo de esgoto obtido por FRX/EDX

Característica	Lodo de esgoto
<u>Análise imediata (wt % b.s)</u>	
Cinzas	51,77
Teor de umidade	31,71
<u>Análise elementar (wt % b.s)</u>	
C	36,22

H	13,95
N	7,75
O	42,10

Fonte: (Autoria própria)

Figura 3.7 - Perda de massa e DTG do lodo de esgoto



Fonte: (Autoria própria)

A partir deste estudo podemos encontrar os valores para a energia de ativação e fator pré exponencial para as biomassas em questão. Convém citar que existe vasta bibliografia destas duas constantes embora ela seja única para cada biomassa, logo o que geralmente acontece é a utilização das constantes publicadas na literatura e sua utilização em simulações numéricas o que insere um erro já que as condições climáticas e caracterização da biomassa entre outros fatores são contabilizadas na obtenção destas constantes.

4 METODOLOGIA NUMÉRICA

A modelagem Zero dimensional, objeto deste trabalho, foi desenvolvida levando em conta a possibilidade de comparação dos resultados obtidos com os dados experimentais da operação de um gaseificador experimental construído pelo EBMA em Belém – Pará.

O gaseificador co-corrente que tem altura de 1,5 m e diâmetro de 15 cm, que opera em regime permanente e escoamento co-corrente.

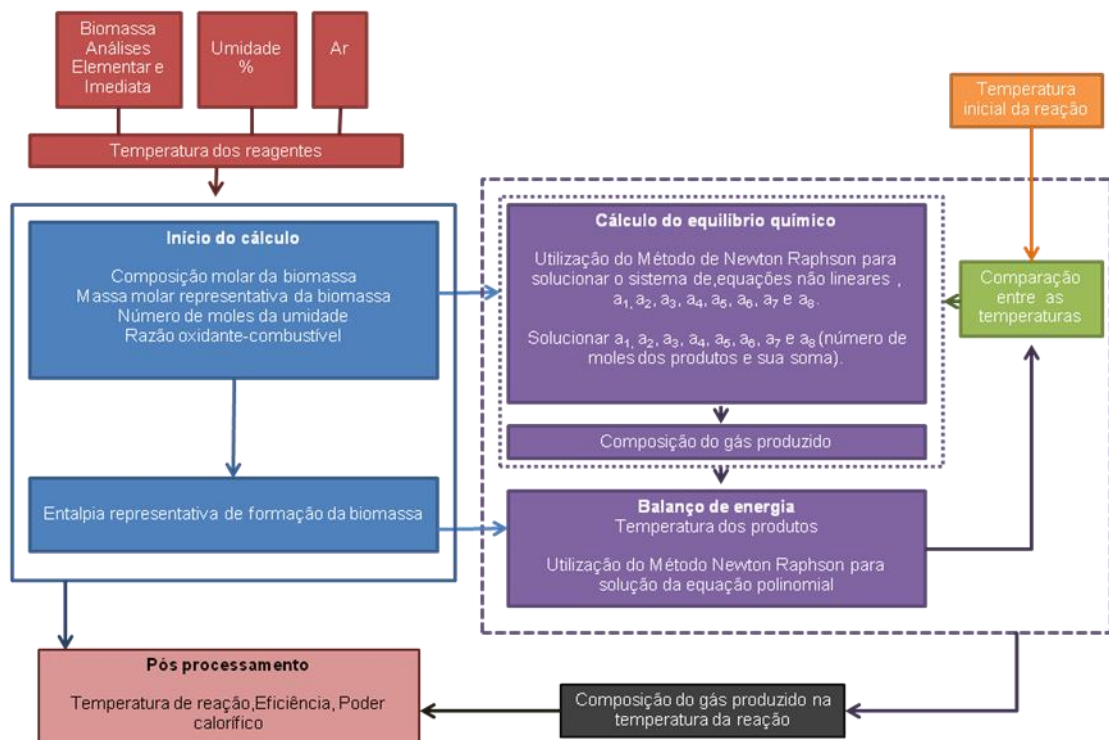
O presente código numérico de simulação 0-D do processo de gaseificação será explicado em três partes. A primeira parte constitui-se no desenvolvimento teórico com as hipóteses consideradas, os cálculos e os equacionamentos utilizados no programa. A etapa seguinte consiste no fluxograma e a definição de variáveis de entrada e aquelas que serão calculadas, bem como, variáveis de saída. A última consiste nas equações, que serão reescritas de acordo com a linguagem de programação escolhida, Compaq Visual Studio FORTRAN Versão 6.5.

Nos itens a seguir serão descritas as etapas e considerações feitas para a criação do programa de simulação que fornece como saída a composição do gás produto, a temperatura do gás e eficiência energética da gaseificação de biomassa.

4.1 MODELO ZERO DIMENSIONAL

Na Figura 4.1, é apresentada a estrutura do modelo de equilíbrio químico. Todas as etapas do fluxograma serão explicadas a seguir.

Figura 4.1 - Estrutura do modelo



Fonte: (Autoria própria)

No primeiro estágio, iniciando com os dados de entrada (em vermelho na figura), algumas constantes foram obtidas através de testes conduzidos em laboratório como descrito no capítulo anterior. Nesse primeiro módulo de entrada são inseridos os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (CHONS), o teor de umidade da biomassa, a razão de equivalência, uma temperatura inicial dos reagentes e uma temperatura de referência.

A partir destes dados de entrada os cálculos são executados (módulo azul da Figura 4.1) O balanço das equações das reações químicas e a razão de equivalência imposta como valor de entrada, determinam o número de moles da umidade e o número de moles do oxidante, nesse caso o ar. Nesse módulo pode-se obter também a entalpia de formação representativa da biomassa, conhecendo o Poder calorífico superior da biomassa.

Em um segundo passo (representado pelo módulo de cor roxa, Figura 4.1), um chute inicial é dado para a temperatura de reação e esta temperatura corresponde à do gás produzido (cor laranja no diagrama, Figura 4.1). A composição do gás produzido para esta temperatura é estimada com base na minimização da energia livre de Gibbs para o cálculo das constantes de

equilíbrio. Um subalgoritmo com o método de Newton Raphson (ainda na cor roxa, Figura 4-1) foi implementado para solução do sistema de equações não lineares resultante das equações do balanço de massa e minimização da energia livre de Gibbs, com as devidas constantes de equilíbrio.

Após a determinação das concentrações molares a partir das equações de reações no equilíbrio químico e minimização da energia livre de Gibbs, o código determina a entalpia absoluta dos reagentes e a entalpia absoluta dos produtos. É importante ressaltar que tal solução também é encontrada utilizando o método de Newton Raphson para a determinação das raízes polinomiais da integral dos calores específicos oriundos dos cálculos da entalpia absoluta.

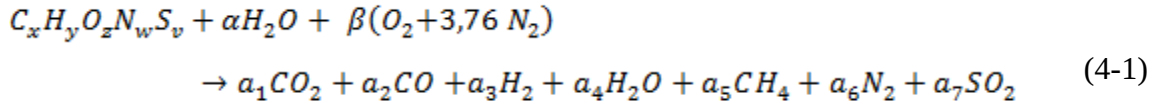
Após isso, é estabelecido um critério de parada, que no caso do modelo do presente rtabalço foi utilizado o equilíbrio térmico e químico (representado pela cor verde, Figura 4-1). Caso o critério seja satisfeito a composição molar e a temperatura de reação são obtidos e se segue para o pós processamento (representado pela cor rosa, Figura 4-1), caso não seja satisfeito continua o processo de iteração, a partir da última temperatura de reação obtida até que a condição seja satisfeita.

4.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO DO MODELO 0D

4.2.1 Equações básicas

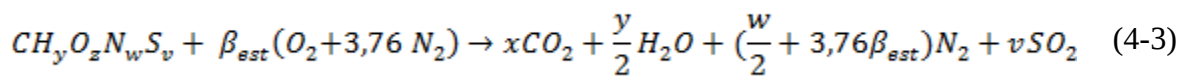
O presente modelo resolve um grupo de equações considerando o equilíbrio químico das espécies. O modelo se baseia na entrada dos valores de CHONS, ou seja, baseia-se no balanço e equilíbrio dos átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Sendo onze os componentes envolvidos na reação entre reagentes e produtos: biomassa seca ($C_xH_yO_zN_wS_v$), água (H_2O), oxigênio(O_2), nitrogênio(N_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), água (H_2O), metano (CH_4), nitrogênio (N_2) e dióxido de enxofre (SO_2).

Para a simulação do processo de gaseificação de biomassa, considera-se que no sistema a biomassa úmida reagirá com o ar formando componentes gasosos seguindo uma reação global do tipo:



Onde x , y , z , w e v são respectivamente as frações molares de C, H, O, N e S na composição equivalente de uma biomassa seca. Tais coeficientes são calculados em função da massa de biomassa seca, aqui denominado por $m_{bio,s}$ e as frações mássicas C, H, O, N e S. É importante ressaltar que neste trabalho consideraremos o $x=1$, logo os coeficientes seguintes, y , z , w e v serão divididos pelo percentual de carbono da análise, normalizando-se com o carbono, como segue nas equações (4-2) e (4-3):

$$x = 1, y = \frac{H * m_{bio,s}}{C * MW_H}, z = \frac{O * m_{bio,s}}{C * MW_O}, w = \frac{N * m_{bio,s}}{C * MW_N} \text{ e } v = \frac{S * m_{bio,s}}{C * MW_S} \quad (4-2)$$



Considerando uma combustão completa de biomassa seca com oxigênio presente no ar, vista na Eq. (4-3), obtém-se o valor do número de moles do ar para o caso estequiométrico, denominado β_{est} , através do balanço de átomos desta equação, como segue na Eq. (4-4):

$$\beta_{est} = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} + v \quad (4-4)$$

De posse do valor de *beta estequiométrico* pode-se voltar a contabilizar o número de moles do ar da reação global na Eq. (4-1), desde que seja imposto um valor de razão de equivalência (Φ), o qual é definido pela razão combustível-oxidante (*beta*) sobre razão combustível-oxidante estequiométrico (*beta estequiométrico*):

$$\Phi = \frac{\frac{N_{bio}}{N_{oxd}}}{\frac{N_{bio}}{N_{oxd}}_{est}} = \frac{\frac{1 + \alpha}{4,76 * \beta}}{\frac{1 + \alpha}{4,76 * \beta_{est}}} \Rightarrow \Phi = \frac{\beta_{est}}{\beta} \quad (4-5)$$

É importante ressaltar que Reeds (2004) e outros autores estudaram a faixa de variação da razão de equivalência (Φ) para os processos de gaseificação e mostraram que para gaseificação ela geralmente varia entre 2,5 a 5,0.

A quantidade molar de água contida em um mol de combustível, denominada neste trabalho de α , pode ser determinada pela Eq. (4-6), em função da umidade relativa da biomassa, (aqui chamada de *RM*), fornecida em percentual de massa molecular representativa do combustível seco e do massa molecular da água, se a mesma for de base úmida:

$$RM = \frac{m_{H_2O}}{m_{bio,u}} * 100 = \frac{\alpha * MW_{H_2O}}{m_{bio,u}} * 100 \quad (4-6)$$

$$\alpha = \frac{RM * m_{bio,s}}{MW_{H_2O} * (100 - RM)} \quad (4-7)$$

A massa total de biomassa contabilizando a umidade é descrita na Eq. (4-8), enquanto que a massa total de biomassa seca é descrita na Eq. (4-9):

$$m_{bio,u} = m_{bio,s} + m_{H_2O} = m_{bio,s} + \alpha * MW_{H_2O} \quad (4-8)$$

$$m_{bio,s} = m_{bio,u} - m_{H_2O} = m_{bio,u} - \alpha * MW_{H_2O} \quad (4-9)$$

$$RM = \frac{100 * \alpha * MW_{H_2O}}{m_{bio,s} + \alpha * MW_{H_2O}} \quad (4-10)$$

$$RM * m_{bio,s} + RM * \alpha * MW_{H_2O} = 100 * \alpha * MW_{H_2O} \quad (4-11)$$

4.2.2 Balanço de massa

Tem-se, então, as equações de balanço de massa para cada espécie, como segue abaixo, a partir da composição molar da biomassa, $CH_yO_zN_wS_v$, e da quantidade molar de água por mol de combustível, α :

Tabela 4.1 - Equações do balanço de átomos

Átomos	Equações	
Carbono	$x = a_1 + a_2 + a_5$	(4-12)
Hidrogênio	$y + 2 * \alpha = 2 * a_3 + 2 * a_4 + 4 * a_5$	(4-13)

$$\text{Oxigênio} \quad z + \alpha + 2 * \beta = 2 * a_1 + a_2 + a_4 + 2 * a_7 \quad (4-14)$$

$$\text{Nitrogênio} \quad w + 7,52 * \beta = 2 * a_6 \quad (4-15)$$

$$\text{Enxofre} \quad v = a_7 \quad (4-16)$$

$$\text{Total} \quad a_8 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \quad (4-17)$$

Fonte: (Autoria própria)

Para encontrar os sete coeficientes das espécies dos produtos e a sua soma, oito equações são requeridas. Considerando a reação global da Eq. (4-1, as primeiras cinco equações são formuladas pelo balanço de átomos de cada elemento químico. Como há seis equações (4-12, (4-13, (4-14, (4-15, (4-16 e (4-17 para encontrar oito variáveis, é necessário acrescentar duas equações para resolver o sistema. As outras duas equações são obtidas através das constantes de equilíbrio das reações que ocorrem no processo

No processo de gaseificação, as principais reações químicas envolvem carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono hidrogênio, água (ou vapor) e metano. Quando a conversão do carbono é essencialmente completa, só resultando em gás, podemos descrever o equilíbrio e as reações acopladas entre monóxido de carbono, hidrogênio e metano, envolvendo a presença de água, pela equação (4-18 e equação (4-19. Tais reações ocorrem na zona de redução do gaseificador.





As constantes de equilíbrio são assim designadas após surgirem como forma de simplificação do argumento logarítmico da equação de energia livre de Gibbs de formação, generalizada pela equação (4-20):

$$K = \left[\frac{\prod_{j=1}^m N_j^{v_j}}{\prod_{i=1}^n N_i^{v_i}} \right] \left(\frac{P}{P_0 N} \right)^{[\sum_{j=1}^m v_j] - [\sum_{i=1}^n v_i]} = e^{-\frac{\sum_{j=1}^m v_j \bar{G}_{T,j} - \sum_{i=1}^n v_i \bar{G}_{T,i}}{R_u T}} \quad (4-20)$$

$$K_1 = \frac{a_1 a_3}{a_2 a_4} \quad K_1 = \exp \left(\frac{-(\bar{g}_{T,CO_2} + \bar{g}_{T,H_2} - \bar{g}_{T,CO} - \bar{g}_{T,H_2O})}{R_u T} \right) \quad (4-21)$$

$$K_2 = \frac{a_5}{a_3^2} \left(\frac{P_P}{P_0 N_P} \right) \quad K_2 = \exp \left(-\frac{(\bar{g}_{T,CH_4} - 2\bar{g}_{T,H_2})}{R_u T} \right) \quad (4-22)$$

A temperatura é um dos mais importantes parâmetros que afetam as reações químicas e cálculos termodinâmicos. Gaseificar a altas temperaturas implica o aumento do consumo de oxigênio no processo de gaseificação e reduzirá a eficiência do processo total. Para fins de controle do processo onde a razão combustível, oxigênio e/ou vapor são conhecidos a temperatura pode ser calculada. Esse aspecto se torna importante a partir do momento em que medir a temperatura em gaseificadores se torna um processo com muita dificuldade e geralmente com resultados não muito confiáveis. Para obter este valor, a primeira lei da termodinâmica ou balanço de energia é utilizada no processo, a entalpia dos produtos na temperatura de equilíbrio é igual a entalpia sensível e de formação da biomassa, da umidade e do ar, como segue:

$$Q - W = 0$$

$$\sum_{React.} N_i \bar{h}_i = \sum_{Prod.} N_f \bar{h}_i$$

Onde, $\bar{h}_i$ nos reagentes é a entalpia de formação em kJ/kmol para todos os reagentes no estado de referência (298 K, 1 atm) e $\bar{h}_i$ é a entalpia em kJ/kmol para todos os produtos na pressão de 1 atm e temperatura de equilíbrio.

Baseando-se na reação global da Equação (4-1) temos que:

$$H_{reagentes} = \sum_{Reagentes} N_i \bar{h}_{f,i}^o + \sum_{Reagentes} N_i \int_{T_{ref}}^{T_i} c_{p,i} dT$$

$$H_{reagentes} = \bar{h}_{f,bio,s}^o + \alpha \bar{h}_{f,H_2O}^o + \beta (\bar{h}_{f,O_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_i} c_{p,O_2} dT) + 3,76\beta (\bar{h}_{f,N_2}^o + \int_{T_{ref}}^{T_i} c_{p,N_2} dT)$$

$$H_{produtos} = \sum_{Produtos} N_i \bar{h}_{f,i}^o + \sum_{Produtos} N_i \int_{T_{ref}}^{T_p} c_{p,i} dT$$

$$\begin{aligned}
H_{produtos} = & a_1(\bar{h}_{f,CO_2} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,CO_2} dT) + a_2(\bar{h}_{f,CO} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,CO} dT) + a_3(\bar{h}_{f,H_2} \\
& + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,H_2} dT) + a_4(\bar{h}_{f,H_2O} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,H_2O} dT) + a_5(\bar{h}_{f,CH_4} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,CH_4} dT) \\
& + a_6(\bar{h}_{f,N_2}^o + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,N_2} dT) + a_7(\bar{h}_{f,SO_2}^o + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,SO_2} dT)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{h}_{f,bio,s}^o + \alpha \bar{h}_{f,H_2O}^o + \beta(\bar{h}_{f,O_2}^o + \int_{T_{ref}}^{Ti} C_{p,O_2} dT) + 3,76\beta(\bar{h}_{f,N_2}^o + \int_{T_{ref}}^{Ti} C_{p,N_2} dT) \\
= a_1(\bar{h}_{f,CO_2} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,CO_2} dT) + a_2(\bar{h}_{f,CO} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,CO} dT) + a_3(\bar{h}_{f,H_2} \\
+ \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,H_2} dT) + a_4(\bar{h}_{f,H_2O} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,H_2O} dT) + a_5(\bar{h}_{f,CH_4} + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,CH_4} dT) \\
+ a_6(\bar{h}_{f,N_2}^o + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,N_2} dT) + a_7(\bar{h}_{f,SO_2}^o + \int_{T_{ref}}^{Tp} C_{p,SO_2} dT)
\end{aligned} \tag{4-23}$$

Então temos que:

Onde a entalpia representativa de formação da biomassa seca é determinada em função do $PCS_{bio,s}$, que é medido em laboratório, e da massa molecular representativa da biomassa.

$$\bar{h}_{f,bio,s} = PCS_{bio,s} * m_{bio,s} + x \bar{h}_{f,CO_2}^o + \frac{y}{2} \bar{h}_{f,H_2O}^o + v \bar{h}_{f,SO_2}^o \left[\frac{kJ}{kmol} \right] \tag{4-24}$$

As propriedades termodinâmicas, em função da temperatura, foram determinadas a partir dos polinômios descritos por Burcat e Ruscic (2005).

Para calor específico é empregada uma equação polinomial de quarta ordem:

$$\frac{\bar{c}_P}{Ru} = c_1 + c_2T + c_3T^2 + c_4T^3 + c_5T^4 \quad (4-25)$$

A entalpia e entropia são definidas segundo os polinômios das equações abaixo:

$$\frac{\bar{h}_T}{RuT} = c_1 + \frac{c_2T}{2} + \frac{c_3T^2}{3} + \frac{c_4T^3}{4} + \frac{c_5T^4}{5} + \frac{c_6}{T} \quad (4-26)$$

$$\frac{\bar{s}_T}{Ru} = c_1 \ln T + c_2T + \frac{c_3T^2}{2} + \frac{c_4T^3}{3} + \frac{c_5T^4}{4} + c_7 \quad (4-27)$$

De posse da entalpia e entropia, a energia livre de Gibbs é calculada também em função da temperatura:

$$\bar{g}_T = \bar{h}_T - T\bar{s}_T \quad (4-28)$$

Finalmente observa-se que temos 9 equações 4-12, 4-13, 4-14, 4-15, 4-16, 4-17, 4-21, 4-22, 4-23 com 9 incógnitas (a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 , a_7 , a_8 e T). Ao mesmo tempo, ressalta-se que as equações 4-26, 4-27 e 4-28 dependem das propriedades termodinâmicas que estão em função da temperatura de equilíbrio.

Assim, as equações -12, 4-13, 4-14, 4-15, 4-16, 4-17, 4-21, 4-22 resultam em um sistema não linear como o observado abaixo:

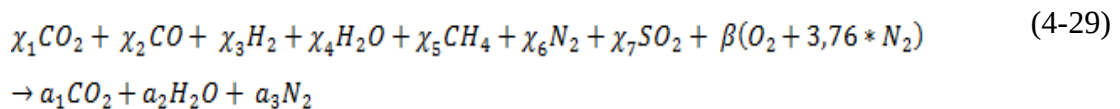
$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 2 & 2 & 4 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & k_1 a_3 & 0 & -N_{total} & 0 & -a_5 & 0 \\
 -a_3 & k_2 a_4 & -a_1 & k_2 a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 a_1 \\
 a_2 \\
 a_3 \\
 a_4 \\
 a_5 \\
 a_6 \\
 a_7 \\
 N_{total}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{bmatrix}$$

O presente trabalho utilizou o método de Newton-Raphson para a solução do sistema de equações não lineares acima. A solução desse sistema de equações, para uma dada temperatura inicial, serviu para o cálculo da Eq. 4-23.

Como se pode observar o conjunto de integrais dos calores específicos na equação geram uma equação polinomial, requerendo então o uso de um método para a solução de raízes, e para esse caso novamente utilizou-se o método de Newton-Raphson, obtendo um valor da temperatura de reação. Assim, tanto a temperatura como os número de moles do produto são resolvidos iterativamente até que a condição de erro imposta seja satisfeita, atendendo a condição de equilíbrio térmico e químico.

Paralelamente à determinação da temperatura de reação e número de moles, determinou-se a Massa do ar estequiométrico, a massa de água proveniente da umidade, massa de água oriunda da combustão, massa de biomassa úmida, massa de ar, massa dos reagentes, massa do gás, Poder calorífico inferior (PCI) da biomassa úmida e Poder calorífico inferior (PCI) da biomassa seca.

O PCI do gás é calculado segundo a equação abaixo, supondo que o gás de síntese será o combustível e o mesmo reagirá com o ar formando dióxido de carbono, água e nitrogênio:

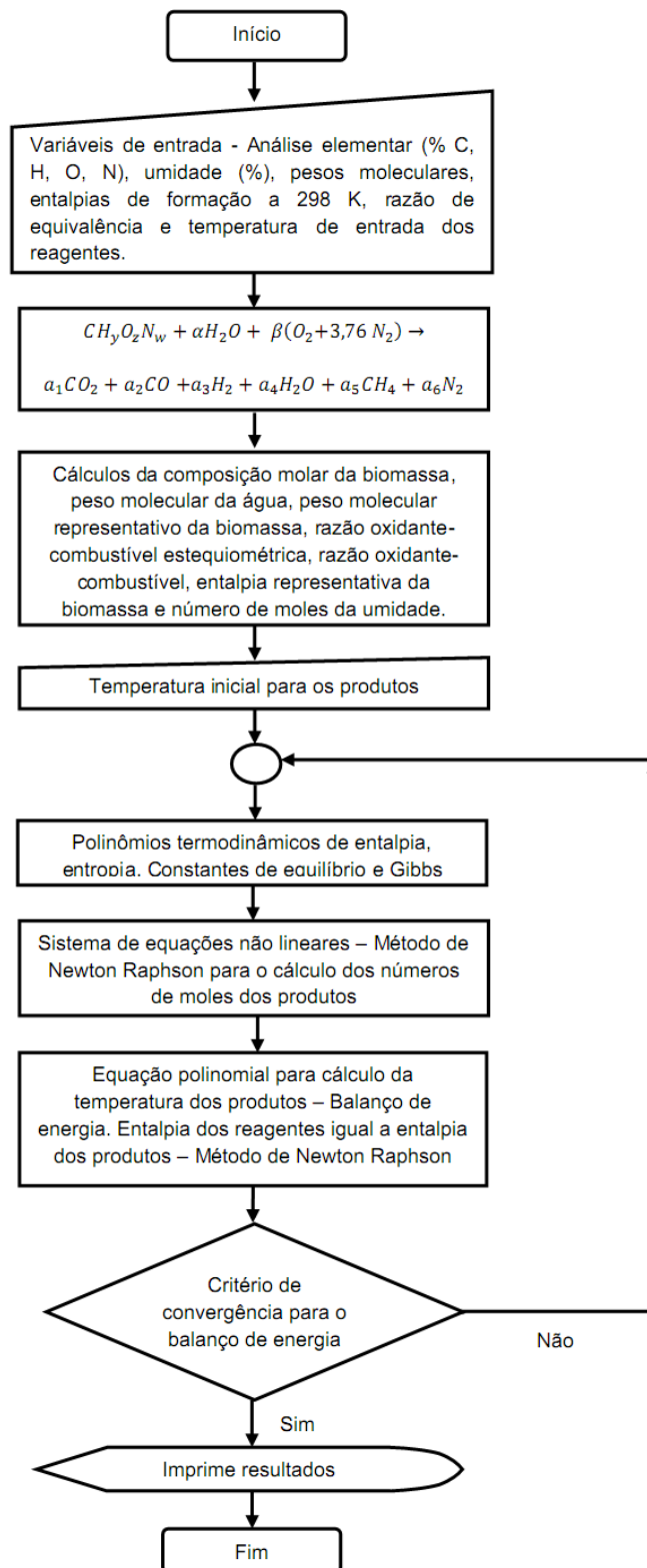


De forma mais complexa que a apresentada a Figura 4.1, a Figura 4.2 mostra o fluxograma do código desenvolvido para a simulação 0 -D. Resumidamente o fluxograma é

um tipo de diagrama e pode ser interpretado como a representação esquemática de um processo, muitas vezes criado através de gráficos que ilustram de forma descomplicada a transição de informações entre os elementos que o compõem. Podemos entendê-lo, na prática, como a documentação dos passos necessários para a execução de um processo qualquer.

De forma resumida o fluxograma designa uma representação gráfica de um determinado processo ou fluxo de trabalho, efetuado geralmente com alguns recursos padrões como figuras geométricas normalizadas e as setas unindo essas figuras geométricas. Através desta representação gráfica é possível compreender de forma rápida e fácil a transição de informações ou documentos entre os elementos que participam no processo em causa. A existência de fluxogramas para cada um dos processos é fundamental para a simplificação e racionalização do trabalho, permitindo a compreensão e posterior optimização dos processos desenvolvidos em cada cálculo a ser realizado.

Figura 4.2 - Fluxograma do modelo 0-D



Fonte: (Autoria própria)

4.3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO UNIDIMENSIONAL EQUAÇÕES BÁSICAS

Apesar dos modelos descreverem o mesmo processo as hipóteses admitidas considerando o mesmo fenômeno da gaseificação da biomassa são diferenciadas como foi brevemente discutido no capítulo 2 deste trabalho. O principal motivo no presente trabalho, para comparar o modelo 1D com o modelo 0D, é fornecer respostas sobre o quanto se pode confiar em um modelo 0D em comparação ao “custo” de implementação de um modelo 1D.

O modelo 1D de simulação do presente trabalho é o mesmo apresentado por Hla (2004).

4.3.1 Taxas de reação

4.3.1.1 Secagem

A secagem é formulada em modelos de reatores a partir de uma das três hipóteses, que seguem. Basak e Bhattacharya (1987) assumem que o teor de umidade da maior parte da biomassa ou do carvão (no caso da gaseificação deste) é instantaneamente evaporada antes desta entrar nas zonas de combustão e gaseificação.

Segundo Di Blasi, (2000) e Hobbs, Radulovic e Smoot, (1992) este processo é considerado como um processo de difusão limitado.

A hipótese considerada por Bryden (1998), Purnomo, Aerts e Ragland (1990), foi a adotada no presente trabalho, que considera que a taxa da secagem é controlada cineticamente. A secagem será formulada assumindo a equação cinética de Arrhenius desenvolvidas por Chan, Kelbon e Krieger (1985).

$$R_m = (1 - \varepsilon) A_m \exp\left(\frac{-E_m}{RT_s}\right) \rho_m \quad (4-30)$$

Onde:

$$R_m = \text{Taxa de evaporação} [\text{kg/m}^3\text{s}]$$

ε = Porosidade [volume de vazios/ volume do leito]

A_m = Fator pré exponencial da secagem [s^{-1}]

E_m = Energia de ativação da secagem [kJ/kmol]

R = constante universal dos gases [kJ/kmol/K]

T_s = Temperatura da superfície do sólido [K]

ρ_m = Massa específica da umidade [kg/m^3]

4.3.1.2 Pirólise primária

Um processo de dois passos foi utilizado no modelo de pirólise do presente trabalho. Uma série de experimentos conduzidos por vários pesquisadores citados por Hla (2004) foram realizados para a obtenção das taxas cinéticas da pirólise primária. Embora estes estudos tenham excluído os dados cinéticos para partículas de tamanho superior a 1,5 mm, o que não é o caso do caroço de açaí. Os dados cinéticos do caroço de açaí, utilizados no presente estudo, estão apresentadas no capítulo 3. A equação da cinética de pirólise primária utilizada no modelo do presente trabalho é mostrada na equação abaixo.

$$R_{p1} = (1 - \varepsilon)A_{p1} \exp\left(\frac{-E_{p1}}{RT_{med}}\right) \rho_{vol} \quad (4-31)$$

Onde:

R_{p1} = Taxa da pirólise primária [kg/m^3s]

ε = Porosidade [volume de vazios/ volume do leito]

A_{p1} = Fator pré exponencial da pirólise primária [s^{-1}]

E_{p1} = Energia de ativação da pirólise primária [kJ/kmol]

T_{med} = Temperatura média da partícula de biomassa [K]

ρ_{vol} = Massa específica da umidade [kg/m^3]

Quando a madeira é decomposta pela aplicação de uma fonte de calor externa a onda térmica se movimenta na direção da superfície da partícula de biomassa para o seu centro. Isso envolve uma combinação complexa de transferência de massa e de calor e que muitas vezes é difícil de modelar com precisão. Existem vários trabalhos que envolvem a modelagem de um única partícula de biomassa durante a pirólise mas as interações com o leito não são contempladas. Um modelo de influência do diâmetro da partícula em função da temperatura foi a apresentado por Chan, Kelbon e Krieger (1985). A temperatura média da partícula é uma função da temperatura de superfície, do coeficiente cinético da pirólise primária e do tamanho da partícula, determinada pela equação abaixo.

$$T_{med} = \frac{1}{\frac{1}{T_s} + \frac{R}{E_{p1}} * \ln (953,138 * d_p + 46861,984 * d_p^2)} \quad (4-32)$$

Onde:

d_p = Diâmetro da partícula [m]

Essa equação é derivada de uma correlação de Reed e Markson (1983) que determinaram o tempo necessário para o processo da pirólise flamejante se completar e correlaciona o tamanho da partícula, a temperatura, o teor de umidade e a fração de oxigênio.

4.3.1.3 Pirólise secundária

A pirólise secundária é o processo de craqueamento do alcatrão primário em gases de peso molecular pequeno e alcatrão secundário. Existe um número limitado de recentes estudos experimentais sobre o craqueamento da fase de vapor do alcatrão oriundo da pirólise. Embora os parâmetros cinéticos reportados sejam para a biomassa não processada, a natureza da biomassa bem como os experimentos não são os mesmos nos estudos desenvolvidos. A constante de Arrhenius determinada por Boroson et al. 1989 é utilizada no modelo do presente trabalho para o processo de pirólise secundária (que consiste no craqueamento do alcatrão primário), embora este tenha sido obtido utilizando dois reatores experimentais separados.

$$R_{p2} = (\varepsilon)M_{alc1}A_{p2}\exp\left(\frac{-E_{p2}}{RT_c}\right)C_{alc1} \quad (4-33)$$

Onde:

R_{p2} = Taxa de reação da pirólise secundária [kg/m³s]

A_{p2} = Fator pré exponencial da pirólise secundária [s⁻¹]

E_{p2} = Energia de ativação da pirólise secundária [kJ/kmol]

T_c = Temperatura média de craqueamento do alcatrão [K]

M_{alc1} = Concentração molar de alcatrão primário [kmol/m³]

C_{alc1} = Peso molecular do alcatrão primário [kg/kmol]

A redução do alcatrão ocorre tanto na fase de craqueamento térmico homogêneo quanto no heterogêneo. Como não há muitos estudos a cerca do craqueamento heterogêneo do

alcatrão um meio modificado foi utilizado para os dados de energia de ativação de Boroson (1989) foram introduzidos por Hla (2004). Esta manipulação tem finalidade de evitar a superestimação do alcatrão nos gases produzidos. Hla (2004), de modo empírico, corrigiu os valores da energia de ativação obtida por Boroson (1989) multiplicando pelo valor de 0,85 o que rendeu teores de alcatrão similares a faixa dos valores observados experimentalmente. A formulação para a temperatura de craqueamento de alcatrão no presente trabalho foi segundo a equação

(4-32.

$$T_c = \frac{T_s + T_g}{2} \quad \text{para } T_s > T_g$$

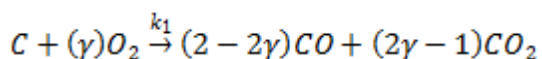
$$T_c = T_g \quad \text{para } T_s \leq T_g$$

Algumas incertezas descobertas por Robert (1970), no que tange à energia da pirólise da biomassa e como a faixa de temperatura seria influenciada, tanto pelo processo endotérmico, quanto pelo exotérmico. No modelo proposto por Hla (2004), o calor da pirólise primária é assumido ser zero e o valor do calor de reação de 50 kJ/kg foi assumido para a pirólise secundária, considerações obtidas por Bryden e Ragland em 1996 e Gronli e Melaaen em 2000, respectivamente.

4.3.1.4 Combustão e gaseificação do carvão na fase heterogênea

No modelo 1D de gaseificação propriamente dito e consequentemente há encolhimento de núcleos das partículas, onde as taxas de reações dependem da difusão do filme de voláteis e da taxa de reação química intrínseca, o presente trabalho utilizou as equações de reação química de oxidação de carvão heterogênea e de reações de gaseificação segundo as equações a seguir:

(4-34)





As taxas de reações heterogêneas modeladas utilizando a equação

(4-38) o que é uma adaptação de Hobbs, Radulovic e Smoot (1993).

$$R_1 = \left(\frac{M_c}{v_j M_j} \right) \frac{A_v \rho_j}{\left[\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_i} \right) \right]} \quad (4-38)$$

Onde :

j = Espécies O_2 , CO_2 , H_2O e H_2

$k_i = A_i T_s \exp\left(\frac{-E_i}{RT_s}\right)$ onde $i = 1 - 4$, logo:

$$k_1 = A_1 T_s \exp\left(\frac{-E_1}{RT_s}\right) \quad (4-39)$$

$$k_2 = A_2 T_s \exp\left(\frac{-E_2}{RT_s}\right) \quad (4-40)$$

$$k_3 = A_3 T_s \exp\left(\frac{-E_3}{RT_s}\right) \quad (4-41)$$

$$k_4 = A_4 T_s \exp\left(\frac{-E_4}{RT_s}\right) \quad (4-42)$$

E assim temos também:

R_i = Taxa da reação das reações heterogêneas para cada i [kg/m³s]

A_i = Fator pré exponencial das reações heterogêneas para cada i [s⁻¹]

E_i = Energia de ativação das reações heterogêneas para cada i [kJ/kmol]

M_C = Peso molecular do carbono [kg/kmol]

M_j = Peso molecular das espécies gasosas j [kg/kmol]

v_j = Coeficiente estequiométrico que define a quantidades de moles de oxidante por

moles de carbono, em exemplo = $v_1 = \gamma, v_2 = 1, v_3 = 1, v_4 = 2$

A_v = Área superficial específica ou a área superficial de reação [m⁻¹]

ρ_j = Massa específica das espécies gasosas [kg/m³]

k_m = Coeficiente de transferência de massa [m/s]

A área superficial específica ou a área superficial de reação, A_v , é uma das características do combustível mais importante quando consideramos a transferência de calor e massa das partículas para o leito. Essa área superficial de reação é relatada a fração de vazios no leito e ao diâmetro da partícula como segue:

$$A_v = \left(\frac{6}{d_p} \right) (1 - \varepsilon) \quad (4-43)$$

Considerando que CO e CO₂ são geralmente os produtos majoritários na oxidação do carvão e considerando que a razão de CO/CO₂ aumenta com a temperatura. Esta razão pode ser correlacionada com a equação de Arrhenius de primeira ordem através de uma relação que diferentes autores criaram para os mais variados tipos de carvão. Hla (2004) calculou esta razão de uma destas correlações obtidas por Evans e Emmons (1977), que correlacionaram os dados experimentais do carvão de madeira com a seguinte equação:

$$\frac{CO}{CO_2} = A_c \exp \left(\frac{-E_c}{RT_s} \right) \quad (4-44)$$

Desta equação o valor do coeficiente estequiométrico γ pode ser estimado utilizando:

$$\gamma = \left(\frac{2 + A_c \exp \left(\frac{-E_c}{RT_s} \right)}{2 + 2 \left(A_c \exp \left(\frac{-E_c}{RT_s} \right) \right)} \right) \quad (4-45)$$

Onde:

A_c = Fator pré exponencial da razão de CO/CO₂ [-]

E_c = Energia de ativação da razão de CO/CO₂ [J/mol]

4.3.1.5 Reações homogêneas do gás

Seis reações homogêneas foram consideradas por Hla (2004) em seu modelo.

A primeira delas é a já conhecida reação de deslocamento água-gás enquanto as outras reações envolvem a oxidação dos gases voláteis incluindo o alcatrão secundário (hidrocarbonetos), estas reações são primordiais para a simulação do processo de gaseificação downdraft. Esta equação ocorre em um processo superficialmente exotérmico, ou seja, a reação é razoavelmente rápida nas superfícies do carbono nas temperaturas de gaseificação e é assumido o equilíbrio em todas as localidades da zona de reação. A expressão para esta reação á frente é mostrada abaixo:



$$R_{5F} = \varepsilon A_{5F} \exp\left(\frac{-E_{5F}}{RT_g}\right) C_{CO} C_{H_2O} \quad (4-47)$$

Onde:

R_{5F} = Taxa da reação da reação de deslocamento água gás á frente [kg/m³s]

A_{5F} = Fator pré exponencial da reação de deslocamento água gás [s⁻¹]

E_{5F} = Energia de ativação da reação de deslocamento água gás [kJ/kmol]

C_{CO} = Concentração Molar de CO [kmol/m³]

C_{H_2O} = Concentração Molar de H₂O [kmol/m³]

A reação reversa de deslocamento de água-gás é determinada utilizando o expressão do equilíbrio como:

$$R_{5R} = \varepsilon \frac{A_{5F} \exp\left(\frac{-E_{5F}}{RT_g}\right)}{K_C} C_{CO} C_{H_2} \quad (4-48)$$

R_{5R} = Taxa da reação da reação de deslocamento água gás reversa [kg/m³s]

K_C = Constante de equilíbrio, função da temperatura da fase gasosa obtida através da equação abaixo.

$$K_C = \exp\left(\frac{1}{RT_g} \left(11321 - 31,08 * T_g + 3 * T_g \ln T_g - 2,8E - 4T_g^2 - \frac{91500}{T_g}\right)\right) \quad (4-49)$$

As próximas reações consideradas são consequência da oxidação parcial de hidrocarbonetos oriundos do alcatrão secundário e consistem em reações significantes no processo de gaseificação downdraft. Sabendo que o alcatrão não consiste em uma única substância, tratar a combustão dos produtos da pirólise individualmente e separadamente não consiste em aplicação prática. Esses produtos quando misturados e agrupados assumem um comportamento semelhante ao do benzeno (C₆H₆). Para Smoot e Smith (1979), na combustão parcial desse grupo de hidrocarbonetos os produtos assumidos são CO e H₂.



$$R_6 = \varepsilon A_6 \exp\left(\frac{-E_6}{RT_g}\right) (C_{C_6H_6})^{0.5} (C_{O_2}) T_g P^{0.3} \quad (4-51)$$

Onde:

R_6 = Taxa da oxidação do hidrocarboneto [kg/m³s]

A_6 = Fator pré exponencial da oxidação do hidrocarboneto [m^{1.5}/kPa^{0.3} kmol^{0.5} s]

E_6 = Energia de ativação da reação da oxidação do hidrocarboneto [J/mol]

$C_{C_6H_6}$ = Concentração Molar de C_6H_6 [kmol/m³]

C_{O_2} = Concentração Molar de O_2 [kmol/m³]

P = Pressão na mistura gasosa [kPa]

As outras reações homogêneas consideradas neste modelo são a oxidação dos produtos gasosos (CO , CH_4 , C_2H_4 e H_2) que são oriundos dos processos de pirólise primária e secundária.

O CO é o maior componente gasoso liberado durante a pirólise secundária. O mecanismo de oxidação do monóxido de carbono segue abaixo:



$$R_7 = \varepsilon A_7 \exp\left(\frac{-E_7}{RT_g}\right) (C_{O_2})^{0.5} (C_{CO}) (C_{H_2O})^{0.5} \quad (4-53)$$

Onde:

R_7 = Taxa da reação de oxidação do monóxido de carbono [kmol/m³s]

A_7 = Fator pré exponencial da oxidação do monóxido de carbono [m³/kmol.s]

E_7 = Energia de ativação da reação da oxidação do monóxido de carbono [J/mol]

O mecanismo de oxidação do metano é observado abaixo, onde seus produtos são CO e H₂O:



$$R_8 = \varepsilon A_8 \exp\left(\frac{-E_8}{RT_g}\right) (C_{CH_4})^{0.7} (C_{CO})^{0.8} \quad (4-55)$$

Onde:

R_8 = Taxa da reação de oxidação do metano [kmol/m³s]

A_8 = Fator pré exponencial da oxidação do metano [m^{1.5}/kmol^{0.5} . s]

E_8 = Energia de ativação da reação da oxidação do metano [J/mol]

C_{CH_4} = Concentração molar de CH₄ [kmol/m³]

A oxidação do etileno é considerado como um mecanismo similar ao que ocorre aos hidrocarbonetos, como segue:



$$R_9 = \varepsilon A_9 \exp\left(\frac{-E_9}{RT_g}\right) (C_{C_2H_4})^{0.5} (C_{O_2}) T_g P^{0.3} \quad (4-57)$$

Onde:

R_9 = Taxa da reação de oxidação do etileno [kmol/m³s]

A_9 = Fator pré exponencial da oxidação do etileno [$\text{m}^{1.5}/\text{kPa}^{0.3}\text{kmol}^{0.5}.\text{s}$]

E_9 = Energia de ativação da reação da oxidação do etileno [J/mol]

$C_{C_2H_4}$ = Concentração molar de C_2H_4 [kmol/m^3]

A última reação considerada é a oxidação do hidrogênio que é formado durante a oxidação parcial dos hidrocarbonetos (C_6H_6 , C_2H_4), o mecanismo segue abaixo:



$$R_{10} = \varepsilon A_{10} \exp\left(\frac{-E_{10}}{RT_g}\right) (C_{H_2})^{1.1} (C_{O_2})^{1.1} \quad (4-59)$$

R_{10} = Taxa da reação de oxidação do etileno [$\text{kmol}/\text{m}^3\text{s}$]

A_{10} = Fator pré exponencial da oxidação do etileno [$\text{m}^{1.5}/\text{kPa}^{0.3}\text{kmol}^{0.5}.\text{s}$]

E_{10} = Energia de ativação da reação da oxidação do etileno [J/mol]

C_{H_2} = Concentração molar de C_2H_4 [kmol/m^3]

Um resumo destas equações pode ser visualizado na Tabela 4.2, nela também constam os valores para os fatores pré-exponenciais e energias de ativação da literatura e utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.2 - Mecanismos de reação, fatores pré exponenciais e energia de ativação da literatura

Reação	Mecanismo	Constante cinética	Referência
Secagem	$R_m = (1 - \varepsilon)A_m \exp\left(\frac{-E_m}{RT_s}\right)\rho_m$	$A_m = 5.13 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E_m = 87,9000 \text{ (J/mol)}$	Wai-Chun R. Chan, Marcia Kelbon and Barbara B. Krieger, 1985
Pirólise primária	$R_{p1} = (1 - \varepsilon)A_{p1} \exp\left(\frac{-E_{p1}}{RT_{avg}}\right)\rho_v$	$A_{p1} = 3.20 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E_{p1} = 113,000 \text{ (J/mol)}$	Wai-Chun R. Chan, Marcia Kelbon and Barbara B. Krieger, 1985
Pirólise Secundária	$R_{p2} = (\varepsilon)M_{tar1}A_{p2} \exp\left(\frac{-E_{p2}}{RT_c}\right)C_{tar1}$	$A_{p2} = 9.55 \times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E_{p2} = 93,300 \text{ (J/mol)}$	Boroson et al. 1989
Oxidação do carvão	$R_1 = \left(\frac{M_c}{v_j M_j}\right) \frac{A_v \rho_j}{\left[\left(\frac{1}{k_m}\right) + \left(\frac{1}{k_1}\right)\right]}$	$A_1 = 0.685 \text{ (m/sK)}$ $E_1 = 74,830 \text{ (J/mol)}$	Evans & Emmons, 1977
Reação de Boudouard	$R_2 = \left(\frac{M_c}{v_j M_j}\right) \frac{A_v \rho_j}{\left[\left(\frac{1}{k_m}\right) + \left(\frac{1}{k_2}\right)\right]}$	$A_2 = 589 \text{ (m/sK)}$ $E_2 = 222,825 \text{ (J/mol)}$	Hobbs, Radulovic & Smoot, 1992

Oxidação Hidrocarbonetos	R_6	$= \varepsilon A_6 \exp\left(\frac{-E_6}{RT_g}\right) (C_{C_6H_6})^{0.5} (C_{O_2}) T_g P^{0.5}$	$A_6 = 2.07 \times 10^{4.9}$ (m ^{1.5})/(kPa ^{0.3} kmol ^{0.5} s) $E_6 = 80,230$ (J/mol)	Smoot & Smith, 1979
Reação água gás	R_3	$= \left(\frac{M_c}{v_j M_j}\right) \frac{A_v \rho_j}{\left[\left(\frac{1}{k_m}\right) + \left(\frac{1}{k_3}\right)\right]}$	$A_3 = 5.7144$ (m/sK) $E_3 = 129,700$ (J/mol)	Yoon, Wei & Denn, 1978
Reação de formação de metano	R_4	$= \left(\frac{M_c}{v_j M_j}\right) \frac{A_v \rho_j}{\left[\left(\frac{1}{k_m}\right) + \left(\frac{1}{k_4}\right)\right]}$	$A_3 = 3.42 \times 10^{-3}$ (m/sK) $E_3 = 129,700$ (J/mol)	Hobbs, Radulovic & Smoot, 1992
Razão CO/CO ₂	$\frac{CO}{CO_2}$	$= A_c \exp\left(\frac{-E_c}{RT_s}\right)$	$A_c = 4.3$ $E_c = 28,185$ (J/mol)	Evans & Emmons, 1977
Reação de Deslocamento água gás	R_{5F}	$= \varepsilon A_{5F} \exp\left(\frac{-E_{5F}}{RT_g}\right) C_{CO} C_{H_2O}$	$A_5 = 0.03$ (m ³ /sK) $E_5 = 60,279$ (J/mol)	Grebenschikova, 1957

Oxidação monóxido carbono	do de	R_7 $= \varepsilon A_7 \exp\left(\frac{-E_7}{RT_g}\right) (C_{O_2})^{0.5} (C_{CO}) (C_{H_2O})$	$A_7 = 1.3 \times 10^{11}$ (m ³ /kmol. s) $E_7 = 125,580$ (J/mol)	Howard, Williams & Fine, 1973
Oxidação metano	do	R_8 $= \varepsilon A_8 \exp\left(\frac{-E_8}{RT_g}\right) (C_{CH_4})^{0.7} (C_{CO})^{0.8}$	$A_8 = 1.0 \times 10^{11.7}$ (m ^{1.5} /kmol ^{0.5} . s) $E_8 = 202,600$ (J/mol)	Dryer & Glassman, 1973
Oxidação etileno	do	R_9 $= \varepsilon A_9 \exp\left(\frac{-E_9}{RT_g}\right) (C_{C_2H_4})^{0.5} (C_{O_2}) T_g P^{0.1}$	$A_9 = 2.07 \times 10^{4.9}$ (m ^{1.5})/(kPa ^{0.3} kmol ^{0.5} s) $E_9 = 80,230$ (J/mol)	Smoot & Smith, 1979
Oxidação hidrogênio	de	R_{10} $= \varepsilon A_{10} \exp\left(\frac{-E_{10}}{RT_g}\right) (C_{H_2})^{1.1} (C_{O_2})^{1.1}$	$A_{10} = 3.53 \times 10^{8.4}$ (m ^{3.6} /kmol ^{1.2} . s) $E_{10} = 30,514$ (J/mol)	Varma, Chatwani & Bracco, 1986

Fonte: San Shwe Hla (2004).

4.3.2 Interação entre o gás e partícula

4.3.2.1 Coeficientes de transferência de massa e calor

O processo de transferência de calor entre o sólido e o gás é caracterizado pelo coeficiente da transferência convectiva de calor, que é determinado experimentalmente

usando variadas técnicas experimentais sobre condições de estado permanente ou instável. A seguinte correlação foi usada no presente trabalho Hla (2004):

$$h_{sg} = Cp_g * m_g'' \left(2,19(Re)^{\frac{2}{3}} + 0,78(Re)^{-0,381} \right) (Pr)^{-\frac{2}{3}} \quad (4-60)$$

Onde

h_{sg} = Coeficiente de transferência de calor entre o sólido e o gás [W/m²K]

Cp_g = Calor específico da mistura do gás [J/kgK]

m_g'' = Fluxo mássico da mistura gasosa [kg/m²s]

Re = Número de Reynolds [-] = $d_g m_g'' / \mu_g$

μ_g = Viscosidade da mistura gasosa [kg/ms]

Pr = Número de Prandtl [-] = $Cp_g \mu_g / k_g$

k_g = Condutividade térmica da mistura gasosa [W/mK]

O fluxo mássico da superfície de um fluido á um sólido é dada pelo produto do coeficiente da transferência de massa e do gradiente da concentração. Aplicando uma analogia empírica conhecida como a analogia de Chilton-Colburn podemos ter uma correlação da transferência de massa em leitos fechados

$$k_m = \frac{m_g''}{\rho_g} \left(2,19(Re)^{\frac{2}{3}} + 0,78(Re)^{-0,381} \right) (Sc)^{-\frac{2}{3}} \quad (4-61)$$

Onde:

k_m = Coeficiente de transferência de calor e massa [m/s]

ρ_g = Massa específica da mistura gasosa [kg/m³]

Sc = Número de Shmidt [-] = $\mu_g / \rho_g D_g$

D_g = Difusividade da mistura gasosa [m²/s]

4.3.2.2 Condutividade térmica efetiva

Foram utilizados dois modos de transferência de calor, condução e radiação no desenvolvimento do termo da condutividade térmica efetiva, uma vez que as temperaturas comumente encontradas em gaseificadores logo a radiação se torna um processo muito significativo, especialmente para condutividades do material sólido baixas como é o caso da biomassa. A equação desta correlação segue abaixo:

$$k_{eff} = k_g \frac{\beta(1-\varepsilon)}{\gamma \left(\frac{k_g}{k_s} \right) + \frac{1}{\left(\frac{1}{\varphi} + \frac{d_p h_{sg}}{k_g} \right)}} + \varepsilon(k_g + d_p * h_{sg}(\beta)) + \psi Re Pr k_g \quad (4-62)$$

Onde:

k_{eff} = Condutividade térmica efetiva [W/mK]

k_s = Condutividade térmica da fase sólida [W/mK]

$\gamma = \frac{2}{3}, \beta = 0,9 \sim 1$ e $\varphi = 0,1\varepsilon$

ψ = Depende da razão entre o diâmetro da partícula e o diâmetro efetivo do reator

$$\psi = \frac{0,14}{1 + 46 \left(\frac{d_p}{D} \right)^2} \quad (4-63)$$

Onde:

D = é o Diâmetro efetivo do reator [m]

$$h_{rv} = \frac{4\sigma T_g^3}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)}\right)\left(\frac{1-\varepsilon'}{\varepsilon'}\right)} \quad (4-64)$$

$$h_{rg} = 4\sigma T_g^3 \left(\frac{\varepsilon'}{2-\varepsilon'}\right) \quad (4-65)$$

Onde:

h_{rv} = Coeficiente de radiação de vazio para vazio

h_{rg} = Coeficiente de radiação do sólido

ε' = Emissividade da fase sólida [-]

4.3.2.3 Coeficiente de transferência de calor entre o leito e a parede

A correlação que calcula este coeficiente de transferência de calor é estimado utilizando as equações auxiliares como segue:

$$h_{ip} = 2,44 * k_{rg} * D^{-\frac{4}{3}} + 0,033 * k_g * Pr * Re * d_p^{-1} \quad (4-66)$$

$$h_{gp} = \frac{h_{ip} * k_{rg}}{k_{rs} * k_{rg}} \quad (4-67)$$

$$h_{sp} = \frac{h_{ip} * k_{rs}}{k_{rs} * k_{rg}} \quad (4-68)$$

$$h_{sp} = \frac{h_{ip} * k_{rs}}{k_{rs} * k_{rg}} \quad (4-69)$$

$$k = \frac{k_s}{k_g} \quad (4-70)$$

$$k_{ro} = k_g \varepsilon \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{k_g (1 - \varepsilon)}{\left(\left(\frac{1}{\phi} \right) + \frac{h_{rg} d_p}{(k_g)} \right)^{-1} + \frac{2}{3k}} \quad (4-71)$$

$$k_{rg} = k_g \left\{ \varepsilon \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{0,14 * Pr * Re}{\left[1 + 46 \left(\frac{d_p}{(D)} \right)^2 \right]} \right\} \quad (4-72)$$

$$k_{rs} = \frac{k_s (1 - \varepsilon)}{\left[\left(\left(\frac{1}{\phi} \right) + \frac{h_{rs} d_p}{(k_s)} \right)^{-1} + \frac{2}{3k} \right]} \quad (4-73)$$

$$\phi = \frac{0,3525 \left(\frac{k-1}{k} \right)^2}{\ln \left[(k - 0,5431(k-1)) - \left(\frac{0,4596(k-1)}{k} \right)^{-1} + \frac{2}{3k} \right]}$$

Onde:

h_{lp} = Coeficiente de transferência de calor entre o leito e a parede

h_{sp} = Coeficiente de transferência de calor entre o sólido e a parede

h_{gp} = Coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede

k = Razão de condutividade

k_{ro} = Condutividade estática efetiva radial

k_{rg} = Condutividade do gás efetiva radial

k_{rs} = Condutividade do sólido efetiva radial

ϕ = Parâmetro de empacotamento

4.3.2.4 Termofísica e as propriedades de transporte entre a mistura gasosa e o sólido

4.3.2.4.1 Fase sólida

As propriedades da fase sólida especificados no presente estudo são as da biomassa em questão, ora o açaí, ora o lodo de esgoto. As propriedades físicas do material sólido podem ser medidas em laboratório. Contudo, para uma perspectiva da modelagem é preciso saber das propriedades físicas do sólido que foram alteradas, uma vez que ocorreram mudanças do estado da biomassa. Assim as expressões utilizadas para a avaliação da temperatura que dependente da termofísica e das propriedades de transporte do material sólido, alguns autores formularam expressões, como listado na

Tabela 4.3:

Tabela 4.3 - Dados termofísicos e propriedades de transporte do material sólido

Propriedade	Expressões ou valores	Literatura
Condutividade térmica da partícula sólida [W/mK]	$= 0,13 + (3,0 * 10^{-4})T_s$	Koufapanos e Panayannakos (1991)

Calor específico do sólido [kJ/kg]	$= 0,1031 + 0,003867 * T_s$	Ragland, Aerts e Baker (1991)
Emissividade do carvão	$= 0,85$	Gronli e Mellaen (2000)

Fonte: San Shwe Hla (2004).

4.3.2.5 Mistura gasosa

Expressões para a determinação das propriedades físicas da fase gasosa que incluem calor específico, condutividade térmica, e difusividade foram necessárias para a modelagem. Estas propriedades são todas funções da temperatura. Para a estimativa da condutividade térmica da mistura gasosa, a correlação proposta por Wayne (1983) e a viscosidade que é dependente da temperatura utilizada no modelo foi proposta por White (1979) foram adotadas como segue abaixo:

$$\text{Condutividade térmica da mistura gasosa } [W/mK] = 4,77 * 10^{-4} * T_g^{0,717} \quad (4-74)$$

$$\text{Viscosidade da mistura gasosa } \left[\frac{kg}{ms} \right] = (1,98 * 10^{-5}) * \frac{T_g^{\frac{2}{3}}}{T_0} \quad (4-75)$$

Onde T_0 é a temperatura de referência considerada 300 K.

Expressões polinomiais para os calores específicos da mistura gasosa como função da temperatura dos gases foram adaptadas pelo uso de valores do ar considerando que o peso molecular médio da mistura dos gases é similar ao do ar. Sua forma geral é vista na equação (4-76).

$$Cp_g = 9,41079 * 10^2 + 1,66918 * 10^{-1} T_g + 6,50858 * 10^{-5} T_g^2 - 3,63930 * 10^{-8} T_g^3$$

(4-76)

A difusividade de um componente i diluído em uma mistura homogênea de gases é dada por:

$$D_{im} = \left(\frac{(1 - X_i)}{\sum_{j \neq i} \left(\frac{X_j}{D_{ij}} \right)} \right) \quad (4-77)$$

Onde:

D_{ij} = Coeficiente de difusão binária para o componente i que difunde no componente j .

Para estes coeficientes para sistemas binários gasosos a baixas pressões temos:

$$D_{AB} = \left(\frac{0,00143 T^{1,75}}{P M_{AB}^{0,5} \left[(\sum \nu) A^{1/3} + (\sum \nu) B^{1/3} \right]^2} \right) \quad (4-78)$$

Onde:

D_{AB} = Coeficiente binário de difusão [cm^2/s]

T = Temperatura [K] e P = Pressão [bar]

$$M_{AB} = \left[2 \left(\frac{1}{M_A} \right) + \left(\frac{1}{M_B} \right) \right]^{-1}$$

Sendo M_A e M_B os pesos moleculares de A e B [g/mol]

$\sum \nu$ = Somatório da difusão volumétrica atômica

Tabela 4.4 - Difusão volumétrica atômica segundo Reid, Prausnitz e Poling (1987).

Incrementos de difusão volumétrica atômica e estrutural	
C	15,9
H	2,31
O	6,11
N	4,54
Difusão volumétrica das moléculas	
H ₂	6,12
N ₂	18,5
O ₂	16,3
Ar	19,7
CO	18,0
CO ₂	26,9
H ₂ O	13,1

Fonte: Reid, Prausnitz e Poling (1987)

Calores de reação tanto para as reações homogêneas quanto para as heterogêneas são estimadas através da entalpia dos reagentes e dos produtos como é observado na seguinte equação:

$$\bar{h}_f^o(T) = \sum_{\text{reagentes}} \bar{h}_i^o(T) - \sum_{\text{produtos}} \bar{h}_j^o(T) \quad (4-79)$$

As entalpias absolutas das espécies gasosas foram calculadas através dos coeficientes empíricos oriundos do Turns (2000).

4.3.2.6 Conservação da massa

As equações de balanço de massa foram desenvolvidas para componentes variados e descrevem como elas mudam com o tempo e distância do reator.

4.3.2.6.1 Componentes da fase sólida

O carvão é consumido por várias reações heterogêneas como as equações 4-34, 4-35, 4-36, 4-37 logo sua taxa de decomposição é dada por:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_c}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_c V_s}{\partial x} = - \sum_{i=1}^4 R_i \quad (4-80)$$

A massa específica do carvão é assumida constante ao longo do reator e pode ser equiparada a 0,205 vezes a massa específica da biomassa (o que é retirado do mecanismo da pirólise e dos dados de perfis dos produtos. Esta consideração elimina o termo de dependência temporal da massa específica do carvão, e a velocidade do sólido ao longo do gaseificador pode ser estimada utilizando a equação acima. Com estas considerações a equação se torna:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_c V_s}{\partial x} = - \sum_{i=1}^4 R_i \quad (4-81)$$

O teor de voláteis da biomassa se decompõe ao longo do processo de pirólise primária. E é descrito por:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_v}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_v V_s}{\partial x} = -R_{p1} \quad (4-82)$$

As mudanças no teor de umidade do combustível também precisam ser caracterizadas. Não é considerado o movimento da água líquida por entre os poros e assume-se que evaporação da água da partícula não influencia no processo de difusão interna. Logo a equação de balanço de massa relevante é dada por:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_m}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_m V_s}{\partial x} = -R_m \quad (4-83)$$

Os primeiros termos do lado esquerdo das equações 4-81 e 4-83 são os termos transientes e o segundo termo é o termo convectivo. Os termos disposto do lado direito destas equações contabilizam respectivamente a conversão do carvão a teores gasosos pelas reações heterogêneas, pela volatilização na fase gasosa e pela evaporação, ou perda, da umidade na fase gasosa.

As taxas de perda de massa das partículas são importantes para a determinação dos coeficientes locais de transferência de calor e de massa. Sendo isto uma função do diâmetro da partícula de carvão que à medida que entra nas zonas de combustão ou gaseificação no reator, o qual diminui à medida que o carvão também é consumido. Hipóteses simplificadoras, tais como não haver fragmentação, atrito ou aglomeração das partículas, fornecem um modelo onde a redução do diâmetro da partícula é uma função da velocidade do sólido, V_s e pode ser calculada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{(1 - \varepsilon) \rho_c}{m_p} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho_c V_s}{m_p} \right) = 0 \quad (4-84)$$

Onde :

$$m_p = \rho_c \frac{\pi}{6} d_p^3$$

4.3.2.6.2 Espécies da fase gasosa

Dez espécies na fase gasosa são consideradas: H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , alcatrão primário e alcatrão secundário. A forma geral para o balanço de massa para estas espécies é dada por:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial m_i''}{\partial x} = \sum_{j=1}^4 \nu_i \frac{M_i}{M_c} R_j + \sum_{j=5}^{10} \nu_i M_i R_j + X1_i R_{p1} + X2_i R_{p2} + C_i R_m \quad (4-85)$$

Onde temos que:

$$i = H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, C_2H_4, C_6H_{10,71}O_{3,264}, C_6H_6,$$

$$C_{H_2O} = 1 \text{ e para } i \neq H_2O \rightarrow C_i = 0$$

Admite-se que a taxa de secagem, R_m , é somente considerada para o balanço da equação de H_2O .

$X1_i$ = Razão entre o perfil das espécies i na pirólise primária pelo perfil total de voláteis.

$X2_i$ = Razão entre o perfil das espécies i na pirólise secundária pelo perfil total de alcatrão primário.

O primeiro termo do lado esquerdo desta equação 4-85, é o termo transiente e o segundo termo contabiliza o transporte convectivo do gás. Do lado direito, os termos que representam a perda e a formação das espécies gasosas que estão envolvidas nas reações heterogêneas entre o gás e o carvão, as reações homogêneas gasosas, as reações da pirólise primárias e as reações da pirólise secundária e da evaporação da umidade estão dispostas respectivamente como descrito.

Desta equação podemos derivar a equação de balanço de massa diferencial para o balanço mássico de cada espécie como segue:

Para o oxigênio:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial t} + \frac{\partial m_{O_2}''}{\partial x} = \gamma \frac{M_{O_2}}{M_C} R_1 - 3M_{O_2} R_6 - 0,5M_{O_2} R_7 - 1,5M_{O_2} R_8 - M_{O_2} R_9 - (0,5)M_{O_2} R_{10}. \quad (4-86)$$

Para o monóxido de carbono:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{CO}}{\partial t} + \frac{\partial m_{CO}''}{\partial x} = (2\gamma - 1) \frac{M_{CO}}{M_C} R_1 + 2 \frac{M_{CO}}{M_C} R_2 + \frac{M_{CO}}{M_C} R_3 + 6M_{CO} R_6 - M_{CO} R_8 + 2M_{CO} R_9 + M_{CO} R_{5R} - M_{CO} R_{5F} - M_{CO} R_7 + \frac{3,20}{79,50} R_{p1} + \frac{27,62}{52,80} R_{p2}. \quad (4-87)$$

Para o dióxido de carbono:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial m_{CO_2}''}{\partial x} = (2\gamma - 1) \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_1 + M_{CO_2} R_{5F} + M_{CO_2} R_7 - M_{CO_2} R_{5R} - 2 \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_2 + \frac{6,80}{79,50} R_{p1} + \frac{6,4}{52,80} R_{p2}. \quad (4-88)$$

Para o hidrogênio:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial t} + \frac{\partial m_{H_2}''}{\partial x} = \frac{M_{H_2}}{M_C} R_3 + M_{H_2} R_{5F} + 3M_{H_2} R_6 + 2M_{H_2} R_9 - M_{H_2} R_{5R} - 2 \frac{M_{H_2}}{M_C} R_4 - M_{H_2} R_{10} + \frac{1,63}{52,80} R_{p2}. \quad (4-89)$$

Para o vapor de água:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial t} + \frac{\partial m_{H_2O}''}{\partial x} = 2M_{H_2}R_8 + M_{H_2O}R_{10} + M_{H_2O}R_{5R} - \frac{M_{H_2O}}{M_C}R_3 - M_{H_2O}R_{5F} + \frac{16,30}{79,50}R_{p1} + R_m. \quad (4-90)$$

Para o metano:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{CH_4}}{\partial t} + \frac{\partial m_{CH_4}''}{\partial x} = \frac{M_{CH_4}}{M_C}R_4 - M_{CH_4}R_8 + \frac{0,40}{79,50}R_{p1} + \frac{5,10}{52,80}R_{p2} \quad (4-91)$$

Para o etileno:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{C_2H_4}}{\partial t} + \frac{\partial m_{C_2H_4}''}{\partial x} = -M_{C_2H_4}R_9 + \frac{5,40}{52,80}R_{p2} \quad (4-92)$$

Para o alcatrão primário:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{alc1}}{\partial t} + \frac{\partial m_{alc1}''}{\partial x} = -R_{p2} + \frac{52,80}{79,50}R_{p1} \quad (4-93)$$

Para o alcatrão secundário:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{alc2}}{\partial t} + \frac{\partial m_{alc2}''}{\partial x} = -M_{alc2}R_6 + \frac{6,65}{52,80}R_{p2} \quad (4-94)$$

Em adição ao balanço mássico individual de cada espécie o balanço de massa geral é necessário. A equação geral segue abaixo:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial m_g''}{\partial x} = R_{p1} + R_m + \sum_{i=1}^4 R_i \quad (4-95)$$

4.3.2.7 Conservação da energia

As relações de balanço energético incluindo as equações individuais para a fase sólida e para a fase gasosa são necessárias. Elas são explicitamente acopladas à troca de calor que ocorre entre o gás e o sólido. Cada balanço energético consiste em 6 termos: taxa de transferência de calor transiente, taxa de transferência de calor devido a interação sólido e gás, condução do meio (inclui-se efeitos radiativos), trocas de calor convectivas entre as fases sólida e gasosa, perda de calor para a parede do reator e a produção ou extração de calor devido as reações químicas (o que se inclui a secagem). Equações diferenciais de balanço de energia para as fases sólidas e gasosas são dadas abaixo:

Para a fase sólida:

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s h_s) + \frac{\partial}{\partial x} (m_s'' h_s) \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) - h_{sg} A_v (T_s - T_g) - \frac{4h_{sp}}{D} (T_s - T_p) + R_m \Delta H_m + R_{p1} \Delta H_{p1} \\ + \sum_{j=1}^4 R_j \Delta H_j \end{aligned} \quad (4-96)$$

Para a fase gasosa:

$$\begin{aligned} (\varepsilon) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g h_g) + \frac{\partial}{\partial x} (m_g'' h_g) \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) - h_{sg} A_v (T_s - T_g) - \frac{4h_{sp}}{D} (T_g - T_p) + R_{p2} \Delta H_{p2} + \sum_{j=5}^{10} R_j \Delta H_j \end{aligned} \quad (4-97)$$

4.3.2.8 As condições iniciais e de contorno

As condições iniciais incluem a composição do ar de entrada, taxa de alimentação de biomassa, temperatura e a composição da biomassa e a temperatura na entrada do reator. Tanto a temperatura de ar de entrada quanto do combustível é considerada a mesma temperatura ambiente desde que o leito com combustível seja relativamente pequeno e que a taxa de transferência radiativa de calor com relação á biomassa no topo sejam negligenciadas. O fluxo de gases é considerado o mesmo do ar. A composição da biomassa pura na entrada do reator é assumida como a mesma do combustível na entrada.

Na parte inferior do reator, na zona de carvão, as temperaturas permanecem altas e nesse caso a transferência por radiação é considerada já que a temperatura das cinzas é mais baixa que a base do leito de carvão. Simplificando, a temperatura das cinzas é definida como função da temperatura na base do leito do reator. Como não há reações significantes na parte inferior do reator os gradientes de temperatura no limite inferior podem ser definidos pelas perdas de calor para as cinzas.

Então temos que para a fase sólida:

$$k_{eff} \frac{dT_s}{dx} = (T_s - T_{cinzas}) h_{rs} \quad (4-98)$$

E para a fase gasosa:

$$k_g \frac{dT_g}{dx} = (T_g - T_{cinzas}) h_{rv} \quad (4-99)$$

Assume-se também que não há perdas de carvão na grade então a velocidade do combustível sólido, V_s , é igual a zero na parte inferior do reator.

Estas condições iniciais precisam ser especificadas para que o modelo possa realizar os cálculos. As temperaturas dos gases são inseridas e são consideradas iguais á temperatura ambiente. É considerado que existe um leito de carvão de 500 mm no reator que é utilizado para dar ignição da biomassa. Isto se torna necessário, pois as reações químicas são dependentes da temperatura e alguma parte da biomassa é considerada á mesma temperatura de ignição. As faixas de temperatura de ignição que são consideradas aceitáveis variam em

torno de 900 a 1200 K. Para este caso foi escolhida a temperatura de ignição intermediária de 1000 K. Se assume também que a biomassa somente é adicionada no reator uma vez que a ignição já tenha acontecido sugestão de Battacharya, Siddique e Pharn, 1999 e conduta adotada durante o trabalho experimental de Santos, 2011 de onde gerou-se os dados experimentais que posteriormente validou o modelo. O reator é alimentado continuamente com ar o que facilita a liberação de grandes quantidades de alcatrão e fumaça formados no aquecimento do leito e comportamento estes que podem ser evitados. Outros parâmetros como as frações molares, diâmetro da partícula, são considerados uniformes ao longo do reator no início dos cálculos.

Outras suposições utilizadas são:

- A mistura dos gases comporta-se como um gás ideal.
- A fase sólida e gasosa se desloca ao longo do reator em “*plug flow*”
- A porosidade é considerada constante ao seu valor inicial
- Não há diferencial de pressão ao longo do reator
- As partículas são de diâmetros uniformes e tem seu formato esférico.

Com estas considerações é possível resolver as equações do modelo numericamente como será discutido no próximo item.

4.3.3 Métodos numéricos

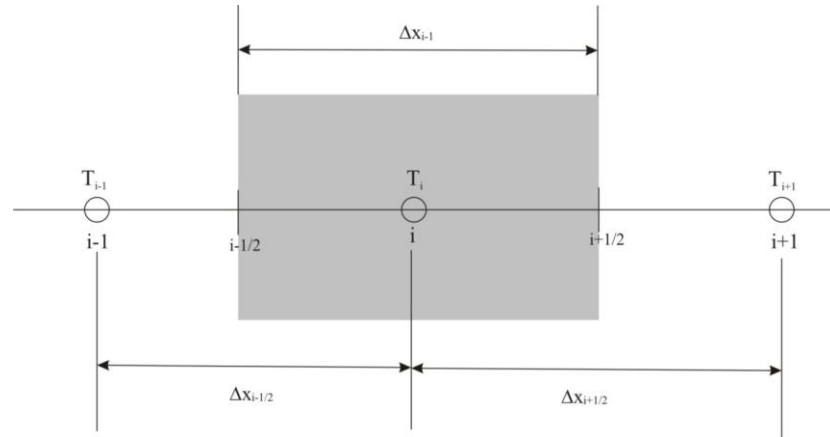
As dezesseis equações diferenciais parciais (contabiliza-se aí as 3 equações de balanço de massa dos sólidos, 10 equações do balanço de massa gasosos, 2 equações do balanço de energia e a equação que descreve o tamanho da partícula do carvão á velocidade do sólido) descrevem o modelo transiente unidimensional do gaseificador downdraft. As técnicas numéricas utilizadas para solucionar as equações do modelo são apresentadas a seguir.

4.3.3.1 Método de discretização

Para se derivar as equações algébricas do modelo de equações diferenciais parciais é necessário que se faça a escolha de um método de discretização. O método do volume de

controle proposto por Patankar, 1980, foi utilizado para solucionar as equações do modelo. Neste método as equações diferenciais são examinadas conforme elas se relacionam ao princípio da conservação. O domínio do cálculo é subdividido em um número volumes de controle não sobrepostos onde há um volume de controle ao redor de cada ponto da malha. As distâncias entre os sucessivos nós não necessariamente são iguais. Para escrever de forma discretizada um termo diferencial de segunda ordem, a equação governante é integrada entre a localização do volume de controle e ambos os lados do ponto de interesse i , como pode ser visto na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Nó do ponto genérico, i , em malha não uniforme e o volume de controle em uma dimensão



Fonte: (Autoria própria).

Utilizando a interpolação linear das funções entre os pontos da malha, os procedimentos para a discretização podem ser descritos como:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \right]_i = \frac{\left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{i+\frac{1}{2}} - \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{i-\frac{1}{2}}}{\Delta x_i} =$$

(4-100)

$$= \frac{1}{\Delta x_i} \left[\frac{k_{i+\frac{1}{2}} (T_{i+1} - T_i)}{\Delta x_{i+\frac{1}{2}}} - \frac{k_{i-\frac{1}{2}} (T_i - T_{i-1})}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \right]$$

É conveniente que se assuma que $i + 1/2$ seja localizado entre i e $i + 1$ e $i - 1/2$ seja localizado entre $i - 1$ e i . Logo a forma discreta se torna:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \right]_i = \frac{(k_{i+1} - k_i)(T_{i+1} - T_i)}{\Delta x_{i+\frac{1}{2}} \left(\Delta x_{i+\frac{1}{2}} - \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \right)} - \frac{(k_i - k_{i-1})(T_i - T_{i-1})}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}} \left(\Delta x_{i+\frac{1}{2}} - \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \right)} \quad (4-101)$$

Esta forma também é amplamente conhecida como o esquema de diferença central e advém da formulação das séries de Taylor.

Utilizando este esquema para discretizar tanto os termos diferenciais tanto de primeira como os de segunda ordem no problema de convecção e difusão é limitado a casos particulares. A limitação pode ser negligenciada utilizando outro esquema para a discretização dos termos convectivos com um termo de diferença central para discretizar os termos difusivos. O esquema de diferenças *Upwind* melhora a estabilidade tanto dos termos convectivos quanto dos difusivos existentes e o número de Péclet, que é um número adimensional relevante no estudo de fenômenos de transporte em fluxos fluidos e é definido como sendo a razão da taxa de advecção de uma grandeza física pelo fluxo à taxa difusão da mesma grandeza por um gradiente apropriado. No contexto do transporte de calor, o número de Péclet é equivalente ao produto do número de Reynolds e o número de Prandtl, no contexto de espécies ou dispersão de massa, o número de Péclet é o produto do número de Reynolds e o número de Schmidt. Assim, na modelagem certas situações com números de Péclet altos permitem o uso de modelos computacionais mais simples. Considera-se que esse número é maior que 2.

No esquema *Upwind* o valor desconhecido de T na interface é considerada como equivalente ao valor de T no ponto da malha do lado á frente da face. Resumidamente podemos dizer que a diferenciação central é utilizada nos termos de segunda ordem e a diferenciação *Backward* é utilizada para os termos de primeira ordem. O termo de primeira ordem nas equações de balanço de energia representam os termos convectivos que é discretizado como segue:

$$\frac{\partial}{\partial x}(m''_s h_s) = \frac{(m''_s h_s)_i - (m''_s h_s)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \quad (4-102)$$

Como o modelo é transiente ele deve ser discretizado no tempo. Então se faz uma aproximação pelo esquema de diferenças *Backward* como segue:

$$\left(\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right)_i = \varepsilon \frac{(\partial \rho_g)_i - (\partial \rho_g)_i^0}{\Delta t} \quad (4-103)$$

Onde: o índice sobrescrito ⁰, indica um nível de tempo anterior.

Um esquema totalmente implícito foi utilizado para a discretização do tempo e espaço, o que são variáveis desconhecidas na discretização espacial quando avaliadas no nível temporal atual da solução.

4.3.3.2 Linearização do termo fonte

As taxas das reações químicas são funções não-lineares da temperatura e função não-linear da fração mássica das espécies gasosas em alguns casos. Termos fonte não lineares ocasionalmente causam um problema de divergência durante as iterações e devem ser linearizadas. O método da linearização onde um termo não linear é linearizado de acordo com a variável que será solucionada é um método recomendado por Patankar, 1980 e aplicada ao modelo de Hla, 2004.

$$S = S^0 + \left(\frac{dS}{d\phi} \right)^0 (\phi - \phi^0) \quad (4-104)$$

Onde:

ϕ é a variável desconhecida que deve ser solucionada

ϕ^0 = utilizado para denotar o valor prévio na iteração do valor de ϕ

A forma final da equação linearizada pode ser escrita como segue:

$$S = S_c + S_p \phi \quad (4-105)$$

Para aplicar o método da linearização existem algumas regras básicas a serem obedecidas. A mais importante é que o coeficiente S_p deve sempre ser menor ou igual a zero desde que a situação física se torne instável se S_p for positivo. Outra condição é que o S_c sempre tem de ser positivo. Estas regras devem ser obedecidas quando a linearização for aplicada ao termo fonte nas equações de balanço de energia e de massa.

Para as equações de balanço de energia pode-se notar que os termos fonte com relações negativas, ou seja, endotérmicas resultaram em S_p negativos. Portanto no balanço energético das equações da fase sólida os termos fonte de calor interessantes na secagem, pirólise primária e em todas as reações heterogêneas foram linearizadas enquanto que na fase gasosa não há linearização já que todas as reações relatadas para a fase gasosa são exotérmicas.

Similarmente no caso das equações do balanço de massa a linearização foi feita somente para as reações não-lineares onde as espécies gasosas desconhecidas foram solucionadas para o reagente somente quando os termos associados às taxas de consumo produzem um S_p negativo.

4.3.3.3 Sub-relaxamento

Devido ao comportamento não-linear das equações, mudanças bruscas podem ocorrer na magnitude dos termos fonte entre as sucessivas iterações. Isto pode causar problemas de divergência, tornando as mudanças em dimensões indesejáveis nos valores das variáveis dependentes entre as sucessivas iterações. O processo conhecido como sub-relaxamento é muito útil quando aplicado a problemas com comportamento estritamente não-linear fornecendo estabilidade na solução. Existem vários modos de realizar o sub-relaxamento. A relação aplicada ao modelo desenvolvido por Hla, 2004, segue abaixo:

$$S_c = (\alpha)S_c + (1 - \alpha)S_c^0 \quad (4-106)$$

Onde:

α = fator de subrelaxamento menor que 1.

S_c^0 = Termo fonte da iteração anterior

Neste modelo a natureza exponencial das equações das taxas de reação implica que mudanças abruptas acontecem nas taxas de calor perdidas podem ocorrer, uma vez que trabalhamos com instabilidades na computação. Com intuito de prevenir o problema descrito anteriormente todos os termos fonte relatados as reações de oxidação dos gases foram conduzidas ao sub-relaxamento.

Não há regras gerais na escolha do melhor valor para α . O valor ótimo depende se uma série de fatores, como a natureza do problema, o numero de pontos na malha, o espaçamento da malha, e o procedimento iterativo utilizado. Usualmente um valor aceitável para α pode ser encontrado pela experiência e descoberta computacionais de um problema em particular como nos relata Patankar, 1980. Um valor pequeno para α melhora a estabilidade da iteração, mas pode ocasionar um aumento do tempo computacional ao posto que um grande valor de α permite o programa rodar mais rápido mas pode resultar numa falha de convergência. Testes exploratórios mostraram que o valor de 0,3 para α é o mais aceitável para seu uso no programa computacional desenvolvido por Hla.

4.3.4 Discretização do modelo

A discretização das equações algébricas conduzida com auxílio da linearização e do subrelaxamento foi realizada por Hla, 2004. A seguir o passo a passo destes métodos aplicados as equações serão mostrados.

As derivadas tanto para o espaço como para o tempo foram discretizadas no esquema de diferenças *Backward* de modo que as equações de balanço de massa fiquem em sua diferencial de primeira ordem.

Utilizando as considerações sobre linearização e sub-relaxamento as equações foram discretizadas como segue.

De forma resumida os parâmetros para a solução numérica serão apresentados a seguir. O número total de elementos considerados foram 700. A zona não reagente localizada no topo foi subdividida em 200 elementos e a zona que ocorre a ignição foi subdividida em 50 elementos. A taxa de tempo considerada foi 3 segundos, o coeficiente de sub-relaxamento como já mencionado no item anterior considerado foi 0,3, para este caso e o critério de convergência considerado foi de 10^{-4} .

4.3.4.1 Balanço de Massa

4.3.4.1.1 Fase sólida

CARVÃO

Após eliminar os termos transientes da massa específica do carvão 4-80 temos que:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_c v_s}{\partial x} = - \sum_{i=1}^4 R_i$$

Onde:

$$(1 - \varepsilon) \rho_c \frac{\partial \rho_c V_s}{\partial x} = -(R_1 + R_2 + R_3 + R_4)$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_c \frac{(V_s)^i - (V_s)^{i-1}}{\Delta x_{i-1/2}} = -(R_1 + R_2 + R_3 + R_4)^i$$

$$(1 - \varepsilon)\rho_c(V_s)^{i-1} - (1 - \varepsilon)\rho_c(V_s)^i = (R_1 + R_2 + R_3 + R_4)^i \Delta x_{i-1/2}$$

E pode ser reescrita sobre a seguinte forma:

$$v_{s_{i-1}} = \frac{Bv_{s_i} - C}{A}$$

Onde:

$$A = (1 - \varepsilon)\rho_c$$

$$B = (1 - \varepsilon)\rho_c$$

$$C = (R_1 + R_2 + R_3 + R_4)^i \Delta x_{i-1/2}$$

TEOR DE VOLÁTEIS

Esta equação de balanço de massa, (4-81), pode ser discretizado como segue:

$$(1 - \varepsilon) \frac{(\rho_v)_i - (\rho_v)_i^0}{\Delta t} + (1 - \varepsilon) \frac{(\rho_v v_s)_{i-1} - (\rho_v v_s)_i}{\Delta x_{i-1/2}} = - (R_{p_1})_i$$

$$\frac{(\rho_v)_i \Delta x_{i-1/2}}{\Delta t} - \frac{(\rho_v)_i^0 \Delta x_{i-1/2}}{\Delta t} + (\rho_v)_i (V_s)_i - (\rho_v)_{i-1} (V_s)_{i-1} = \frac{((1 - \varepsilon)k_{p_1} \rho_v)_i \Delta x_{i-1/2}}{(1 - \varepsilon)}$$

E isto pode ser escrito da seguinte forma:

$$\rho_{v_i} = \frac{B\rho_{v_{i-1}} + C}{A}$$

Onde:

$$A = \frac{\Delta x_{i-1/2}}{\Delta t} + (V_s)_i + (k_{p1})_i \Delta x_{i-1/2}$$

$$B = (V_s)_{i-1}$$

$$C = \frac{(\rho_v)_i^0 \Delta x_{i-1/2}}{\Delta t}$$

UMIDADE

Este balanço de massa da equação 4-82 pode ser discretizada como segue:

$$(1 - \varepsilon) \frac{(\rho_m)_i - (\rho_m)_i^0}{\Delta t} + \frac{(1 - \varepsilon)(\rho_m V_s)_i - (\rho_m V_s)_{i-1}}{\Delta x_{i-1/2}} = - (R_m)_i$$

$$\frac{(\rho_m)_i \Delta x_{i-1/2}}{\Delta t} - \frac{(\rho_m)_i^0 \Delta x_{i-1/2}}{\Delta t} + (\rho_m)_i (V_s)_i - (\rho_m)_{i-1} (V_s)_{i-1} = \frac{((1 - \varepsilon)k_m \rho_m)_i \Delta x_{i-1/2}}{(1 - \varepsilon)}$$

E isto pode ser escrito da seguinte forma:

$$\rho_{m_i} = \frac{B \rho_{m_{i-1}} + C}{A}$$

Onde:

$$A = \frac{\Delta x_{i-1/2}}{\Delta t} + (V_s)_i + (k_m)_i \Delta x_{i-1/2}$$

$$B = (V_s)_{i-1}$$

$$C = \frac{(\rho_m)_i^0 \Delta x_{i-1/2}}{\Delta t}$$

DIÂMETRO DA PARTICULA

Este balanço de massa da equação 4-84 pode ser discretizado como segue:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{(1-\varepsilon)}{\frac{\pi}{6} d^3} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{(1-\varepsilon) v_s}{\frac{\pi}{6} d^3} \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{d^3} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{V_s}{d^3} \right) = 0 \frac{\left(\frac{1}{d^3} \right)_i - \left(\frac{1}{d^3} \right)_i^0}{\Delta t} + \frac{\left(\frac{V_s}{d^3} \right)_i - \left(\frac{V_s}{d^3} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-1/2}} = 0$$

$$\left(\frac{1}{d^3} \right)_i \Delta x_{i-1/2} - \left(\frac{1}{d^3} \right)_i^0 \Delta x_{i-1/2} + \left(\frac{V_s}{d^3} \right)_i \Delta t - \left(\frac{V_s}{d^3} \right)_{i-1} \Delta t = 0$$

$$\left(\frac{1}{d^3} \right)_i \Delta x_{i-1/2} + \left(\frac{V_s}{d^3} \right)_i \Delta t = \left(\frac{1}{d^3} \right)_i^0 \Delta x_{i-1/2} + \left(\frac{V_s}{d^3} \right)_{i-1} \Delta t$$

$$\left(\frac{1}{d^3} \right)_i [\Delta x_{i-1/2} + (v_s)_i \Delta t] = \left(\frac{1}{d^3} \right)_i^0 \Delta x_{i-1/2} + \left(\frac{V_s}{d^3} \right)_{i-1} \Delta t$$

4.3.4.1.2 Equações de balanço de massa da fase gasosa

Este balanço contém equações com termos não lineares, que precisam ser linearizadas. Este processo de linearização é realizado em equações que são escritas em termos de frações molares das espécies particulares envolvidas. Neste caso para discretizarmos as equações diferenciais, todas as taxas de reação precisam ser convertidas na sua forma de fração molar utilizando a lei de gás ideal:

$$\rho_j = \frac{\rho_j M_j}{RT_g} \text{ ou } C_j = \frac{P_j}{RT_g}$$

Onde:

$$P_j = PY_j$$

Y_j = Fração molar da espécie j .

Após a aplicação da lei de gás ideal, as equações de taxa de reação heterogêneas entre o gás e o carvão, equação 4-38, se tornam:

Oxidação do carvão
heterogênea

$$R_1 = \left(\frac{A_v M_C}{(\gamma) RT_g} \right) \frac{PY_{O_2}}{\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_1} \right)}$$

Reação de Boudouard

$$R_2 = \left(\frac{A_v M_C}{RT_g} \right) \frac{PY_{CO_2}}{\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_2} \right)}$$

Reação água gás

$$R_3 = \left(\frac{A_v M_C}{RT_g} \right) \frac{PY_{H_2O}}{\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_3} \right)}$$

Reação de formação do
metano

$$R_4 = \left(\frac{A_v M_C}{2RT_g} \right) \frac{PY_{H_2}}{\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_4} \right)}$$

E assim similarmente as reações homogêneas da fase gasosa são transformadas em sua forma de fração molar.

Reação de deslocamento de
água-gás “á frente”

$$R_{5F} = (\varepsilon) A_{5F} \exp\left(\frac{-E_{5F}}{RT_g}\right) P^2 T_g^{-2} Y_{CO} Y_H$$

$$A_{5F} = 4,34 * 10^{-4} \frac{kmol K^2}{m^3 kPa^2 s}$$

Reação de deslocamento de
água gás reversa

$$R_{5R} = \varepsilon \frac{A_{5F} \exp\left(\frac{-E_{5F}}{RT_g}\right)}{K_C} P^2 T_g^{-2} Y_{CO_2} Y_{H_2}$$

Oxidação do hidrocarboneto

$$R_6 = (\varepsilon) A_6 \exp\left(\frac{-E_6}{RT_g}\right) P^{1,8} T_g^{-0,5} Y_{C_6H_6}^{0,5} Y_{O_2}$$

$$A_6 = 6858 \frac{kmol K^{0,5}}{m^3 kPa^{1,8} s}$$

Convém lembrar que como o $Y_{C_6H_6}$ não é linear nesta equação da oxidação do hidrocarboneto, a linearização é feita de acordo com $Y_{C_6H_6}$.

E assim a equação se torna:

$$R_6 = R_6^* + 0,5 R_6^* \frac{Y_{C_6H_6} - Y_{C_6H_6}^*}{Y_{C_6H_6}^*}$$

Onde o * denota os valores das iterações anteriores.

Nesta linearização o fator 0,5 é mudado para 1,2 o que torna uma inclinação da convergência mais acentuada e acaba por estabilizar as iterações mesmo que issotorne a convergência mais lenta. Logo teremos a equação que será empregada no balanço do alcatrão secundário:

$$R_6 = R_6^* + 1,2R_6^* \frac{Y_{C_6H_6} - Y_{C_6H_6}^*}{Y_{C_6H_6}^*}$$

Oxidação do monóxido de carbono

$$R_7 = (\varepsilon) A_7 \exp\left(\frac{-E_7}{RT_g}\right) P^2 T_g^{-2} Y_{O_2}^{0,5} Y_{H_2O}^{0,5}$$

$$A_7 = 1,88 * 10^9 \frac{kmol K^2}{m^3 kPa^2 s}$$

O mesmo procedimento feito para $Y_{C_6H_6}$ será feita para Y_{O_2} . Tornando-se:

$$R_7 = R_7^* + 1,2R_7^* \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^*}{Y_{O_2}^*}$$

Oxidação do metano

$$R_8 = (\varepsilon) A_8 \exp\left(\frac{-E_8}{RT_g}\right) P^{1,5} T_g^{-1,5} Y_{CH_4}^{0,7} Y_{O_2}^{0,8}$$

$$A_8 = 2,09 * 10^{10} \frac{kmol K^{1,5}}{m^3 kPa^{1,5} s}$$

Agora teremos Y_{CH_4} e Y_{O_2} não lineares nesta equação, linearizando-se:

Com Y_{CH_4} e Y_{O_2} respectivamente:

$$R_8 = R_8^* + 0,7R_8^* \frac{Y_{CH_4} - Y_{CH_4}^*}{Y_{CH_4}^*}$$

$$R_8 = R_8^* + 0,8R_8^* \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^*}{Y_{O_2}^*}$$

Assim como foi alterado o fator na equação da oxidação do hidrocarboneto aqui também utilizaremos este recurso de modo que as equações ficaram com os seguintes fatores, de 0,7 e 0,8 estes receberão novos valores de 1,1 e 1,2.

Logo os equacionamentos para a oxidação de metano utilizado no balanço de metano e no balanço de oxigênio serão respectivamente:

$$R_8 = R_8^* + 1,1R_8^* \frac{Y_{CH_4} - Y_{CH_4}^*}{Y_{CH_4}^*}$$

$$R_8 = R_8^* + 1,2R_8^* \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^*}{Y_{O_2}^*}$$

Oxidação do etileno

$$R_9 = (\varepsilon) A_9 \exp\left(\frac{-E_9}{RT_g}\right) P^{1,8} T_g^{-0,5} Y_{C_2H_4}^{0,5} Y_{O_2}$$

$$A_6 = 6858 \frac{kmol K^{0,5}}{m^3 kPa^{1,8} s}$$

O mesmo procedimento será feito na equação acima por conta do termo $Y_{C_2H_4}$ não ser linear, logo a linearização é feita respeitando o termo. O fator de 0,5 é também alterado para 1,2 como pode ser visto abaixo, sendo esta última a utilizada no balanço do etileno.

$$R_9 = R_9^* + 0,5R_9^* \frac{Y_{C_2H_4} - Y_{C_2H_4}^*}{Y_{C_2H_4}^*}$$

$$R_9 = R_9^* + 1,2R_9^* \frac{Y_{C_2H_4} - Y_{C_2H_4}^*}{Y_{C_2H_4}^*}$$

Oxidação do hidrogênio

$$R_{10} = (\varepsilon)A_{10} \exp\left(\frac{-E_{10}}{RT_g}\right) P^{2,2} T_g^{-2,2} (Y_{O_2})^{1,1} (Y_{H_2})^{1,1}$$

$$A_{10} = 8,4 * 10^6 \frac{kmol K^{2,2}}{m^3 kPa^{2,2} s}$$

Agora teremos Y_{H_2} e Y_{O_2} não lineares nesta equação, linearizando-se:

Respeitando os termos Y_{CH_4} e Y_{O_2} respectivamente:

$$R_{10} = R_{10}^* + 1,1R_{10}^* \frac{Y_{H_2} - Y_{H_2}^*}{Y_{H_2}^*}$$

$$R_{10} = R_{10}^* + 1,1R_{10}^* \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^*}{Y_{O_2}^*}$$

Após converter estas equações de taxas de reação em formas de fração molar e uma vez a linearização ter sido concluída as equações diferenciais de balanço de massa na fase gasosa são discretizadas como segue:

Oxigênio

A equação de balanço de massa para o oxigênio é discretizada passo a passo como segue:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (C_{O_2} M_{O_2}) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m_g'' Y_{O_2} \frac{M_{O_2}}{M_g} \right) = -\gamma$$

$$\frac{M_{O_2}}{M_C} R_1 - 3M_{O_2} R_6 - 0,5M_{O_2} R_7 - 1,5M_{O_2} R_8 - M_{O_2} R_9 - 0,5M_{O_2} R_{10}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{O_2} P}{T_g} M_{O_2} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m_g'' Y_{O_2} \frac{M_{O_2}}{M_g} \right) = -\gamma$$

$$\frac{M_{O_2}}{M_C} R_1 - 3M_{O_2} R_6 - 0,5M_{O_2} R_7 - 1,5M_{O_2} R_8 - M_{O_2} R_9 - 0,5M_{O_2} R_{10}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\left(\frac{(\varepsilon) Y_{O_2} P M_{O_2}}{RT_g} \right)_i - \left(\frac{(\varepsilon) Y_{O_2} P M_{O_2}}{RT_g} \right)_i^0}{\Delta t} + \frac{\left(m_g'' Y_{O_2} \frac{M_{O_2}}{M_g} \right)_i - \left(m_g'' Y_{O_2} \frac{M_{O_2}}{M_g} \right)_i^0}{\Delta x_{i-1/2}} = \\ & -\gamma \frac{M_{O_2}}{M_C} \left(\frac{A_v M_C}{RT_g} \right) \frac{PY_{O_2}}{\left[\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_1} \right) \right]} - 3M_{O_2} (\varepsilon) k_6 P^{1,8} T_g^{-0,5} Y_{C_6H_6}^{0,5} Y_{O_2} - 0,5M_{O_2} \left(R_7^* + 1,2R_7^* \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^*}{Y_{O_2}^*} \right) - \\ & 1,5M_{O_2} \left(R_8^* + 1,2R_8^* \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^*}{Y_{O_2}^*} \right) - M_{O_2} (\varepsilon) k_9 P^{1,8} T_g^{-0,5} Y_{C_2H_4}^{0,5} Y_{O_2} - \\ & 0,5M_{O_2} \left(R_{10}^* + 1,1R_{10}^* \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^*}{Y_{O_2}^*} \right) \end{aligned}$$

Ela pode ser reescrita da seguinte forma:

$$(Y_{O_2})_i = \frac{B(Y_{O_2})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$\begin{aligned} A = & \left(\frac{(\varepsilon) P M_{O_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i + \left(m_g'' Y_{O_2} \frac{M_{O_2}}{M_g} \right)_i + \gamma \frac{M_{O_2}}{M_C} \left(\frac{A_v M_C}{RT_g} \right) \frac{PY_{O_2}}{\left[\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_1} \right) \right]} \\ & + 3M_{O_2} (\varepsilon) k_6 P^{1,8} T_g^{-0,5} Y_{C_6H_6}^{0,5} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \left(\frac{0,6M_{O_2} R_7^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{Y_{O_2}^*} \right) + \left(\frac{1,8M_{O_2} R_8^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{Y_{O_2}^*} \right) \\ & - M_{O_2} (\varepsilon) k_9 P^{1,8} T_g^{-0,5} Y_{C_2H_4}^{0,5} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \left(\frac{0,55M_{O_2} R_{10}^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{Y_{O_2}^*} \right) \end{aligned}$$

$$B = \left(m_g'' Y_{O_2} \frac{M_{O_2}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left(\frac{(\varepsilon) Y_{O_2} P M_{O_2}}{R T_g} \right)_i^0 + 0,1 M_{O_2} R_7^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 0,3 M_{O_2} R_8^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 0,05 M_{O_2}$$

Monóxido de carbono

Em sua forma discretizada se torna:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (C_{O_2} M_{CO}) +$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(m_g'' Y_{CO} \frac{M_{CO}}{M_g} \right) = 2(1 - \gamma) \frac{M_{CO}}{M_C} R_1 + 2 \frac{M_{CO}}{M_C} R_2 + \frac{M_{CO}}{M_C} R_3 + 6 M_{CO} R_6 + M_{CO} R_8 +$$

$$2 M_{CO} R_9 + M_{CO} R_{5R} - M_{CO} R_{5F} - M_{CO} R_7 - 0,5 M_{O_2} R_{10}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{O_2} P}{R T_g} M_{O_2} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m_g'' Y_{O_2} \frac{M_{O_2}}{M_g} \right) = -\gamma$$

$$\frac{M_{O_2}}{M_C} R_1 - 3 M_{O_2} R_6 - 0,5 M_{O_2} R_7 + \frac{3,20}{29,50} R_{p1} + \frac{27,62}{52,80} R_{p2}$$

$$\frac{\left(\frac{(\varepsilon) Y_{CO} P}{R T_g} M_{CO} \right)_i - \left(\frac{(\varepsilon) Y_{CO} P}{R T_g} M_{CO} \right)_i^0}{\Delta t} + \frac{\left(m_g'' Y_{CO} \frac{M_{CO}}{M_g} \right)_i - \left(m_g'' Y_{CO} \frac{M_{CO}}{M_g} \right)_i^0}{\Delta x_{i-1/2}} = 2(1 - \gamma)$$

$$\frac{M_{CO}}{M_C} R_1 + 2 \frac{M_{CO}}{M_C} R_2 + \frac{M_{CO}}{M_C} R_3 + 6 M_{CO} R_6 + M_{CO} R_8 + 2 M_{CO} R_9 + M_{CO} R_{5R} -$$

$$M_{CO} (\varepsilon) k_{5F} P^2 T_g^{-2} (Y_{CO} Y_{H_2O}) - M_{CO} (\varepsilon) k_7 P^2 T_g^{-2} Y_{O_2}^{0,5} Y_{H_2O}^{0,5} + \frac{3,20}{29,50} R_{p1} + \frac{27,62}{52,80} R_{p2}$$

$$\frac{\left(\frac{(\varepsilon) Y_{CO} P}{R T_g} M_{CO} \right)_i - \left(\frac{(\varepsilon) Y_{CO} P}{R T_g} M_{CO} \right)_i^0}{\Delta t} + \frac{\left(m_g'' Y_{CO} \frac{M_{CO}}{M_g} \right)_i - \left(m_g'' Y_{CO} \frac{M_{CO}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-1/2}} = 2(1 - \gamma)$$

$$\frac{M_{CO}}{M_C} R_1 + 2 \frac{M_{CO}}{M_C} R_2 + \frac{M_{CO}}{M_C} R_3 + 6 M_{CO} R_6 + M_{CO} R_8 + 2 M_{CO} R_9 + M_{CO} R_{5R} -$$

$$M_{CO}(\varepsilon) k_{5F} P^2 T_g^{-2} (Y_{CO} Y_{H_2O}) - M_{CO}(\varepsilon) k_7 P^2 T_g^{-2} Y_{O_2}^{0.5} Y_{H_2O}^{0.5} + \frac{3,20}{29,50} R_{p1} + \frac{27,62}{52,80} R_{p2}$$

Que pode ser reescrita:

$$(Y_{CO})_i = \frac{B(Y_{CO})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$A = \left(\frac{(\varepsilon) P M_{CO} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{R T_g \Delta t} \right)_i + \left(m_g'' \frac{M_{CO}}{M_g} \right)_i + M_{CO}(\varepsilon) k_{5F} P^2 T_g^{-2} Y_{H_2O} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

$$- M_{CO}(\varepsilon) k_7 P^2 T_g^{-2} Y_{O_2}^{0.5} Y_{H_2O}^{0.5} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

$$B = \left(m_g'' \frac{M_{CO}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left(\frac{(\varepsilon) Y_{CO} P M_{CO} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{R T_g \Delta t} \right)_i^0 + \frac{3,20}{29,50} R_{p1} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \frac{27,62}{52,80} R_{p2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 2(1 - \gamma)$$

$$\frac{M_{CO}}{M_C} R_1 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 2 \frac{M_{CO}}{M_C} R_2 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \frac{M_{CO}}{M_C} R_3 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 6 M_{CO} R_6 \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

$$2 M_{CO} R_9 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + M_{CO} R_{5R} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Dióxido de carbono

$$\begin{aligned}
\varepsilon \frac{\partial \rho_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial m''_{CO_2}}{\partial x} &= 2(1 - \gamma) \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_1 + M_{CO_2} R_{5F} + M_{CO_2} R_7 - \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_2 + \frac{6,80}{79,50} R_{p1} + \\
&\quad \frac{6,40}{52,80} R_{p2} - M_{CO_2} R_{5R} \\
\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{CO_2} PM_{CO_2}}{RT_g} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(m''_g Y_{CO_2} \frac{M_{CO_2}}{M_g} \right) &= 2(1 - \gamma) \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_1 \\
+ M_{CO_2} \frac{\left(\left(\varepsilon \right) \frac{Y_{CO_2} PM_{CO_2}}{RT_g} \right)_i - \left(\left(\varepsilon \right) \frac{Y_{CO_2} PM_{CO_2}}{RT_g} \right)_i^0}{\Delta t} &+ \frac{\left(m''_g Y_{CO_2} \frac{M_{CO_2}}{M_g} \right)_i - \left(m''_g Y_{CO_2} \frac{M_{CO_2}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\
&= 2(1 - \gamma) \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_1 \\
+ M_{CO_2} R_{5F} + M_{CO_2} R_7 - \frac{M_{CO_2}}{M_C} \left(\frac{A_v M_C}{RT_g} \right) \left(\frac{1}{k_m} \right) &+ \frac{6,80}{79,50} R_{p1} + \frac{6,40}{52,80} R_{p2} \\
- M_{CO_2} \varepsilon \frac{A_{5F} \exp \left(\frac{-E_{5F}}{RT_g} \right)}{K_C} P^2 T_g^{-2} Y_{CO_2} Y_{H_2} R_{5F} &+ M_{CO_2} R_7 - \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_2 \\
+ \frac{6,80}{79,50} R_{p1} + \frac{6,40}{52,80} R_{p2} - M_{CO_2} R_{5R} &
\end{aligned}$$

$$(Y_{CO_2})_i = \frac{B(Y_{CO_2})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$\begin{aligned}
A &= \left(\frac{(\varepsilon) PM_{CO_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i + \left(m''_g \frac{M_{CO_2}}{M_g} \right)_i + \frac{M_{CO_2}}{M_C} \left(\frac{A_v M_C}{RT_g} \right) \left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_2} \right) \\
&\quad + M_{CO_2} \varepsilon \frac{A_{5F} \exp \left(\frac{-E_{5F}}{RT_g} \right)}{K_C} P^2 T_g^{-2} Y_{H_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \\
B &= \left(m''_g \frac{M_{CO_2}}{M_g} \right)_{i-1}
\end{aligned}$$

$$C = \left((\varepsilon) \frac{Y_{CO_2} P M_{CO_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{R R T_g \Delta t} \right)_i^0 + \frac{6,80}{79,50} R_{p1} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \frac{6,40}{52,80} R_{p2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 2(1-\gamma) \frac{M_{CO_2}}{M_C} R_1 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \\ + M_{CO_2} R_{5F} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + M_{CO_2} R_7 \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Hidrogênio

Equação discretizada:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial t} + \frac{\partial m''_{H_2}}{\partial x} \\ = \frac{M_{H_2}}{M_C} R_3 + M_{H_2} R_{5F} + 3M_{H_2} R_6 + 2M_{H_2} R_9 - M_{H_2} R_{5R} - 2 \frac{M_{H_2}}{M_C} R_4 - M_{H_2} R_{10} \\ + \frac{1,63}{52,80} R_{p2}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{H_2} P M_{H_2}}{R T_g} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m''_g Y_{H_2} \frac{M_{H_2}}{M_g} \right) = \\ = \frac{M_{H_2}}{M_C} R_3 + M_{H_2} R_{5F} + 3M_{H_2} R_6 + 2M_{H_2} R_9 - M_{H_2} R_{5R} - 2 \frac{M_{H_2}}{M_C} R_4 - M_{H_2} R_{10} \\ + \frac{1,63}{52,80} R_{p2}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\left((\varepsilon) \frac{Y_{H_2} P M_{H_2}}{R T_g} \right)_i - \left((\varepsilon) \frac{Y_{H_2} P M_{H_2}}{R T_g} \right)_{i-1}}{\Delta t} + \frac{\left(m_g'' Y_{H_2} \frac{M_{H_2}}{M_g} \right)_i - \left(m_g'' Y_{H_2} \frac{M_{H_2}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\
&= \frac{M_{H_2}}{M_C} R_3 + M_{H_2} R_{5F} + 3 M_{H_2} R_6 + 2 M_{H_2} R_9 \\
&- M_{H_2} \varepsilon \frac{A_{5F} \exp\left(\frac{-E_{5F}}{R T_g}\right)}{K_C} P^2 T_g^{-2} Y_{CO_2} Y_{H_2} - 2 \frac{M_{H_2}}{M_C} \left(\frac{A_v M_C}{2 R T_g} \right) \frac{P Y_{H_2}}{\left(\frac{1}{k_m}\right) + \left(\frac{1}{k_4}\right)} \\
&- M_{H_2} \left(R_{10}^* + 1,1 R_{10}^* \frac{Y_{H_2} - Y_{H_2}^*}{Y_{H_2}^*} \right) + \frac{1,63}{52,80} R_{p2}
\end{aligned}$$

Pode ser escrita da seguinte forma:

$$(Y_{H_2})_i = \frac{B(Y_{H_2})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$\begin{aligned}
A = & \left(\frac{(\varepsilon) P M_{H_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{R T_g \Delta t} \right)_i + \left(m_g'' \frac{M_{H_2}}{M_g} \right)_i \\
& + 2 \frac{M_{H_2}}{M_C} \left(\frac{A_v M_C}{2 R T_g} \right) \frac{P \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1}{k_m}\right) + \left(\frac{1}{k_4}\right)} + M_{H_2} \varepsilon \frac{A_{5F} \exp\left(\frac{-E_{5F}}{R T_g}\right)}{K_C} P^2 T_g^{-2} Y_{CO_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \\
& + \frac{1,1 M_{H_2} R_{10}^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{Y_{H_2}^*}
\end{aligned}$$

$$B = \left(m_g'' \frac{M_{H_2}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left((\varepsilon) \frac{Y_{H_2} P M_{H_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i^0 + \frac{1,63}{52,80} R_{p2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \frac{M_{H_2}}{M_C} R_3 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + M_{H_2} R_{5F} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \\ + 3 M_{H_2} R_6 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 2 M_{H_2} R_9 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} - M_{H_2} R_{10}^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 1,1 R_{10}^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Vapor de água

Equação discretizada:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial t} + \frac{\partial m_{H_2O}''}{\partial x} = - \frac{M_{H_2O}}{M_C} R_3 + 2 M_{H_2O} R_8 + M_{H_2O} R_{10} \\ + 2 M_{H_2} R_9 - M_{H_2} R_{5F} + R_m + \frac{16,30}{79,50} R_{p1} + M_{H_2} R_{5R}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{H_2O} P M_{H_2O}}{RT_g} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m_g'' Y_{H_2O} \frac{M_{H_2O}}{M_g} \right) = \\ = - \frac{M_{H_2O}}{M_C} R_3 + 2 M_{H_2O} R_8 + M_{H_2O} R_{10} - M_{H_2O} (\varepsilon) k_{5F} P^2 T_g^{-2} Y_{CO_2} Y_{H_2O} + R_m \\ + \frac{16,30}{79,50} R_{p1} + M_{H_2O} R_{5R}$$

$$\frac{\left((\varepsilon) \frac{Y_{H_2O} P M_{H_2O}}{RT_g} \right)_i - \left((\varepsilon) \frac{Y_{H_2O} P M_{H_2O}}{RT_g} \right)_i^0}{\Delta t} + \frac{\left(m_g'' Y_{H_2O} \frac{M_{H_2O}}{M_g} \right)_i - \left(m_g'' Y_{H_2O} \frac{M_{H_2O}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\ = - \frac{M_{H_2O}}{M_C} R_3 + 2 M_{H_2O} R_8 + M_{H_2O} R_{10} - M_{H_2O} (\varepsilon) k_{5F} P^2 T_g^{-2} Y_{CO_2} Y_{H_2O} \\ + R_m + \frac{16,30}{79,50} R_{p1} + M_{H_2O} R_{5R}$$

E reescrita, sob a seguinte forma:

$$A = \left(\frac{(\varepsilon) P M_{H_2O} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{R T_g \Delta t} \right)_i + \left(m_g'' \frac{M_{H_2O}}{M_g} \right)_i + \frac{M_{H_2O}}{M_C} \left(\frac{A_v M_C}{R T_g} \right) \frac{P \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1}{k_m} \right) + \left(\frac{1}{k_3} \right)} \\ + M_{H_2O} (\varepsilon) k_{5F} P^2 T_g^{-2} Y_{CO} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

$$B = \left(m_g'' \frac{M_{H_2O}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left(\frac{(\varepsilon) P M_{H_2O} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{R T_g \Delta t} \right)_i + 2 M_{H_2O} R_8 \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + M_{H_2O} R_{10} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + R_m \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \frac{16,30}{79,50} R_{p1} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \\ + M_{H_2O} R_{5R} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Metano

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{CH_4}}{\partial t} + \frac{\partial m_{CH_4}''}{\partial x} = \frac{M_{CH_4}}{M_C} R_4 - M_{CH_4} R_8 + \frac{0,40}{79,50} R_{p1} + \frac{5,10}{79,50} R_{p2}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{CH_4} P M_{CH_4}}{R T_g} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m_g'' Y_{CH_4} \frac{M_{CH_4}}{M_g} \right) = \frac{M_{CH_4}}{M_C} R_4 - M_{CH_4} R_8 \\ + \frac{0,40}{79,50} R_{p1} + \frac{5,10}{79,50} R_{p2}$$

$$\frac{\left((\varepsilon) \frac{Y_{CH_4} P M_{CH_4}}{R T_g} \right)_i - \left((\varepsilon) \frac{Y_{CH_4} P M_{CH_4}}{R T_g} \right)_{i-1}}{\Delta t} + \frac{\left(m_g'' Y_{CH_4} \frac{M_{CH_4}}{M_g} \right)_i - \left(m_g'' Y_{CH_4} \frac{M_{CH_4}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} = \\ = \frac{M_{CH_4}}{M_C} R_4 - M_{CH_4} \left(R_8^* + 1,1 R_8^* \frac{Y_{CH_4} - Y_{CH_4}^*}{Y_{CH_4}^*} \right) + \frac{0,40}{79,50} R_{p1} + \frac{5,10}{79,50} R_{p2}$$

Que pode ser reescrita:

$$(Y_{CH_4})_i = \frac{B(Y_{CH_4})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$A = \left(\frac{(\varepsilon)PM_{CH_4}\Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g\Delta t} \right)_i + \left(m_g'' \frac{M_{CH_4}}{M_g} \right)_i + \frac{1,1M_{CH_4}R_8^*}{Y_{CH_4}^*}$$

$$B = \left(m_g'' \frac{M_{CH_4}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left(\frac{(\varepsilon)PM_{CH_4}\Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g\Delta t} \right)_i + \frac{0,40}{79,50} R_{p1}\Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \frac{5,10}{79,50} R_{p2}\Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \frac{M_{CH_4}}{M_C} R_4\Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 0,1M_{CH_4}R_8^*\Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Etileno

A equação discretizada é descrita abaixo:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{C_2H_4}}{\partial t} + \frac{\partial m_{C_2H_4}''}{\partial x} = -M_{C_2H_4}R_9 + \frac{5,40}{58,20} R_{p2}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{C_2H_4}PM_{C_2H_4}}{RT_g} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m_g'' Y_{C_2H_4} \frac{M_{C_2H_4}}{M_g} \right) = -M_{C_2H_4}R_9 + \frac{5,40}{58,20} R_{p2}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\left((\varepsilon) \frac{Y_{C_2H_4} PM_{C_2H_4}}{RT_g} \right)_i - \left((\varepsilon) \frac{Y_{C_2H_4} PM_{C_2H_4}}{RT_g} \right)_i^0}{\Delta t} \\
& + \frac{\left(m_g'' Y_{C_2H_4} \frac{M_{C_2H_4}}{M_g} \right)_i - \left(m_g'' Y_{C_2H_4} \frac{M_{C_2H_4}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\
& = -M_{C_2H_4} \left(R_9^* + 1,2 R_9^* \frac{Y_{C_2H_4} - Y_{C_2H_4}^*}{Y_{C_2H_4}^*} \right) + \frac{5,40}{58,20} R_{p2}
\end{aligned}$$

E pode ser reescrita:

$$(Y_{C_2H_4})_i = \frac{B(Y_{C_2H_4})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$A = \left(\frac{(\varepsilon) PM_{C_2H_4} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i + \left(m_g'' \frac{M_{C_2H_4}}{M_g} \right)_i + \frac{1,2 M_{C_2H_4} R_9^*}{Y_{C_2H_4}^*} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

$$B = \left(m_g'' \frac{M_{C_2H_4}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left(\frac{(\varepsilon) PM_{C_2H_4} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i + \frac{5,40}{58,20} R_{p2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 0,2 M_{C_2H_4} R_9^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Alcatrão primário

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{alc_1}}{\partial t} + \frac{\partial m''_{alc_1}}{\partial x} = -R_{p2} + \frac{52,80}{79,50} R_{p1}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{alc_1} PM_{alc_1}}{RT_g} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m''_g Y_{alc_1} \frac{M_{alc_1}}{M_g} \right) = -R_{p2} + \frac{52,80}{79,50} R_{p1}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\left((\varepsilon) \frac{Y_{alc_1} PM_{alc_1}}{RT_g} \right)_i - \left((\varepsilon) \frac{Y_{alc_1} PM_{alc_1}}{RT_g} \right)_i^0}{\Delta t} + \frac{\left(m''_g Y_{alc_1} \frac{M_{alc_1}}{M_g} \right)_i - \left(m''_g Y_{alc_1} \frac{M_{alc_1}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\ & = (\varepsilon) PT_g^{-1} k_{p_2} Y_{alc_1} - \frac{52,80}{79,50} R_{p1} \end{aligned}$$

E pode ser reescrita:

$$(Y_{alc_1})_i = \frac{B(Y_{alc_1})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$A = \left(\frac{(\varepsilon) PM_{alc_1} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i + \left(m''_g \frac{M_{alc_1}}{M_g} \right)_i + \left((\varepsilon) PT_g^{-1} k_{p_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} \right)$$

$$B = \left(m''_g \frac{M_{alc_1}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left(\frac{(\varepsilon)Y_{alc1}PM_{alc1}\Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g\Delta t} \right)_i + \frac{52,80}{79,50} R_{p1}\Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Alcatrão secundário

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{alc2}}{\partial t} + \frac{\partial m''_{alc2}}{\partial x} = -R_6 M_{alc2} + \frac{6,65}{52,80} R_{p2}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y_{alc2}PM_{alc2}}{RT_g} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(m''_g Y_{alc2} \frac{M_{alc2}}{M_g} \right) = -R_6 M_{alc2} + \frac{6,65}{52,80} R_{p2}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\left((\varepsilon) \frac{Y_{alc2}PM_{alc2}}{RT_g} \right)_i - \left((\varepsilon) \frac{Y_{alc2}PM_{alc2}}{RT_g} \right)_{i-1}}{\Delta t} + \frac{\left(m''_g Y_{alc2} \frac{M_{alc2}}{M_g} \right)_i - \left(m''_g Y_{alc2} \frac{M_{alc2}}{M_g} \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\ & = -M_{alc2} \left(R_6^* + 1,2R_6^* \frac{Y_{alc2} - Y_{alc2}^*}{Y_{alc2}^*} \right) - \frac{6,65}{52,80} R_{p2} \end{aligned}$$

E pode ser reescrita:

$$(Y_{alc2})_i = \frac{B(Y_{alc2})_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$A = \left(\frac{(\varepsilon) PM_{alc_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i + \left(m_g'' \frac{M_{alc_2}}{M_g} \right)_i = 1,2 \frac{M_{alc_2} R_6^*}{Y_{alc_2}^*} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

$$B = \left(m_g'' \frac{M_{alc_2}}{M_g} \right)_{i-1}$$

$$C = \left(\frac{(\varepsilon) Y_{alc_1} PM_{alc_2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g \Delta t} \right)_i + \frac{6,65}{52,80} R_{p2} \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + 0,2 M_{alc_2} R_6^* \Delta x_{i-\frac{1}{2}}$$

Gás total

A equação discretizada segue abaixo:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial m_g''}{\partial x} = R_{p1} + R_m + R_1 + R_z + R_3 + R_4$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{PM_g}{RT_g} \right) + \frac{\partial}{\partial x} (m_g'') = R_{p1} + R_m + R_1 + R_z + R_3 + R_4$$

$$\frac{\left((\varepsilon) \frac{PM_g}{RT_g} \right)_i - \left((\varepsilon) \frac{PM_g}{RT_g} \right)_i^0}{\Delta t} + \frac{(m_g'')_i - (m_g'')_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} = R_{p1} + R_m + R_1 + R_z + R_3 + R_4$$

E pode ser reescrita:

$$(m_g)_i = \frac{B(m_g)_{i-1} + C}{A}$$

Onde:

$$A = 1$$

$$B = 1$$

$$C = (R_{p1} + R_m + R_1 + R_x + R_3 + R_4) \Delta x_{i-\frac{1}{2}} + \left((\varepsilon) \frac{PM_g \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g} \right)_i^0 - \left((\varepsilon) \frac{PM_g \Delta x_{i-\frac{1}{2}}}{RT_g} \right)_i$$

4.3.4.2 Balanço de energia

4.3.4.2.1 Fase sólida

Equação diferencial do balanço de energia é discretizado e torna-se:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s h_s) + \frac{\partial}{\partial x} (m_s'' h_s) = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) - h_{sg} A_v (T_s - T_g) -$$

$$\frac{4h_{sp}}{D} (T_s - T_p) + R_m \Delta H_m + R_{p1} \Delta H_{p1} + \sum_{j=1}^4 R_j \Delta H_j$$

Então nos termos de segunda ordem são aplicados os esquemas de diferenças centrais e nos termos de primeira ordem o esquema de diferenças *Backward*.

Onde:

$$h_s = Cp_s (T_s - T_a)$$

$$m_s'' = (1 - \varepsilon) \rho_s v_s$$

Logo teremos:

$$\begin{aligned}
& (1 - \varepsilon) \left[\left(\rho_s (Cp_s (T_s - T_a)) \right)_i - \left(\rho_s (Cp_s (T_s - T_a)) \right)_i^0 \right] \\
& + \frac{(1 - \varepsilon)}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \left[\left(\rho_s v_s Cp_s (T_s - T_a) \right)_i - \left(\rho_s v_s Cp_s (T_s - T_a) \right)_{i-1} \right] \\
& = \frac{1}{\Delta x_i} \left[(k_{eff})_{i+\frac{1}{2}} \left(\frac{(T_s)_{i+1} - (T_s)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \right) - (k_{eff})_{i-\frac{1}{2}} \left(\frac{(T_s)_i - (T_s)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \right) \right] \\
& - (h_{sg} Av (T_s - T_g))_i - \left(\frac{4h_{sp}}{D} (T_s - T_p) \right)_i + R_{p1} \Delta H_{p1} + R_m \Delta H_m \\
& + \sum_{j=1}^4 (R_j \Delta H_j)_i
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(1 - \varepsilon)}{\Delta t} \left(\rho_s Cp_s T_s \right)_i - \frac{(1 - \varepsilon)}{\Delta t} \left(\rho_s Cp_s T_a \right)_i - \frac{(1 - \varepsilon)}{\Delta t} \left(\rho_s Cp_s T_s \right)_i^0 - \frac{(1 - \varepsilon)}{\Delta t} \left(\rho_s Cp_s T_a \right)_i^0 \\
& + \frac{(1 - \varepsilon) \left(\rho_s v_s Cp_s (T_s) \right)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} - \frac{(1 - \varepsilon) \left(\rho_s v_s Cp_s T_a \right)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} - \frac{(1 - \varepsilon) \left(\rho_s v_s Cp_s T_s \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\
& + \frac{(1 - \varepsilon) \left(\rho_s v_s Cp_s T_a \right)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\
& = \left(\frac{(k_{eff})_{i+1} - (k_{eff})_i}{2 \Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_s)_{i+1} - \left(\frac{(k_{eff})_{i+1} - (k_{eff})_i}{2 \Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_s)_i \\
& - \left(\frac{(k_{eff})_i - (k_{eff})_{i-1}}{2 \Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_s)_i + \left(\frac{(k_{eff})_i - (k_{eff})_{i-1}}{2 \Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_s)_{i-1} - (h_{sg} Av T_s)_i \\
& + (h_{sg} Av T_g)_i - \frac{4h_{sp}}{D} (h_{sp} T_s)_i + \frac{4h_{sp}}{D} (h_{sp} T_p)_i + R_{p1} \Delta H_{p1} + R_m \Delta H_m \\
& + \sum_{j=1}^4 (R_j \Delta H_j)_i
\end{aligned}$$

Isto pode ser reescrito:

$$A_i(T_s)_i = B_i(T_s)_{i+1} + C_i(T_s)_{i-1} + D_i$$

Onde:

$$\begin{aligned} A_i = & \frac{(1-\varepsilon)}{\Delta t} (\rho_m C p_m + \rho_{bio} C p_{bio} + \rho_{carv} C p_{carv}) + \left(\frac{(k_{eff})_{i+1} - (k_{eff})_i}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) \\ & + \left(\frac{(k_{eff})_i - (k_{eff})_{i-1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) + \frac{(1-\varepsilon) (\rho_m C p_m + \rho_{bio} C p_{bio} + \rho_{carv} C p_{carv})_i (v_s)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\ & + (h_{sg} A v T_s)_i + \frac{4h_{sp}}{D} (T_p)_i \end{aligned}$$

$$B_i = \left(\frac{(k_{eff})_{i+1} - (k_{eff})_i}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right)$$

$$C_i = \left(\frac{(k_{eff})_i - (k_{eff})_{i-1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) + \frac{(1-\varepsilon) (\rho_m C p_m + \rho_{bio} C p_{bio} + \rho_{carv} C p_{carv})_{i-1} (v_s)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}}$$

4.3.4.2.2 Fase gasosa

O sub-relaxamento será aplicado a todos os termos relacionados às reações oxidantes do gás como segue:

$$\left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i = (\alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i + (1-\alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i^0$$

Onde o α , é o critério de sub-relaxamento e tem o valor de 0,3 no código.

Após o sub-relaxamento ter sido realizado, a equação diferencial do balanço de energia para a fase gasosa é discretizada como segue:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g h_g) + \frac{\partial}{\partial x} (m_g'' h_g) = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) - h_{sg} A v (T_s - T_g) -$$

$$\frac{4h_{gp}}{D} (T_g - T_p) + R_{p2} \Delta H_{p2} + \sum_{j=5}^{10} R_j \Delta H_j$$

Então nos termos de segunda ordem são aplicados os esquemas de diferenças centrais e nos termos de primeira ordem o esquema de diferenças *Backward*.

$$h_s = C p_g (T_g - T_a)$$

Então:

$$\begin{aligned} & \frac{\varepsilon}{\Delta t} \left[\left(\rho_g (C p_g (T_g - T_a)) \right)_i - \left(\rho_g (C p_g (T_g - T_a)) \right)_i^0 \right] \\ & + \frac{1}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \left[\left(m_g C p_g (T_g - T_a) \right)^i - \left(m_g C p_g (T_g - T_a) \right)^{i-1} \right] \\ & = \frac{1}{\Delta x_i} \left[(k_g)_{i+\frac{1}{2}} \left(\frac{(T_g)_{i+1} - (T_g)_i}{\Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) - (k_g)_{i-\frac{1}{2}} \left(\frac{(T_g)_i - (T_g)_{i-1}}{\Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) \right] \\ & - (h_{sg} A v (T_s - T_g))_i - \frac{4(h_{gp})_i}{D} (T_s - T_p)_i + (R_{p2} \Delta H_{p2})_i + (R_{5F} \Delta H_{5F})_i \\ & + (R_{5R} \Delta H_{5R})_i + (\alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i + (1 - \alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i^0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\varepsilon}{\Delta t}(\rho_g C p_g T_g)_i - \frac{\varepsilon}{\Delta t}(\rho_g C p_g T_a)_i - \frac{\varepsilon}{\Delta t}(\rho_g C p_g T_g)_i^0 + \frac{\varepsilon}{\Delta t}(\rho_g C p_g T_a)_i^0 = \\
& = \left(\frac{(k_g)_i + (k_g)_{i+1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_g)_{i+1} - \left(\frac{(k_g)_{i+1} + (k_g)_i}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_g)_i \\
& - \left(\frac{(k_g)_i + (k_g)_{i-1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_g)_i + \left(\frac{(k_g)_i + (k_g)_{i-1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) (T_g)_{i-1} - \frac{(m_g C p_g T_g)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \\
& + \frac{(m_g C p_g T_a)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} + \frac{(m_g C p_g T_g)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} - \frac{(m_g C p_g T_a)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} + (h_{sg} A v T_s)_i \\
& + (h_{sg} A v T_g)_i - \frac{4(h_{gp} T_g)_i}{D} + \frac{4(h_{gp} T_p)_i}{D} + (R_{p2} \Delta H_{p2})_i + (R_{5F} \Delta H_{5F})_i \\
& + (R_{5R} \Delta H_{5R})_i + (\alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i + (1 - \alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i^0
\end{aligned}$$

Isto pode ser reescrito:

$$A_i (T_g)_i = B_i (T_g)_{i+1} + C_i (T_g)_{i-1} + D_i$$

Onde:

$$\begin{aligned}
A_i = & \frac{\varepsilon}{\Delta t}(\rho_g C p_g)_i + \left(\frac{(k_g)_{i+1} + (k_g)_i}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) + \left(\frac{(k_g)_i + (k_g)_{i-1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) + \frac{(m_g C p_g)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} + (h_{sg} A v) \\
& + \frac{4(h_{gp})_i}{D}
\end{aligned}$$

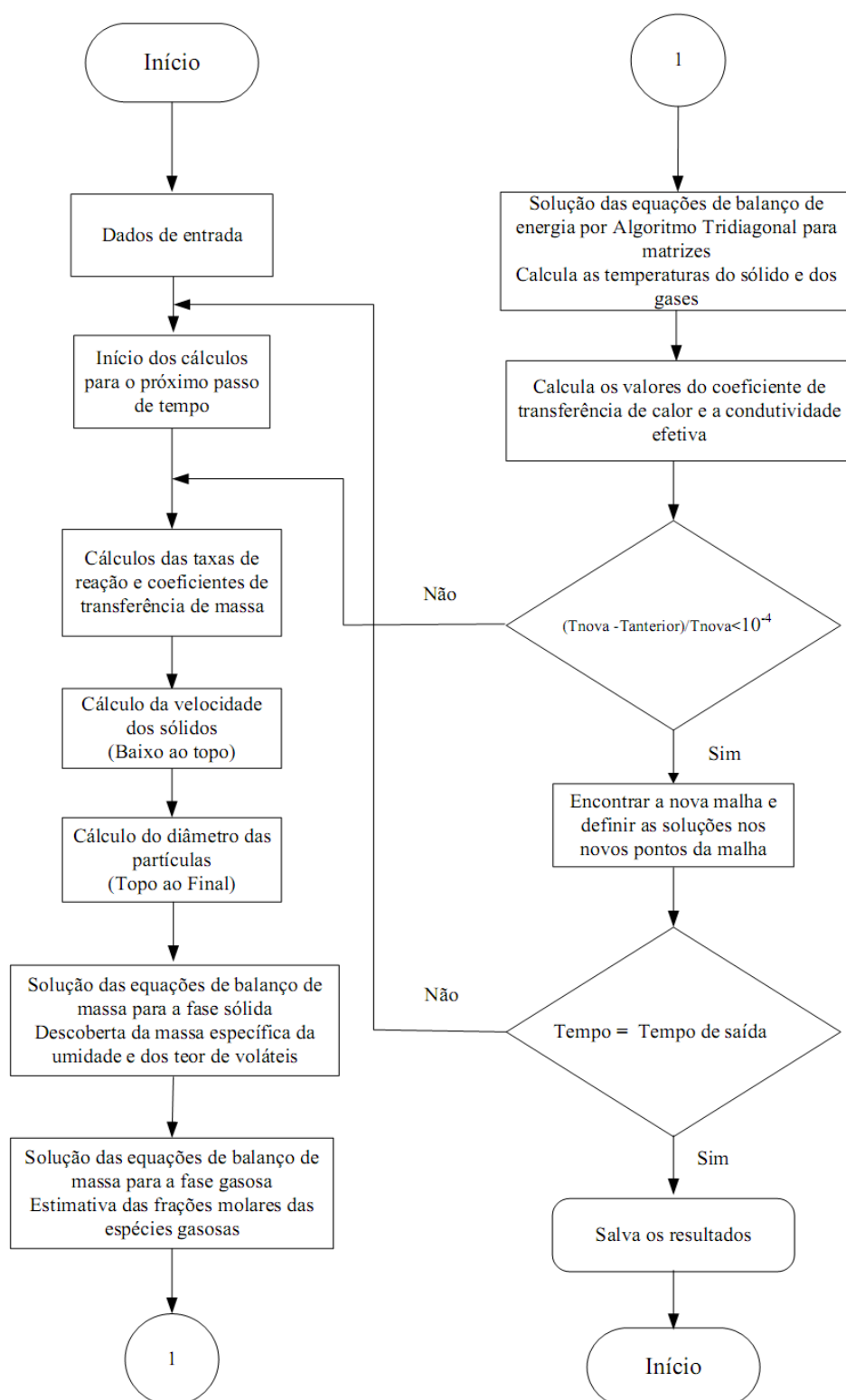
$$B_i = \left(\frac{(k_g)_i + (k_g)_{i+1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right)$$

$$C_i = \left(\frac{(k_g)_i + (k_g)_{i-1}}{2\Delta x_i \Delta x_{i+\frac{1}{2}}} \right) + \frac{(m_g C p_g)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}}$$

$$\begin{aligned}
D_i = & \frac{\varepsilon}{\Delta t} (\rho_g C p_g T_a)_i - \frac{\varepsilon}{\Delta t} (\rho_g C p_g T_g)_i^0 + \frac{\varepsilon}{\Delta t} (\rho_g C p_g T_a)_i^0 + \frac{(m_g C p_g T_a)_i}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} + \frac{(m_g C p_g T_a)_{i-1}}{\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} + \\
& (h_{sg} A v T_s)_i - \frac{4(h_{gp})_i T_p}{D} + (R_{p2} \Delta H_{p2})_i + (R_{SF} \Delta H_{SF})_i + \\
& + (\alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i + (1 - \alpha) \left(\sum_{j=6}^{10} R_j \Delta H_j \right)_i^0
\end{aligned}$$

A primeiro instante todo este equacionamento pode parecer fatigante embora no momento da interpretação do código numérico este seja de extrema importância para que possa haver o entendimento das linhas escritas do programa pelo público em geral, conseqüentemente haverá um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem dentro do reator e que são objeto de estudo para a simulação. Da mesma que foi desenvolvido o fluxograma do modelo 0-D, o modelo 1-D também possui seu fluxograma que é apresentado na Figura 4.4, apresentada a seguir.

Figura 4.4 - Fluxograma do modelo 1-D



Fonte: (Autoria própria).

5 RESULTADOS

No capítulo anterior foram descritos os modelos capazes de simular a performance de um gaseificador tipo Downdraft com reações em equilíbrio químico e de modo transiente sob diversas faixas de condições de operação. O modelo de equilíbrio químico é capaz de prever a composição dos gases, temperatura adiabática de chama e eficiência de gás frio. O modelo transiente é capaz de prever a composição dos gases, teores de alcatrão primários e secundários, perfis de temperatura superficial de sólidos e gases ao longo do eixo do reator.

Neste capítulo os resultados dos modelos desenvolvidos são apresentadas e discutidos detalhadamente. Neste primeiro momento definiremos as características gerais do modelo e, como foi discutido no capítulo anterior, para rodar o programa são necessários que alguns parâmetros sejam definidos. Os valores dos parâmetros serão os mesmos utilizados no trabalho de Santos, 2011, que conduziu estudos experimentais em um gaseificador Downdraft e de configuração semelhante ao simulado no presente trabalho.

5.1 MODELO 0-D

Primeiramente foram realizados testes de modo a validar o programa desenvolvido que considera o equilíbrio químico, então foram escolhidos alguns trabalhos para que a simulação fosse conduzida com os mesmo parâmetros e uma comparação entre os resultados fosse obtida.

Existe um documento da ASME sobre Verificação e Validação, 2006, e lá encontramos conceitos aplicáveis a análise desenvolvida neste capítulo do trabalho. O processo de verificação de um modelo computacional determina se este representa com precisão o modelo matemático subjacente e sua solução. Já a validação é o processo de determinação do grau em que um modelo é uma representação precisa do mundo real a partir da perspectiva das utilizações previstas do modelo. Em outras palavras, a verificação é o processo de recolhimento de provas para demonstrar que a implementação computacional do modelo matemático e sua solução associados estão corretos. Já a validação, por outro lado, é o processo de elaboração de provas para demonstrar que os modelos matemáticos apropriados

foram escolhidos para responder às questões de interesse, comparando os resultados da simulação com outros dados publicados.

Do ponto de vista do construtor do modelo, o modelo é considerado validado para o uso pretendido, uma vez os seus requisitos pré-determinados para a demonstração de precisão e capacidade de previsão, forem preenchidas. Do ponto de vista do usuário, tomador de decisão ou da parte interessada, a finalidade também define as limitações impostas sobre a aplicabilidade do modelo.

Deste modo, primeiro foram conduzidos estudos comparativos dos resultados obtidos por outros autores com os resultados obtidos pelo presente programa gerado no FORTRAN. Foram escolhidos três autores, Altafini, 2006, Sharma, 2008 e Jayah, 2003, neste processo de verificação. Na tabela abaixo o parâmetro considerado para uma simulação comparativa entre os dados obtidos pela simulação de Jayah et al, 2003.

Tabela 5.1 - Parâmetros obtidos em Jayah e inseridos no programa para a simulação

<i>Análise Elementar (wt % b.s)</i>	
C	50,6
H	6,5
N	0,2
O	42,7
Umidade [%]	14,7
Poder Calorífico superior [kJ/kg]	19600,0

Fonte: (Autoria própria).

Tabela 5.2 - Resultados obtidos com a simulação e comparativo com a literatura

Composição do gás seco [% volumétrico]	Simulado por Jayah et al, 2003	Medido por Jayah et al, 2003	Simulado neste trabalho
CO	18,3	19,1	15,58
H ₂	16,4	15,5	12,75
CO ₂	11,1	11,4	10,03
N ₂	53,2	52,9	49,01
CH ₄	1,1*	1,1	1,16

*O valor foi assumido

Fonte: (Autoria própria).

Tabela 5.3 - Parâmetros obtidos em Altafini e inseridos no programa para a simulação

<i>Análise Elementar (wt % b.s)</i>	
C	52,0
H	6,07
N	0,28
O	41,65
Umidade [%]	10,0
Poder Calorífico superior [kJ/kg]	20407,0

Fonte: (Autoria própria).

Tabela 5.4 - Resultados obtidos com a simulação e comparativo com a literatura

Composição do gás seco [% volumétrico]	Simulado por Altafini et al, 2003	Medido por Altafini et al, 2003 (média de 10 testes)	Simulado neste trabalho
CO	19,7	20,14	20,55
H ₂	20,6	14,0	15,38
CO ₂	10,15	12,06	8,59
N ₂	50,1	50,79	46,49
CH ₄	*0,0	2,31	0,61

*Aproximadamente

Fonte: (Autoria própria).

Para todas as simulações a temperatura de referência considerada foi de 298,15 K e a pressão de 101,325 Pa.

Tabela 5.5 - Parâmetros obtidos em Sharma e inseridos no programa para a simulação

<u>Análise Elementar (wt % b.s)</u>	
C	56,2
H	5,9
N	-
O	36,7
Umidade [%]	12,0
Poder Calorífico superior [kJ/kg]	22097,0

Fonte: (Autoria própria).

Tabela 5.6 - Resultados obtidos com a simulação e comparativo com a literatura

Composição do gás seco [% volumétrico]	Simulado por Sharma et al, 2003	Simulado neste trabalho
CO	21,42	21,28
H ₂	16,28	16,08
CO ₂	9,71	8,37
N ₂	51,28	47,19
CH ₄	0,57	0,59

Fonte: (Autoria própria).

Tabela 5.7 - Parâmetros utilizados no modelo 0D

<u>Análise Elementar [% b.s]</u>	Valor	
C	46,17	
H	6,01	
N	4,33	
S	0,13	
O	43,37	
Temperatura do ar na entrada [K]	298,15	
Pressão no reator [kPa]	101,325	
Poder Calorífico Superior [kJ/kg]	18022,28	17962,95
Teor de umidade [% b.s]	24,41	15,48

Fonte: (Autoria própria).

Tabela 5.8 - Validação do modelo

Composição do gás seco [% volumétrico]	Medido por Santos, 2011	Simulado neste trabalho
CO	10,1870	12,8217
H ₂	11,4988	12,7481
CO ₂	13,7718	11,0734
N ₂	56,4921	46,4650
CH ₄	1,1949	1,5193

Fonte: (Autoria própria).

Observa-se que os valores apresentados nas tabelas acima, quando comparados aos valores de concentração de outros modelos da literatura dentro do equilíbrio químico se mostram dentro do esperado, ora com maiores erros, ora com menores, como explicado a seguir.

Para o caso dos resultados numéricos de Jayah et al. (2003) o modelo do presente trabalho teve o maior erro numérico, estando afastado em 22,6% para o CO, 21,6% para o H₂, 5,2% para o CH₄ e 13,7% para o CO₂.

Já a comparação numérica do presente modelo com o modelo de Altafini et al. (2003), resultou em erros menores que aqueles acima citados, sendo 2% para o CO, 9% para o H₂ e 40,4% para o CO₂. O CH₄ não foi simulado por Altafini et al. (2003).

O modelo do presente trabalho apresentou os menores erros quando comparado ao modelo de Sharma et al. (2003), com 0,7% para o CO, 1,2% para o H₂, 3,5% para o CH₄ e 13,8% para o CO₂.

Quando comparado aos resultados experimentais, o modelo do presente trabalho teve maiores erros, de modo geral, em comparação aos valores numéricos. Contudo, os valores dos erros são bastante satisfatórios indicando excelente potencial de utilização do modelo 0D em previsão do fenômeno de gaseificação de leito fixo.

A comparação do presente modelo com os resultados experimentais de Jayah et al. (2003) mostraram erros de 17,5% para o CO, 28,6% para o H₂, 5,2% para o CH₄ e 10,7% para o CO₂.

Os resultados experimentais de Altafini et al. (2003), comparados às simulações do presente trabalho, apresentam erros maiores que aqueles vistos para Jayah et al. (2003), sendo 4,1% para o CO, 33,9% para o H₂, 100% para o CH₄ e 18,2% para o CO₂.

Santos (2011) realizou estudos experimentais de gaseificação em leito fixo de açaí em um reator Downdraft estratificado. Ao mesmo tempo, o presente trabalho teve como objetivo simular o mesmo reator e biomassa utilizados em Santos (2011). Portanto, existe maior alinhamento do presente trabalho com os estudos de Santos (2011). Nesse sentido, observa-se que, mesmo com tal alinhamento, os erros entre os resultados do presente trabalho e Santos (2011) não são menores que 10%, sendo 25,9% para o CO, 10,9% para o H₂, 27,1% para o CH₄ e 19,6% para o CO₂. O maior erro para o CH₄ é esperado, pois Santos (2011) relatou elevado teor de alcatrão e reações com tendências à zona de pirólise com provável deslocamento ao não equilíbrio químico.

Este comportamento na previsão de CH₄ é o esperado para quase todos os modelos de equilíbrio químico, uma vez que a constante de equilíbrio para as reações metanação tende a zero, enquanto que para a reação de reforma a vapor a constante tende ao infinito em temperaturas elevadas prevalentes na zona de redução.

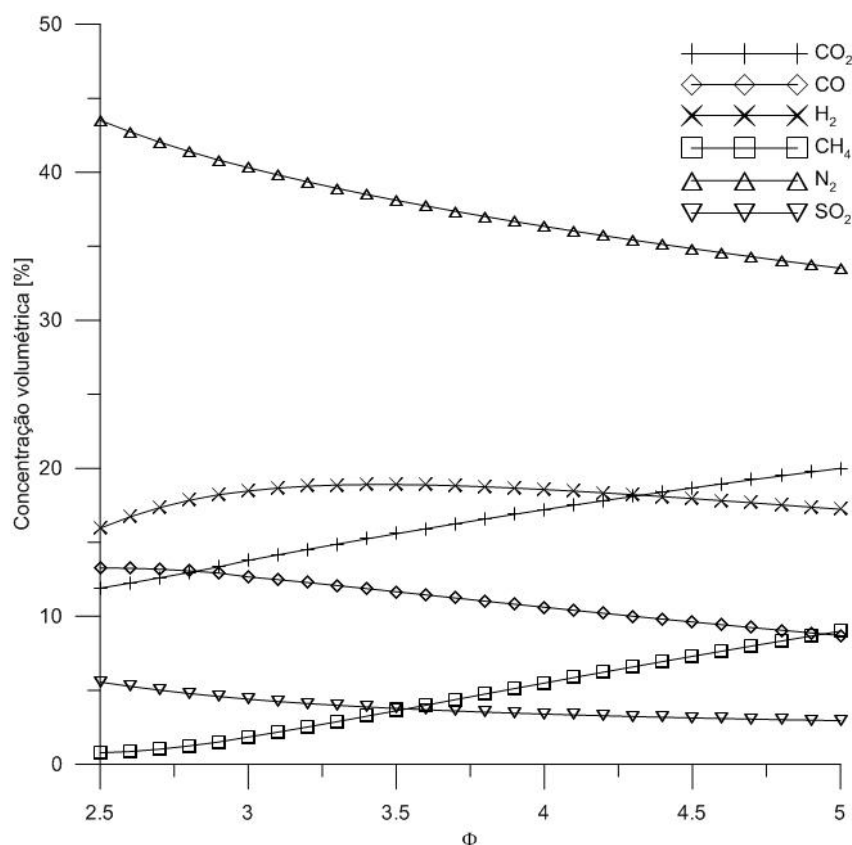
O presente modelo 0D mostra resultados bastante satisfatórios para a composição do gás seco e razoavelmente bom acordo para o poder calorífico do gás.

Uma vez validado o modelo foram feitos estudos paramétricos das curvas de composição dos gás produto e sua variação com a razão de equivalência e uma vez encontrada a razão de equivalência ótima, análise da variação da composição dos gases com o teor de umidade,

Simulando para as mesmas condições da Tabela 5.7 - Parâmetros utilizados no modelo 0D variando a razão de equivalência que foi descrita no capítulo de caracterização de biomassa e de posse da Figura 5.1, podemos analisar as curvas de modo a se obter as concentrações volumétricas interessantes para a queima em motor. Com uma razão de equivalência de 2,8 temos uma condição ótima para as concentrações de H₂, CO e CH₄. Uma vez definida esta razão de equivalência calculamos o comportamento dos gases analisando sua variação com o teor de umidade, comportamento este que pode ser observado na Figura 5.2.

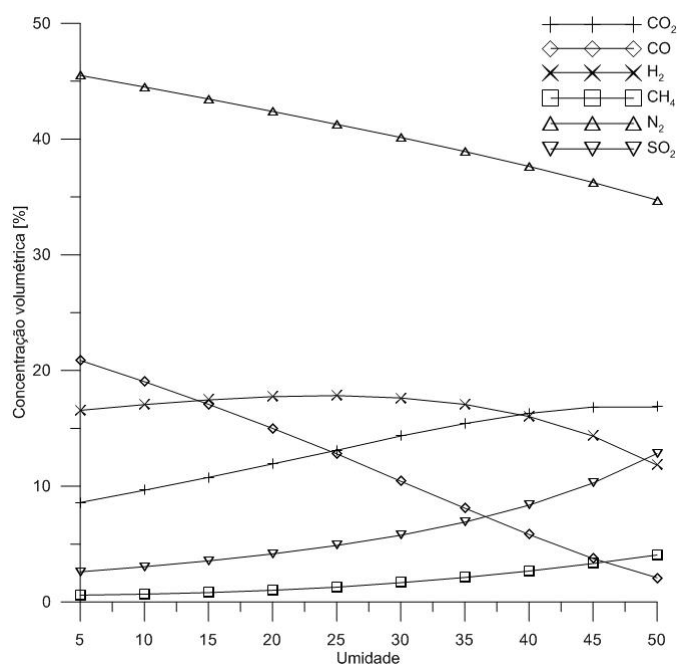
Para baixos valores de razão de equivalência o processo no gaseificador se aproxima da combustão completa da biomassa resultando em grandes percentuais de dióxido de carbono no gás. Ao mesmo tempo, a concentração de H_2 é resultado de dois processos opostos, de um lado a reação de deslocamento de água tende a decompor a água em hidrogênio a altos teores de umidade, enquanto que quando a temperatura cai para altas razões de combustível e ar e altos teores de umidade, parte do hidrogênio é convertido em metano. A formação de metano durante o processo de gaseificação depende diretamente da temperatura da reação. A importância relativa de equilíbrio do metano aumenta rapidamente abaixo de 1000 K. Como a concentração de metano aumenta com temperaturas mais baixas de reação, o metano de alta concentrações correspondem a maior razão de combustível / ar.

Figura 5.1 - Simulação da gaseificação do caroço de açaí variando a razão de equivalência.



Fonte: (Autoria própria).

Figura 5.2 - Variação da composição do gás com teor de umidade



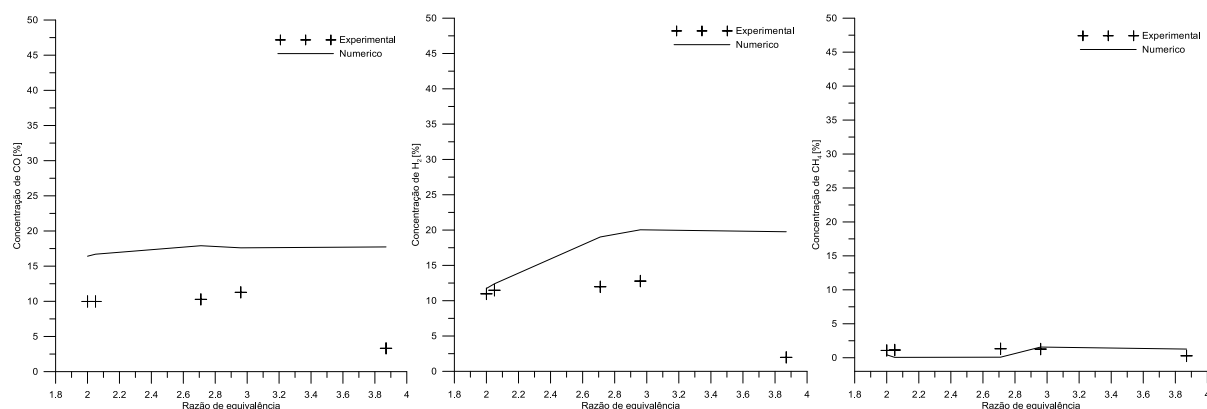
Fonte: (Autoria própria).

Para razões de equivalência altas e altos teores de umidade a reação deslocamento da água tende a formar o H₂ e o CO₂, aumentando assim a concentração deste nestas condições.

A percentagem de CO diminui acentuadamente para adições de umidade. O percentual previsto de metano é bastante baixo e não mostra um comportamento tão considerável com a variação no teor de umidade. Enquanto as porcentagens de H₂ e CO₂ tendem a crescer. O crescimento do H₂ é nítido até que todo o carbono seja consumido. No entanto, devido à reação de deslocamento de água, quando há mais água disponíveis na reação, o equilíbrio se inclina para o produção de hidrogênio e dióxido de carbono. Simulando para as mesmas condições da Tabela 5.7 e variando a razão de equivalência que foi descrita no capítulo de caracterização de biomassa e de posse das Figura 5.3, Figura 5.4, Figura 5.5, podemos analisar as curvas de modo a se obter as concentrações volumétricas interessantes para a queima em motor.

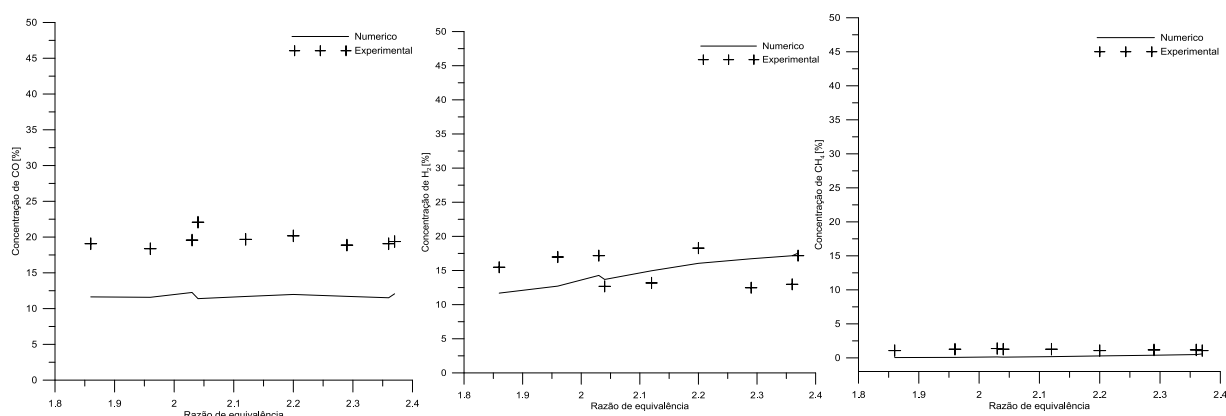
Se observamos na Figura 5.3, com uma razão de equivalência de 2,8 temos uma condição ótima para as concentrações de H₂, CO e CH₄. Uma vez definida esta razão de equivalência calculamos o comportamento dos gases analisando sua variação com o teor de umidade, comportamento este que pode ser observado posteriormente na Figura 5.4.

Figura 5.3 - Simulação da gaseificação do caroço de açaí variando a razão de equivalência para CO, H₂ e CH₄.



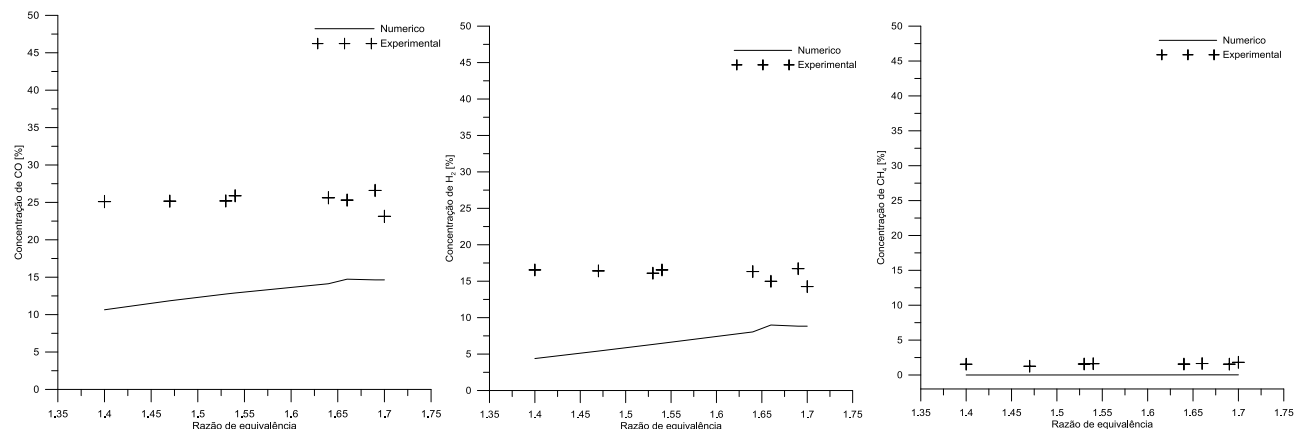
Fonte: (Autoria própria).

Figura 5.4 - Simulação da gaseificação para o trabalho de Jayah et al, (2003) variando a razão de equivalência para CO, H₂ e CH₄.



Fonte: (Autoria própria).

Figura 5.5 - Simulação da gaseificação para o trabalho de Barrio et al, (2000) variando a razão de equivalência para CO, H₂ e CH₄.



Fonte: (Autoria própria).

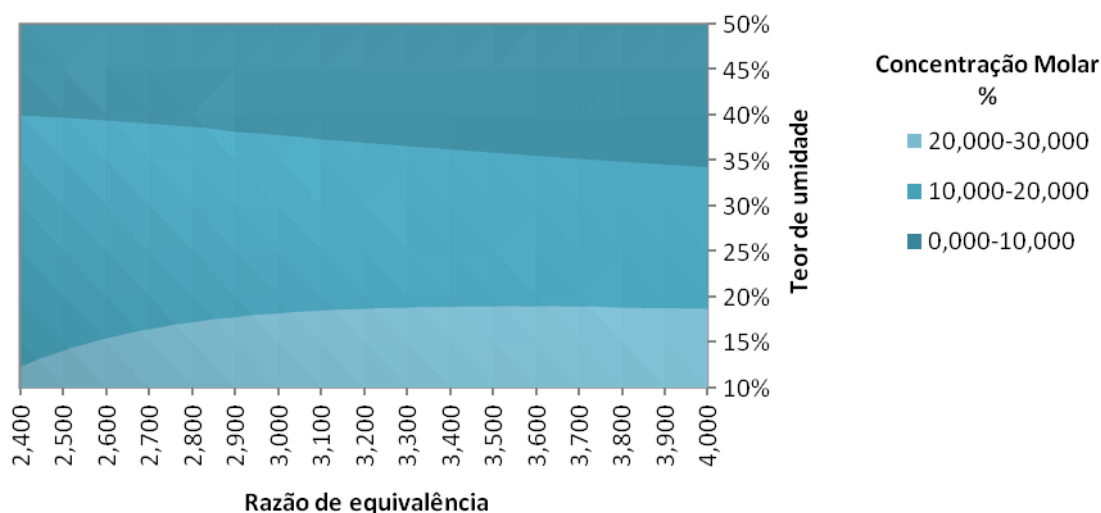
A concentração de H_2 é resultado de dois processos opostos, de um lado a reação de deslocamento de água tende a decompor a água em hidrogênio a altos teores de umidade, enquanto que quando a temperatura cai para altas razões de combustível e ar e altos teores de umidade, parte do hidrogênio é convertido então em metano.

A formação de metano durante o processo de gaseificação depende diretamente da temperatura atingida na reação. A importância relativa de equilíbrio do metano aumenta rapidamente abaixo de 1000 K. Como a concentração de metano aumenta com temperaturas mais baixas de reação, as altas concentrações desta espécie se concentrarão na maior razão de equivalência.

5.1.1 Estudo paramétrico para o açai

Resultados numéricos para a composição do syngas são apresentados nas Figura 5.6, Figura 5.7, Figura 5.8. As nuances que variam de azul celeste a azul claro correspondem á umidade.

Figura 5.6 - Concentração Molar de CO em função da razão de equivalência e da umidade

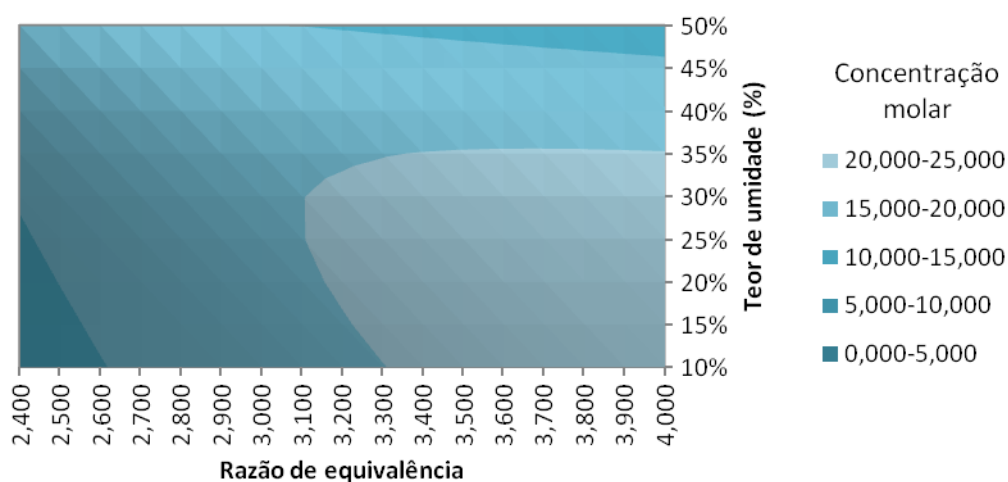


Fonte: (Autoria própria).

A Figura 5.6 mostra os resultados numéricos para a concentração molar de CO em função da relação de equivalência e o teor de umidade. Considerando o monóxido de carbono

como um indicador razoável para a gaseificação e também com sua aplicação como combustível gasoso. Portanto, as concentrações elevadas de CO são desejadas em sistemas de gaseificação. Para toda a faixa da razão de equivalência, as concentrações de CO de 20% até 30% são obtidos apenas com teor de umidade abaixo de 20%. No entanto, as reações de gaseificação ocorrem por perto de uma razão de equivalência de 3, e para essa faixa de concentrações de CO superiores a 20% só são alcançados com teor de umidade inferior a 20%. Embora seja de grande dificuldade diminuir o teor de umidade presente no caroço de açaí para valores tão baixos como 15%, o que compromete a relação entre teor de umidade e as concentrações de CO já que são necessários teores de umidade muito baixos para atingir o máximo de concentração de CO.

Figura 5.7 - Concentração Molar de H₂ em função da razão de equivalência e da umidade

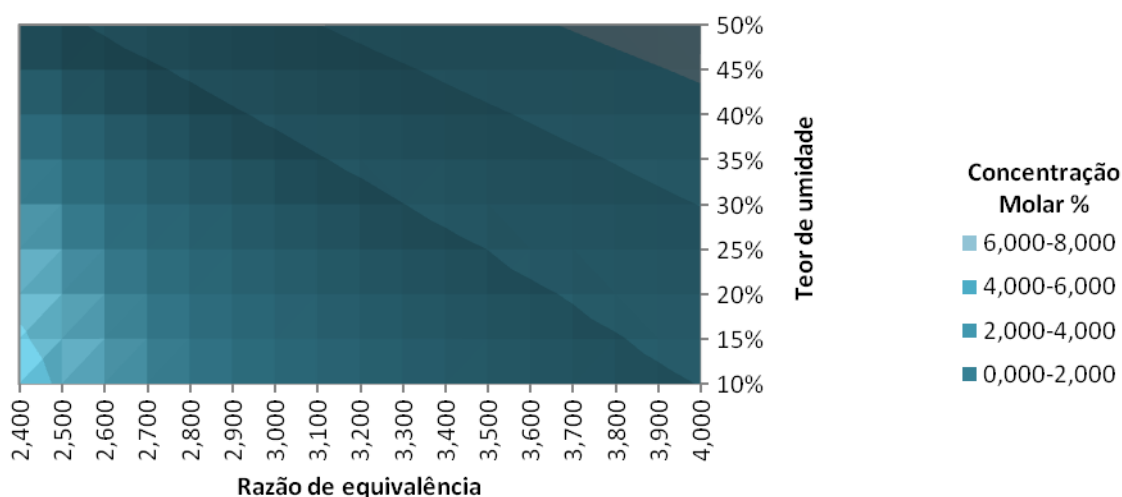


Fonte: (Autoria própria).

A Figura 5.7 mostra os resultados numéricos para a concentração molar de H₂ em função da relação de equivalência e o teor de umidade. O hidrogênio é um combustível gasoso desejável do ponto de vista energético. Embora os sistemas de gaseificação não sejam usados especificamente para a produção desta espécie, esse gás pode ser armazenado para ser utilizado em células a combustível. Logo altas concentrações de H₂ podem ser desejadas no processo de gaseificação para um uso futuro. Para toda a faixa da razão de equivalência, as concentrações de H₂ de 25% até 25% são obtidos com teor de umidade abaixo de 35% e uma

razão que inicia a partir de 3,1. Para as reações de gaseificação com razão de equivalência próximas a 3, temos um comportamento similar ao que foi visto para o CO, as concentrações mais elevadas H_2 só podem ser alcançadas com teor de umidade inferior a 35%.

Figura 5.8 - Concentração Molar de CH_4 em função da razão de equivalência e da umidade



Fonte: (Autoria própria).

A Figura 5.8 mostra os resultados numéricos para a concentração molar de CH_4 em função da relação de equivalência e o teor de umidade. O metano também é um combustível gasoso que é desejado do ponto de vista energético. No entanto, a maximização das concentrações de CH_4 se concentra na faixa de maior razão de equivalência, que se localiza na zona de reação de pirólise. Assim, altas concentrações de CH_4 são alcançadas na medida que a reação se distancia do processo de gaseificação. Na Figura 5.8, diferentemente do caso de CO e H_2 , que para maiores teores de umidade e razão de equivalência, maiores são as concentrações de CH_4 . Para as reações de gaseificação com razão de equivalência próximo a 3, e considerando que a maximização das concentrações de CO e H_2 só são alcançados por um teor de umidade baixo, as concentrações de CH_4 podem chegar a somente entre 0 e 2%.

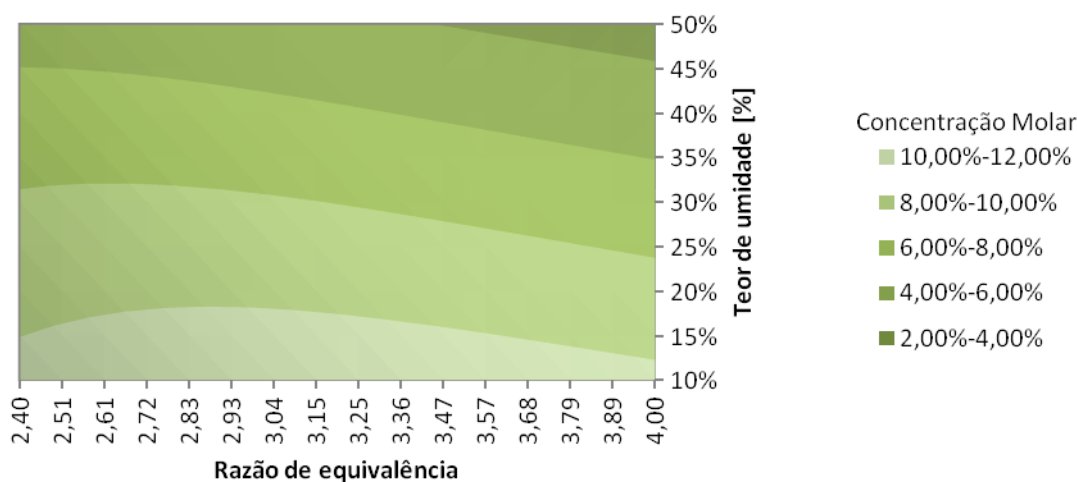
5.1.2 Estudo paramétrico para o lodo de esgoto

Um estudo semelhante ao desenvolvido acima também foi desenvolvido para o lodo de esgoto. Resultados numéricos para a composição do syngas são apresentados nas Figura 5.9,

Figura 5.10 e Figura 5.11. As concentrações molares de CO, H₂ e CH₄ são mostrados nas Figura 5.9, Figura 5.10 e Figura 5.11, respectivamente, onde a concentração molar é uma função da relação de equivalência e teor de umidade. As tonalidades que variam de verde musgo a verde claro correspondem á umidade.

A Figura 5.9 mostra os resultados numéricos para a concentração molar de CO em função da relação de equivalência e o teor de umidade.. Para toda a faixa da razão de equivalência, as concentrações de CO de 8% até 12% são obtidos apenas com teor de umidade abaixo de 30%. No entanto, as reações de gaseificação ocorrem por perto de uma razão de equivalência de 3, e para essa faixa de concentrações de CO superiores a 10% só são alcançados com teor de umidade inferior a 15%. Novamente, como dito antes, é difícil diminuir o teor de umidade do lodo de esgoto para valores tão baixos como 15%, o que compromete a relação entre teor de umidade e as concentrações de CO já que teores de umidade muito baixos é necessário para atingir o máximo de concentração de CO.

Figura 5.9 - Concentração Molar de CO em função da razão de equivalência e da umidade

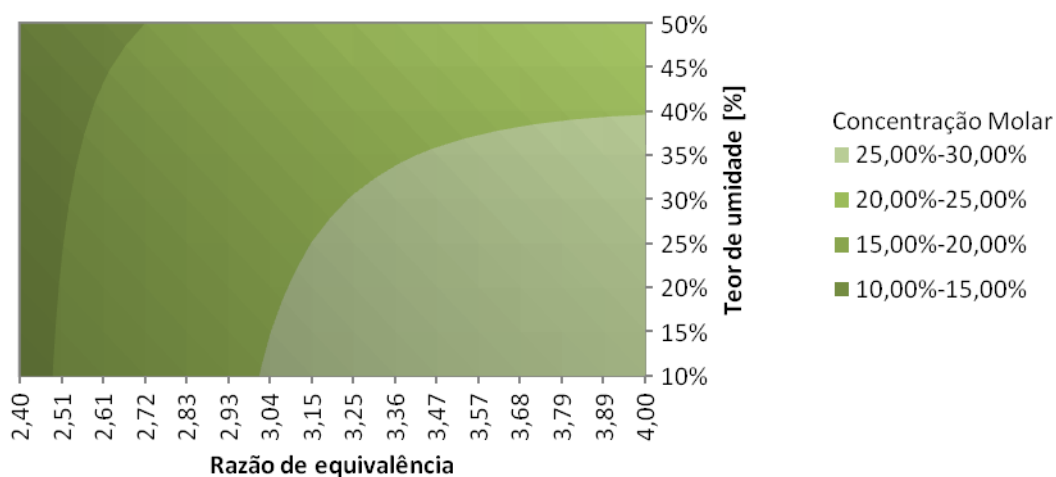


Fonte: (Autoria própria).

A Figura 5.10 mostra os resultados numéricos para a concentração molar de H₂ em função da relação de equivalência e o teor de umidade. Para toda a faixa da razão de equivalência, as concentrações de H₂ de 25% até 30% são obtidos com teor de umidade abaixo de 35% e uma razão acima de 3. Para as reações de gaseificação com razão de equivalência próximas a 3, temos um comportamento similar ao que foi visto para o CO, as

concentrações mais elevadas H_2 só podem ser alcançadas com teor de umidade inferior a 15%.

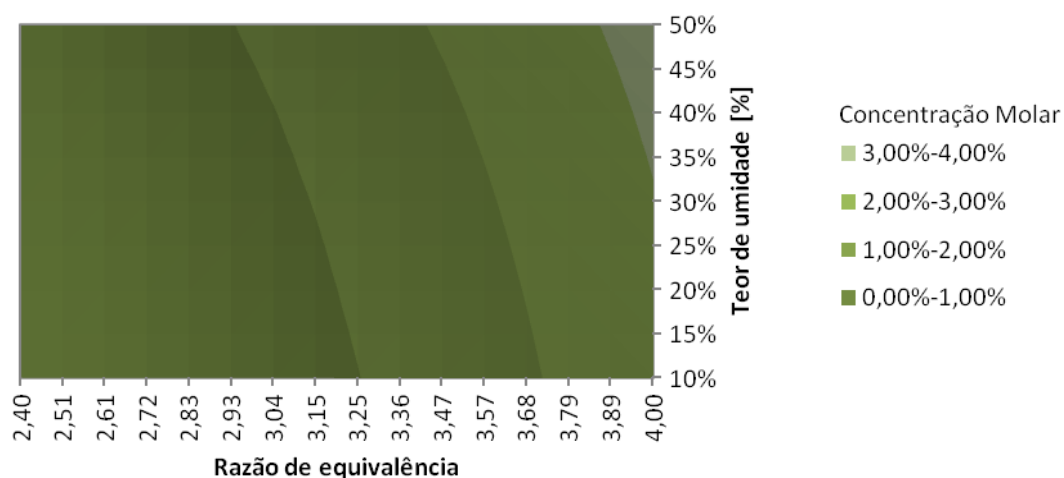
Figura 5.10 - Concentração Molar de H_2 em função da razão de equivalência e da umidade



Fonte: (Autoria própria).

A Figura 5.11, logo abaixo, mostra os resultados numéricos para a concentração molar de CH_4 em função da relação de equivalência e o teor de umidade. Novamente, a maximização das concentrações de CH_4 se concentra na faixa de maior razão de equivalência, que se localiza na zona de reação de pirólise. Assim, altas concentrações de CH_4 são alcançadas na medida que a reação se distancia do processo de gaseificação. Na Figura 5.11, diferentemente do caso de CO e H_2 , que para maiores teores de umidade e razão de equivalência, maiores são as concentrações de CH_4 . Para as reações de gaseificação com razão de equivalência próximo a 3, e considerando que a maximização das concentrações de CO e H_2 só são alcançados por um teor de umidade baixo, as concentrações de CH_4 podem chegar a somente a 1%.

Figura 5.11 - Concentração Molar de CH_4 em função da razão de equivalência e da umidade



Fonte: (Autoria própria).

5.2 MODELO UNIDIMENSIONAL

5.2.1 *Eucalyptus camaldulensis*

Como já discutido anteriormente, o modelo 1D consegue simular a composição dos gases, teores de alcatrão primário e secundário, perfis de temperatura dos gases e da superfície dos sólidos ao longo do eixo do gaseificador sob condições transientes. Neste capítulo são apresentados os resultados do modelo implementado no presente trabalho, baseado no trabalho de Hla (2004). Os parâmetros de entrada para simulação da gaseificação de açaí foram escolhidos para serem os mais próximos das condições experimentais do trabalho de Santos (2011). Esses parâmetros serão dispostos na Tabela 5.9.

Os parâmetros desta biomassa típica na Austrália foram dispostos no trabalho de Hla, 2004. Importante ressaltar que esta foi tratada de forma que sua partícula tivesse o tamanho de 20 mm x 20 mm x 20 mm, como seu teor de umidade é elevado cerca de 45 % em base seca, esta foi disposta para secagem durante 10 dias em um forno até seu teor de umidade alcançar cerca de 13 % em base seca. Para calibração do código computacional do presente trabalho, estes dados foram inseridos como dados de entrada visando alcançar os mesmos resultados dispostos no trabalho de Hla, 2004. Uma vez calibrado o modelo e código, foram inseridos os parâmetros discutidos no capítulo três deste trabalho, com auxílio dos dados experimentais

obtidos por Santos (2011), para simulação numérica da gaseificação do caroço de açaí. Outra biomassa altamente influenciada pelo teor de umidade, assim como o açaí, é o lodo de esgoto que também foi objeto de simulação deste trabalho.

Tabela 5.9 - Parâmetros do *Eucalyptus camaldulensis* inseridos por Hla, 2004 no modelo

<i>Análise Elementar [% b.s]</i>	Valor
C	52,20
H	6,10
N	0
S	0
O	41,70
Propriedade	Valor
Pressão no reator [kPa]	101,325
Diâmetro da partícula [mm]	20
Teor de umidade [% b.s]	10
Massa específica da biomassa [kg/m ³]	950
Diâmetro interno do reator [mm]	206
Altura efetiva do reator [mm]	700
Temperatura do ar de entrada [K]	300
Temperatura de ignição [K]	1000
Profundidade de ignição [mm]	50
Taxa de fornecimento de ar [kg/hr]	15
Porosidade inicial do leito [-]	0,46

Fonte: (Autoria própria)

5.2.1.1 Resultados simulados para *Eucalyptus camaludensis*

A exemplo do que foi feito para o modelo 0D, fez-se uma calibração para o modelo 1D. Tal calibração foi feita com simulação de Eucalipto e os resultados comparados ao modelo de Hla (2004). Uma vez que os resultados do modelo implementado no presente trabalho se mostraram os mesmo daqueles simulados por Hla (2004), pode-se então desenvolver a simulação do caroço de açaí.

Para o caso do Eucalipto, no início da simulação uma camada de 50 mm de carvão é assumida para a zona de combustão e oxidação do carvão. A maior parte do calor liberado da zona de combustão é utilizada para aquecer as camadas adjacentes no leito servindo, tanto para o processo de secagem, quanto para devolatilizar partículas de biomassa acima da zona de combustão. Acima da zona de combustão, há a zona de pirólise onde os voláteis liberados são queimados prontamente na zona de combustão. Após ter decorrido tempo suficiente para o código convergir, a camada de carvão e os perfis de temperatura se estabilizam resultando na condição permanente do gaseificador. Assim, na condição de estabilidade, podem-se obter resultados comparativos para diferentes faixas do modelo considerando um mesmo tempo operacional isto é, após 30 minutos de operação. Estas mesmas condições são impostas para a simulação do caroço de açaí, sendo que a seção de carvão foi acrescida de 10 mm totalizando então em um leito de 60 mm de carvão para dar início ao processo.

Na Figura 5.12 são mostrados os resultados da composição gasosa ao longo do eixo do gaseificador durante o período do início até o modo de operação, o estado, estável para a gaseificação do *Eucalyptus camaldulensis*. Ressalta-se que o eixo horizontal do gráfico representa a distância em relação à grelha, ou seja, o valor zero representa a base do gaseificador Downdraft de leito fixo. Na Figura 5.13 o comportamento transiente do perfil de temperatura do gás para tempos variados é mostrado. A Figura 5.14 mostra os perfis das espécies gasosas ao longo da altura do gaseificador, e finalmente na Figura 5.15 mostra os resultados da simulação dos perfis de temperatura do sólido, T_s , e do gás, T_g , ao longo da altura do gaseificador. A discussão destes resultados será tratada no item posterior nos resultados da gaseificação do caroço de açaí. Os resultados se mostram semelhantes aos obtidos por Hla, 2004 durante seu trabalho e uma vez obtidos os resultados simulados para as

condições inseridas pelo autor foram implementados os parâmetros operacionais e as características do caroço de aço.

Figura 5.12 - Comportamento transiente do perfil de composição dos gases (a) CO, (b) CO₂, (c) H₂ e (d) H₂O.

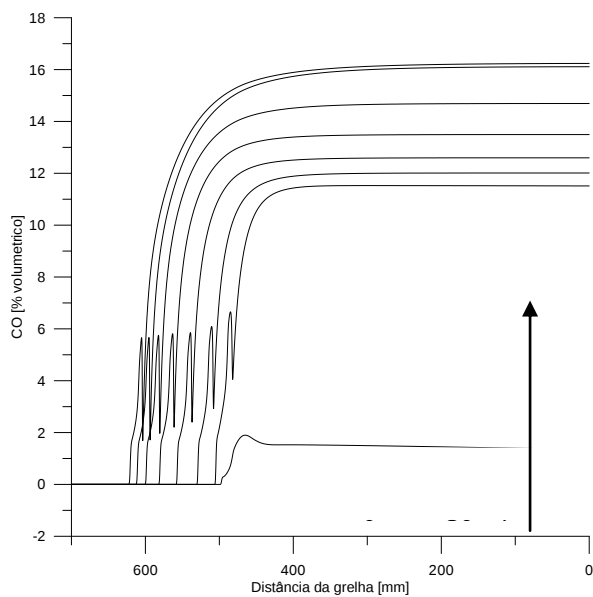


Figura 5.12 (a)

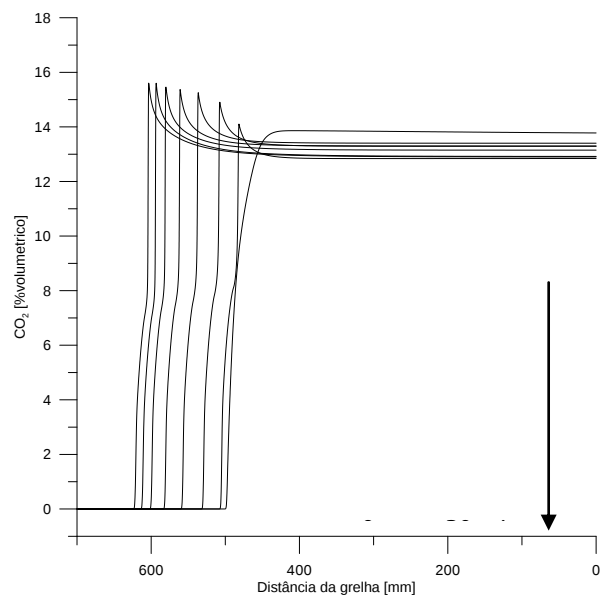


Figura 5.12 (b)

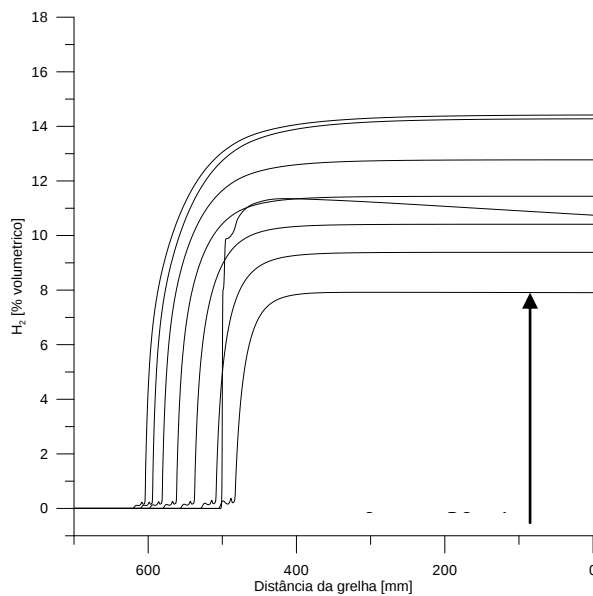


Figura 5.12 (c)

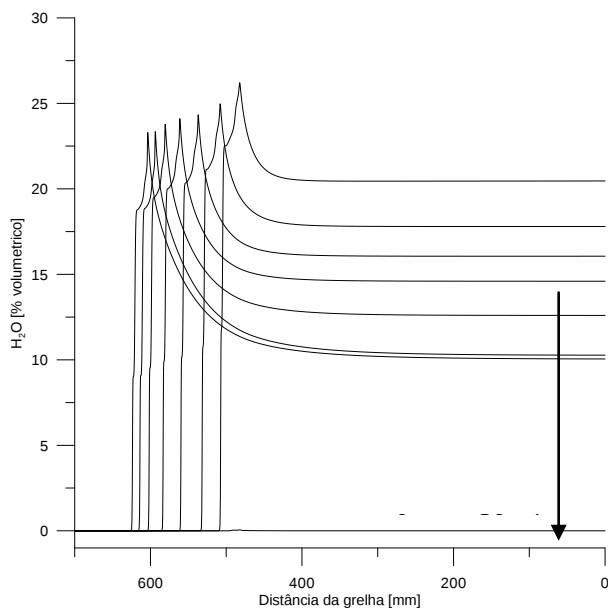
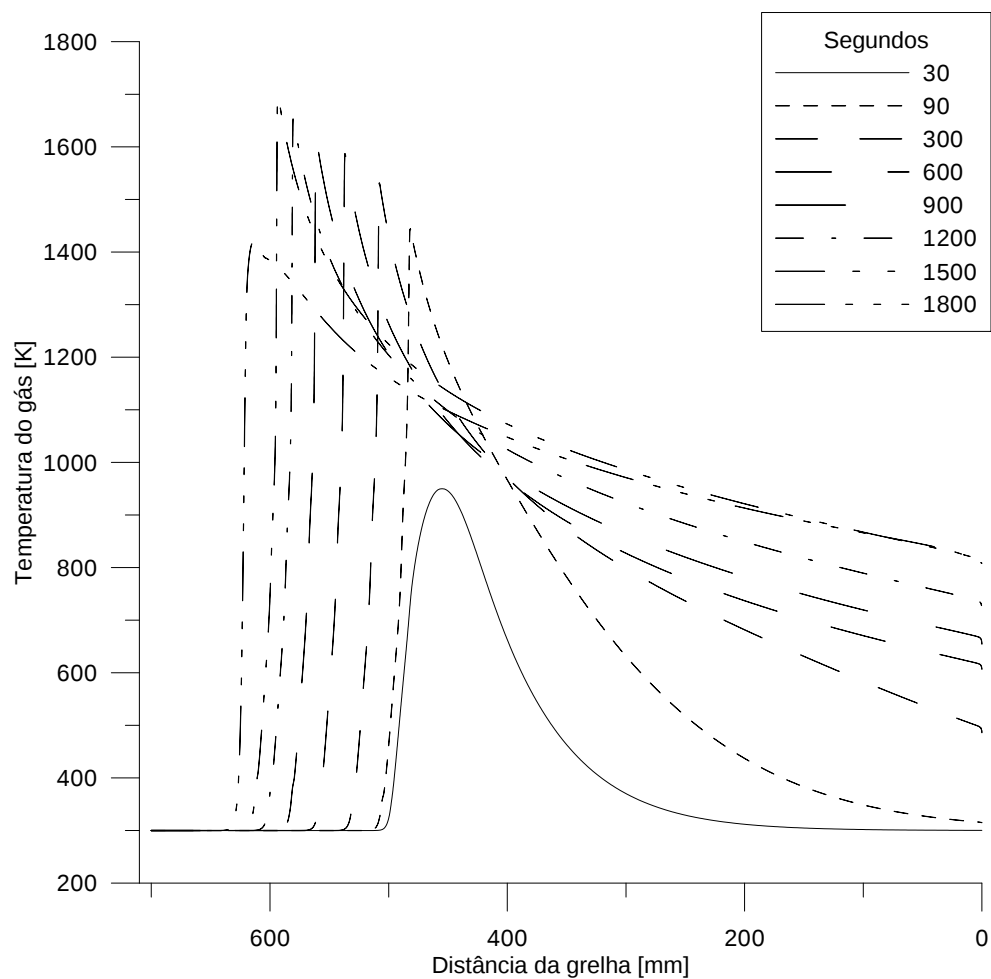


Figura 5.12 (d)

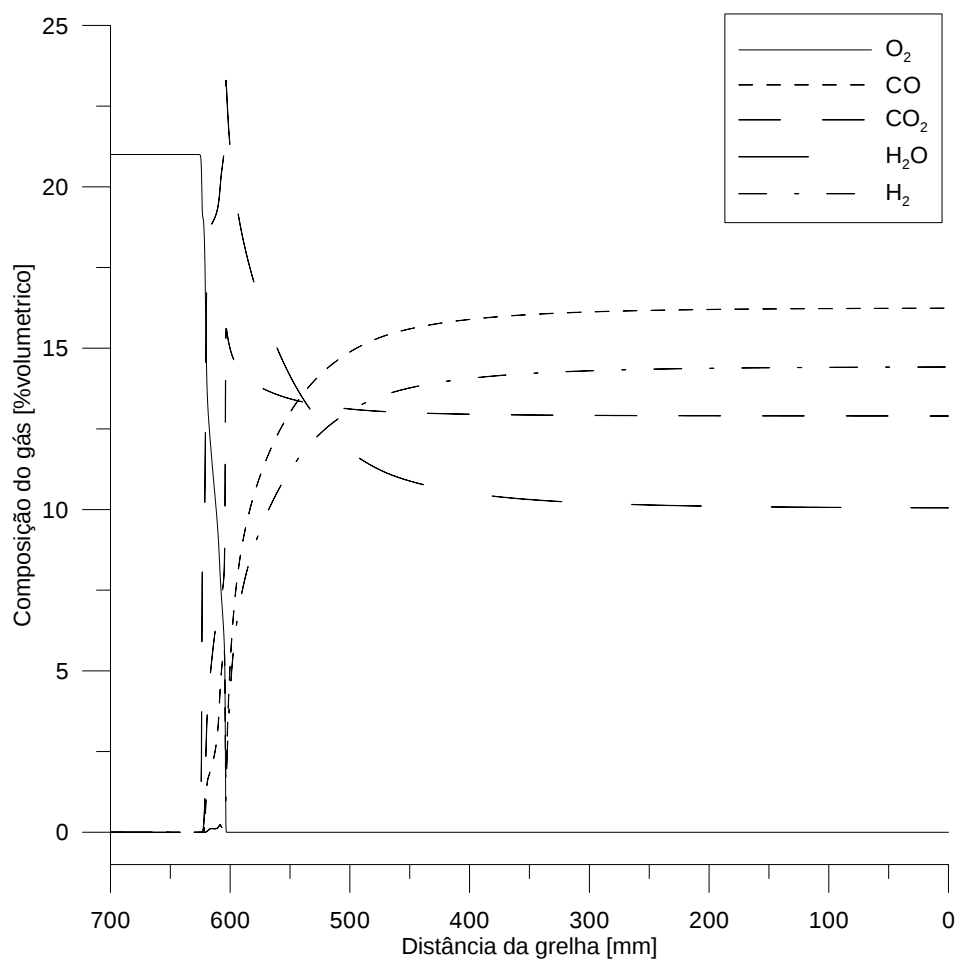
Fonte: (Autoria própria)

Figura 5.13 - Comportamento transiente do perfil de temperatura do gás para tempos variados



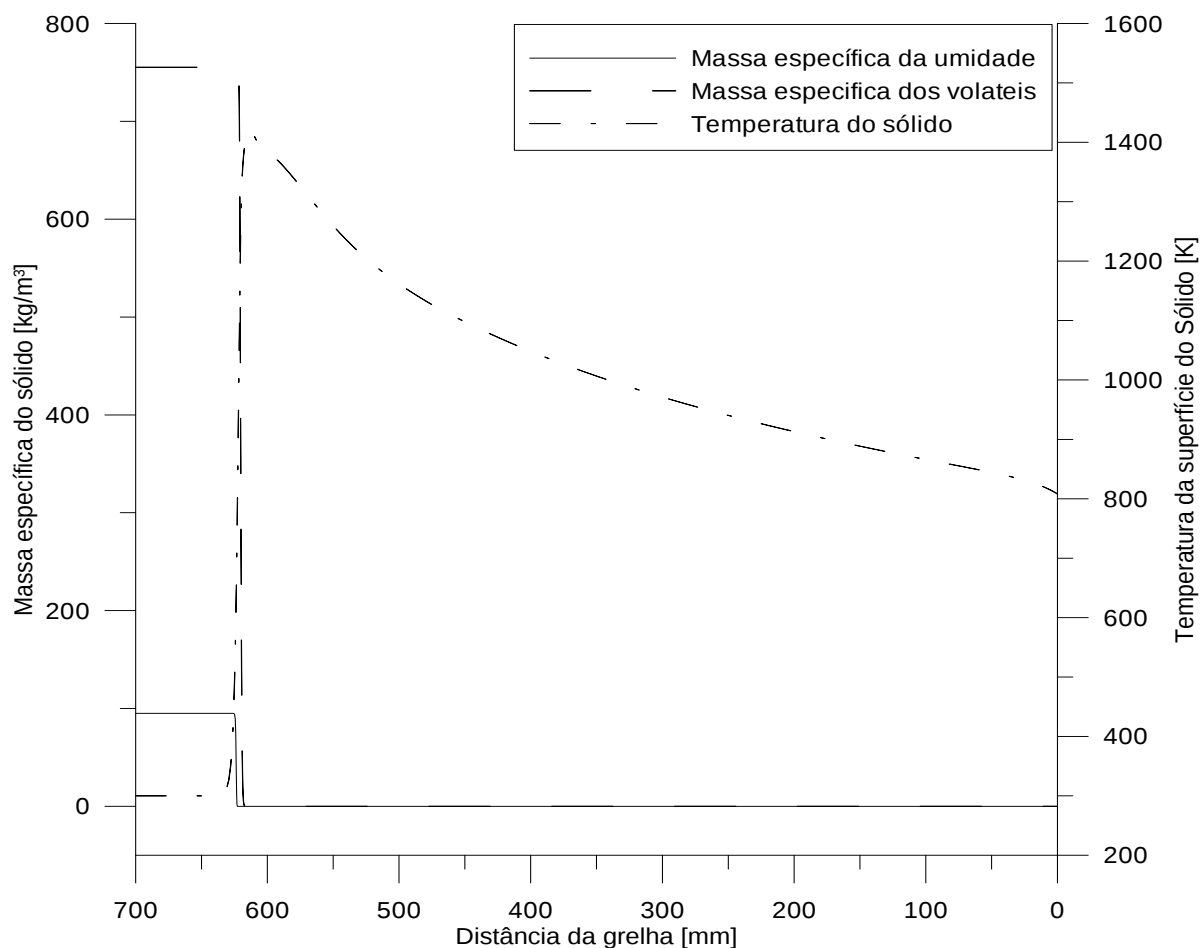
Fonte: (Autoria própria)

Figura 5.14 - Perfis das espécies gasosas ao longo da altura do gaseificador



Fonte: (Autoria própria)

Figura 5.15 - A predição dos perfis de temperatura do sólido, T_s , e do gás, T_g , ao longo da altura do gaseificador



Fonte: (Autoria própria)

5.2.2 Euterpe Olaracea (Caroço de açaí)

Os resultados experimentais obtidos por Santos, 2011, para a gaseificação do caroço de açaí sem fibra foram utilizados como dados de entrada para a simulação numérica de gaseificação de caroço de açaí no presente trabalho. Inicialmente os resultados simulados serão mostrados e analisados para posteriormente analisarmos os dados experimentais e simulados em conjunto. Os parâmetros operacionais do gaseificador e os dados característicos do caroço de açaí utilizados na simulação estão dispostos na Tabela 5-10..

Tabela 5.10 - Parâmetros operacionais do caroço de açaí

<i>Análise Elementar [% b.s]</i>	<i>Valor</i>
C	46,04
H	6,77
N	7,99
S	0,08
O	38,38
<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
Pressão no reator [kPa]	101,325
Diâmetro da partícula [mm]	10,30
Teor de umidade [% b.s]	15,48
Massa específica da biomassa [kg/m ³]	540,98
Diâmetro interno do reator [mm]	150
Altura efetiva do reator [mm]	750
Temperatura do ar de entrada [K]	304,95
Temperatura de ignição [K]	1004
Profundidade de ignição [mm]	60
Taxa de fornecimento de ar [kg/hr]	2,33
Porosidade inicial do leito [-]	0,415
<i>Parâmetros cinéticos - Pirólise1</i>	<i>Valor</i>
Constante pré exponencial [-]	2,49 * 10 ⁵
Energia de ativação [J/mol]	77290,0

Fonte: (Autoria própria)

5.2.2.1 Resultados simulados para caroço de açaí sem fibra (*Euterpe Oleracea*)

Figura 5.16 - Comportamento transiente do perfil de composição dos gases (a) CO, (b) CO₂, (c) H₂ e (d) H₂O.

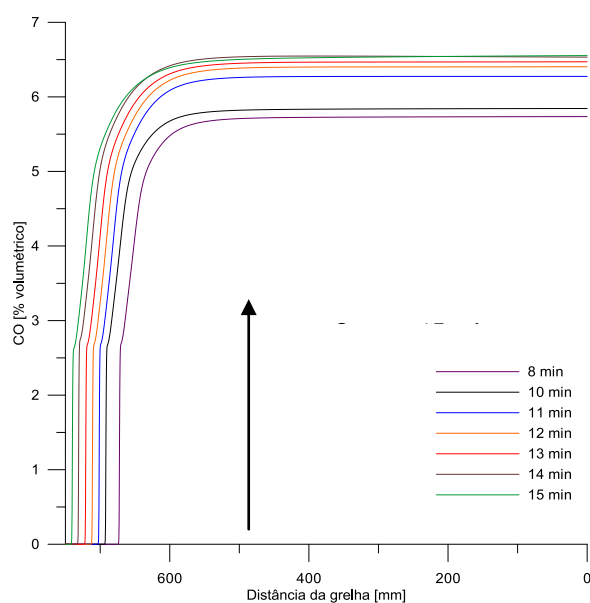


Figura 5.16 (e)

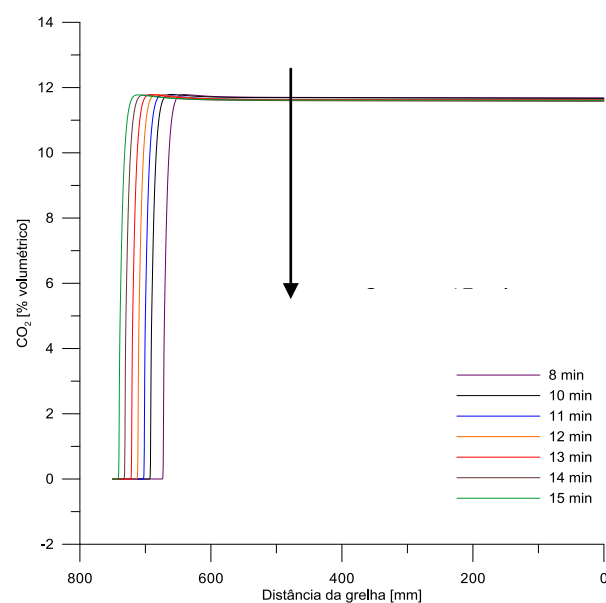


Figura 5.16 (f)

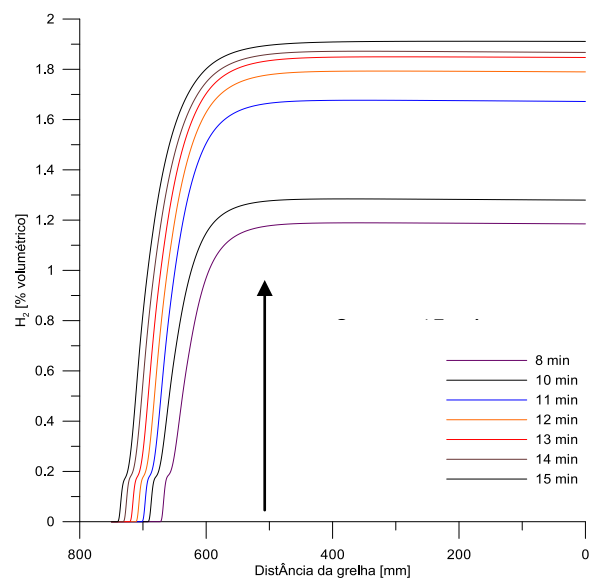


Figura 5.16 (g)

Fonte: (Autoria própria)

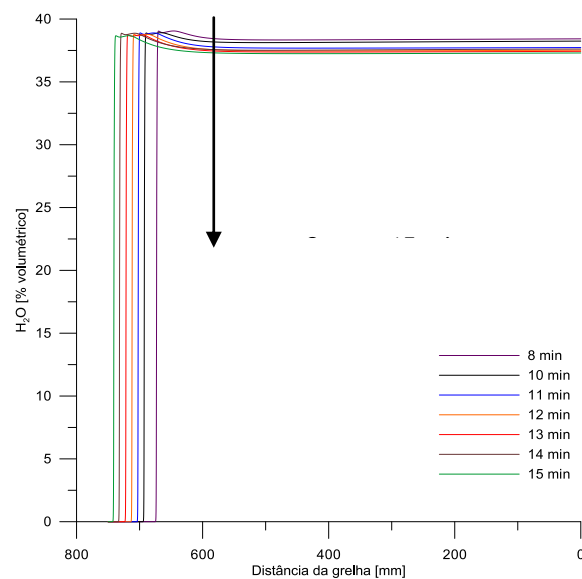
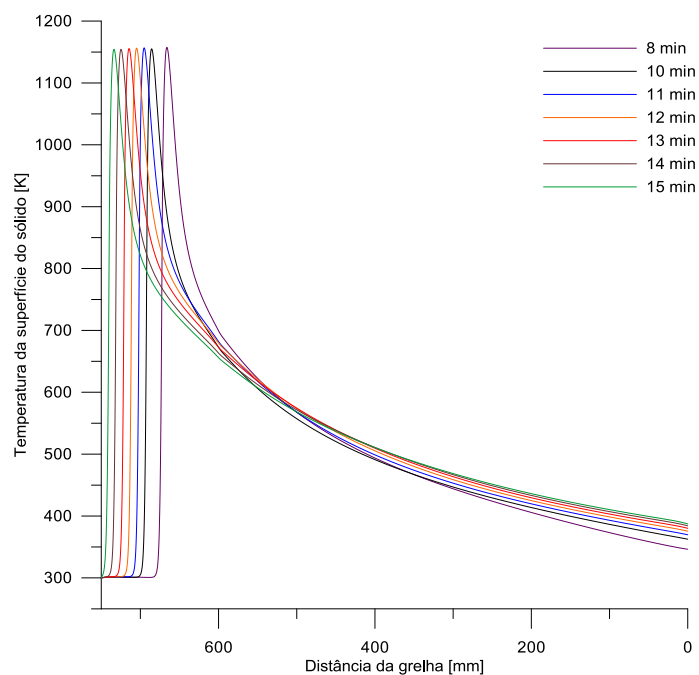


Figura 5.16 (h)

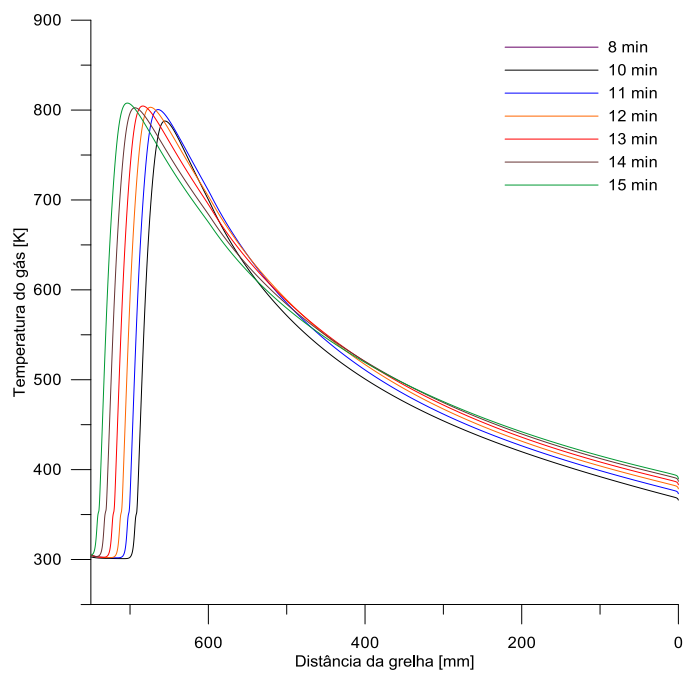
Assim como o Hla (2004) no trabalho experimental desenvolvido por Santos, 2011 utilizou-se um leito de carvão para que fosse dado o início e assim serem adicionado os caroços de açaí no leito. Como não foi mensurado consideramos um leito de carvão com cerca de 60 cm de altura e com a massa de carvão pode-se estimar a altura efetiva ocupada pela biomassa dentro do reator. Para este caso para uma massa de cerca de 10 kg de caroços a altura efetiva estimada foi de cerca 0,75 cm, esta estimativa foi desenvolvida após o estudo realizado por Cruz et al (2010), que mediu e caracterizou os diâmetros e porosidade do leito como foi discutido no capítulo de caracterização. Na Figura 5.16 - Comportamento transiente do perfil de composição dos gases (a) CO, (b) CO₂, (c) H₂ e (d) H₂O. Figura 5.16 a composição dos gases ao longo do eixo do gaseificador foi apresentada durante o período de start up até atingir o estado estacionário, ou seja, até que se verifique a convergência dentro dos erros impostos para a temperatura e concentração das espécies.

Observa-se que as concentrações das espécies convergem após 15 minutos de simulação, com o CO estabilizando em 6,5%, o H₂ em 2% e o CO₂ em 12%.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 nota-se que a temperatura dos gases, inicialmente assumida como a mesma do ar na entrada do reator, se desloca em direção ao topo do gaseificador mas estabiliza, aos 800 K, à altura de 700 mm acima da grelha. À medida que o gás absorve o calor liberado durante a reação de oxidação de carvão, como não há oxidação na fase gasosa, no começo do experimento a temperatura dos gases é inicialmente menor que a dos sólidos. Ao longo do eixo do gaseificador, observa-se que uma vez que as reações da oxidação da fase gasosa oriundos da decomposição dos produtos da pirólise (voláteis e alcatrão secundário) iniciam, a temperatura dos gases aumenta rapidamente produzindo um pico. O calor liberado da oxidação dos voláteis utilizados para se produzir mais teor de voláteis da zona de pirólise e assim prossegue até a pirólise completar. Este fenômeno é conhecido como combustão flamejante no caso de um combustor e pirólise flamejante no caso do gaseificador downdraft. Um aspecto importante é a rápida evolução de grandes volumes de gases altamente comburentes tendo uma temperatura de chama maior que 1500 °C para reações com o ar e maior que 2500 °C para o oxigênio como colocaram Reed e Markson, 1983.

Figura 5.17 - Comportamento transiente do perfil de temperatura do sólido para tempos variados

Fonte: (Autoria própria)

Figura 5.18 - Comportamento transiente do perfil de temperatura dos gases para tempos variados

Fonte: (Autoria própria)

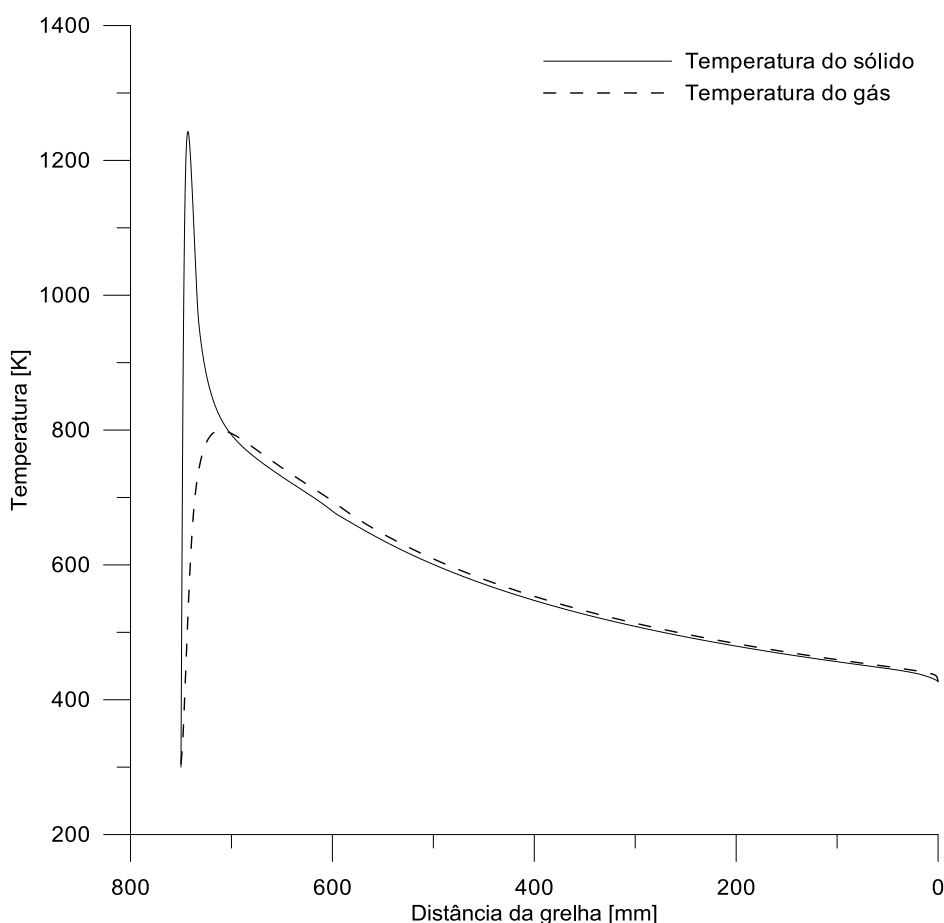
A Figura 5.19 mostra o perfil de temperatura simulado no modo de operação estável para os parâmetros contidos na Tabela 5-10. Estes resultados mostram que na região inferior do gaseificador, a 700 mm da grelha, as temperaturas do sólido e gás aumentam bruscamente no ponto onde há a reação de oxidação do carvão exotérmica. O aumento da temperatura do gás se dá através da transferência de calor convectiva entre o sólido e o gás. Quando a temperatura dos gases é suficiente para iniciar a oxidação dos gases voláteis e alcatrão secundários, que são produtos da pirólise primária e secundária, a temperatura dos gases aumenta rapidamente. Assim uma vez que os voláteis foram oxidados a temperatura dos gases cessa a subir. Este pico na temperatura dos gases ocorre um pouco mais abaixo que o pico da temperatura dos sólidos.

Após este pico, a temperatura dos sólidos começa a decrescer. Isto acontece devido a reação de oxidação da superfície exotérmica que cessa devido à utilização do oxigênio remanescente das reações da oxidação da fase gasosa. Também as reações predominantemente endotérmicas do carvão com o vapor de água e o dióxido de carbono, que são características da zona de gaseificação, começam a ganhar mais importância. As temperaturas dos gases, que uma vez tinham produzido um pico no final da zona de oxidação, agora diminuem, o que é explicado pela perda de calor para a fase sólida e para a parede do reator. O aumento da temperatura do sólido de níveis ambientes até um pico de cerca de 1250 K ocorre numa faixa muito curta situada entre 750 mm e 700 mm. A altura da região sobre a qual a temperatura da fase gasosa aumenta do nível ambiente até o seu máximo foi semelhante ao valor computado á da fase sólida. A temperatura do sólido conduz a temperatura dos gases ao longo dos primeiros milímetros desta zona onde ocorrem mudanças rápidas e as temperaturas do gás têm um pico. Estas diferenças entre as temperaturas do gás e do sólido somente são substanciais na zona de combustão e tendem a ser menores na zona de redução.

Os perfis das velocidades do sólido e do gás ao longo do gaseificador são mostradas na Figura 5.19. A velocidade do sólido no topo do reator é explicada por uma das hipóteses assumidas durante o desenvolvimento do modelo que é o encolhimento da partícula devido o processo de evaporação da umidade e pirólise primária podem ser negligenciados, uma vez que este não influencie o que ocorre na parte mais inferior do gaseificador. Nas zonas de oxidação de carvão e gaseificação, entretanto, este tamanho da partícula reduz e causa a

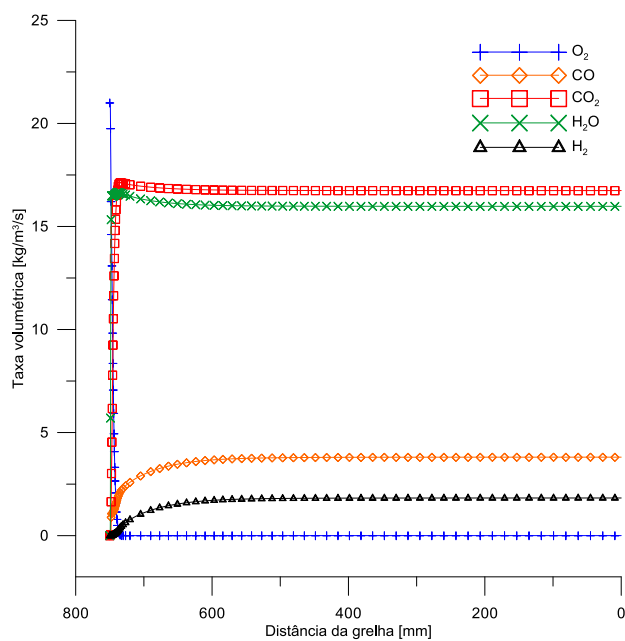
diminuição da velocidade da biomassa. Então esta velocidade cai a zero na grelha uma vez que se assume que não há perdas de carvão por entre a grelha. Comportamento diferenciado do perfil de velocidade do gás. Ao longo do leito de biomassa não reagida, a velocidade do gás é a mesma do ar que entra no reator. Quando esta velocidade cresce rapidamente, isso se dá devido a grande quantidade de gás liberado pela secagem, volatilização, reações heterogêneas carbono gás e expansão devido ao aumento da temperatura dos gases. Este pico ocorre próximo a temperatura máxima do gás, e logo após esse máximo a velocidade diminui gradativamente ao longo do eixo do gaseificador.

Figura 5.19 - A Temperatura do sólido e do gás ao longo do eixo do gaseificador



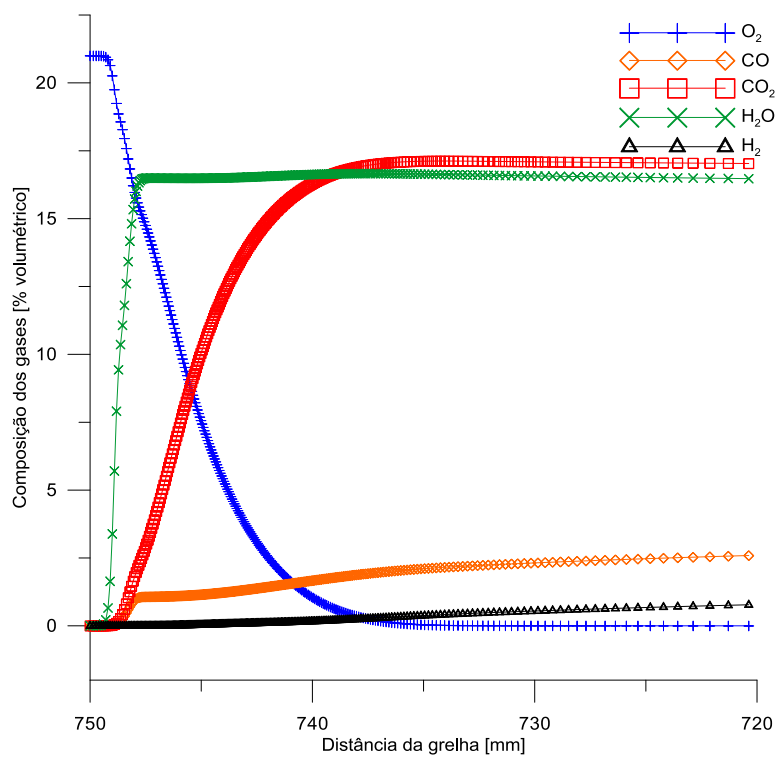
Fonte: (Autoria própria)

Figura 5.20 - Perfis das espécies gasosas ao longo da altura do gaseificador



Fonte: (Autoria própria)

Figura 5.21 - Detalhe do perfil das espécies gasosas ao longo da altura do gaseificador



Fonte: (Autoria própria)

As Figuras 5.20 e 5.21 mostram os perfis da composição dos gases ao longo do reator sobre condições estáveis. Na Figura 5.20 podemos notar que o percentual volumétrico de oxigênio cai rapidamente à medida que o ar entra nas zonas de secagem e devolatilização. O que não significa que este seja consumido nestas zonas, isso se dá ao fato de que o oxigênio remanescente seja o mesmo, embora devido à diluição pelo vapor de água e aos vapores da pirólise primária, a concentração do oxigênio no gás total é reduzido. Quando a temperatura da superfície do sólido atinge o valor de cerca de 900 K, o oxigênio começa a ser consumido em reações de oxidação de carvão heterogêneas, causando um aumento na temperatura dos sólidos. Neste estágio o calor produzido pelas reações de combustão da fase sólida é transferido para a fase gasosa por convecção, aumentando a temperatura do gás. Uma vez que a temperatura dos gases é alta o bastante para iniciar a combustão dos voláteis na oxidação homogênea o resto do oxigênio é consumido rapidamente. Na Figura 5.21 podemos visualizar como o percentual de oxigênio decresce de cerca de 21 a zero. Este gráfico poderia ser dividido em três partes cada uma com um gradiente diferente: o primeiro é atribuído a transferência de massa da fase sólida a a fase gasosa como resultado do processo da secagem e pirólise primária, a segunda é atribuída ao consumo do oxigênio durante as reações de oxidação do carvão e o último é associado as reações de oxidação do gás. Uma vez que a oxidação da fase gasosa ocorre muito rápido e se completa em alguns milímetros na zona de oxidação, o último gradiente de teor do oxigênio é maior.

O Monóxido de carbono é o principal componente combustível no gás produzido pelo gaseificador. O modelo prevê que o percentual volumétrico de CO inicialmente aumenta ao longo do reator por conta do processo de pirólise, principalmente na pirólise secundária. Enquanto houver oxigênio e a presença de CO na zona de pirólise, este é subsequentemente consumido na oxidação para CO₂. Isso contribui para o pequeno pico dentro da zona de combustão observada na Figura 5.21. Resultados similares para modelos de combustores de carvão foram obtidos por Cooper e Hallett em 2000. Contudo, na zona de gaseificação os níveis de CO voltam a crescer como resultado da reação do carbono com H₂O e CO₂.

Assim como esperado, as concentrações de hidrogênio são baixas na zona de oxidação. Embora o hidrogênio seja formado durante a oxidação do C₆H₆ e C₂H₄, as temperaturas são tão altas na presença de oxigênio que este é instantaneamente oxidado à água. O teor de

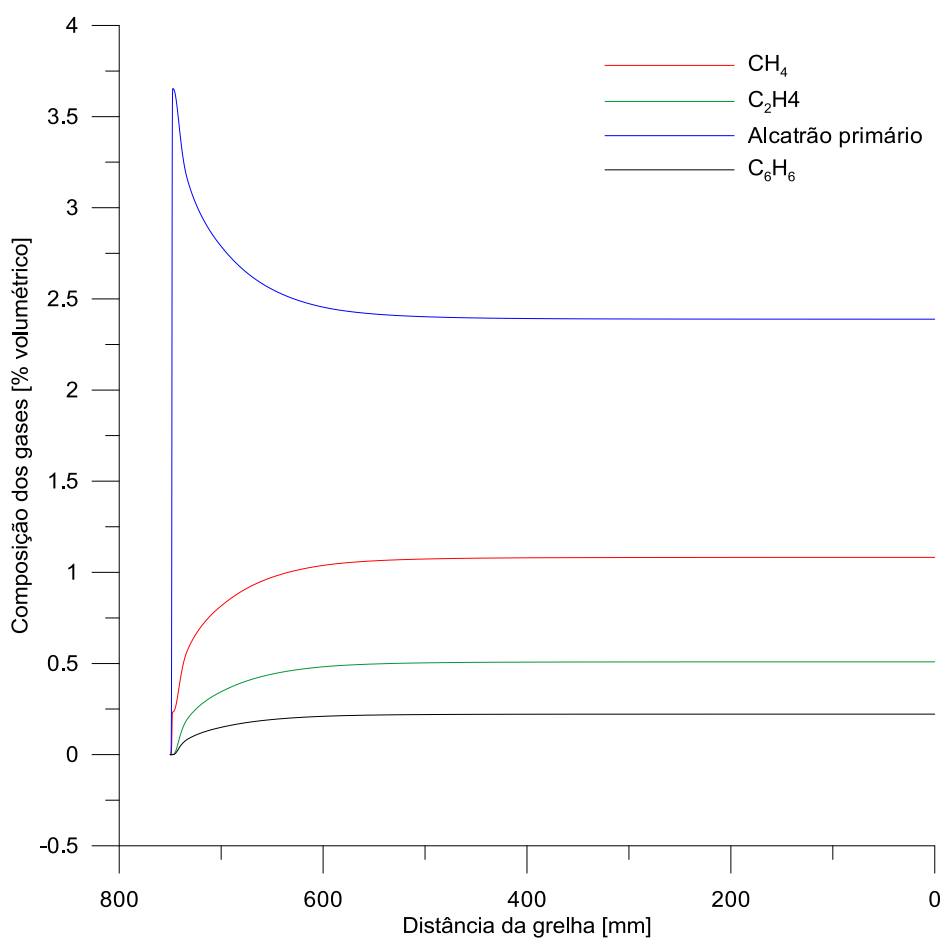
hidrogênio na mistura gasosa, portanto somente aumenta uma vez que os níveis de oxigênio se esgotam. O teor final de hidrogênio no gás produto é determinado pela amplitude das reações do carvão com H_2O na zona de gaseificação do carvão.

Inicialmente o CO_2 é formado pela combustão do carvão. As outras quantidades de CO_2 são aquelas produzidas pela combustão do CO e, como podemos ver na Figura 5.13, os níveis de CO_2 alcançam o máximo, que é próximo ao ponto onde a temperatura do gás também é máxima. Então, na zona de gaseificação, as concentrações de CO_2 finalmente atingem um nível constante.

A concentração inicial de H_2O na fase gasosa depende do teor de umidade presente na biomassa. Observando a Figura 5.13 podemos notar que os níveis de H_2O aumentam devido a evaporação da umidade e também é aumentado pela formação de água quando o hidrogênio formado no processo de pirólise primária é oxidado. As concentrações de H_2O , assim como a de CO_2 decresce suavemente na zona de gaseificação, e isto ocorre como resultado da reação heterogênea do carbono com o vapor de água.

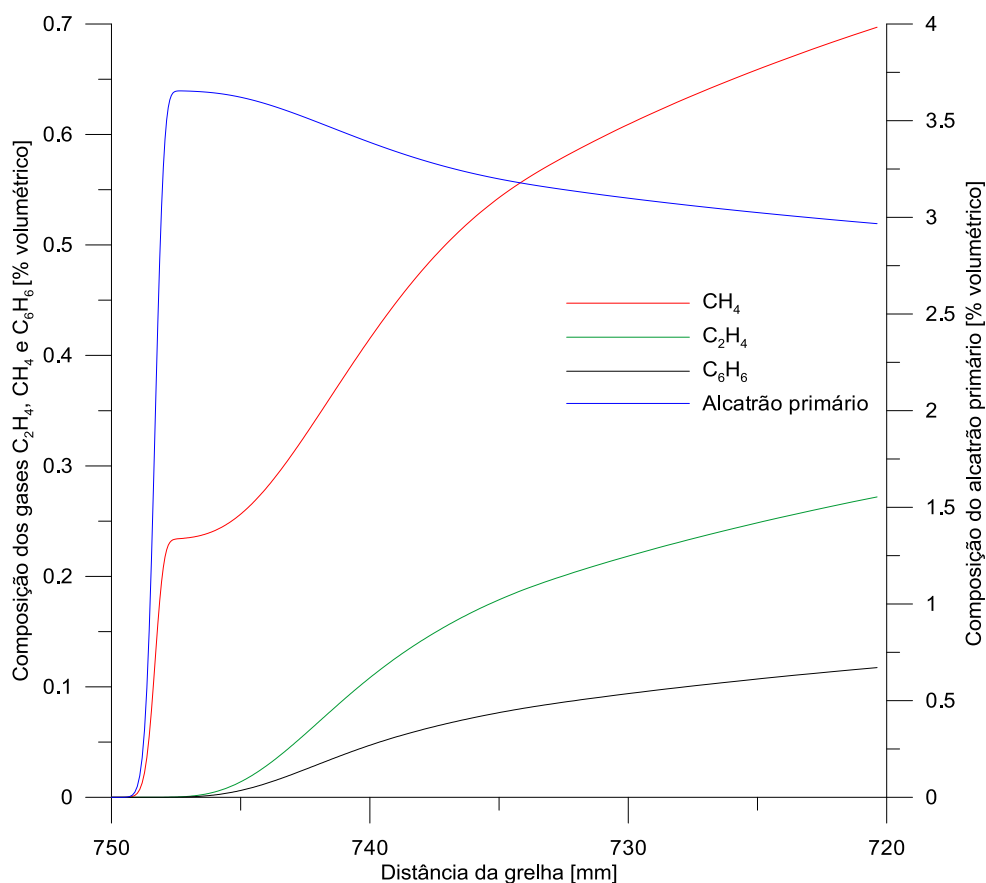
Outros componentes minoritários incluindo o metano e o etileno como produtos do craqueamento do alcatrão também foram simulados. A Figura 5.22 mostra que estas espécies são oxidadas parcialmente na zona de combustão com pequenos teores no teor do gás produto. Assim como os níveis preditos para o alcatrão primário (oxigenado), os produtos majoritários da reação da pirólise primária. A massa inicial desses alcatrões é mais que a metade da massa inicial da biomassa embora os alcatrões primários são rapidamente craqueados em gases de peso molecular baixos e alcatrão secundário (C_6H_6). Já na Figura 5.23 podemos observar o mesmo comportamento obtido na figura anterior de forma mais detalhada, ampliada na área da grelha onde ela se apresenta mais significativa que situa-se entre 750 a 720 mm. Vale relembrar que estes produtos são a maioria das vezes oxidadas na zona de combustão. Entretanto, como é observado nem todo o alcatrão primário é craqueado antes dos gases deixarem a zona de combustão. A maior parte desse alcatrão residual decompõe-se sob a zona de combustão, produzindo alcatrão secundário que não pode ser oxidado até que oxigênio esteja disponível.

Figura 5.22 - Perfis das espécies gasosas minoritárias ao longo da altura do gaseificador



Fonte: (Autoria própria)

Figura 5.23 - Detalhe do perfil das espécies gasosas minoritárias ao longo da altura do gaseificador

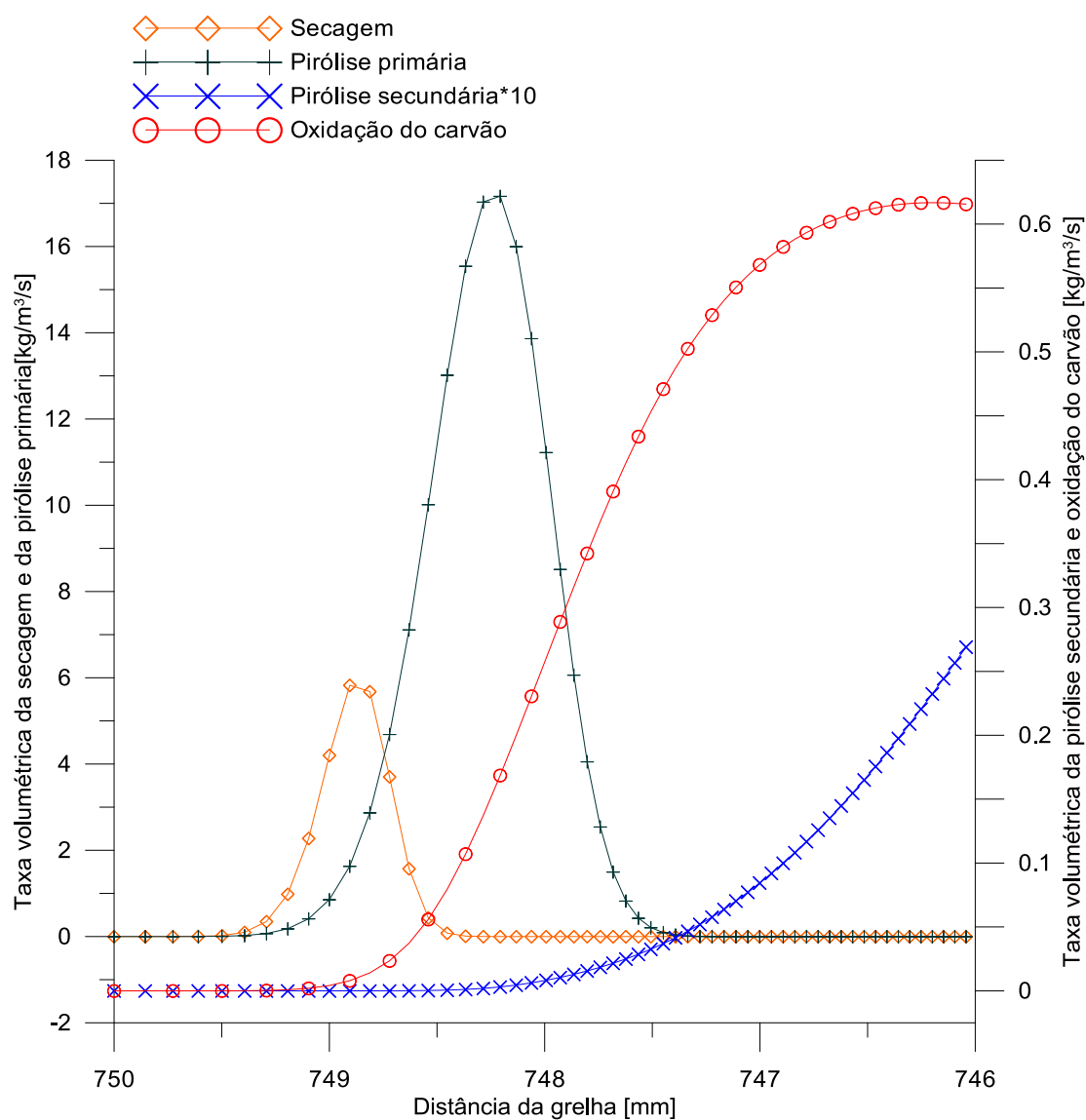


Fonte: (Autoria própria)

Na figura abaixo o comportamento das principais taxas de reação do processo é predito e arranjado de modo que se possa analisar seu comportamento no gaseificador na área que se mostra mais significativa, entre 750 mm a 746 mm. Como já comentado a previsão dada para a secagem é abrupta e se dá devido provavelmente como uma consequência da simplificação adotada na descrição do processo de secagem onde não são contabilizados os gradientes de temperatura intra-partícula e a umidade. Como podemos ver na Figura 5.24 uma vez que a secagem está prestes a se completar a pirólise primária inicia, seguida pelas reações da pirólise secundária, onde o alcatrão primário é craqueado em gases

comburentes incluindo alcatrão secundário. Também é possível observar que a pirólise secundária ocorre após uma certa distância e se estende e tem seus valores baixos quando comparada aos outros processos ilustrados. Isso reflete o fato que como discutido anteriormente o craqueamento da alcatrão primário não se completa ao final da zona de oxidação e alguns percentuais de alcatrão secundário ainda são produzidos além desta zona.

Figura 5.24 - Taxas da secagem, pirólises e oxidação do carvão

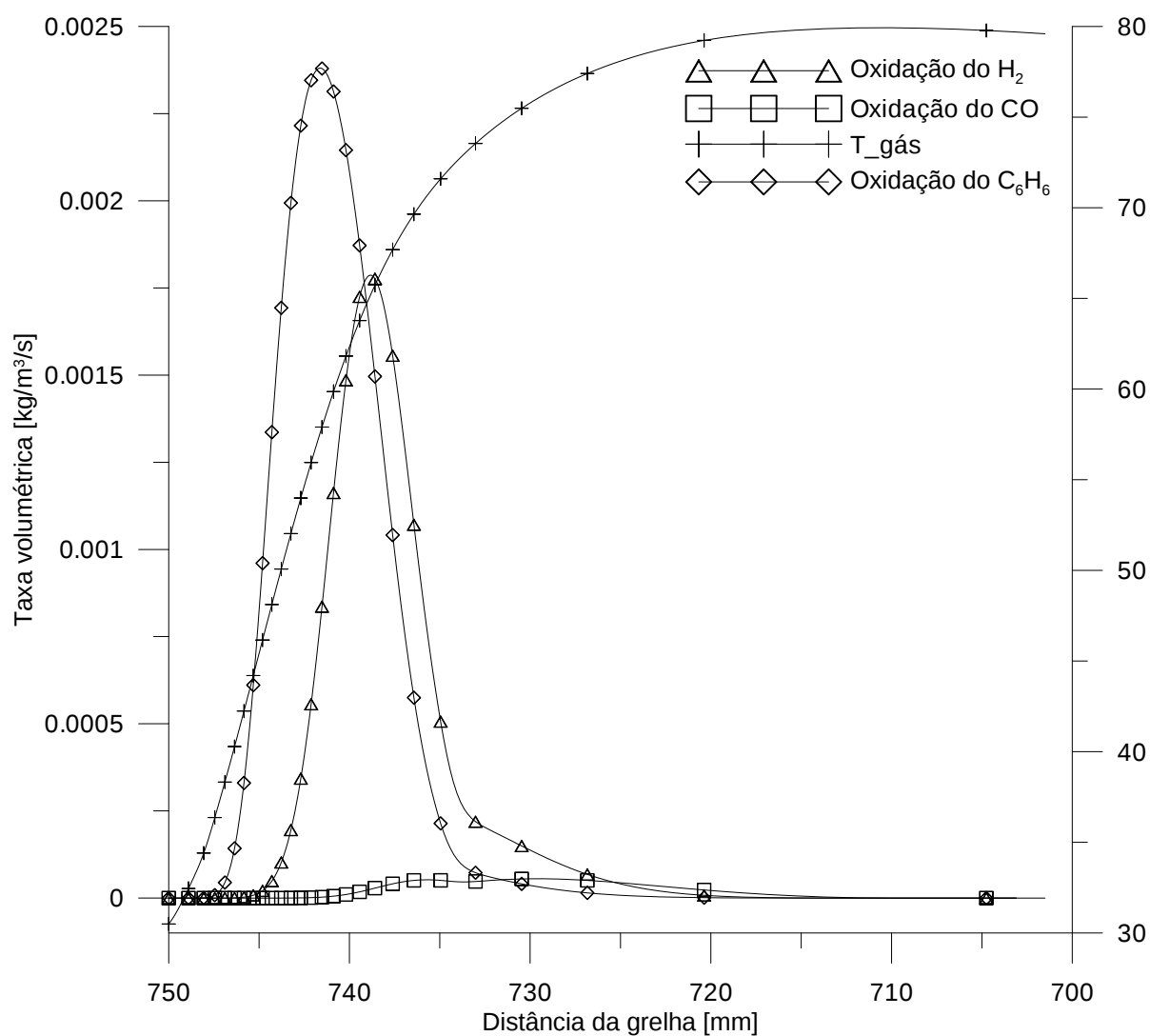


Fonte: (Autoria própria)

Na Figura 5.25 os perfis das taxas das reações da fase sólida e gasosa são apresentados

com o perfil de temperatura do gás. A oxidação do carvão atinge seu máximo rapidamente e decresce a medida que a oxidação da fase gasosa inicia.

Figura 5.25 - Perfis das taxas da fase sólida, gasosa e temperatura do gás



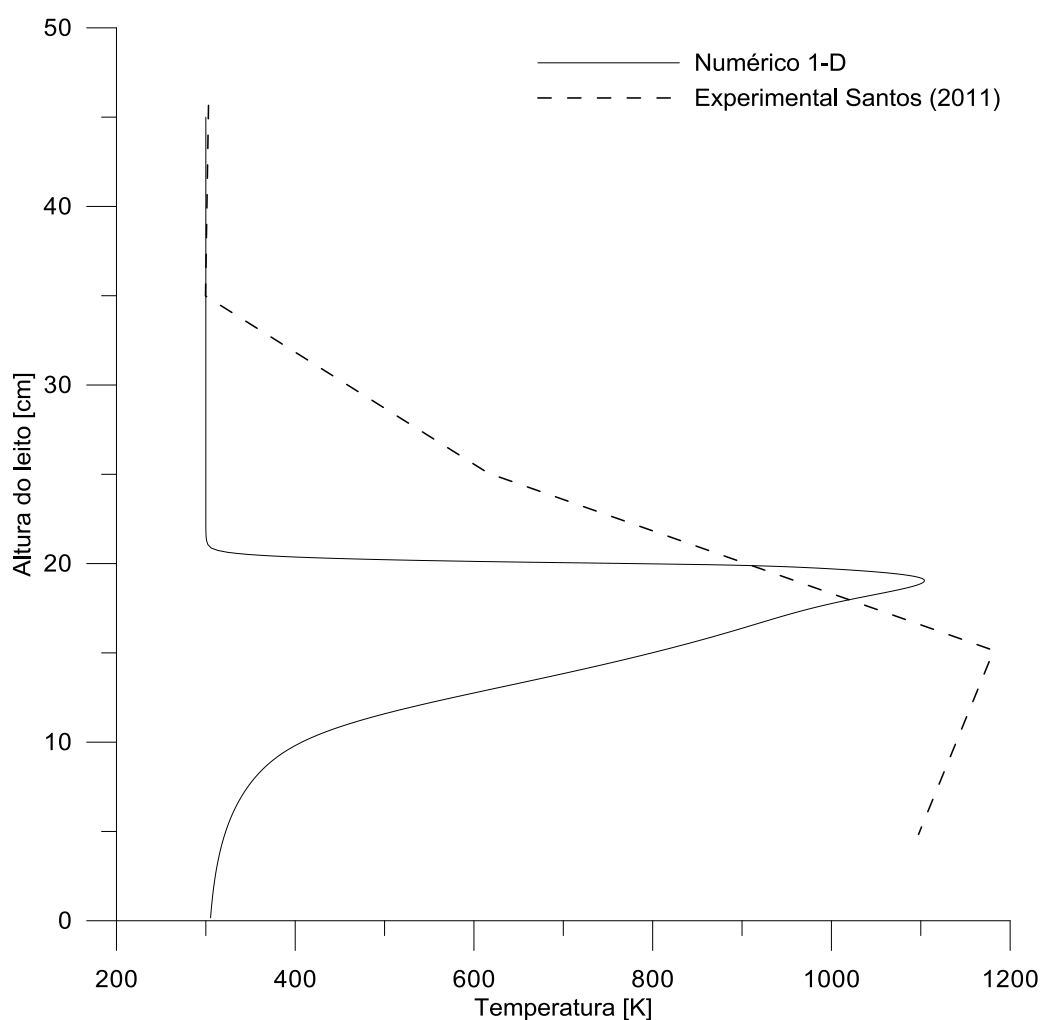
Fonte: (Autoria própria)

5.2.3 Comparações entre o modelo numérico e resultados experimentais

A Figura 5.26 mostra o perfil de temperatura do leito ao longo do eixo vertical do reator. É importante ressaltar que os valores correspondentes aos dados experimentais

correspondem à média da temperatura dos cinco termopares e os dados foram coletados ao longo de dez experimentos, em regime estacionário. As zonas comportam-se com o mesmo perfil como podemos observar, a pirólise manteve-se cerca de 25 cm acima da base do reator numa faixa que compreende entre 200 K a 450 K. onde há um pico corresponde a zona de oxidação localizada acima 15 cm da base com faixa de temperatura entre 800 K a 1200 K e a região de gaseificação a 5 cm acima da base teve a temperatura média entre 950 K á 1050 K.

Figura 5.26 - Perfis de temperatura ao longo do eixo axial do gaseificador



Fonte: (Autoria própria)

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Para obtenção de resultados oriundos da simulação da gaseificação de caroço de açaí e lodo de esgoto foram desenvolvidos e analisados dois tipos de modelagem numérica baseado em um reator *downdraft* estratificado com as seguintes dimensões 1,50 m de altura e 150 mm de diâmetro interno que se encontra localizado no laboratório EBMA – UFPA.

Várias simulações foram conduzidas até que se obtivessem os valores razoáveis que uma vez agrupados e ordenados foram apresentados em forma de gráficos e tabelas comparativas. Variações em propriedades também foram efetuadas como a razão de equivalência e a umidade. De posse de resultados experimentais obtidos por Santos 2011, podemos comparar o trabalho experimental com o numérico.

Algumas conclusões obtidas podem ser resumidas, como seguem abaixo:

Estudos experimentais e alguns estudos preliminares apresentaram resultados satisfatórios embora não fosse o objeto deste trabalho, corroboraram com dados necessários imprescindíveis para a simulação numérica, podemos citar o estudo de perda de carga em leito poroso, construção e manutenção do gaseificador, a elaboração, construção e implementação de procedimentos de coleta e amostragem de gases e a concepção e integração de um sistema aquisitor de dados que mensuravam propriedades como temperatura, pressão e cromatografia.

As predições apresentadas pelos modelo zero dimensional que considera o equilíbrio químico mostraram se satisfatórias quando comparada a modelos de autores já conhecidos pela literatura faixas de erro com 0,7% para o CO, 1,2% para o H₂, 3,5% para o CH₄ e 13,8% para o CO₂ para estudos numéricos. Embora quando comparado aos resultados experimentais, o modelo do presente trabalho teve maiores erros, de modo geral, em comparação aos valores numéricos. Contudo, os valores dos erros são bastante satisfatórios indicando excelente potencial de utilização do modelo 0D em previsão do fenômeno de gaseificação de leito fixo. Com faixas de erros de 17,5% para o CO, 28,6% para o H₂, 5,2% para o CH₄ e 10,7% para o CO₂ para determinada comparação com estudo experimental de Jayah (2003).

Estudos paramétricos também foram realizados e concluiu-se a melhor faixa de operação para variações de razão de equivalência e teor de umidade para as duas espécies de biomassa estudadas. Concluiu-se que geralmente para as espécies gasosas estudadas o teor de umidade deveria estar abaixo de 30 % para resultados mais satisfatórios e a razão de equivalência na faixa correspondente a 2,8 a 3,1.

Para as predições obtidas pelo modelo unidimensional observamos que o comportamento assemelha-se ao observado pelo estudo experimental, seja na faixa de erro observada entre os valores de alcatrão na saída do reator, seja na descrição do fenômeno observado nos resultados unidimensionais. De modo geral o modelo descreve um complexo sistema de processos físicos e químicos que ocorrem no reator quando os balanços de massa e energia são aplicados em conjunto com informações acerca das taxas de reação dos processos de transporte físico e de reações químicas. Equações de balanceamento foram escritas para três componentes da fase sólida (a biomassa, o carvão e a umidade absorvida) e espécies gasosas que totalizam 10 dentre elas: O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , alcatrão primário e secundário. Foram consideradas 13 reações no modelo incluindo os processos de secagem e pirólise.

Podemos reforçar as diferenças de temperatura obtidas entre o gás e a superfície do sólido, o processo de pirólise de dois passos, a oxidação dos gases voláteis e alcatrão secundário, o craqueamento das partículas durante as reações heterogêneas, o efeito da temperatura de reação na razão (CO/CO_2) durante a combustão heterogênea do carvão.

A simulação mostrou que é necessário um tempo para que haja a ignição quando a temperatura do leito de carvão ainda se conserva próxima a temperatura ambiente. É necessário um tempo para que a temperatura do leito inicial de carvão chegue a níveis de gaseificação. Logo após a ignição a qualidade do gás produzido é bem irrelevante. Isso ocorre pois a temperatura não é suficiente o bastante para que as duas espécies comburentes CO e H_2 serem formados. Só conseguem atingir níveis significantes quando a temperatura na zona de gaseificação se aproxima ou ultrapassa $800\text{ }^{\circ}C$. Sendo que estas espécies aumentam gradativamente com o tempo.

Na linha de frente a zona de combustão a temperatura superficial do sólido é maior que a temperatura do gás entretanto a temperatura do gás diminua bruscamente após a zona de combustão devido a grande quantidade de calor liberada pela oxidação da fase gasosa e a temperatura do gás ultrapassa a superficial do sólido ao longo do gaseificador.

A velocidade superficial do gás, que é a mesma de entrada do ar no topo do gaseificador, cresce rapidamente ao longo de processos como secagem, pirólise e combustão. Isto ocorre devido a transferência de massa da fase sólida para a fase gasosa e também aumenta a temperatura da fase gasosa.

A zona de secagem que tipicamente é curta nos gaseificadores *downdraft* estratificados também apresenta esta característica de possuir somente alguns milímetros.

E a taxa de ar fornecido ao gaseificador parâmetro de suma importância afetando a temperatura, teor de alcatrão e a estabilidade das zonas de reação. Um suprimento grande de ar promove taxas de oxidação e ocasiona um aumento da temperatura do gás e do sólido uma vez que proporciona o craqueamento do alcatrão primário e a oxidação do alcatrão secundário.

Como sugestões para trabalhos futuros temos:

Obtenção de mais resultados experimentais, se possível com a operação do reator com a variação de parâmetros como diâmetro da partícula, injeção de vapor, injeção de ar em diferentes estágios.

Estudo mais conciso acerca das taxas cinéticas das reações que descrevem o fenômeno e não abordando somente secagem e pirólise para resultados oriundos da simulação mais próximos ao real.

Criação de interface gráfica que permitiria maior dinâmica ao usuário a operar os programas aqui apresentados tornando o trabalho mais prático.

REFERÊNCIAS

- Altafini, C. R. et al. **Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model.** Energy Conversion and Management, v.44, n.17, p 2763-2777. 2003
- Babu, B. V. and P. N. Sheth. **Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor.** Energy Conversion and Management, v. 47, n.15-16, p. 2602-2611. 2006
- Barrio, M., Fossum, M., Hustad, J.E. **Experimental investigation of samll scale gasification of woody biomass.** 2002. Tese (PhD thesis). Department of Thermal Energy and Hydropower Thromdheim, The Norwegian University of Science and Technology. Department of Thermal Energy and Hydro Power. 2002
- Basu, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Elsevier: 376 p Academic Press; 1 ed. 2010
- Bridgewater, A. V. **The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation.** Energy Research Group. Birmingham B4 7ET, UK. 1994
- Bridgewater, A. V. Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Birmingham B4 7ET, UK, Aston University. 2001
- Bryden, K. M. and K. W. Ragland. **Numerical Modeling of a Deep, Fixed Bed Combustor.** Energy & Fuels v.10, n.2, p 269-275. 1996
- Bryden K. M, Ragland KW. **Combustion of single wood log under furnace conditions.** Developments in Thermochemical Biomass Conversion, edited by Bridgwater AV and Boocock DGB, Blackie A & P, London: p 1331-1345. 1997
- Di Blasi, C. **Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation.** Chemical Engineering Science, v.51, n.7, p. 1121-1132. 1996
- Di Blasi, C. **Influences of model assumptions on the predictions of cellulose pyrolysis in the heat transfer controlled regime.** Fuel, v.75, n.1, p 58-66. 1996
- Di Blasi, C. **Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis.** Progress in Energy and Combustion Science, v.34, n.1, p. 47-90. 2008
- Dornburg, V. a. F., A. **Efficiency and economy of wood-fired biomass energy systems in relation to scale regarding heat and power generation using combustion and gasification technologies.** Biomass & Bioenergy, v.21, n.2, p. 91-108. 2001
- Ghetti P, Ricca L, Angelini L. **Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products.** Fuel, v.75, p. 565-573. 1996.

Giltrap, D. L., et al. **A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier.** Solar Energy, v.74, n.1, p 85-91. 2003

Gobel, B., et al. **The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control.** Bioresource Technology, v.98, n.10, p. 2043-2052. 2007

Higman, C. and M.v.d. Burgt. **Gasification.** Boston: Elsevier/Gulf Professional Pub. x, 391 p. 2003

Hla, S. S, A. **Theoretical and Experimental Study on a Stratified Downdraft Biomass Gasifier.** Tese (PhD Thesis). University of Melbourne, Australia, 2004

Huang, H.-J. and S. Ramaswamy. **Modeling Biomass Gasification Using Thermodynamic Equilibrium Approach.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v.154, n.1-3, p. 14-25. 2009

Jarunthammachote, S. and A. Dutta. **Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier.** Energy, v.32, n.9, p. 1660-1669. 2007

Jarunthammachote, S. and A. Dutta. **Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers.** Energy Conversion and Management, v.49, n.6, p. 1345-1356. 2008

Li, X., J. R. Grace. **Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier.** Fuel, v.80, n.2, p. 195-207. 2001

Melgar, A., et al. **Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process.** Energy Conversion and Management, v.48, n.1, p. 59-67. 2007

Padilha, J. L. **Determinação da Potência Mínima de Termelétrica para Viabilização de Projetos de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo no Estado do Pará.** 2009 Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

Pellegrini, L. F. and S. Oliveira Jr. **Exergy analysis of sugarcane gabasse gasification.** Energy, v.32, p 314 - 327. 2005

Quaak, P., H. Knoef, and H.E. Stassen. **Energy from biomass : a review of combustion and gasification technologies.** Washington, D.C.: World Bank. xvii, 78 p. 1999

Reed, T.B., A. Das, and Biomass Energy Foundation. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems.** 2nd edition. ed., Golden, Colo.: Biomass Energy Foundation. viii, 140 p. 1998

Rocha, H. M. Z. **Combustão de óleos lubrificantes usados em motores diesel**. 2009
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

Santos, M.L.d.S., *Solid fuels combustion and gasification : modeling, simulation, and equipment operation.*, New York: Marcel Dekker. xxv, 439 p. 2004

Santos, R. E. J. **Estudo experimental de um reator de gaseificação em um leito fixo de açai**. 2011, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011

Sharma, A. **Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison**. Solar Energy, v.82, n.10, p. 918-928. 2008

Sharma, A. **Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier**. Energy Conversion and Management, v.49, n.4, p. 832-842. 2008

Sheng, C. and J. Azevedo. **Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data**. Biomass and Bioenergy, v.28, n.5, p. 499-507. 2005

Sheth, P. N. and B. V. Babu. **Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier**. Bioresource Technology, v.100, n.12, p. 3127-3133. 2009

Sridhar, G., P. J. Paul. **Biomass derived producer gas as a reciprocating engine fuel--an experimental analysis**. Biomass and Bioenergy, v. 21, n.1, p. 61-72. 2001

Tinaut, F. V., et al. **Method for predicting the performance of an internal combustion engine fuelled by producer gas and other low heating value gases**. Fuel Processing Technology, v.87, n.2, p. 135-142. 2006

Tinaut, F. V., et al. **Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study**. Fuel Processing Technology, v.89, n.11, p. 1076-1089. 2008

Turns, S.R. *An introduction to combustion : concepts and applications*. 2nd ed. McGraw-Hill series in mechanical engineering. Boston: McGraw-Hill. xxiii, 676 p. 2000

Usman Ghani, M., P. T. Radulovic. **An improved model for fixed-bed coal combustion and gasification: sensitivity analysis and applications**. Fuel, v.75, n.10, p. 1213-1226. 1996.

Yang, L. **Study on the model experiment and numerical simulation for underground coal gasification**. Fuel, v.83, n.4-5, p. 573-584. 2004

Yang, W., et al. **Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air**. Fuel Processing Technology, v.87, n.3, p. 235-245. 2006

Yoshida, H., et al. **Two-stage equilibrium model for a coal gasifier to predict the accurate carbon conversion in hydrogen production.** Fuel, v.87, n.10-11, p. 2186-2193. 2008

Zainal, Z. A., R. Ali. **Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials.** Energy Conversion and Management, v.42, n.12, p. 1499-1515. 2001

Zainal, Z. A., A. Rifau. **Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier.** Biomass and Bioenergy, v.23, n.4, p. 283-289. 2002

ANEXO A – CODIGO FONTE DO MODELO ZERODIMENSIONAL

PROGRAM Gasificacao

!**O objetivo deste programa e modelar a gasificacao do caroco de acaí - Euterpea Olaracea Mart.

IMPLICIT NONE

!#Número de dimensões de xx (Número de moles (7 espécies) + Numero de moles total)

INTEGER NP

PARAMETER (NP=8)

!#Análise imediata da biomassa

DOUBLE PRECISION C, H, O, N, S

!#Pesos moleculares

DOUBLE PRECISION MW_C, MW_H, MW_N, MW_O, MW_S, MW_ar, MW_CO, MW_H2,
MW_N2, MW_CO2, MW_SO2, MW_CH4

!#Entalpias a 298 K

DOUBLE PRECISION h_lv, hf_CO2, hf_CO, hf_CH4, hf_H2O_l, hf_H2O_g, hf_N2, hf_H2,
h_R_H2O, hf_O2, hf_SO2, hf_NO

!#Constante universal dos gases, o Poder Calorifico Superior - PCS, o PHI, a umidade, a temperatura de referência

!#e o numero máximo de iterações e Pressão, HHV (Formula do channiwala)

DOUBLE PRECISION Ru, PCS, UMIDADE, T_Ref, NX, Pr, Pref, HHV, Ho_ar !PHI,

!#Definir as constantes que seram utilizadas nos polinomio termodinamicos

!* N2

DOUBLE PRECISION N2_1, N2_2, N2_3, N2_4, N2_5, N2_6, N2_7

!* H2

DOUBLE PRECISION H2_1, H2_2, H2_3, H2_4, H2_5, H2_6, H2_7

!* H2O

DOUBLE PRECISION H2O_1, H2O_2, H2O_3, H2O_4, H2O_5, H2O_6, H2O_7

!* CO2

```

DOUBLE PRECISION CO2_1, CO2_2, CO2_3, CO2_4, CO2_5, CO2_6, CO2_7

!* CO

DOUBLE PRECISION CO_1, CO_2, CO_3, CO_4, CO_5, CO_6, CO_7

!* CH4

DOUBLE PRECISION CH4_1, CH4_2, CH4_3, CH4_4, CH4_5, CH4_6, CH4_7

!* O2

DOUBLE PRECISION O2_1, O2_2, O2_3, O2_4, O2_5, O2_6, O2_7

!* SO2

DOUBLE PRECISION SO2_1, SO2_2, SO2_3, SO2_4, SO2_5, SO2_6, SO2_7

!# Dados para o cálculo da Razão de equivalência utilizada pelo Zainal et Al. (2004)

DOUBLE PRECISION Fluxo_ar, Duracao, Massa_wood, RE_1, Conver_mcul

!# Dados para o calculo da potencia do motor

DOUBLE PRECISION Pe, Effeletrica, coscsi, Effmotor

!# Dados para o cálculo da potencia disponivel

DOUBLE PRECISION diaint, Cil, effvol, effmotor, cosphiger, rpm

! *****VARIAVEIS QUE SERAO CALCULADAS
*****

! Numero de moles

DOUBLE PRECISION X, Y, Z, W, V

! Massa de umidade e massa total

DOUBLEPRECISION massa_umidade, mt

! Pesos moleculares da biomassa e da água

DOUBLE PRECISION MW_BIO, MW_H2O

! Massas

DOUBLE PRECISION MassabioUmida

! Novos valores p X, Y, Z , W e V considerando X = 1

DOUBLE PRECISION new_X, new_Y, new_Z, new_W, new_V

```

! Valores do Beta estequiométrico, beta e numero de moles da umidade

```
DOUBLE PRECISION BEST,BETA,ALPHA, AFR, AFR_est, Phi_gen,PHI
```

! Valores dos Cps, Entalpias, Entropias dos Produtos

```
DOUBLE PRECISION Cp_CO2,Cp_CO,Cp_H2,Cp_H2O,Cp_N2,Cp_CH4,Cp_R_N2, Cp_O2,
Cp_SO2,h_CO2,h_CO,h_CH4,h_H2,h_N2,h_H2O,h_R_N2,&
h_O2, h_SO2,s_CO2,s_CO,s_CH4,s_H2,s_N2,s_H2O,s_R_N2, s_O2,
s_SO2,g_CO2,g_CO,g_CH4,g_H2,g_N2,g_H2O,g_R_N2, g_O2, g_SO2
```

! Entalpia dos produtos, constantes de equilíbrio, Temperatura dos produtos, Média entre a temperatura dos produtos e a Tref,

! factor de sub-relaxação, Erro, Temperatura dos reagentes, Média entre a temperatura dos reagentes e a Tref

```
DOUBLE PRECISION h_comb, k1, k2, TP_old, T_P, T_PR, urf, ERROR, T_RR, T_R
```

! Fração molar dos produtos

```
DOUBLE PRECISION Xi_CO2, Xi_CO, Xi_H2, Xi_H2O, Xi_CH4, Xi_N2, Xi_SO2
```

! Variáveis auxiliares

```
DOUBLE PRECISION A, B1, B2, B3, B4, B5,B6,d1,D2,D3,D4,D5,D6,E1,E2,E3,E4,E5,E6
```

! Dados para o Newton Raphson e processo iterativo da Temperatura (d) - Sistema de equações

```
INTEGER nn,ntrial,i, p
```

```
DOUBLE PRECISION tolf,tolx, xx(NP),xx_old(np)
```

! Dados para o Newton Raphson e processo iterativo da Temperatura - Equação polinomial

```
DOUBLE PRECISION X1, X2, tol
```

```
INTEGER JMAX
```

! Concentração volumétrica em % e em Mol m⁻³

```
DOUBLE PRECISION v_T, v_CO2, v_CO, v_H2, v_H2O, v_CH4, v_N2, v_SO2
```

```
DOUBLE PRECISION v_CCO2, v_CCO, v_HH2, v_HH2O, v_CCH4, v_NN2, v_SSO2,
v_H2ONorm, V_Tx
```

```
DOUBLE PRECISION c_T, c_CO2, c_CO, c_H2, c_H2O, c_CH4, c_N2, c_SO2
```

! Outras variáveis, massa de água, massa de gás, Poder Calorífico inferior, massa de ar estequiométrico

```
DOUBLE PRECISION m_H2O_u,m_H2O_c,m_comb_u,m_ar, m_R,m_gas, PCI_u, PCI_s, LHV,
Y_e, m_ar_est,AF_m, AF_v, m_ar_
```

! PCI do gas frio

```
DOUBLE PRECISION beta_gas, h_gas, Qr_gas, aa1, aa2, aa3, aa4, aa5, PCI_gas2, PCI_gasfrio,
E_fg, E_fg2, MW_gas, h_gas2, h1_gas
DOUBLE PRECISION PCI1_gasfrio, qr1_gas
```

! PCI do gas quente

```
DOUBLE PRECISION hq_gas, PCI_gasquente, E_qg, E_qg2, hq_CO2, hq_CO, hq_H2, hq_H2O,
hq_N2P, hq_CH4, hq_SO2, hq_O2, hq_N2R, Qrq_gas
DOUBLE PRECISION hqq_CO2, hqq_H2O, hqq_N2P, hqq_SO2
```

! Eficiencia de conversao de massas

```
DOUBLE PRECISION Em
```

! Resultados para calculo de fluxo de biomassa para o motor

```
DOUBLE PRECISION Pm, Pg, fluxobiomassa
```

! Resultados para calculo da potência disponível de um motor que usa o gás da gasificação

! Entrada máxima de ar-gas, Maxima entrada de gas, Entrada real de gas, Potencia termica do gas, Produção mecânica máxima do motor, Produção elétrica máxima

```
DOUBLE PRECISION Emag, Meg, Erg, Ptg, Pmmm, Pem
```

```
!*****
! INÍCIO DA LEITURA DE DADOS (OS DADOS SERÃO INSERIDOS A PARTIR DESTES
PONTOS)
```

!+Análise elementar

```
C = 48.45D0      ! TEOR DE CARBONO NA BIOMASSA EM BASE SECA  [%]
H = 5.79D0       ! TEOR DE HIDROGENIO NA BIOMASSA EM BASE SECA [%]
O = 44.95D0      ! TEOR DE OXIGENIO NA BIOMASSA EM BASE SECA  [%]
N = 0.79D0       ! TEOR DE NITROGENIO NA BIOMASSA EM BASE SECA [%]
S = 0.02D0       ! TEOR DE ENXOFRE NA BIOMASSA EM BASE SECA  [%]
```

!+Pesos Moleculares

```
MW_C = 12.001D0  ! PESO MOLECULAR DO CARBONO    [kg/kmol]
MW_H = 1.0079D0  ! PESO MOLECULAR DO HIDROGENIO   [kg/kmol]
MW_N = 14.005D0  ! PESO MOLECULAR DO NITROGENIO   [kg/kmol]
MW_O = 15.9994D0 ! PESO MOLECULAR DO OXIGENIO     [kg/kmol]
MW_S = 32.066D0  ! PESO MOLECULAR DO ENXOFRE      [kg/kmol]
MW_ar = 28.85D0  ! PESO MOLECULAR DO AR           [kg/kmol]
```

!+Entalpias a 298 K

```
h_lv  = 2258.D0   ! ENTALPIA DE VAPORIZACAO DA ÁGUA [kJ/kmol]
hf_CO2 = -393546.D0 ! ENTALPIA DE FORMACAO DO CO2  [kJ/kmol]
hf_CO  = -110541.D0 ! ENTALPIA DE FORMACAO DO CO   [kJ/kmol]
hf_CH4 = -74831.D0  ! ENTALPIA DE FORMACAO DO CH4  [kJ/kmol]
hf_H2O_l = -285855.D0 ! ENTALPIA DE FORMACAO DA H2O LIQ [kJ/kmol]
```

```

hf_H2O_g= -241845.D0      ! ENTALPIA DE FORMACAO DA H2O GAS [kJ/kmol]
hf_N2  = 0.D0             ! ENTALPIA DE FORMACAO DO N2   [kJ/kmol]
hf_H2   = 0.D0            ! ENTALPIA DE FORMACAO DO H2   [kJ/kmol]
hf_O2   = 0.D0            ! ENTALPIA DE FORMACAO DO O2   [kJ/kmol]
hf_SO2  = -296842.D0      ! ENTALPIA DE FORMACAO DO SO2  [kJ/kmol]
hf_NO   = 90297.D0        ! ENTALPIA DE FORMACAO DO NO   [kJ/kmol]

!+Definir a densidade do ar [kg/m^3]

Ho_ar = 1.20114

!+Constante universal dos gases

Ru = 8.3144D0      ! CONSTANTE UNIVERSAL DOS GASES      [kJ/kmol-K]

!+Poder Calorifico Superior - PCS

PCS = 19621.43D0   ! PODER CALORIFICO SUPERIOR MEDIDO   [kJ/kg]

!+Definir o PHI

!PHI = 2.80  ! RAZAO DE EQUIVALENCIA - PHI

! Laço do PHi

DO Phi=2.4,4.1,0.1

!+Definir a umidade

UMIDADE = 50.D0    ! UMIDADE CONTIDA NA BIOMASSA UMIDA [%]

!+Definir a temperatura de referência

T_Ref = 298.15d0

!+Definir o numero máximo de iterações

NX = 100000

!+Definir o factor de sub-relaxação

urf = 0.1d0

!+Chute inicial para a temperatura

T_P = 900.d0        ! CHUTE INICIAL PARA TEMPERATURA DOS PRODUTOS [K]

!+Definir temperatura de entrada do ar

T_R = 298.15d0      ! TEMPERATURA DO AR [K]

```

!+Definir Pressão ! PRESSÃO = 1 atm = 101325 kPa

Pref = 1.D0

!+Definir valores das rodadas experimental Zainal

!Fluxo_ar= 400.d0 ! l/min
 !Duracao= 285.d0 ! minutos
 !Massa_wood= 20.d0 ! kg de biomassa
 !RE_1= 5.22d0 ! m³ de ar/kg de biomassa
 !Conver_mcub= 10.d-3 ! Fluxo de ar => de Litros p m³

!+ Parametros potencia motor

Pe = 60d0 !KWe
 Effeletrica = 0.96d0
 coscsi = 0.8d0
 effmotor = 0.3d0

!+ Calculo da potência disponível de um motor com gas de madeira

diaint = 84.14d0 ! Diametro interior [mm]
 Cil = 3.56d0 ! Cilindrada [l] ou [dm³]
 effvol = 0.8d0 ! Efficiencia volumetrica do motor [%]
 effmotor = 0.28d0 ! Efficiencia do motor [%]
 cosphiger = 0.8d0 ! Máxima produção elétrica
 rpm = 1500 ! rotações por minuto

!+Parametros do método de Newton-Raphson para solucionar o sistema

nn=8 !Nº de Equações
 ntrial= 1000000
 tolf= 1.d-10
 tolx= 1.d-10

DO i=1,nn
 xx(i)=0.d0
 END DO

xx(1)= 1.d0
 xx(2)= 1.d0
 xx(3)= 0.001d0
 xx(4)= 0.001d0
 xx(5)= 1.d0
 xx(6)= 0.001d0
 xx(7)= 2.d0
 xx(8)= 0.001d0

!+Parametros do método de Newton-Raphson para solucionar equações (polinômio)

x1 = 300.d0

```
x2 = 1300.d0
tol = 1.d-10
JMAX=10000000
```

```
! Equacoes
```

```
X = C/MW_C
Y = H/MW_H
Z = O/MW_O
W = N/MW_N
V = S/MW_S
```

```
! Massas
```

```
mt = C + H + O + N + S
massa_umidade=mt/(1-umidade/100)
```

```
! Dividindo todos para ficar CHyOzNw
```

```
new_X = X/X
new_Y = Y/X
new_Z = Z/X
new_W = W/X
new_V = V/X
```

```
! Pesos Moleculares
```

```
MW_CO2 = MW_C + 2*MW_O
MW_CO = MW_C + MW_O
MW_H2 = 2*MW_H
MW_N2 = 2*MW_N
MW_CH4 = MW_C + 4*MW_H
MW_SO2 = MW_S + 2*MW_O
MW_H2O = MW_H*2 + MW_O
MW_BIO = MW_C*new_X + MW_H*new_Y + MW_O*new_Z + MW_N*new_W +
MW_S*new_V
```

```
! Betas e Alpha
```

```
BEST = new_X + new_Y/4 - new_Z/2 + new_W/2 + new_V
BETA = BEST/PHI
ALPHA= (UMIDADE*MW_bio)/(MW_H2O*(100-UMIDADE)) !Caso a umidade for em base
umida
```

```
!ALPHA = (UMIDADE*MW_bio)/(MW_H2O*100)          !Caso a umidade for em base seca
```

```
!Cálculo do AFR e AFR Est
```

```
AFR_est = (MW_ar/MW_bio)*(alpha*best/1)
AFR = PHI* AFR_est
```

```
! *Entalpia do combustível
```

```

HHV = 0.3491*C + 1.1783*H + 0.1005*S - 0.1034*O -0.0151*N
h_comb = PCS * MW_BIO +
((new_X*hf_CO2)+(new_Y/2*hf_H2O_l)+(new_V*hf_SO2)+(new_W*hf_NO)

```

! Inicio da iteração da temperatura

```
DO    p=1, NX
```

```
TP_old = T_P
```

```
Do i=1,8
```

```
xx_old(i)=xx(i)
```

```
IF (T_P<1000) THEN
```

!+Constantes dos polinômios termodinâmicos (condição if para as constantes)

```
!*N2
```

```
N2_1 = 3.298677000D0
```

```
N2_2 = 1.408240400D-3
```

```
N2_3 = -3.963222000D-6
```

```
N2_4 = 5.641515000D-9
```

```
N2_5 = -2.444854000D-12
```

```
N2_6 = -1.020899900D3
```

```
N2_7 = 3.950372000D0
```

```
!* H2
```

```
H2_1 = 3.298124000D0
```

```
H2_2 = 8.249441000D-4
```

```
H2_3 = -8.143015000D-7
```

```
H2_4 = -9.475434000D-11
```

```
H2_5 = 4.134872000D-13
```

```
H2_6 = -1.012520900D3
```

```
H2_7 = -3.294094000D0
```

```
!* H2O
```

```
H2O_1 = 3.386842000D0
```

```
H2O_2 = 3.474982000D-3
```

```
H2O_3 = -6.354696000D-6
```

```
H2O_4 = 6.968581000D-9
```

```
H2O_5 = -2.506588000D-12
```

```
H2O_6 = -3.020811000D4
```

```
H2O_7 = 2.590232000D0
```

```
!* CO2
```

```
CO2_1 = 2.275724000D0
```

```
CO2_2 = 9.922072000D-3
```

```

CO2_3 = -1.040911300D-5
CO2_4 = 6.866686000D-9
CO2_5 = -2.117280000D-12
CO2_6 = -4.837314000D4
CO2_7 = 1.018848800D1

```

```
!* CO
```

```

CO_1 = 3.262451000D0
CO_2 = 1.511940900D-3
CO_3 = -3.881755000D-6
CO_4 = 5.581944000D-9
CO_5 = -2.474951000D-12
CO_6 = -1.431053900D4
CO_7 = 4.848897000D0

```

```
!* CH4
```

```

CH4_1 = 7.787415000D-1
CH4_2 = 1.747668000D-2
CH4_3 = -2.783409000D-5
CH4_4 = 3.049708000D-8
CH4_5 = -1.223930700D-11
CH4_6 = -9.825229000D3
CH4_7 = 1.372219500D1

```

```
!* O2
```

```

O2_1 = 3.212936000D0
O2_2 = 1.127486400D-3
O2_3 = -5.756150000D-7
O2_4 = 1.313877300D-09
O2_5 = -8.768554000D-13
O2_6 = -1.005249000D3
O2_7 = 6.034737000D0

```

```
!*SO2
```

```

SO2_1= 2.911438
SO2_2= 0.008103022
SO2_3= -0.00000690671
SO2_4= 0.000000003329015
SO2_5= -8.777121D-13
SO2_6= -36878.81
SO2_7= 11.117403

```

```
! Valor das constantes para temperaturas acima de 1000K
```

```
ELSE
```

!*N2

N2_1 = 2.926640000D0
 N2_2 = 1.487976800D-3
 N2_3 = -5.684760000D-7
 N2_4 = 1.009703800D-10
 N2_5 = -6.753351000D-15
 N2_6 = -9.227977000D2
 N2_7 = 5.980528000D0

!* H2

H2_1 = 2.991423000D0
 H2_2 = 7.000644000D-4
 H2_3 = -5.633828000D-8
 H2_4 = -9.231578000D-12
 H2_5 = 1.582751900D-15
 H2_6 = -8.350340000D2
 H2_7 = -1.355110100D0

!* H2O

H2O_1 = 2.672145000D0
 H2O_2 = 3.056293000D-3
 H2O_3 = -8.730260000D-7
 H2O_4 = 1.200996400D-10
 H2O_5 = -6.391618D-15
 H2O_6 = -2.989921000D4
 H2O_7 = 6.862817000D0

!* CO2

CO2_1 = 4.453623000D0
 CO2_2 = 3.140168000D-3
 CO2_3 = -1.278410500D-6
 CO2_4 = 2.393996000D-10
 CO2_5 = -1.6690333D-14
 CO2_6 = -4.896696000D4
 CO2_7 = -9.553959000D-1

!* CO

CO_1 = 3.025078000D0
 CO_2 = 1.442688500D-3
 CO_3 = -5.630827000D-7
 CO_4 = 1.018581300D-10
 CO_5 = -6.910951D-15
 CO_6 = -1.426835000D4
 CO_7 = 6.108217000D0

!* CH4

```

CH4_1 = 1.683478000D0
CH4_2 = 1.023723600D-2
CH4_3 = -3.875128000D-6
CH4_4 = 6.785585000D-10
CH4_5 = -4.503423D-14
CH4_6 = -1.008078700D4
CH4_7 = 9.623395000D0

```

```
!* O2
```

```

O2_1 = 3.697578000D0
O2_2 = 6.135197000D-4
O2_3 = -1.258842000D-7
O2_4 = 1.775281000D-11
O2_5 = -1.1364354D-15
O2_6 = -1.233930100D3
O2_7 = 3.189165000D0

```

```
!*SO2
```

```

SO2_1= 5.254498000D0
SO2_2= 1.978545000D-3
SO2_3= -8.204226000D-07
SO2_4= 1.576383000D-10
SO2_5= -1.1204512D-14
SO2_6= -3.756885000D4
SO2_7= -1.146056300D0

```

```
END IF
```

```
enddo
```

```
! Equacoes das propriedades termodinamicas
```

```
!+++REAGENTES
```

```
! *Cp dos reagentes
```

```

Cp_O2= (O2_1 + O2_2*T_R + O2_3*T_R**2 + O2_4*T_R**3 + O2_5*T_R**4)*Ru
Cp_R_N2= (N2_1 + N2_2*T_R + N2_3*T_R**2 + N2_4*T_R**3 + N2_5*T_R**4)*Ru

```

```
!* Entalpia dos Reagentes
```

```

h_O2 = (O2_1 + O2_2/2*T_R + O2_3/3*T_R**2 + O2_4/4*T_R**3 + O2_5/5*T_R**4 +
O2_6/T_R)*(Ru*T_R)
h_R_N2 = (N2_1 + N2_2/2*T_R + N2_3/3*T_R**2 + N2_4/4*T_R**3 + N2_5/5*T_R**4 +
N2_6/T_R)*(Ru*T_R)

```

```
! *Entropia dos reagentes
```

$$s_{O_2} = (O2_1 \cdot \log(T_R) + O2_2 \cdot T_R + O2_3/2 \cdot T_R^{**2} + O2_4/3 \cdot T_R^{**3} + O2_5/4 \cdot T_R^{**4} + O2_7) \cdot Ru$$

$$s_{R_N2} = (N2_1 \cdot \log(T_R) + N2_2 \cdot T_R + N2_3/2 \cdot T_R^{**2} + N2_4/3 \cdot T_R^{**3} + N2_5/4 \cdot T_R^{**4} + N2_7) \cdot Ru$$

! *Gibbs dos reagentes

$$g_{O_2} = h_{O_2} - s_{O_2} \cdot T_R$$

$$g_{R_N2} = h_{R_N2} - s_{R_N2} \cdot T_R$$

!+++PRODUTOS

! *CP dos produtos

$$Cp_CO = (CO_1 + CO_2 \cdot T_P + CO_3 \cdot T_P^{**2} + CO_4 \cdot T_P^{**3} + CO_5 \cdot T_P^{**4}) \cdot Ru$$

$$Cp_CO2 = (CO2_1 + CO2_2 \cdot T_P + CO2_3 \cdot T_P^{**2} + CO2_4 \cdot T_P^{**3} + CO2_5 \cdot T_P^{**4}) \cdot Ru$$

$$Cp_H2 = (H2_1 + H2_2 \cdot T_P + H2_3 \cdot T_P^{**2} + H2_4 \cdot T_P^{**3} + H2_5 \cdot T_P^{**4}) \cdot Ru$$

$$Cp_H2O = (H2O_1 + H2O_2 \cdot T_P + H2O_3 \cdot T_P^{**2} + H2O_4 \cdot T_P^{**3} + H2O_5 \cdot T_P^{**4}) \cdot Ru$$

$$Cp_N2 = (N2_1 + N2_2 \cdot T_P + N2_3 \cdot T_P^{**2} + N2_4 \cdot T_P^{**3} + N2_5 \cdot T_P^{**4}) \cdot Ru$$

$$Cp_CH4 = (CH4_1 + CH4_2 \cdot T_P + CH4_3 \cdot T_P^{**2} + CH4_4 \cdot T_P^{**3} + CH4_5 \cdot T_P^{**4}) \cdot Ru$$

$$Cp_SO2 = (SO2_1 + SO2_2 \cdot T_P + SO2_3 \cdot T_P^{**2} + SO2_4 \cdot T_P^{**3} + SO2_5 \cdot T_P^{**4}) \cdot Ru$$

! *Entalpia dos produtos

$$h_{CO2} = (CO2_1 + CO2_2/2 \cdot T_P + CO2_3/3 \cdot T_P^{**2} + CO2_4/4 \cdot T_P^{**3} + CO2_5/5 \cdot T_P^{**4} + CO2_6/T_P) \cdot (Ru \cdot T_P)$$

$$h_{CO} = (CO_1 + CO_2/2 \cdot T_P + CO_3/3 \cdot T_P^{**2} + CO_4/4 \cdot T_P^{**3} + CO_5/5 \cdot T_P^{**4} + CO_6/T_P) \cdot (Ru \cdot T_P)$$

$$h_{CH4} = (CH4_1 + CH4_2/2 \cdot T_P + CH4_3/3 \cdot T_P^{**2} + CH4_4/4 \cdot T_P^{**3} + CH4_5/5 \cdot T_P^{**4} + CH4_6/T_P) \cdot (Ru \cdot T_P)$$

$$h_{H2} = (H2_1 + H2_2/2 \cdot T_P + H2_3/3 \cdot T_P^{**2} + H2_4/4 \cdot T_P^{**3} + H2_5/5 \cdot T_P^{**4} + H2_6/T_P) \cdot (Ru \cdot T_P)$$

$$h_{H2O} = (H2O_1 + H2O_2/2 \cdot T_P + H2O_3/3 \cdot T_P^{**2} + H2O_4/4 \cdot T_P^{**3} + H2O_5/5 \cdot T_P^{**4} + H2O_6/T_P) \cdot (Ru \cdot T_P)$$

$$h_{N2} = (N2_1 + N2_2/2 \cdot T_P + N2_3/3 \cdot T_P^{**2} + N2_4/4 \cdot T_P^{**3} + N2_5/5 \cdot T_P^{**4} + N2_6/T_P) \cdot (Ru \cdot T_P)$$

$$h_{SO2} = (SO2_1 + SO2_2/2 \cdot T_P + SO2_3/3 \cdot T_P^{**2} + SO2_4/4 \cdot T_P^{**3} + SO2_5/5 \cdot T_P^{**4} + SO2_6/T_P) \cdot (Ru \cdot T_P)$$

! *Entropia dos produtos

$$s_{CO2} = (CO2_1 \cdot \log(T_P) + CO2_2 \cdot T_P + CO2_3/2 \cdot T_P^{**2} + CO2_4/3 \cdot T_P^{**3} + CO2_5/4 \cdot T_P^{**4} + CO2_7) \cdot Ru$$

$$s_{CO} = (CO_1 \cdot \log(T_P) + CO_2 \cdot T_P + CO_3/2 \cdot T_P^{**2} + CO_4/3 \cdot T_P^{**3} + CO_5/4 \cdot T_P^{**4} + CO_7) \cdot Ru$$

$$s_{H2} = (H2_1 \cdot \log(T_P) + H2_2 \cdot T_P + H2_3/2 \cdot T_P^{**2} + H2_4/3 \cdot T_P^{**3} + H2_5/4 \cdot T_P^{**4} + H2_7) \cdot Ru$$

$$s_{H2O} = (H2O_1 \cdot \log(T_P) + H2O_2 \cdot T_P + H2O_3/2 \cdot T_P^{**2} + H2O_4/3 \cdot T_P^{**3} + H2O_5/4 \cdot T_P^{**4} + H2O_7) \cdot Ru$$

$$s_{N2} = (N2_1 \cdot \log(T_P) + N2_2 \cdot T_P + N2_3/2 \cdot T_P^{**2} + N2_4/3 \cdot T_P^{**3} + N2_5/4 \cdot T_P^{**4} + N2_7) \cdot Ru$$

$$s_{CH4} = (CH4_1 * \log(T_P) + CH4_2 * T_P + CH4_3 / 2 * T_P^{**2} + CH4_4 / 3 * T_P^{**3} + CH4_5 / 4 * T_P^{**4} + CH4_7) * Ru$$

$$s_{SO2} = (SO2_1 * \log(T_P) + SO2_2 * T_P + SO2_3 / 2 * T_P^{**2} + SO2_4 / 3 * T_P^{**3} + SO2_5 / 4 * T_P^{**4} + SO2_7) * Ru$$

! *Gibbs dos produtos

$$g_{CO2} = h_{CO2} - s_{CO2} * T_P$$

$$g_{CO} = h_{CO} - s_{CO} * T_P$$

$$g_{H2} = h_{H2} - s_{H2} * T_P$$

$$g_{H2O} = h_{H2O} - s_{H2O} * T_P$$

$$g_{N2} = h_{N2} - s_{N2} * T_P$$

$$g_{CH4} = h_{CH4} - s_{CH4} * T_P$$

$$g_{SO2} = h_{SO2} - s_{SO2} * T_P$$

! *Frações molares

$$Xi_{CO2} = xx(1)/xx(7)$$

$$Xi_{CO} = xx(2)/xx(7)$$

$$Xi_{H2} = xx(3)/xx(7)$$

$$Xi_{H2O} = xx(4)/xx(7)$$

$$Xi_{CH4} = xx(5)/xx(7)$$

$$Xi_{N2} = xx(6)/xx(7)$$

$$Xi_{SO2} = xx(8)/xx(7)$$

! *Constantes de equilíbrio

$$k1 = \exp(-(g_{CH4} - 2 * g_{H2}) / (Ru * T_P))$$

$$k2 = \exp(-(g_{CO2} + g_{H2} - g_{CO} - g_{H2O}) / (Ru * T_P))$$

! *Chamada da subrotina do Newton raphson

CALL mnewt(nn,ntrial,tolf,tolx, new_X, new_Y, new_Z, new_W, new_V, alpha, beta, k1, k2,xx)

! *calcula da temperatura

! *equação global que descreve HP = HR considerando as integrais de Cp

$$A = h_{comb} + hf_{H2O_1} * \alpha + hf_{O2} * \beta + 3.76d0 * hf_{N2} * \beta - (hf_{CH4} * xx(5) + hf_{CO} * xx(2) + hf_{CO2} * xx(1) + hf_{H2} * xx(3) + hf_{H2O_g} * xx(4) + hf_{N2} * xx(6) + hf_{SO2} * xx(8))$$

$$B1 = (CH4_1 * xx(5) * Ru + CO_1 * xx(2) * Ru + CO2_1 * xx(1) * Ru + H2_1 * xx(3) * Ru + H2O_1 * xx(4) * Ru + N2_1 * xx(6) * Ru + SO2_1 * xx(8) * Ru)$$

$$B2 = ((CH4_2 * xx(5) * Ru) / 2 + (CO_2 * xx(2) * Ru) / 2 + (CO2_2 * xx(1) * Ru) / 2 + (H2_2 * xx(3) * Ru) / 2 + (H2O_2 * xx(4) * Ru) / 2 + (N2_2 * xx(6) * Ru) / 2 + (SO2_2 * xx(8) * Ru) / 2)$$

$$B3 = ((CH4_3 * xx(5) * Ru) / 3 + (CO_3 * xx(2) * Ru) / 3 + (CO2_3 * xx(1) * Ru) / 3 + (H2_3 * xx(3) * Ru) / 3 + (H2O_3 * xx(4) * Ru) / 3 + (N2_3 * xx(6) * Ru) / 3 + (SO2_3 * xx(8) * Ru) / 3)$$

```

B4 =
((CH4_4*xx(5)*Ru)/4+(CO_4*xx(2)*Ru)/4+(CO2_4*xx(1)*Ru)/4+(H2_4*xx(3)*Ru)/4+(H2O_4*xx(
4)*Ru)/4+(N2_4*xx(6)*Ru)/4+&
(SO2_4*xx(8)*Ru)/4)
B5 =
((CH4_5*xx(5)*Ru)/5+(CO_5*xx(2)*Ru)/5+(CO2_5*xx(1)*Ru)/5+(H2_5*xx(3)*Ru)/5+(H2O_5*xx(
4)*Ru)/5+(N2_5*xx(6)*Ru)/5+&
(SO2_5*xx(8)*Ru)/5)

D1 = (beta* O2_1+3.76D0*beta* N2_1)*Ru*T_R
D2 = ((beta* O2_2)/2+1.88D0*beta*N2_2)*Ru*T_R**2
D3 = ((beta* O2_3)/3+1.25333D0*beta*N2_3)*Ru* T_R**3
D4 = ((beta* O2_4)/4+0.94d0*beta*N2_4)*Ru*T_R**4
D5 = ((beta* O2_5)/5+0.752D0*beta*N2_5)*Ru*T_R**5

D6 = D1 + D2 + D3 + D4 + D5

E1=(CH4_1*xx(5)*Ru+CO_1*xx(2)*Ru+CO2_1*xx(1)*Ru+H2_1*xx(3)*Ru+H2O_1*xx(4)*Ru+N2
_1*xx(6)*Ru+SO2_1*xx(8)*Ru-beta*O2_1*Ru-&
3.76D0*beta*N2_1*Ru)*T_ref
E2=((CH4_2*xx(5)*Ru)/2)+((CO_2*xx(2)*Ru)/2)+((CO2_2*xx(1)*Ru)/2)+((H2_2*xx(3)*Ru)/2)+((
H2O_2*xx(4)*Ru)/2)+((N2_2*xx(6)*Ru)/2)+&
((SO2_2*xx(8)*Ru)/2)-(beta* O2_2*Ru)/2 - (1.88d0*beta*N2_2*Ru)*T_ref**2
E3=((CH4_3*xx(5)*Ru)/3)+((CO2_3*xx(1)*Ru)/3)+((CO_3*xx(2)*Ru)/3)+((H2_3*xx(3)*Ru)/3)+((
H2O_3*xx(4)*Ru)/3)+((N2_3*xx(6)*Ru)/3)+&
((SO2_3*xx(8)*Ru)/3)-(beta* O2_3*Ru)/3-(1.25333d0*beta*N2_3*Ru)*T_ref**3
E4=((CH4_4*xx(5)*Ru)/4)+((CO2_4*xx(1)*Ru)/4)+((CO_4*xx(2)*Ru)/4)+((H2_4*xx(3)*Ru)/4)+((
H2O_4*xx(4)*Ru)/4)+((N2_4*xx(6)*Ru)/4)+&
((SO2_4*xx(8)*Ru)/4)-(beta*O2_4*Ru)/4-(0.94D0* beta*N2_4*Ru)*T_ref**4
E5=((CH4_5*xx(5)*Ru)/5)+((CO2_5*xx(1)*Ru)/5)+((CO_5*xx(2)*Ru)/5)+((H2_5*xx(3)*Ru)/5)+((
H2O_5*xx(4)*Ru)/5)+((N2_5*xx(6)*Ru)/5)+&
((SO2_5*xx(8)*Ru)/5)-(beta* O2_5*Ru)/5-(0.752D0*beta*N2_5*Ru)*T_ref**5
E6= E1 + E2 + E3 + E4 + E5

print *, T_P, error

call rtnewton(x1,x2,tol,JMAX,T_P, A, B1, B2, B3, B4, B5, d6,e6)

! Sub relaxamento (Artifício Numérico para o cálculo de TP)

T_P = urf*T_P+(1.d0-urf)*TP_old

! Erro

ERROR =DABS(T_P - TP_old)/T_P
Error =dmax1(error,dabs(xx(7)-xx_old(7))/xx(7))

IF (ERROR.LE.1.d-10) THEN

GO TO 10

END IF

```

END DO

10 CONTINUE

!Massa do gás

$m_{\text{gas}} = xx(1)*MW_{\text{CO2}} + xx(2)*MW_{\text{CO}} + xx(3)*MW_{\text{H2}} + xx(4)*MW_{\text{H2O}} + xx(5)*MW_{\text{CH4}}$
 $+ xx(6)*MW_{\text{N2}} + xx(8)*MW_{\text{SO2}}$

! Concentração volumétrica

$v_T = (xx(7) * Ru * T_P) / Pref$
 $v_{\text{CO2}} = (xx(1) * Ru * T_P) / (Pref * v_T) * 100$
 $v_{\text{CO}} = (xx(2) * Ru * T_P) / (Pref * v_T) * 100$
 $v_{\text{H2}} = (xx(3) * Ru * T_P) / (Pref * v_T) * 100$
 $v_{\text{H2O}} = (xx(4) * Ru * T_P) / (Pref * v_T) * 100$
 $v_{\text{CH4}} = (xx(5) * Ru * T_P) / (Pref * v_T) * 100$
 $v_{\text{N2}} = (xx(6) * Ru * T_P) / (Pref * v_T) * 100$
 $v_{\text{SO2}} = (xx(8) * Ru * T_P) / (Pref * v_T) * 100$

! Concentração volumétrica Normalizada

$v_{Tx} = v_{\text{CO2}} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H2}} + v_{\text{H2O}} + v_{\text{CH4}} + v_{\text{N2}} + v_{\text{SO2}}$
 $v_{\text{H2ONorm}} = v_{\text{H2O}} / v_{Tx}$
 $v_{\text{CCO2}} = (v_{\text{H2ONorm}} / v_{\text{CO2}}) + v_{\text{CO2}}$
 $v_{\text{CCO}} = (v_{\text{H2ONorm}} / v_{\text{CO}}) + v_{\text{CO}}$
 $v_{\text{HH2}} = (v_{\text{H2ONorm}} / v_{\text{H2}}) + v_{\text{H2}}$
 $v_{\text{CCH4}} = (v_{\text{H2ONorm}} / v_{\text{CH4}}) + v_{\text{CH4}}$
 $v_{\text{NN2}} = (v_{\text{H2ONorm}} / v_{\text{N2}}) + v_{\text{N2}}$
 $v_{\text{SSO2}} = (v_{\text{H2ONorm}} / v_{\text{SO2}}) + v_{\text{SO2}}$

! Concentração (mol m-3)

$c_T = (xx(7) * Ru * T_P) / Pref$
 $c_{\text{CO2}} = (xx(1) * 100 * Ru * T_P) / (Pref * c_T)$
 $c_{\text{CO}} = (xx(2) * Ru * T_P) / (Pref * c_T)$
 $c_{\text{H2}} = (xx(3) * Ru * T_P) / (Pref * c_T)$
 $c_{\text{H2O}} = (xx(4) * Ru * T_P) / (Pref * c_T)$
 $c_{\text{CH4}} = (xx(5) * Ru * T_P) / (Pref * c_T)$
 $c_{\text{N2}} = (xx(6) * Ru * T_P) / (Pref * c_T)$
 $c_{\text{SO2}} = (xx(8) * Ru * T_P) / (Pref * c_T)$

!Massa biomassa umida

$m_{\text{H2O}_u} = \alpha * MW_{\text{H2O}}$
 $m_{\text{H2O}_c} = \text{new_y} / 2 * MW_{\text{H2O}}$
 $m_{\text{comb}_u} = MW_{\text{BIO}} + m_{\text{H2O}_u}$

!Massa de ar Esteq

$$m_{ar_est} = (3.76D0 * best * MW_N * 2) + (2 * MW_O * best)$$

$$AF_m = m_{ar_est} / MW_bio$$

$$AF_v = AF_m / Ho_ar$$

$$m_{ar_} = m_{ar} / mw_bio$$

! Massa de ar

$$m_{ar} = 4.76D0 * beta * MW_ar$$

$$m_R = m_{comb_u} + m_{ar}$$

! PCI da Biomassa

$$PCI_s = PCS - 8.936 * h_{lv} * (H/100)$$

$$PCI_u = PCS * MW_bio / m_{comb_u} - (m_{H2O_c} + m_{H2O_u}) / m_{comb_u} * h_{lv}$$

! PCI do gás - Queima dos produtos com O2 formando CO2, H2O e N2

$$aa1 = Xi_CO2 + Xi_CO + Xi_CH4$$

$$aa2 = Xi_H2 + Xi_H2O + Xi_CH4 * 2$$

$$aa4 = Xi_SO2$$

$$aa5 = Xi_CO2 * 2 + Xi_CO + Xi_H2O + Xi_SO2 * 2$$

$$Beta_gas = (aa1 * 2 + aa2 - aa4 * 2 - aa5) / 2$$

$$aa3 = Xi_N2 + 3.76 * beta_gas$$

$$h_{gas} = (Xi_CO2 * hf_CO2 + Xi_CO * hf_CO + Xi_H2 * hf_H2 + Xi_H2O * hf_H2O_g + Xi_CH4 * hf_CH4 + Xi_N2 * hf_N2 + Xi_SO2 * hf_SO2)$$

$$h1_gas = (Xi_CO2 * hf_CO2 + Xi_CO * hf_CO + Xi_H2 * hf_H2 + Xi_CH4 * hf_CH4 + Xi_N2 * hf_N2 + Xi_SO2 * hf_SO2)$$

$$Qr_gas = aa1 * hf_CO2 + aa2 * hf_H2O_g + aa3 * hf_N2 + aa4 * hf_SO2 - (h_{gas} + beta_gas * (hf_O2 + 3.76 * hf_N2))$$

$$Qr1_gas = aa1 * hf_CO2 + aa2 * hf_H2O_g + aa3 * hf_N2 + aa4 * hf_SO2 - (h_{gas} + beta_gas * (hf_O2 + 3.76 * hf_N2))$$

$$PCI_gasfrio = (-Qr_gas) * (Pref / (Ru * 273.15)) \quad \text{! Multiplica por } P/Ru * T_ref \text{ p/ Tranformar de kJ/kmol para kJ/Nm}^3$$

$$PCI1_gasfrio = (-Qr1_gas)$$

$$PCI_gas2 = (126 * v_CO + 358 * v_CH4 + 108 * v_H2) / 1000 \quad \text{! Formula empirica sugerida por Nogueira \& Lora (2004)}$$

! Eficiencia do gas frio

$$Y_e = (xx(7) * Ru * T_ref) / (Pref * MW_Bio) \quad \text{! Formula empirica sugerida por Nogueira \& Lora (2004)}$$

$$E_fg = (Y_e * PCI_gasfrio / PCI_s)$$

$$E_fg2 = (m_{gas} * PCI_gasfrio) / (MW_bio * PCI_s)$$

! Eficiencia do gas quente

$$hq_CO2 = Xi_CO2 * (hf_CO2 + (CO2_1 * Ru * (T_P - T_ref)) + (1/2 * CO2_2 * Ru * (T_P^{**2} - T_ref^{**2})) + (1/3 * CO2_3 * Ru * (T_P^{**3} - T_ref^{**3}))) + \&$$

$$(1/4*CO2_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4}))+ (1/5*CO2_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_CO = Xi_CO*(hf_CO + (CO_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*CO_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*CO_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*CO_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*CO_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_H2 = Xi_H2*(hf_H2 + (H2_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*H2_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*H2_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*H2_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*H2_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_H2O = Xi_H2O*(hf_H2O_g + (H2O_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*H2O_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*H2O_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*H2O_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*H2O_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_CH4 = Xi_CH4*(hf_CH4 + (CH4_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*CH4_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*CH4_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*CH4_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*CH4_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_N2P = Xi_N2*(hf_N2 + (N2_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*N2_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*N2_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*N2_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*N2_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_SO2 = Xi_SO2*(hf_SO2 + (Ru*SO2_1*(T_P - T_ref)) + (1/2*Ru*SO2_2*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*Ru*SO2_3*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*Ru*SO2_4*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*Ru*SO2_5*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_O2 = beta_gas*(hf_O2 + (O2_1*Ru*(T_R - T_ref)) + (1/2*O2_2*Ru*(T_R^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*O2_3*Ru*(T_R^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*O2_4*Ru*(T_R^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*O2_5*Ru*(T_R^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_N2R = beta_gas*3.76*(hf_N2 + (N2_1*Ru*(T_r - T_ref)) + (1/2*N2_2*Ru*(T_R^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*N2_3*Ru*(T_R^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*N2_4*Ru*(T_R^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*N2_5*Ru*(T_R^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hq_gas = hq_CO2 + hq_CO + hq_H2 + hq_H2O + hq_CH4 + hq_N2P + hq_SO2 + hq_O2 + hq_N2R$$

! Produtos da combustao dos gases

$$hqq_CO2 = (hf_CO2 + (CO2_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*CO2_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*CO2_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*CO2_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*CO2_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hqq_H2O = (hf_H2O_g + (H2O_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*H2O_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*H2O_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*H2O_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*H2O_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hqq_N2P = (hf_N2 + (N2_1*Ru*(T_P - T_ref)) + (1/2*N2_2*Ru*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*N2_3*Ru*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \& \\ (1/4*N2_4*Ru*(T_P^{**4} - T_ref^{**4})) + (1/5*N2_5*Ru*(T_P^{**5} - T_ref^{**5})))$$

$$hqq_SO2 = (hf_SO2 + (Ru*SO2_1*(T_P - T_ref)) + (1/2*Ru*SO2_2*(T_P^{**2} - T_ref^{**2}))) + (1/3*Ru*SO2_3*(T_P^{**3} - T_ref^{**3})) + \&$$

$$1/4 * Ru * SO2_4 * (T_P^{**4} - T_ref^{**4}) + 1/5 * Ru * SO2_5 * (T_P^{**5} - T_ref^{**5}))$$

$$Qr_gas = aa1 * hqq_CO2 + aa2 * hqq_H2O + aa3 * hqq_N2P + aa4 * hqq_SO2 - hq_gas$$

$$PCI_gasquente = (-Qr_gas * (Pref / (Ru * 273.15)))$$

$$E_qg = (Y_e * PCI_gasquente / PCI_s)$$

$$E_qg2 = (m_gas * PCI_gasquente) / (MW_bio * PCI_s)$$

! Conversão de massa - eficiencia

$$Em = (m_gas) / (m_R)$$

! *Calculo da potencia do motor com uso de gas pobre

$$Pm = (Pe / (Effeletrica * coscsi))$$

$$Pg = Pm / Effmotor$$

$$fluxobiomassa = (Pg / (PCI_s * E_qg))$$

! * Calculo da energia disponivel de um motor que opera com gases

$$Emag = (0.5d0 * rpm * diaint) / (60 * 1000)$$

$$Meg = AFR * emag$$

$$Erg = Meg * effvol$$

$$Ptg = erg * PCI_gasfrio$$

$$Pmmm = ptg * effmotor$$

$$Pem = Pmmm * cosphiger$$

!***Impressao dos resultados - Geracao de um arquivo tipo bloco de notas (.txt)

open(unit=1, file='acai50-2.txt')

print *, 'digite uma qualquer tecla para ver os resultados'

read (*, *)

WRITE (1, *) '*****'

WRITE (1, *) ' '

WRITE (1, *) 'PARA O PHI =', PHI

WRITE (1, *) ' '

WRITE (1, *) '*****'

WRITE (1, *) ' '

WRITE (1, *) ' NUMERO DE ATOMOS'

WRITE (1, *) ' '

WRITE (1, *) 'CARBONO =', new_X

WRITE (1, *) 'HIDROGENIO =', new_Y

WRITE (1, *) 'OXIGENIO =', new_Z

WRITE (1, *) 'NITROGENIO =', new_W

WRITE (1, *) 'ENXOFRE =', new_V

WRITE (1, *) ' '

WRITE (1, *) '*****'

WRITE (1, *) ' '

WRITE (1, *) ' PESO MOLECULAR DO COMBUSTIVEL '

WRITE (1, *) ' '

```

WRITE (1,*)'Peso molecular do combustivel = ', MW_BIO,'[kg/kmol]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' BETAS
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Beta estequiometrico =', BEST
WRITE (1,*)'Beta =', BETA
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' NUMERO DE MOLES DA UMIDADE
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Alpha =', ALPHA, '[kmol]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' ENTALPIAS DOS REAGENTES
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Entalpia do O2 =', h_O2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do N2 =', h_R_N2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' ENTALPIAS DOS PRODUTOS
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Entalpia do CO2 =', h_CO2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do CO =', h_CO, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do H2 =', h_H2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do H2O =', h_H2O, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do CH4 =', h_CH4, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do N2 =', h_N2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do SO2 =', h_SO2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entalpia do combustivel =', h_comb, '[kJ/kg]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' ENTROPIAS DOS REAGENTES
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Entropia do O2 =', s_O2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entropia do N2 =', s_R_N2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' ENTROPIAS DOS PRODUTOS
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Entropia do CO2 =', s_CO2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entropia do CO =', s_CO, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entropia do H2 =', s_H2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entropia do H2O =', s_H2O, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entropia do CH4 =', s_CH4, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Entropia do N2 =', s_N2, '[kJ/kmol]'

```

```

WRITE (1,*)'Entropia do SO2 = ', s_SO2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' GIBBS DOS REAGENTES'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Gibbs do O2 = ', g_O2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Gibbs do N2 = ', g_R_N2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' GIBBS DOS PRODUTOS'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Gibbs do CO2 = ', g_CO2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Gibbs do CO = ', g_CO, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Gibbs do H2 = ', g_H2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Gibbs do H2O = ', g_H2O, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Gibbs do CH4 = ', g_CH4, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Gibbs do N2 = ', g_N2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Gibbs do SO2 = ', g_SO2, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' CPS DOS REAGENTES'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'CP do O2 = ', Cp_O2, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'CP do N2 = ', Cp_R_N2, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' CPS DOS PRODUTOS'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'CP do CO2 = ', Cp_CO2, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'CP do CO = ', Cp_CO, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'CP do H2 = ', Cp_H2, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'CP do H2O = ', Cp_H2O, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'CP do CH4 = ', Cp_CH4, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'CP do N2 = ', Cp_N2, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'CP do SO2 = ', Cp_SO2, '[kJ/kmol-K]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' CONSTANTES DE EQUILIBRIO
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'K1 = ', k1
WRITE (1,*)'K2 = ', k2
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)' NUMERO DE MOLES'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Numero de moles de CO2 = ', xx(1), '[kmol/kmolbiom]'

```

```

WRITE (1,*)'Numero de moles de CO = ', xx(2),           '[kmol/kmolbiom]'
WRITE (1,*)'Numero de moles de H2 = ', xx(3),           '[kmol/kmolbiom]'
WRITE (1,*)'Numero de moles de H2O = ', xx(4),          '[kmol/kmolbiom]'
WRITE (1,*)'Numero de moles de CH4 = ', xx(5),          '[kmol/kmolbiom]'
WRITE (1,*)'Numero de moles de N2 = ', xx(6),           '[kmol/kmolbiom]'
WRITE (1,*)'Numero de moles de SO2 = ', xx(8) ,         '[kmol/kmolbiom]'
WRITE (1,*)'Numero total de moles = ', xx(7),           '[kmol/kmolbiom]'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)"
WRITE (1,*)' TEMPERATURA = ',T_P
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)' '
WRITE (1,*)' FRACOES MOLARES'
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Fracao molar de CO2 = ', Xi_CO2
WRITE (1,*)'Fracao molar de CO = ', Xi_CO
WRITE (1,*)'Fracao molar de H2 = ', Xi_H2
WRITE (1,*)'Fracao molar de H2O = ', Xi_H2O
WRITE (1,*)'Fracao molar de CH4 = ', Xi_CH4
WRITE (1,*)'Fracao molar de N2 = ', Xi_N2
WRITE (1,*)'Fracao molar de SO2 = ', Xi_SO2
WRITE (1,*)' '
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)' '
WRITE (1,*)' CONCENTRACOES VOLUMETRICAS!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!! '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Concentração de CO2 = ', V_CCO2,           '[%]'
WRITE (1,*)'Concentração de CO = ', V_CCO,             '[%]'
WRITE (1,*)'Concentração de H2 = ', V_HH2,             '[%]'
WRITE (1,*)'Concentração de CH4 = ', V_CCH4,           '[%]'
WRITE (1,*)'Concentração de N2 = ', V_NN2,             '[%]'
WRITE (1,*)'Concentração de SO2 = ', V_SSO2,           '[%]'
WRITE (1,*)' '
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)' '
WRITE (1,*)' CONCENTRACOES VOLUMETRICAS '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Concentração de CO2 = ', c_CO2,             '[kmol/m3]'
WRITE (1,*)'Concentração de CO = ', c_CO,              '[kmol/m3]'
WRITE (1,*)'Concentração de H2 = ', c_H2,              '[kmol/m3]'
WRITE (1,*)'Concentração de H2O = ', c_H2O,            '[kmol/m3]'
WRITE (1,*)'Concentração de CH4 = ', c_CH4,            '[kmol/m3]'
WRITE (1,*)'Concentração de N2 = ', c_N2,              '[kmol/m3]'
WRITE (1,*)'Concentração de SO2 = ', c_SO2,            '[kmol/m3]'
WRITE (1,*)' '
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*)' '
WRITE (1,*)' MASSAS E EFICIENCIA DE CONVERSAO DE MASSAS '
WRITE (1,*)'
WRITE (1,*)'Massa de H2O da umidade = ',m_H2O_u,       '[kg]'

```

```

WRITE (1,*)'Massa de H2O do combustivel = ',m_H2O_c,      '[kg]'
WRITE (1,*)'Massa de combustivel umido = ',m_comb_u,      '[kg]'
WRITE (1,*)'Massa de ar = ',m_ar,      '[kg]'
WRITE (1,*)'Massa dos reagentes = ',m_R,      '[kg]'
WRITE (1,*)'Massa do gas = ',m_gas,      '[kg]'
WRITE (1,*)'Massa de ar estequiometrica = ',m_ar_est,      '[kg]'
WRITE (1,*)'Razao A-F estequi massica = ',AF_m,      '[kg air/kg bio]'
WRITE (1,*)'Razao A-F estequi volumetrica= ',AF_v,      '[m3/kg]'
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'COMBUSTIVEL FORMADO PELO GAS '
WRITE (1,*)"
WRITE (1,*)'Beta estequiometrico da reacao gas = ',beta_gas
WRITE (1,*)'Entalpia do gas = ',h_gas,      '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'Calor de reacao = ',Qr_gas,      '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*)'PCI do gas = ',PCI_gasfrio, '[kJ/Nm3]'
WRITE (1,*)'PCI do gas - Lora & Nogueira (2004) = ',PCI_gas2, '[MJ/Nm3]'
WRITE (1,*)'PCI do gas = ',PCI1_gasfrio, '[kJ/kmol]'
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'EFICIENCIA DO GAS FRIO E DO GAS QUENTE '
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'Eficiencia do gas frio - Lora & Nogueira (2004) = ',E_fg
WRITE (1,*)'Eficiencia do gas frio 2 = ',E_fg2
WRITE (1,*)'Eficiencia do gas quente - Lora & Nogueira (2004) = ',E_qg
WRITE (1,*)'Eficiencia do gas quente 2 = ',E_qg2
WRITE (1,*) hq_gas
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'CALCULO DO FLUXO DE BIOMASSA NECESSARIOS PARA PRODUZIR 1 KW '
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'Potencia motor = ',Pm,      '[kW]'
WRITE (1,*)'Potencia gas = ',Pg,      '[kWt]'
WRITE (1,*)'Fluxobiomassa = ',fluxobiomassa, '[kg/s]'
WRITE (1,*) 'PCI do gas umido = ',PCI_u,      '[kJ/kg]'
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'***** '
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*)'CALCULO DA POTENCIA DE UM MOTOR USANDO GAS-GASIFICACAO '
WRITE (1,*) '
WRITE (1,*) 'Entrada Maxima de Ar-Gas = ',Emag, '[m3/s]'
WRITE (1,*) 'Maxima entrada de Gas = ',Meg, '[m3/s]'
WRITE (1,*) 'Entrada Real de Gas = ',Erg, '[m3/s]'
WRITE (1,*) 'Potencia Termica do Gas = ',Ptg, '[ kW ]'
WRITE (1,*) 'Producao mecanica maxima do motor = ',Pmmm, '[ kW ]'
WRITE (1,*) 'Maxima Producao Eletrica = ', Pem , '[kVA]'
WRITE (1,*) '

```

If (p.gt.nx) print *, 'Atingiu o número máximo de iterações!'

END DO ! Laço do PHI

CLOSE (1)

END

!**Subrotina Newton-Raphson para a solução do sistema não linear (Matriz)

SUBROUTINE mnewt(nn,ntrial,tolf,tolx, new_X, new_Y, new_Z, new_W,new_V, alpha, beta, k1, k2,xx)

INTEGER nn,ntrial,NP

DOUBLE PRECISION tolf,tolx,xx(nn),new_X, new_Y,new_Z,new_W,new_V, beta,alpha,k1, k2

PARAMETER (NP=8)

INTEGER i,k,indx(NP)

DOUBLE PRECISION d,errf,errx,fjac(NP,NP),fvec(NP),p(NP)

do k=1,ntrial

call usrfun(xx,nn,NP,fvec,fjac, new_x, new_y, new_z, new_w, new_v, alpha, beta, k1, k2)

errf=0

do i=1,nn

errf=errf+abs(fvec(i))

enddo

if(errf.le.tolf)return

do i=1,nn

p(i)=-fvec(i)

enddo

call ludcmp(fjac,nn,NP,indx,d)

call lubksb(fjac,nn,NP,indx,p)

errx=0

do i=1,nn

errx=errx+abs(p(i))

xx(i)=xx(i)+p(i)

enddo

if(errx.le.tolx)return

enddo

return

END

subroutine usrfun(xx,nn,NP,fvec,fjac, new_X, new_Y, new_Z, new_W, new_v, alpha, beta, k1, k2)

DOUBLE PRECISION xx(NP),fvec(NP),fjac(NP, NP),new_X, new_Y,new_Z,new_W, new_V,

beta,alpha,k1, k2

INTEGER nn

! Vetor (Lado direito da equação)

fvec(1) = xx(1) + xx(2)+ xx(5)- new_X

fvec(2) = 2*xx(3)+2*xx(4)+4*xx(5) - new_Y - 2*ALPHA

```

fvec(3) = 2*xx(1)+xx(2)+xx(4)+ 2*xx(8) - new_Z - 2*BETA - ALPHA
fvec(4) = xx(6) - new_W - 3.76*BETA
fvec(5) = k1*xx(3)**2 - xx(5)*xx(7)
fvec(6) = k2*xx(2)*xx(4) - xx(1)*xx(3)
fvec(7) = xx(1)+xx(2)+xx(3)+xx(4)+xx(5)+xx(6)-xx(7)+xx(8)
fvec(8) = xx(8) - new_V

```

```

! Matriz Jacobiana

```

```

do i=1,nn
  do j=1,nn
    fjac(i,j)=0.d0
  
```

```

  enddo
enddo

```

```

fjac(1,1) = 1.D0
fjac(1,2) = 1.D0
fjac(1,5) = 1.D0

```

```

fjac(2,3) = 2.D0
fjac(2,4) = 2.D0
fjac(2,5) = 4.D0

```

```

fjac(3,1) = 2.D0
fjac(3,2) = 1.D0
fjac(3,4) = 1.D0
fjac(3,8) = 2.D0

```

```

fjac(4,6) = 1.0D0

```

```

fjac(5,3) = 2*K1*xx(3)
fjac(5,5) = -xx(7)
fjac(5,7) = -xx(5)

```

```

fjac(6,1) = -xx(3)
fjac(6,2) = K2*xx(4)
fjac(6,3) = -xx(1)
fjac(6,4) = K2*xx(2)

```

```

fjac(7,1) = 1.D0
fjac(7,2) = 1.D0
fjac(7,3) = 1.D0
fjac(7,4) = 1.D0
fjac(7,5) = 1.D0
fjac(7,6) = 1.D0
fjac(7,7) = -1.D0
fjac(7,8) = 1.D0

```

```

fjac(8,8) = 1.D0

```

```

return
end

```

```

SUBROUTINE ludcmp(a,nn,np,indx,d)
INTEGER nn,np,indx(nn),NMAX
double precision d,a(np,np),TINY
PARAMETER (NMAX=500,TINY=1.0d-20)
INTEGER i,imax,j,k
double precision aamax,dum,sum,vv(NMAX)
d=1.
do 12 i=1,nn
aamax=0.
do 11 j=1,nn
if (abs(a(i,j)).gt.aamax) aamax=abs(a(i,j))
11 continue
if (aamax.eq.0.) pause 'singular matrix in ludcmp'
vv(i)=1./aamax
12 enddo
do 19 j=1,nn
do 14 i=1,j-1
sum=a(i,j)
do 13 k=1,i-1
sum=sum-a(i,k)*a(k,j)
13 enddo
a(i,j)=sum
14 enddo
aamax=0.
do 16 i=j,nn
sum=a(i,j)
do 15 k=1,j-1
sum=sum-a(i,k)*a(k,j)
15 enddo
a(i,j)=sum
dum=vv(i)*abs(sum)
if (dum.ge.aamax) then
imax=i
aamax=dum
endif
16 enddo
if (j.ne.imax)then
do 17 k=1,nn
dum=a(imax,k)
a(imax,k)=a(j,k)
a(j,k)=dum
17 enddo
d=-d
vv(imax)=vv(j)
endif
indx(j)=imax
if(a(j,j).eq.0.)a(j,j)=TINY
if(j.ne.nn)then
dum=1./a(j,j)
do 18 i=j+1,nn
a(i,j)=a(i,j)*dum

```

```

18 enddo
endif
19 enddo
return
END

```

```

SUBROUTINE lubksb(a,nn,np,indx,b)

```

```

INTEGER nn,np,indx(nn)
double precision a(np,np),b(nn)
INTEGER i,ii,j,ll
double precision sum
ii=0
do 12 i=1,nn
ll=indx(i)
sum=b(ll)
b(ll)=b(i)
if (ii.ne.0)then
do 11 j=ii,i-1
sum=sum-a(i,j)*b(j)
11 enddo
else if (sum.ne.0.) then
ii=i
endif
b(i)=sum
12 enddo
do 14 i=nn,1,-1
sum=b(i)
do 13 j=i+1,nn
sum=sum-a(i,j)*b(j)
13 enddo
b(i)=sum/a(i,i)
14 enddo
return
end

```

! Rotina para calcular a raiz de uma função pelo método de Newton -Raphson - equação polinomial da temperatura

```

SUBROUTINE rtnewton(x1,x2,tol,JMAX,fat,A, B1, B2, B3, B4, B5, d6,e6)
doubleprecision x1,x2,tol,fat,A, B1, B2, B3, B4, B5,d6,e6
integer JMAX
doubleprecision dfat,f,fmais,fmenos,df,dx,erro
integer j

external Func

!fat=0.5d0*(x1+x2)

do 15 j=1,JMAX

```

! ROTINA PARA CALCULO DA DERIVADA DE F(Xi)

```

    dfat = fat*1.d-5
    f= Func(A, B1, B2, B3, B4, B5, d6,e6,fat)
    fmais = Func(A, B1, B2, B3, B4, B5, d6,e6,fat+dfat)
    fmenos = Func(A, B1, B2, B3, B4, B5, d6,e6,fat-dfat)
    df = 0.5d0*(fmais - fmenos)/dfat
    dx=f/df

```

! ROTINA PARA CALCULO DE Xi+1

```

    fat=fat-dx
    erro=FUNC(A, B1, B2, B3, B4, B5, d6,e6,fat)

```

```

    if(dabs(erro).lt.tol) goto 25
15  continue

```

```

25  return

```

END

```

function Func(A, B1, B2, B3, B4, B5, d6,e6,T_P)
doubleprecision FUNC,T_P
Double precision A, B1, B2, B3, B4, B5,d6,e6

```

```

Func = (A+d6+e6)-(b1*T_P+b2*T_P**2+b3*T_P**3+b4*T_P**4+b5*T_P**5)

```

```

Return
END

```

2, B3, B4, B5, d6,e6,T_P)

doubleprecision FUNC,T_P

Double precision A, B1, B2, B3, B4, B5,d6,e6

Func = (A+d6+e6)-(b1*T_P+b2*T_P**2+b3*T_P**3+b4*T_P**4+b5*T_P**5)

Return

END

ANEXO B – CODIGO FONTE DO MODELO UNIDIMENSIONAL

```

!=====
=====

! INICIO DO PROGRAMA PRINCIPAL

!=====
=====

PROGRAM gasificacao

! Este programa e um modelo transiente para um gaseificador de biomassa do tipo downdraft
estratificado.

! Arquivos de saida do modelo sao perfis transientes da temperatura do gas e do solifo ao longo do
gaseificador &

! massa especifica de diferente especies, perfis de composicao dos gases (Incluindo alcatrao) ao longo
do gaseificador

USE dados_gasificacao
CALL entrada_dados()
call date_and_time (date, t, zona, dt_inicial)

! abrir o arquivo de saida.
OPEN ( UNIT=7, FILE= nomearquivo, ACCESS='SEQUENTIAL', &
FORM='FORMATTED', STATUS='replace',IOSTAT=ierro )
IF (ierro==0) THEN ! Abriu com sucesso

! Imprime os dados inputados
CALL input()

! *****

! Inicializa os parametros operacionais
! *****

profu_bio = L_rea-prof_u_carvao

! Para balanço de massa
! -----

rho_carv(1) = rho_biomassa * (1.D0-cinza/100.D0)* X1_carv
rho_umi(1) = rho_biomassa * (umidade/100.D0)
rho_vola(1) = rho_biomassa * (1.D0-cinza/100.D0)* (1.D0-X1_carv)
m_g(1) = taxa_ar*4.D0/(pi*D_rea**2.D0*3600.D0)
Y_O2(1) = fm_O2
Y_N2(1) = 1.D0-fm_O2
Y_CO(1) = 0.D0

```

```

Y_CO2(1) = 0.D0
Y_H2O(1) = 0.D0
Y_H2(1) = 0.D0
Y_CH4(1) = 0.D0
Y_C2H4(1) = 0.D0
Y_alc1(1) = 0.D0
Y_alc2(1) = 0.D0
mol_g(1) = Y_O2(1)*mol_O2+Y_CO(1)*mol_CO +Y_CO2(1)*mol_CO2+Y_H2O(1)*mol_H2O+ &
Y_H2(1)*mol_H2+Y_CH4(1)*mol_CH4+Y_C2H4(1)*mol_C2H4+Y_alc1(1)*mol_alc1+&
Y_alc2(1)*mol_alc2+Y_N2(1)*mol_N2
! Para balanço de energia
! -----
P_Ts(1) = 0.D0
Q_Ts(1) = T_a
P_Tg(1) = 0.D0
Q_Tg(1) = T_gas
CALL inicial()
DO
tempo=tempo+delta_t
CALL pretime()
iteration = 0
DO i=2,N
calorgas(i)=0.D0
END DO
DO
logic = 0
DO i=2,N
CALL mh_coeficiente()
CALL taxasdereacao()
END DO
DO i=N,2,-1
CALL velocidade_solido()
END DO
DO i=2,N
CALL diametro_particula()

```

```

END DO
sec_check=1
DO i=2,N
CALL balanco_solido()
CALL balanco_gas()
END DO
T_sant(1)=T_s(1)
T_gant(1)=T_g(1)
DO i=2,N
CALL paredecalor()
CALL balanco_thomas()
T_sant(i)=T_s(i)
T_gant(i)=T_g(i)
END DO
CALL thomas(N,P_Tg,Q_Tg,T_g)
CALL thomas(N,P_Ts,Q_Ts,T_s)
DO i=1,N
IF (ABS((T_s(i)-T_sant(i))/T_s(i))>erro.OR.&
ABS((T_g(i)-T_gant(i))/T_g(i))>erro) logic=1
END DO
iteration = iteration + 1
IF (logic==0) EXIT
IF (iteration>1000)THEN
Write(*,*)'----- CONVERGENCE PROBLEM -----'
EXIT
END IF
END DO
Write(*, "(' ',T2,A7,T10,I6,T18,A4,T25,A18,T45,I5)")&
"time =",NINT(tempo),"sec","no of iteration =", iteration
CALL NON_diment_Tg ()
CALL static_rezone ()
CALL coldgas_efficiency()
IF (NINT(tempo)==300) call Tg_peak()
IF (NINT(tempo)==600) call Tg_peak()
IF (NINT(tempo)==900) call Tg_peak()

```

```

IF (NINT(tempo)==1200)call Tg_peak()
IF (NINT(tempo)==1500)call Tg_peak()
IF (NINT(tempo)==1800)call Tg_peak()
IF (NINT(tempo)==tempo_saida) EXIT
END DO

CALL date_and_time (date, t, zona, dt_final)
CALL balanco_massa()
CALL gasifier_performance()
CALL output_summary()
CALL READ_TIME (tempo_corrida,dt_inicial,dt_final)
Write(*,'(T2, A15, T17, I5, T22, A4, T27, F6.3, T33, A4)') &
"Running time =",INT(tempo_corrida/60.), "min", mod(tempo_corrida,60.), "sec"
Write(*,'(T2, A58, T63, A)') &
"See the result details in your defined output file called",nomearquivo
CALL output_profile()
CALL rates_output()
CALL output_summary7()
ELSE
Write(*,*)'Error opening file:error=',ierro
END IF
! Fecha Arquivo
CLOSE (UNIT=7)
STOP
END PROGRAM gasificacao

!=====
=====

! FIM DO PROGRAMA PRINCIPAL

!=====
=====

!=====
=====

! MODULO INICIAL

!=====
=====

```

```
MODULE dados_gasificacao
```

```
! Proposta:
```

```
! O objetivo deste modulo e compartilhar dados para o modelo de um gasificador de madeira
transiente.
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Lista dos parametros:
```

```
INTEGER, PARAMETER :: DP = KIND(1.0D0) ! Dupla precisao (DP)
```

```
! *****
```

```
! Lista dos parametros de entrada inseridos pelo usuario
```

```
! *****
```

```
! Dimensoes do gasificador
```

```
! =====
```

```
REAL(DP):: D_rea !*D_rec - Diametro interno do reator, [m]
```

```
REAL(DP):: L_rea !*L_rec - Altura efetiva do reator, [m]
```

```
! Fuel Properties
```

```
! =====
```

```
REAL(DP):: rho_biomassa !*rho_biomass - Massa especifica aparente da biomassa em base seca,
[kg/m3]
```

```
REAL(DP):: umidade !*moisture - Teor de umidade contida na biomassa em base seca, [wt %]
```

```
REAL(DP):: d_pacai !*d_pwood - Diametro inicial da particula de biomassa, [m]
```

```
REAL(DP):: taxa_ar !*air_rate - Taxa de abastecimento de ar, [kg/hr]
```

```
REAL(DP):: Pre !*Pre - Pressao da mistura de gases, [KPa]
```

```
REAL(DP):: T_a !*T_a - Temperatura ambiente, [K]
```

```
REAL(DP):: T_gas !*T_gas - Temperatura de entrada do gas, [K]
```

```

REAL(DP):: vazio      !*void - Fracao de vazios no leito, [-]

REAL(DP):: T_ign      !*T_ign - Temperatura de ignicao, [K]

REAL(DP):: profu_ign  !*depth_ign - Profundidade da ignicao, [m]

REAL(DP):: loc_ign    !*loc_ign - Localizacao da ignicao em relacao ao topo do reator, [m]

REAL(DP):: profu_carvao !*depth_char - Profundidade do carvao na condicao inicial, [-]

REAL(DP):: segundar    !*secondair - Taxa do segundo abastecimento de ar, [kg/hr]

REAL(DP):: loc_segair  !*loc_secair - Localizacao do ar secundario em relacao ao topo do reator, [m]

! Parametros do modelo

! =====

REAL(DP):: zeta      ! Razao dos coeficientes de transferencia de calor

                ! reagente a nao reagente solido-gas, [-]

REAL(DP):: km_max    ! Coeficiente de transferencia de calor definido, maximo, [m/s]

REAL(DP):: Av_mf     ! Razao da efetiva e atual

                ! area superficial de transferencia de massa e calor, [-]

REAL(DP):: Ap1_mf    ! Fator de multiplicacao da taxa de pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: Ap2_mf    ! Fator de multiplicacao da taxa de pirolise secundaria,, [-]

REAL(DP):: A6_mf     ! Fator de multiplicacao da taxa de oxidacao alcatrao secundario, [-]

REAL(DP):: keff_mf   ! Fator de multiplicacao da condutividade termica efetiva, [-]

REAL(DP):: perda_parede !*wall_loss - Fator de multiplicacao of wall heat transfer coefficient, [-]

! Análise Elementar da biomassa

! =====

```

REAL(DP):: carbono = 46.04d0 !*acai carbono = 46.04d0 - Teor de carbono na biomassa em base seca, [wt %]

REAL(DP):: hidrogenio = 6.77d0 !*acai hydrogen = 6.77d0 - Teor de hidrogenio na biomassa em base seca, [wt %]

REAL(DP):: oxigenio = 38.38d0 !*acai oxygen = 38.38d0 - Teor de oxigenio na biomassa em base seca, [wt %]

REAL(DP):: nitrogenio = 7.99d0 !*acai nitrogen = 7.99d0 - Teor de nitrogenio na biomassa em base seca, [wt %]

REAL(DP):: enxofre = 0.08d0 !*acai sulfur = 0.08d0 - Teor de enxofre na biomassa em base seca, [wt %]

REAL(DP):: cinza = 0.00d0 !*acai ash = 0.00D0 - Teor de cinzas na biomassa em base seca, [wt %]

! Parametros basicos operacionais

! =====

REAL(DP):: d_pinicial = 0.02d0 !*d_pinitial = 0.020D0 - Diametro inicial do carvao, [m]

REAL(DP):: profu_bio !*depth_bio - Espessura de biomassa, [m]

! Parametros utilizados para definir a solucao numerica

! =====

INTEGER, parameter :: N = 700 ! Numero total de divisoes, [-]

INTEGER :: N_top = 200 ! Numero inicial de divisoes na zona nao reagente do topo, [-]

INTEGER :: N_ign = 50 ! Numero inicial de divisoes na zona de ignicao, [-]

REAL(DP):: delta_x ! Numero de divisoes nas diferencas centrais

! $(x_{i+1/2} - x_{i-1/2})$, [m]

REAL(DP):: delta_x1 ! Numero de divisoes nas diferencas anteriores

! $(x_i - x_{i-1})$, [m]

```

REAL(DP):: delta_x2      ! Numero de divisoes nas diferencas posteriores

      ! (x(i+1)-x(i)), [m]

! Parametros do modelo principal

! =====

REAL(DP):: Ep2_mf = 0.850D0  ! Fator de multiplicacao da energia de ativacaoda taxa de

      ! craqueamento do alcatrao, [-]

REAL(DP):: P_alpha = 0.5D0    ! Fator de ajuste para a temperatura de craqueamento efetivo do
alcatrao

      ! na zona da piroliese, [-]

      ! 0 para um caso normal, 1 for T_s=T_g

REAL(DP):: coef_parede = 0.0d0  !*wall_coeff = 0.0D0 - Estimativa inicial do gradiente de
temperatura da parede, [-]

! *****

! Lista das constantes das reacoes

! *****

! Fatores Pre_exponenciais

! =====

REAL(DP):: Am = 5.13D+06  !Abud 7.39d+05  !Hla 5.13D+06  ! Secagem , [1/s]

REAL(DP):: Ap1 = 2.49d+05  !Acai 2.49d+05 ABUD 7.39d+05  ! 3.20D+05 ! Pirolise primaria,
[1/s]

REAL(DP):: Ap2 = 1.150D+04  !Hla 1.150D+04  ! Pirolise secundaria, [kmolK/m3kPaSec]

REAL(DP):: A1 = 0.6581    ! Oxidacao do carvao, [m/sK]

REAL(DP):: A2 = 589.0D+0  ! Reacao C-CO2 , [m/sK]

```

REAL(DP):: A3 = 1.67*3.42D+0 ! Reacao C-H2O reaction, [m/sK]

REAL(DP):: A4 = 3.42D-03 ! Reacao C_H2 , [m/sK]

REAL(DP):: A5 = 4.34D-04 ! Reacao Deslocamento H2O_gas , [kmolK2/m3kPa2sec]

REAL(DP):: A6 = 6.858D+03 ! Oxidacao tar , [kmolK0.5/m3kPa1.8Sec]

REAL(DP):: A7 = 1.88D+09 ! Oxidacao CO , [kmolK2/m3kPa2Sec]

REAL(DP):: A8 = 2.09D+10 ! Oxidacao CH4 , [kmolK1.5/kN1.5Sec]

REAL(DP):: A9 = 6.858D+03 ! Oxidacao C2H4 , [kmolK0.5/m3kPa1.8Sec]

REAL(DP):: A10 = 8.40D+06 ! Oxidacao H2 , [kmolK2/m3kPa2Sec]

REAL(DP):: A_gamma = 4.3D0 ! Oxidacao (CO/CO2) no carvao, [-]ation, [-]

! Energia de ativação

! =====

REAL(DP):: Em = 87900.0D0 !Abud 93320.0D0 !Hla 87900.0D0 ! Energia de ativacao da secagem, [J/mol]

REAL(DP):: Ep1 = 77290.0d0 !Acai 77290.0d0 ABUD 93320.0D0 ! 113000.0d0 ! Energia de ativacao da pirolise primaria, [J/mol]

REAL(DP):: Ep2 = 93300.0D0 ! Hla 93300.0D0 ! Energia de ativacao pirolise secundaria, [J/mol]

REAL(DP):: E1 = 74830.0D0 ! Energia de ativacao oxidacao do carvao, [J/mol]

REAL(DP):: E2 = 222825.0D0 ! Energia de ativacao da reacao de C-CO2 , [J/mol]

REAL(DP):: E3 = 129700.0D0 ! Energia de ativacao da reacao de C-H2O , [J/mol]

REAL(DP):: E4 = 129700.0D0 ! Energia de ativacao da reacao de C_H2 , [J/mol]

REAL(DP):: E5 = 60279.0D0 ! Energia de ativacao da reacao de deslocamento, [J/mol]

REAL(DP):: E6 = 80230.0D0 ! Energia de ativacao da oxidacao do, [J/mol]

REAL(DP):: E7 = 125580.0D0 ! Energia de ativacao da oxidacao CO, [J/mol]

REAL(DP):: E8 = 202600.0D0 ! Energia de ativacao da oxidacao CH4, [J/mol]

REAL(DP):: E9 = 80230.0D0 ! Energia de ativacao da oxidacao C2H4, [J/mol]

REAL(DP):: E10 = 30514.0D0 ! Energia de ativacao da oxidacao H2, [J/mol]

REAL(DP)::E_gamma = 28185.D0 ! Energia de ativacao para (CO/CO2)

! na oxidacao do carvao, [J/mol]

! Calor de reacao

! =====

REAL(DP):: calorp1 = 0.0d0 !*heatp1 = 0.D0 - Calor de reacao para a reacao p1, [J/kg]

REAL(DP):: calorp2 = 50.0d+3 !*heatp2 = 50.0D+03 - Calor de reacao para a reacao p2, [J/kg]

REAL(DP):: calorseca = -2257.0D+03 !*heatm = -2257.0D+03 - Calor da secagem, [J/kg]

! *****

! Lista do perfil do processo de pirolise

! *****

! Rendimento da pirolise primaria

! =====

REAL(DP):: X1_carv = 0.205D0 !*X1_char = 0.205D0 - Fracao massica de carvao da pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: X1_alc1 = 0.528D0 !*X1_tar1 = 0.528D0 - Fracao massica de alcatrao da pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: X1_CO = 0.032D0 ! Fracao massica de CO da pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: X1_CO2 = 0.068D0 ! Fracao massica de CO2 da pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: X1_CH4 = 0.004D0 ! Fracao massica de CH4 da pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: X1_H2O = 0.163D0 ! Fracao massica de H2O da pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: X1_gas = 0.267D0 ! Fracao massica de gas da pirolise primaria, [-]

REAL(DP):: X1_vola = 0.795D0 !*X1_volt = 0.795D0 - Fracao massica de volateis da pirolise primaria,[-]

! Rendimento da pirolise secundaria

! =====

REAL(DP):: X2_alc2 = 0.0665D0 !*X2_tar2 = 0.0665D0 - Fracao massica de alcatrao da pirolise secundaria, [-]

REAL(DP):: X2_CO = 0.2762D0 ! Fracao massica de CO da pirolise secundaria, [-]

REAL(DP):: X2_CO2 = 0.064D0 ! Fracao massica de CO2 da pirolise secundaria, [-]

REAL(DP):: X2_CH4 = 0.051D0 ! Fracao massica de CH4 da pirolise secundaria, [-]

REAL(DP):: X2_H2 = 0.0163D0 ! Fracao massica de CH4 da pirolise secundaria, [-]

REAL(DP):: X2_C2H4 = 0.054D0 ! Fracao massica de C2H4 da pirolise secundaria,[-]

! *****

! Valores constantes e propriedades fisicas

! *****

REAL(DP):: pi = 3.141592654D0 ! Valor do Pi

REAL(DP):: Ru = 8.3144d0 !*R = 8.3144D0 - Constate Universal dos gases, [J/mol K]

REAL(DP):: mol_C = 12.0D0 !*mole_C = 12.0D0 - Peso molecular do carvao,[g/mol]

REAL(DP):: mol_O2 = 32.0D0 !*mole_O2 = 32.0D0 - Peso molecular do O2, [g/mol]

REAL(DP):: mol_CO2 = 44.0D0 !*mole_CO2 = 44.0D0 - Peso molecular do CO2, [g/mol]

REAL(DP):: mol_CO = 28.0D0 !*mole_CO = 28.0D0 - Peso molecular do CO, [g/mol]

REAL(DP):: mol_H2O = 18.0D0 !*mole_H2O = 18.0D0 - Peso molecular do H2O, [g/mol]

REAL(DP):: mol_H2 = 2.0D0 !*mole_H2 = 2.0D0 - Peso molecular do H2, [g/mol]

REAL(DP):: mol_CH4 = 16.0D0 !*mole_CH4 = 16.0D0 - Peso molecular do CH4, [g/mol]

REAL(DP):: mol_C2H4 = 28.0D0 !*mole_C2H4 = 28.0D0 - Peso molecular do C2H4, [g/mol]

```

REAL(DP):: mol_N2 = 28.0D0    !*mole_N2 = 28.0D0 - Peso molecular do N2, [g/mol]

REAL(DP):: mol_alc1 = 134.934D0 !*mole_tar1 = 134.934D0 - Peso molecular do alcatrao primario,
[g/mol]

REAL(DP):: mol_alc2 = 78.0D0    !*mole_tar2 = 78.0D0 - Peso molecular do alcatrao secundario,
[g/mol]

REAL(DP):: fm_O2 = 0.21D0      !*mf_O2 = 0.21D0 - Fracao molar da fracao de oxigenio no ar, [-]

REAL(DP):: massa_O2 = 0.233D0  !*mass_O2 = 0.233D0 - Fracao massica do oxigenio no ar, [-]

REAL(DP):: sigma = 5.6703D-08  ! Constante de Stefan-Boltzmann, [W/m2K4]

REAL(DP):: emiss = 0.85D0      ! Emissividade do carvao, [-]

REAL(DP):: Cp_m = 4200.0D0     ! Calor especifico da umidade,[J/kgK]

REAL(DP):: DV_O2 = 12.22D0     ! Difusao volumetrica de O2

REAL(DP):: DV_N2 = 9.08D0      ! Difusao volumetrica de N2

REAL(DP):: DV_CO = 22.01D0     ! Difusao volumetrica de CO

REAL(DP):: DV_CO2 = 28.12D0    ! Difusao volumetrica de CO2

REAL(DP):: DV_H2 = 4.62D0      ! Difusao volumetrica de H2

REAL(DP):: DV_H2O = 10.73D0    ! Difusao volumetrica de H2O

REAL(DP):: DV_CH4 = 25.14D0    ! Difusao volumetrica de CH4

REAL(DP):: DV_C2H4 = 41.04D0   ! Difusao volumetrica de C2H4

REAL(DP):: DV_alc1 = 140.08314D0 !*DV_tar1 = 140.08314D0 - Difusao volumetrica de alc1

REAL(DP):: DV_alc2 = 109.26D0  !*DV_tar2 = 109.26D0 - Difusao volumetrica de alc2

! *****

! Parametros e variaveis para o calculo

! *****

```

```

INTEGER :: i,iteration    ! Index

INTEGER :: logic = 0      ! Check do index da temperatura para a saida

REAL(DP):: tempo         !*time - Tempo de operacao do gaseificador, [s]

REAL(DP):: delta_t = 3.0D0 ! Passo do tempo, [s]

REAL(DP):: alpha = 0.3D0 ! Coeficiente de sub-relaxamento, [-]

REAL(DP):: erro = 1.0d-4 !*error = 1.0D-04 - Erro máximo admitido para a convergencia, [-]

INTEGER :: sec_check = 0  ! Check do fornecimento do ar secundario 0

INTEGER :: tempo_saida    !*output_time - Tempo que os resultados serao plotados

INTEGER :: check_stage    ! Checar se um ou dois estagios

                        ! (1 para um estagio, 2 para dois)

INTEGER :: check_sensitividade !*check_sensitivity - Checar a sensibilidade da performance

                        ! (0 para nao fazer a analise de sensibilidade,

                        ! 1 para fazer a analise de sensibilidade)

INTEGER :: check_analise    !*check_analysis - Selecionar o parametro de sensibilidade da
performance

REAL(DP), DIMENSION(N):: x    ! Localizacao da malha, [m]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rho_umi !*rho_m - Concentracao massica da umidade, [kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rho_vola !*rho_volt - Concentracao massica dos volateis, [kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rho_carv !*rho_char - Concentracao massica do carvao, [kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rho_g    ! Concentracao massica do gas, [kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: mol_g    !*mole_g - Peso molecular da mistura gasosa, [g/mol]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_O2    ! Fracao molar de O2, [-]

```

REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_CO2 ! Fracao molar de CO2, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_CO ! Fracao molar de CO, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_H2O ! Fracao molar de H2O, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_H2 ! Fracao molar de H2, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_CH4 ! Fracao molar de CH4, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_N2 ! Fracao molar de N2, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_C2H4 ! Fracao molar de C2H4, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_alc1 !*Y_tar1 - Fracao molar de alcatrao primario, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: Y_alc2 !*Y_tar2 - Fracao molar de alcatrao secundario, [-]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: m_g ! Fluxo massico total do gas, [kg/m²s]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: T_s ! Temperatura da superficie do solido, [K]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: T_g ! Temperatura do gas, [K]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: v_g ! Velocidade superfical do gas, [m/s]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: v_s ! Velocidade do solido, [m/s]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: d_p ! Diametro da particula, [m]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: T_parede !*T_wall - Temperatura da parede, [K]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: T_e ! Temperatura media da biomassa no processo de pirolise, [K]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: T_p2 ! Temperatura equivalente no craqueamento de alcatrao, [K]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: taxasec !*ratem - Taxa da secagem, [kg/m³/s]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: taxaP1 !*rateP1 - Taxa de reacao da pirolise primaria, [kg/m³/s]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: taxaP2 !*rateP2 - Taxa de reacao da pirolise secundaria, [kg/m³/s]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa1 !*rate1 - Taxa de reacao da oxidacao de carvao, [kg/m³/s]
 REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa2 !*rate2 - Taxa de reacao da reacao C-CO2 , [kg/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa3 !*rate3 - Taxa de reacao da reacao C-H2O, [kg/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa4 !*rate4 - Taxa de reacao da reacao C_H2 , [kg/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa5 !*rate5 - Taxa da reacao a frente de deslocamento, [kmol/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa5R !*rate5R - Taxa da reacao reversa de deslocamento, [kmol/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa6 !*rate6 - Taxa de reacao da oxidacao do alcatrao, [kmol/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa7 !*rate7 - Taxa de reacao da oxidacao do CO, [kmol/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa8 !*rate8 - Taxa de reacao da oxidacao do CH4, [kmol/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa9 !*rate9 - Taxa de reacao da oxidacao do C2H4, [kmol/m³/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa10 !*rate10 - Taxa de reacao da oxidacao do H2, [kmol/m³/s]

REAL(DP):: diff_O2_gas ! Coeficiente de difusao entre
 ! O2 e a mistura gasosa (m²/s)

REAL(DP):: diff_CO2_gas ! Coeficiente de difusao entre
 ! CO2 e a mistura gasosa (m²/s)

REAL(DP):: diff_H2_gas ! Coeficiente de difusao entre
 ! H2 e a mistura gasosa (m²/s)

REAL(DP):: diff_H2O_gas ! Coeficiente de difusao entre
 ! H2O e a mistura gasosa (m²/s)

REAL(DP):: A_O2,B_O2,C_O2 ! Variaveis usadas no balanço do termo em O2

REAL(DP):: A_CO,B_CO,C_CO ! Variaveis usadas no balanço do termo em CO

REAL(DP):: A_CO2,B_CO2,C_CO2 ! Variaveis usadas no balanço do termo em CO2

REAL(DP):: A_H2O,B_H2O,C_H2O ! Variaveis usadas no balanço do termo em H2O

REAL(DP):: A_H2,B_H2,C_H2 ! Variaveis usadas no balanço do termo em H2

REAL(DP):: A_CH4,B_CH4,C_CH4 ! Variaveis usadas no balanço do termo em CH4

REAL(DP):: A_C2H4,B_C2H4,C_C2H4 ! Variaveis usadas no balanço do termo em C2H4

REAL(DP):: A_alc1,B_alc1,C_alc1 !*A_tar1,B_tar1,C_tar1 - Variaveis usadas no balanço do termo em alcatrao primario

REAL(DP):: A_alc2,B_alc2,C_alc2 !*A_tar2,B_tar2,C_tar2 - VVariaveis usadas no balanço do termo em alcatrao secundario

REAL(DP):: A_gas,B_gas,C_gas ! Variaveis usadas no balanço geral dos termos da mistura gasosa

REAL(DP):: A_Vs,B_Vs,C_Vs ! Variaveis usadas no calculo da velocidade do solido

REAL(DP):: A_rhou,B_rhou,C_rhou !*A_rhom,B_rhom,C_rhom - Variaveis usadas no calculo da massa especifica da umidade

REAL(DP):: A_rhov,B_rhov,C_rhov ! Variaveis usadas no calculo da massa especifica dos volateis

REAL(DP):: A_dp,B_dp,C_dp ! Variaveis usados no calculo do diametro da particula

REAL(DP):: molar_g ! Fluxo molar da mistura gasosa (kmol/m2sec)

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxau_u !*ratem_m - Ratem that used in moisture content balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxap1_vola !*ratep1_volt - Ratep1 that used in volatile matter balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxap2_alc1 !*ratep2_tar1 - Ratep1 that used in primary tar balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa1_O2 !*rate1_O2 - Rate1 that used in O2 balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa2_CO2 !*rate2_CO2 - Rate2 that used in CO2 balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa3_H2O !*rate3_H2O- Rate3 that used in H2O balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa4_H2 !*rate4_H2- Rate4 that used in H2 balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa5_CO !*rate5_CO - Rate5 that used in CO balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa5_H2O !*rate5_H2O - Rate5 that used in H2O balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa5R_CO2 !*rate5R_CO2 - Reverse rate5 that used in CO2 balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa5R_H2 !*rate5R_H2 - Reverse rate5 that used in H2 balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa6_O2 !*rate6_O2- Rate6 that used in O2 balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa7_CO !*rate7_CO - Rate7 that used in CO balance

REAL(DP), DIMENSION(N):: taxa9_O2 !*rate9_O2- Rate9 that used in O2 balance

REAL(DP):: gamma ! The stoichiometric coefficient to identify the

! moles of oxidant per mole of Carbon for reaction 1

REAL(DP):: Y_O2inverso !*Y_O2inverse - Inverse of Y_O2

REAL(DP):: Y_alc2inverso !*Y_tar2inverse - Inverse of Y_tar2

REAL(DP):: Y_C2H4inverso !*Y_C2H4inverse - Inverse of C2H4

REAL(DP):: Y_CH4inverso !*Y_CH4inverse - Inverse of CH4

REAL(DP):: Y_H2inverso !*Y_H2inverse - Inverse of CH4

REAL(DP):: Re ! Renolds number, [-]

REAL(DP):: Pr ! Prandtl number, [-]

REAL(DP):: Sc_1 ! Schmidt number for reaction1, [-]

REAL(DP):: Sc_2 ! Schmidt number for reaction2, [-]

REAL(DP):: Sc_3 ! Schmidt number for reaction3, [-]

REAL(DP):: Sc_4 ! Schmidt number for reaction4, [-]

REAL(DP):: km_1 ! Film mass transfer coefficient of reaction1, [m/s]

REAL(DP):: km_2 ! Film mass transfer coefficient of reaction2, [m/s]

REAL(DP):: km_3 ! Film mass transfer coefficient of reaction3, [m/s]

REAL(DP):: km_4 ! Film mass transfer coefficient of reaction4, [m/s]

REAL(DP):: A_v ! Particle surface area/ Unit volume, [1/m]

REAL(DP):: h_sg ! Solid to gas heat transfer coefficient, [W/m²K]

```

REAL(DP):: k_razao !*k_ratio - Ratio of solid and gas conductivity, [-]

REAL(DP):: k_rs ! Solid effective radial conductivity, [W/mK]

REAL(DP):: k_rg ! Gas effective radial conductivity, [W/mK]

REAL(DP):: k_ro ! Static effective radial conductivity, [W/mK]

REAL(DP):: h_lp !*h_bw - Bed to wall heat transfer coefficient, [W/m²K]

REAL(DP):: h_gp !*h_gw - Gas to wall heat transfer coefficient, [W/m²K]

REAL(DP):: h_sp !*h_sw - Solid to wall heat transfer coefficient, [W/m²K]

REAL(DP):: PCI_gas      !*LHV_gas - Lower heating value of producer gas, [MJ/Nm³ d.b]

REAL(DP):: Energia_saida !*Energy_out - Total energy output from the reactor, [MJ/hr]

REAL(DP):: ar_comb      !*air_fuel ! Air fuel (biomass) ratio, [kg/kgd.b]

REAL(DP):: RAZE         !*ER - Equivalence ratio, [-]

REAL(DP):: cons_comb    !*fuel_flow - Fuel consumption, [kgw.b/hr]

REAL(DP):: perf_massa_gas !*gas_flow_mass - Gas yield in mass, [kg/hr]

REAL(DP):: perf_volume_gas !*gas_flow_vol - Gas yield in volume, [Nm³/hr]

REAL(DP):: spe_taxa_gasi !*spe_gasi_rate - Specific gasification rate, [kg/m²sec]

REAL(DP):: alc_saida     !*tar_outlet - Condensable tar outlet, [mg/Nm³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: eficiencia !*efficiency - Cold gas efficiency of the gasifier, [%]

REAL(DP):: C_en,H_en,O_en,N_en !*C_in,H_in,O_in,N_in - C,H,O,N flux input to the reactor,
[kg/m²/s]

REAL(DP):: C_sai, H_sai,O_sai,N_sai !*C_out, H_out,O_out,N_out - C,H,O,N flux output to the
reactor, [kg/m²/s]

REAL(DP):: massatotal_en !*masstotal_in - Total mass flux input to the reactor, [kg/m²/s]

REAL(DP):: massatotal_sai !*masstotal_out - Total mass flux output from the reactor, [kg/m²/s]

! Variable used for temperature Calculation

```

! -----

REAL(DP):: T_701

REAL(DP):: solido1, solido2, solido3, solido4, solido5 !*solid1, solid2, solid3, solid4, solid5

REAL(DP):: A_Ts, B_Ts, C_Ts, D_Ts

REAL(DP):: gas1, gas2, gas3, gas4, gas5

REAL(DP):: A_Tg, B_Tg, C_Tg, D_Tg

REAL(DP), DIMENSION(N):: P_Ts, Q_Ts

REAL(DP), DIMENSION(N):: T_sant, T_gant !*T_sold, T_gold

REAL(DP), DIMENSION(N):: P_Tg, Q_Tg, calorgas=0 !*P_Tg, Q_Tg,**gasheat=0.

! -----

! Value from the previous time step

! -----

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_O2 ! Molar Fraction of O2, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_CO2 ! Molar Fraction of CO2, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_CO ! Molar Fraction of CO, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_H2O ! Molar Fraction of H2O, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_H2 ! Molar Fraction of H2, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_CH4 ! Molar Fraction of CH4, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_N2 ! Molar Fraction of N2, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_C2H4 ! Molar Fraction of C2H4, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_alc1 !*YP_tar1 - Molar Fraction of primary tar, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: YP_alc2 !*YP_tar2 - Molar Fraction of secondary tar, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rhoP_umi !*rhoP_m - Mass Concentration of moisture , [kg/m³]

```

REAL(DP), DIMENSION(N):: rhoP_vola !*rhoP_volt - Mass Concentration of volatile, [kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rhoP_g    ! Mass Concentration of gas mixture, [kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: mP_g      ! Mass flux of total gas, [kg/m²s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: TP_s      ! Temperature of solid surface, [K]

REAL(DP), DIMENSION(N):: TP_g      ! Temperature of gas, [K]

REAL(DP), DIMENSION(N):: molecularP_g !*moleP_g - Molecular weight of gas mixture, [g/mol]

REAL(DP), DIMENSION(N):: dP_p      ! Particle diameter, [m]

REAL(DP):: molarP_g                ! Molar flux of gas mixture, [kmol/m²sec]

! -----

! Variable for calculating program running time

! -----

CHARACTER (len=10) :: date, t, zona !*date, t, zone

INTEGER, DIMENSION(8):: dt_inicial, dt_final !*dt_init, dt_final

REAL :: tempo_corrida !*run_time

! -----

! Variables used for adaptive method

! -----

REAL(DP):: Max_Tg ! Maximum gas temperature

REAL(DP), DIMENSION(N):: Tg_nd    ! Dimensionless gas temperature

REAL(DP), DIMENSION(N):: x_nd     ! Dimensionless grids distance

REAL(DP), DIMENSION(N):: xnovo_nd !*xnew_nd - Dimensionless new grids distance

REAL(DP), DIMENSION(N):: xnovo    !*xnew - New grids distance, [m]

```

REAL(DP), DIMENSION(N):: rhonovo_umi !*rhonew_m - Density of moisture at new grids,
[kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rhonovo_vola !*rhonew_volt - Density of volatile at new grids,
[kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: rhonovo_carv !*rhonew_char - Density of char at new grids, [kg/m³]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_O2 !*Ynew_O2 - Molar of O2v_g at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_CO2 !*Ynew_CO2 - Molar of CO2 at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_CO !*Ynew_CO - Molar of CO at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_H2O !*Ynew_H2O - Molar of H2O at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_H2 !*Ynew_H2 - Molar of H2 at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_CH4 !*Ynew_CH4 - Molar of CH4 at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_N2 !*Ynew_N2 - Molar of N2 at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_C2H4 !*Ynew_C2H4 - Molar of C2H4 at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_alc1 !*Ynew_tar1 - Molar of primary tar at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Ynovo_alc2 !*Ynew_tar2 - Molar of secondary tar at new grids, [-]

REAL(DP), DIMENSION(N):: mnovo_g !*mnew_g - Mass flux of total gas at new grids, [kg/m²s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Tnovo_s !*Tnew_s - Temperature of solid surface at new grids,
[K]

REAL(DP), DIMENSION(N):: Tnovo_g !*Tnew_g - Temperature of gas at new grids, [K]

REAL(DP), DIMENSION(N):: vnovo_s !*vnew_s - Solid velocity at new grids [m/s]

REAL(DP), DIMENSION(N):: dnovo_p !*dnew_p - Particle diameter at new grids [m]

! -----

! Variables used for reaction front movement

! -----

```

REAL(DP)::maxTg_x  ! peak gas temp location at time t [K]

REAL(DP)::maxTg_x05 ! peak gas temp location at 5 min [K]

REAL(DP)::maxTg_x10 ! peak gas temp location at 10 min [K]

REAL(DP)::maxTg_x15 ! peak gas temp location at 15 min [K]

REAL(DP)::maxTg_x20 ! peak gas temp location at 20 min [K]

REAL(DP)::maxTg_x25 ! peak gas temp location at 25 min [K]

REAL(DP)::maxTg_x30 ! peak gas temp location at 30 min [K]

INTEGER:: ierro  !*ierror - Status flag from I/O statements: 0 for success

CHARACTER(len=30) :: nomearquivo !*filename - nome do arquivo para abrir

CONTAINS

!
*****
*****

SUBROUTINE entrada_dados() !*user_input()

! This subroutine is for user to enter the input parameter.

Write(*,*)" -----"

Write(*,*)"  MODELO  TRANSIENTE  PARA  GASIFICADOR  TIPO  DOWNDRAFT
ESTRATIFICADO "

Write(*,*)" -----"

Write(*,*)"  Esse programa e um modelo transiente para gasificadores estratifica-"

Write(*,*)" dos e downdraft.O modelo e capaz de prever o comportamento transiente"

Write(*,*)" do reator em questao, perfis de temperatura das fases solido e gasosa,"

Write(*,*)" perfis de velocidade, perfis das taxas de reacao, composicao dos gases"

Write(*,*)" e perfil de alcatrao condesavel ao longo do eixo do gasificador."

```

```

Write(*,'(T20, A35)') " ----- "

Write(*,'(T20, A35)') " Dimensoes do gasificador definidas pelo usuario "

Write(*,'(T20, A35)') " ----- "

Write(*,*) "Entre com o diametro intertno do reator em [m](para o caso base = 0.206)"

Read(*,*) D_rea !*D_rec

Write(*,*) "Entre com a altura efetiva do reator em [m] (para o caso base = 0.7)"

Read(*,*) L_rea !*L_rec

Write(*,'(T20, A33)') " ----- "

Write(*,'(T20, A33)') " Propriedades da biomassa definidas pelo usuario "

Write(*,'(T20, A33)') " ----- "

Write(*,*) "Entre com a densidade aparente da biomassa em [kg d.b/m3]"

Write(*,*) "(para o caso base = 950)"

Read(*,*) rho_biomassa !*rho_biomassa

Write(*,*) "Entre com o teor de umidade presente na biomassa em [wt d.b %]"

Write(*,*) "(para o caso base = 10)"

Read(*,*) umidade !*moisture

Write(*,*) "Entre com o diametro da particula inicial da biomassa em [m]"

Write(*,*) "(para o caso base = 0.02)"

Read(*,*) d_pacai !*d_pwood

Write(*,*) "Entre com a fracao de vazios no leito (para o caso base = 0.46) "

Read(*,*) vazio !*void

Write(*,'(T18, A40)') " ----- "

Write(*,'(T18, A40)') " Parametros operacionais definidos pelo usuario "

```

```

Write(*,'(T18, A40)') " ----- "

Write(*,*) "O modelo e capaz de rodar para um estagio ou mais"

DO

Write(*,*) "(Entre '1' para um estagio ou '2' para dois estagios)"

Read(*,*) check_stage

IF (check_stage==1) THEN

Write(*,*) "Entre com a taxa de ar em [kg/hr] (para o caso base = 15)"

Read(*,*) taxa_ar !*air_rate

segundar = 0.d0 !*secondair = 0.D0

loc_segair= 0.d0 !*loc_secair = 0.D0

ELSE IF (check_stage==2) THEN

Write(*,*) "Entre com o primeiro fornecimento de ar, [kg/hr] (para o caso base = 15)"

Read(*,*) taxa_ar !*air_rate

Write(*,*) "Entre com o segundo fornecimento de ar, [kg/hr]"

Write(*,*) "(entre 1-5 kg/hr, for base case = 5 kg/hr)"

Read(*,*) segundar !*secondair

Write(*,*) "Entre com a posicao da segunda entrada de ar com base no topo do reator em [m]"

Write(*,*) "(deve ser menor que 0.5, para o caso base = 0.4 m)"

Read(*,*) loc_segair !*loc_secair

ELSE

Write(*,*) "Erro na entrada de valor, este deve ser 1 ou 2"

END IF

IF(check_stage==1.or.check_stage==2)exit

```

END DO

Write(*,*) "Entre com a pressao do ar de entrada, [KPa] "

Write(*,*) "(condicao atmosferica = 101.325)"

Read(*,*) Pre

Write(*,*) "Entre com a temperatura ambiente em [K] (para a condicao normal = 300)"

Read(*,*) T_a

Write(*,*) "Entre com a temperatura do ar em [K] (para o caso base = 300)"

Read(*,*) T_gas

Write(*,*) "Entre com a temperatura de ignicao em [K]"

Write(*,*) "(Entre 900-1200 K, for base case = 1000)"

Read(*,*) T_ign

Write(*,*) "Entre com a profundidade de ignicao em [m](para o caso base= 0.05)"

Read(*,*) profu_ign !*depth_ign

Write(*,*) "Entre com a localizacao da ignicao com base no topo do reator "

Write(*,*) "(para o caso base = 0.2)"

Read(*,*) loc_ign

Write(*,*) "Entre com a profundidade da cama de carvão nas condições iniciais em [m]"

Write(*,*) "(para o caso base = 0.5)"

Read(*,*) profu_carvao !*depth_char

Write(*,*) "Entre com o tempo para gravar a saida de resultados em segundos"

Write(*,*) "Deve ser divisivel de 3 (e.g, 300, 999, 1200) (para o caso base = 1800)"

Read(*,*) tempo_saida !*output_time

DO

Write(*,'(/T2, A)') "Entre com '1' para análise de sensibilidade dos parametros do modelo"

Write(*,'(T2, A)') "Entre com '0' para rodar o programa sem analise de sensibilidade"

Read(*,*) check_sensitividade

! Defined the model parameter for base run

zeta = 0.60D0 ! Reacting to non-reacting heat transfer coefficient ratio [-]

km_max = 0.045D0 ! Defined maximum mass transfer coefficient, [m/s]

Av_mf = 1.0D0 ! Ratio to effective and actual transport exchanged area, [-]

Ap1_mf = 1.00D0 ! Multiplication factor of primary pyrolysis rate, [-]

Ap2_mf = 1.0D0 ! Multiplication factor of secondary pyrolysis rate, [-]

A6_mf = 1.0D0 ! Multiplication factor of secondary tar oxidation rate, [-]

keff_mf = 1.0D0 ! Multiplication factor to effective thermal conductivity, [-]

perda_parede = 1.0d0 ! *wall_loss = 1.0D0 ! Multiplication factor of wall heat transfer coefficient, [-]

IF (check_sensitividade==0) THEN

exit

ELSE IF (check_sensitividade==1) THEN

DO

Write(*,'(/T2, A)') "Effect of eight model parameter can be examined by changing the"

Write(*,'(T2, A)') "single parameter while all other parameter are kept constant."

Write(*,'(/T2, A)') "Effect of which parameter do you want to analyse?"

Write(*,'(/T2, A)') "Enter '1' to analyse the reacting to non-reacting"

Write(*,'(T12, A)') "solid-to-gas heat transfer coefficient ratio"

Write(*,'(T2, A)') "Enter '2' to analyse defined maximum mass transfer coefficient"

```

Write(*,'(T2, A)') "Enter '3' to analyse the ratio to effective and actual"

Write(*,'(T12, A)') "heat and mass transfer surface area"

Write(*,'(T2, A)') "Enter '4' to analyse the primary pyrolysis rate"

Write(*,'(T2, A)') "Enter '5' to analyse the secondary pyrolysis rate"

Write(*,'(T2, A)') "Enter '6' to analyse the secondary tar oxidation rate"

Write(*,'(T2, A)') "Enter '7' to analyse the effective thermal conductivity"

Write(*,'(T2, A)') "Enter '8' to analyse the wall heat transfer coefficient"

Read(*,*) check_analise

IF (check_analise==1) THEN

Write(*,*) "Enter the reacting to non-reacting heat transfer coefficient ratio"

Write(*,*) " it must be less than '1', (for base case = 0.6)"

read(*,*)zeta

exit

ELSE IF (check_analise==2) THEN

Write(*,*) "Enter the defined maximum mass transfer coefficient"

Write(*,*) " it must be in a range of 0.04-0.06 (for base case = 0.045)"

read(*,*)km_max

exit

ELSE IF (check_analise==3) THEN

Write(*,*) "Enter the ratio to effective and actual transport exchanged area"

Write(*,*) " it should be in a range of 0.8-1.2 (for base case = 1)"

read(*,*)Av_mf

exit

```

```
ELSE IF (check_analise==4) THEN
```

```
Write(*,*) "Enter the multiplication factor of primary pyrolysis rate"
```

```
Write(*,*) " it should be in a range of 0.5-2 (for base case = 1)"
```

```
read(*,*)Ap1_mf
```

```
exit
```

```
ELSE IF (check_analise==5) THEN
```

```
Write(*,*) "Enter the multiplication factor of secondary pyrolysis rate"
```

```
Write(*,*) " it should be in a range of 0.7-1.3 (for base case = 1)"
```

```
read(*,*)Ap2_mf
```

```
exit
```

```
ELSE IF (check_analise==6) THEN
```

```
Write(*,*) "Enter the multiplication factor of secondary tar oxidation rate"
```

```
Write(*,*) " it should be in a range of 0.5-3 (for base case = 1)"
```

```
read(*,*)A6_mf
```

```
exit
```

```
ELSE IF (check_analise==7) THEN
```

```
Write(*,*) "Enter the multiplication factor to Effective thermal conductivity"
```

```
Write(*,*) " it should be in a range of 0.5-3 (for base case = 1)"
```

```
read(*,*)keff_mf
```

```
exit
```

```
ELSE IF (check_analise==8) THEN
```

```
Write(*,*) "Enter the multiplication factor of wall heat transfer coefficient"
```

```
Write(*,*) " it should be in a range of 0.5-1.5 (for base case = 1)"
```

```
read(*,*)perda_parede
```

```
exit
```

```
ELSE
```

```
Write(*,*) "Error in enter value, it must be any interger value from '1' to '8'"
```

```
END IF
```

```
END DO
```

```
exit
```

```
ELSE
```

```
Write(*,*) "Error in enter value, it must be either '0' or '1'"
```

```
END IF
```

```
END DO
```

```
Write(*,(T2, A)) "Entre com o nome do arquivo de saida: Deve ser menor que 30 caracteres."
```

```
Write(*,(T2, A)) "Certifique-se que o nome do arquivo seja novo na pasta. Se o nome definido"
```

```
Write(*,(T2, A))"for existente na pasta ele sera substituido."
```

```
READ (*,*) nomearquivo
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE entrada_dados
```

```
! *****END SUBROUTINE
```

```
entrada_dados*****
```

```
FUNCTION ln (value)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::value ! value
```

```
REAL(DP)::ln ! ln value
```

```
! Calcula o valor ln
```

```
ln=LOG(value)/LOG(2.7182818281D0)
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION ln
```

```
! *****End FUNCTION
```

```
ln*****
```

```
FUNCTION h_C (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::h_C ! Entalpia absoluta do C (Grafite) a temperatura T [kJ/kmol]
```

```
! Calcula Entalpia absoluta do O2 a temperatura T
```

```
IF (Temp>1000.) THEN
```

```
h_C=(1.23870304D+01*Temp)+(6.91227177D-03*Temp**2.)-(1.85438496D-06*Temp**3.)+&
(2.68524262D-10*Temp**4.)-(1.53215420D-14*Temp**5.)-(5.88033398D+03)
```

```
ELSE
```

```
h_C=-(5.59755420D+00*Temp)+(2.98573864D-02*Temp**2.)-(1.54884907D-05*Temp**3.)+&
(4.26136365D-09*Temp**4.)-(6.08974359D-13*Temp**5.)-(6.05750000D+02)
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_C
```

```
! *****
*****
END FUNCTION h_C
```

```
FUNCTION h_O2 (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::h_O2 ! Entalpia absoluta do O2 a temperatura T [kJ/kmol]
```

```
! Calcula Entalpia absoluta do O2 a temperatura T
```

```
IF (Temp>1000.) THEN
```

```
h_O2= Ru*((0.03697578D+02*Temp)+(0.06135197D-02/2.D0*Temp**2.)-&
```

```
(0.1258842D-06/3.D0*Temp**3.)+(0.01775281D-09/4.D0*Temp**4.)-&
```

```
(0.11364354D-14/5.D0*Temp**5.)-(0.12339301D+04))
```

```
ELSE
```

```
h_O2= Ru*((0.03212936D+02*Temp)+(0.11274864D-02/2.D0*Temp**2.)-&
```

```
(0.05756150D-05/3.D0*Temp**3.)+(0.13138773D-08/4.D0*Temp**4.)-&
```

```
(0.08768554D-11/5.D0*Temp**5.)-(0.1005249D+04))
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_O2
```

```
! *****
*****
END FUNCTION h_O2
```

```
FUNCTION h_CO2 (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

! DDeclare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]

REAL(DP)::h_CO2 ! Entalpia absoluta do CO2 a temperatura T [kJ/kmol]

! Calcula Entalpia absoluta do O2 a temperatura T

IF (Temp>1000.) THEN

h_CO2= Ru*((0.04453623D+02*Temp)+(0.03140168D-01/2.D0*Temp**2.)-&

(0.12784105D-05/3.D0*Temp**3.)+(0.02393996D-08/4.D0*Temp**4.)-&

(0.16690333D-13/5.D0*Temp**5.)-(0.04896696D+06))

ELSE

h_CO2= Ru*((0.02275724D+02*Temp)+(0.09922072D-01/2.D0*Temp**2.)-&

(0.10409113D-04/3.D0*Temp**3.)+(0.06866686D-07/4.D0*Temp**4.)-&

(0.0211728D-10/5.D0*Temp**5.)-(0.04837314D+06))

END IF

RETURN

END FUNCTION h_CO2

! ***** END FUNCTION h_CO2

FUNCTION h_CO (Temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]

REAL(DP)::h_CO ! Entalpia absoluta do CO a temperatura T [kJ/kmol]

! Calcula Entalpia absoluta do CO a temperatura T

IF (Temp>1000.) THEN

h_CO= Ru*((0.03025078D+02*Temp)+(0.14426885D-02/2.D0*Temp**2.)-&

(0.05630827D-05/3.D0*Temp**3.)+(0.10185813D-09/4.D0*Temp**4.)-&

(0.06910951D-13/5.D0*Temp**5.)-(0.1426835D+05))

ELSE

h_CO= Ru*((0.03262451D+02*Temp)+(0.15119409D-02/2.D0*Temp**2.)-&

(0.03881755D-04/3.D0*Temp**3.)+(0.05581944D-07/4.D0*Temp**4.)-&

(0.02474951D-10/5.D0*Temp**5.)-(0.14310539D+05))

END IF

RETURN

END FUNCTION h_CO

! ***** END FUNCTION h_CO

FUNCTION h_H2 (Temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]

REAL(DP)::h_H2 ! Entalpia absoluta do H2 a temperatura T [kJ/kmol]

! Calcula Entalpia absoluta do H2 a temperatura T

IF (Temp>1000.) THEN

h_H2= Ru*((0.02991423D+02*Temp)+(0.07000644D-02/2.D0*Temp**2.)-&

(0.05633828D-06/3.D0*Temp**3.)-(0.09231578D-10/4.D0*Temp**4.)+&

```
(0.15827519D-14/5.D0*Temp**5.)-(0.0835034D+04))
```

```
ELSE
```

```
h_H2= Ru*((0.03298124D+02*Temp)+(0.08249441D-02/2.D0*Temp**2.)-&
```

```
(0.08143015D-05/3.D0*Temp**3.)-(0.09475434D-09/4.D0*Temp**4.)+&
```

```
(0.04134872D-11/5.D0*Temp**5.)-(0.10125209D+04))
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_H2
```

```
! ***** END FUNCTION h_H2
*****
```

```
FUNCTION h_H2O (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! DDeclare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::h_H2O !Entalpia absoluta do H2 a temperatura T [kJ/kmol]
```

```
! Calcula Entalpia absoluta do H2O a temperatura T
```

```
IF (Temp>1000.) THEN
```

```
h_H2O= Ru*((0.02672145D+02*Temp)+(0.03056293D-01/2.D0*Temp**2.)-&
```

```
(0.08730260D-05/3.D0*Temp**3.)+(0.12009964D-09/4.D0*Temp**4.)-&
```

```
(0.06391618D-13/5.D0*Temp**5.)-(0.02989921D+06))
```

```
ELSE
```

```
h_H2O= Ru*((0.03386842D+02*Temp)+(0.03474982D-01/2.D0*Temp**2.)-&
```

```
(0.06354696D-04/3.D0*Temp**3.)+(0.06968581D-07/4.D0*Temp**4.)-&
```

```
(0.02506588D-10/5.D0*Temp**5.)-(0.03020811D+06))
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_H2O
```

```
! ***** END FUNCTION h_H2O
*****
```

```
FUNCTION h_CH4 (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::h_CH4 ! Entalpia absoluta do CH4 a temperatura T [kJ/kmol]
```

```
! Calcula Entalpia absoluta do CH4 a temperatura T
```

```
h_CH4=(Ru*(((1.702D0)*(Temp-298.15D0))+((9.081D-03/2.D0)*(Temp**2.-298.15D0**2.))- &
((2.164D-06/3.D0)*(Temp**3.-298.15D0**3.)))-74831.D0
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_CH4
```

```
! ***** END FUNCTION h_CH4
*****
```

```
FUNCTION h_C2H4 (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
!Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::h_C2H4 ! Entalpia absoluta do C2H4 a temperatura T [kJ/kmol]
```

```
! Calcula Entalpia absoluta do C2H4 a temperatura T
```

```
h_C2H4=(Ru*((1.424D0)*(Temp-298.15D0))+((14.394D-03/2.D0)*(Temp**2.-298.15D0**2.))- &
((4.392D-06/3.D0)*(Temp**3.-298.15D0**3.)))+52283.D0
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_C2H4
```

```
! ***** END FUNCTION h_C2H4
*****
```

```
FUNCTION h_C6H6 (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::h_C6H6 ! Entalpia absoluta do C6H6 a temperatura T [kJ/kmol]
```

```
! CCalcula Entalpia absoluta do C6H6 a temperatura T
```

```
h_C6H6=(Ru*(-((0.206D0)*(Temp-298.15D0))+((39.064D-03/2.D0)*(Temp**2.-298.15D0**2.))- &
((13.301D-06/3.D0)*(Temp**3.-298.15D0**3.)))+82927.D0
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_C6H6
```

```
! ***** END FUNCTION h_C6H6
*****
```

```
FUNCTION Calor1 (Temp) !*heat1 (temp) **Substituiu-se heat1 por calor 1 em todas as funções
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::calor1 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 1 [J/kg of Carbon]
```

```
! Calcula o calor de reacao da Reacao 1
```

```
calor1 = 1000.D0*(h_C(Temp)+gamma*h_O2(Temp)-(2.D0-2.D0*gamma)*h_CO(Temp)-&
(2.D0*gamma-1.D0)*h_CO2(Temp))/mol_C
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION Calor1
```

```
! ***** END FUNCTION heat1
*****
```

```
FUNCTION Calor2 (Temp) !*heat2 (temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::calor2 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 2 [J/kg of Carbon]
```

```
! Calcula o calor de reacao da Reacao 2
```

```
calor2 = 1000.D0*(h_C(Temp)+h_CO2(Temp)-2.D0*h_CO(Temp))/mol_C
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION calor2
```

```
! ***** END FUNCTION heat2
*****
```

```
FUNCTION calor3 (Temp) !*heat3 (temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::calor3 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 3 [J/kg of Carbon]
```

```
! Calcula o calor de reacao da Reacao 3
```

```
calor3 = 1000.D0*(h_C(Temp)+h_H2O(Temp)-h_H2(Temp)-h_CO(Temp))/mol_C
```

RETURN

END FUNCTION calor3

```
! *****
END FUNCTION heat3
*****
```

FUNCTION calor4 (Temp) !*heat4 (temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]

REAL(DP)::calor4 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 4 [J/kg of Carbon]

! Calcula o calor de reacao da Reacao 4

calor4 = 1000.D0*(h_C(Temp)+2.D0*h_H2(Temp)-h_CH4(Temp))/mol_C

RETURN

END FUNCTION calor4

```
! *****
END FUNCTION heat4
*****
```

FUNCTION calor5 (Temp) !*heat5 (temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]

REAL(DP)::calor5 ! Calcula o calor de reacao da Reacao para frente 5 [J/kmol]

! Calcula o calor de reacao da Reacao 5

calor5 = 1000.D0*(h_CO(Temp)+h_H2O(Temp)-h_H2(Temp)-h_CO2(Temp))

RETURN

END FUNCTION calor5

```
! ***** END FUNCTION heat5
*****
```

```
FUNCTION calor5R (Temp) !*heat5R (temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::calor5R ! Calcula o calor de reacao da Reacao reversa 5 [J/kmol]
```

```
! Calcula o calor de reacao da Reacao reversa 5
```

```
calor5R = 1000.D0*(h_CO2(Temp)+h_H2(Temp)-h_H2O(Temp)-h_CO(Temp))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION calor5R
```

```
! ***** END FUNCTION heat5
*****
```

```
FUNCTION calor6 (Temp) !*heat6 (temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::calor6 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 6 [J/kmol of C6H6]
```

```
! Calcula o calor de reacao da Reacao 6
```

```
calor6 = 1000.D0*(h_C6H6(Temp)+3.D0*h_O2(Temp)-3.D0*h_H2(Temp)-6.D0*h_CO(Temp))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION calor6
```

```
! ***** END FUNCTION heat6
*****
```

```
FUNCTION calor7 (Temp) !*heat7 (temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::calor7 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 7 [J/kmol of CO]
```

```
! Calcula o calor de reacao da Reacao 7
```

```
calor7 = 1000.D0*(h_CO(Temp)+0.5D0*h_O2(Temp)-h_CO2(Temp))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION calor7
```

```
! ***** END FUNCTION heat7
```

```
*****
```

```
FUNCTION calor8 (Temp) !*heat8 (temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::calor8 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 8 [J/kmol of CH4]
```

```
! Calcula o calor de reacao da Reacao 8
```

```
calor8 = 1000.D0*(h_CH4(Temp)+1.5D0*h_O2(Temp)-2.D0*h_H2O(Temp)-h_CO(Temp))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION calor8
```

```
! ***** END FUNCTION heat8
```

```
*****
```

```
FUNCTION calor9 (Temp) !*heat9 (temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]

REAL(DP)::calor9 ! Calcula o calor de reacao da Reacao 9 [J/kmol of C2H4]

! Calcula o calor de reacao da Reacao 9

calor9 = 1000.D0*(h_C2H4(Temp)+ h_O2(Temp)-2.D0*h_H2(Temp)-2.D0*h_CO(Temp))

RETURN

END FUNCTION calor9

! ***** END FUNCTION heat9

FUNCTION calor10 (Temp) !*heat10 (temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]

REAL(DP)::calor10 !* heat10 - Calcula o calor de reacao da Reacao 10 [J/kmol of H2]

! Calcula o calor de reacao da Reacao 10

calor10 = 1000.D0*(h_H2(Temp)+0.5D0*h_O2(Temp)-h_H2O(Temp))

RETURN

END FUNCTION calor10

! ***** END FUNCTION heat10

FUNCTION K (A,E,Temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::A ! Fator pre exponencial para a reacao, 1/s.K

```
REAL(DP), INTENT(IN)::E ! Energia de ativacao da reacao, J/mol
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura, K
```

```
REAL(DP)::K ! taxa cinetica da reacao , 1/s
```

```
! Calcula o K
```

```
K=A*exp(-E/(Ru*Temp))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION K
```

```
! *****END
```

```
FUNCTION
```

```
K*****
```

```
FUNCTION visco (Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases, K
```

```
REAL(DP)::visco ! Viscosity, kg/ms
```

```
! Calcula a viscosidade do gas
```

```
visco=1.98D-05*((Temp/300.D0)**(2.D0/3.D0))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION visco
```

```
! *****END
```

```
FUNCTION
```

```
visco*****
```

```
FUNCTION Cp_g(Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura dos gases [K]
```

```
REAL(DP)::Cp_g ! Specific heat of gas mixture [J/kgK]
```

```
! Calcula o calor especifico da mistura gasosa
```

```
Cp_g=-3.63930D-8*temp**3.+ 6.50858D-5*temp**2. + 1.66918D-1*temp + 9.41079D+2
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION Cp_g
```

```
! *****END FUNCTION Cp_g
*****
```

```
FUNCTION Cp_carv (Temp)!*Cp_char(Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura do solido [K]
```

```
REAL(DP)::Cp_carv ! Calor especifico do carvao [J/kgK]
```

```
! Calcula o Calor especifico do carvao
```

```
Cp_carv=(1.39D0+0.00036D0*(temp+T_a)/2.D0)*1000.D0
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION Cp_carv
```

```
! *****END FUNCTION Cp_char
*****
```

```
FUNCTION Cp_acai(Temp)!*Cp_wood(Temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura do solido [K]
```

```
REAL(DP)::Cp_acai ! Calor especifico da biomassa [J/kgK]
```

! Calcula Calor especifico da biomassa

$Cp_acai = (1.39D0 + 0.00036D0 * (temp + T_a) / 2.D0) * 1000.D0$

RETURN

END FUNCTION Cp_acai

```
! *****END ***** FUNCTION Cp_wood
*****
```

FUNCTION K_acai (Temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura do solido [K]

REAL(DP)::K_acai ! Condutividade termica da madeira[W/mK]

! Calcula a Condutividade termica da madeira

$K_acai = 0.13D0 + 3.D-4 * Temp$

RETURN

END FUNCTION K_acai

```
! *****END ***** FUNCTION K_wood
*****
```

FUNCTION K_g (Temp)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura do gas [K]

REAL(DP)::K_g ! Condutividade termica do gas [W/mK]

! Calcula a Condutividade termica do gas

```
K_g=4.77D-04*Temp**0.717D0
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION K_g
```

```
! *****END ***** FUNCTION K_g
*****
```

```
FUNCTION h_rs (Temp,emiss)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura do solido [K]
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::emiss ! Emissividade
```

```
REAL(DP)::h_rs ! Coeficiente de radiacao Solido [W/m²K]
```

```
! Calcula o Coeficiente de radiacao Solido
```

```
h_rs=4.D0*sigma*(Temp**3.)*(emiss/(2.D0-emiss))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION h_rs
```

```
! *****END ***** FUNCTION h_rs
*****
```

```
FUNCTION h_rv (Temp,emiss,void)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::Temp ! Temperatura do Gas [K]
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::emiss ! Emissividade[-]
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::void ! Fracao de vazios[-]
```

REAL(DP)::h_rv ! Coeficiente de radiacao vazio para vazio [W/m2K]

! Calcula o Coeficiente de radiacao vazio para vazio

$h_{rv} = 4 \cdot D_0 \cdot \sigma \cdot (Temp^{**3.}) / (1.D_0 + ((vazio / (2.D_0 * (1.D_0 - vazio))) * ((1.D_0 - emiss) / emiss)))$

RETURN

END FUNCTION h_rv

! *****END FUNCTION h_rv

FUNCTION K_eff(m_g,T_s,T_g,d_p,emiss,vazio)

IMPLICIT NONE

! Declare os argumentos chamados

REAL(DP), INTENT(IN)::m_g ! fluxo massico [kg/m2sec]

REAL(DP), INTENT(IN)::T_s ! Temperatura do solido [K]

REAL(DP), INTENT(IN)::T_g ! Temperatura do gas [K]

REAL(DP), INTENT(IN)::d_p ! Diametro da partícula[m]

REAL(DP), INTENT(IN)::emiss ! Emissividade[-]

REAL(DP), INTENT(IN)::vazio ! Fracao de vazio[-]

REAL(DP) ::K_eff ! Condutividade termica efetiva [W/mK]

! Calcula a efetividade da condutividade termica no caso o gas passar por vazios,

$K_{eff} = keff_{mf} * ((K_g(T_g) * ((1.D_0 - vazio) / ((2.D_0 / 3.D_0) * (K_g(T_g) / K_{acai}(T_s))) + &$

$(1.D_0 / (10.D_0 / vazio + (d_p * h_{rs}(T_s, emiss) / K_g(T_g)))) + &$

$(vazio * d_p * h_{rv}(T_g, emiss, vazio) / k_g(T_g))) &$

$+(K_g(T_g) * vazio) &$

```

+((0.14D0/(1.D0+46.D0*(d_p/D_rea)))*(d_p*m_g/(visco(T_g)))*&
(Cp_g(T_g)*(visco(T_g))))

```

```

RETURN

```

```

END FUNCTION K_eff

```

```

! *****END FUNCTION
K_eff*****

```

```

FUNCTION packp (k)

```

```

IMPLICIT NONE

```

```

! Declare os argumentos chamados

```

```

REAL(DP), INTENT(IN)::k ! Razao da condutividade do solido e do gas

```

```

REAL(DP)::packp ! Parametro de empacotamento acking parameter

```

```

! Calcula o parametro de empacotamento

```

```

packp=(0.3525D0*(((k-1.D0)/k)**2.)/(((ln(k-0.5431D0*(k-1))))-&
(0.4569D0*(k-1.D0)/k)))-(2.D0/(3.D0*k))

```

```

RETURN

```

```

END FUNCTION packp

```

```

! *****END FUNCTION
packp*****

```

```

FUNCTION HV_biomass(C,H,O,N,S,A,M) !PC_biomassa(C,H,O,N,S,A,M)

```

```

IMPLICIT NONE

```

```

! Declare os argumentos chamados

```

```

REAL(DP), INTENT(IN)::C,H,O,N,S,A,M ! Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Sulfur, Ash &

```

```

! Teor de umidade contida no combustivel em base seca [%]

```

```

REAL(DP) ::HHV_biomass !PCS_biomassa !*HHV_biomass - Pder calorifico superior [MJ/kg]

```

```
REAL(DP) ::HV_biomass !PC_biomassa !*HV_biomass - Poder calorifico da biomassa [MJ/kg]
```

```
! Calcula o valor do PCS da biomassa livre de umidade e cinzas[MJ/kg]
```

```
HHV_biomass = (34.1D0*C+132.2D0*H+6.8D0*S-1.53D0*A-12.D0*(O+N))/(100.D0)
```

```
! Calcula o valor do PCI da biomassa livre de umidade e cinzas [MJ/kg]
```

```
HV_biomass = HHV_biomass-2.442D0*(M/100.D0+H/100.D0*9.D0)
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION HV_biomass
```

```
! *****END FUNCTION
```

```
HV_biomass*****
```

```
FUNCTION HV_gas(CO,H2,CH4,H2O) !*PC_gas(CO,H2,CH4,H2O)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN):: CO,H2,CH4,H2O ! Mole fraction of CO,H2,CH4,H2O [-]
```

```
REAL(DP) ::hv_gas ! PCI do gas produzido [MJ/kg]
```

```
! Calcula PCS do gas produzido em base seca [MJ/Nm3]
```

```
hv_gas = ((CO*100.D0/(1.D0-H2O)*13.1D0)+(H2*100.D0/(1.D0-H2O)*11.2D0)+&
```

```
(CH4*100.D0/(1.D0-H2O)*37.1D0))/100.D0
```

```
IF (CO<0.00000001D0.AND.H2<0.00000001D0.AND.CH4<0.00000001D0) hv_gas=0.D0
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION hv_gas
```

```
! *****END FUNCTION
```

```
HV_gas*****
```

```
FUNCTION Kp_wg(temp)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
REAL(DP), INTENT(IN)::temp
```

```
REAL(DP)::Kp_wg
```

```
! Calcula a constante de equilibrio da reacao de deslocamento agua gas
```

```
kp_wg=2.7182818281D0**((1.D0/8.3144D0/temp)*(11321.D0-31.08D0*temp+3*temp*&
```

```
ln(temp)-0.00028D0*temp**2.-91500.D0/temp))
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION kp_wg
```

```
! *****END
```

```
FUNCTION
```

```
kp_wg*****
```

```
FUNCTION Diff_AB (Temp,pre,mole_A,mole_B,DV_A,DV_B)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Esta funcao serve para encontrar o coeficiente de difusao entre o gas A e o gas B
```

```
! a temperatura T e Pressao P.
```

```
! Declare os argumentos chamados
```

```
REAL(DP), INTENT(IN):: Temp ! Temperatura do Gas[K]
```

```
REAL(DP), INTENT(IN):: Pre ! Pressao da mistura gasosa, [bar]
```

```
REAL(DP), INTENT(IN):: mole_A ! Peso molecular de A, [g/mol]
```

```
REAL(DP), INTENT(IN):: mole_B ! Peso molecular de B, [g/mol]
```

```
REAL(DP), INTENT(IN):: DV_A ! Difusao volumetrica nos volumes de A
```

```
REAL(DP), INTENT(IN):: DV_B ! Difusao volumetrica nos volumes de B
```

```
REAL(DP):: Diff_AB ! Coeficiente de difusao entre gas A e gas B [m2/sec]
```

```
! Calcula o coeficiente de difusao entre O2 e a mistura gasosa a temperatura T
```

```
Diff_AB = (0.00143*Temp**1.75)*sqrt(1.D0/mole_A+1.D0/mole_B)*1.D-04 / &
```

```
(pre*sqrt(2.D0)*(DV_A**(1./3.)+DV_B**(1./3.))**2.)
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION Diff_AB
```

```
! ***** END FUNCTION Diff_AB
*****
```

```
SUBROUTINE diff_O2_gmix()
```

```
! Esta subrotina serve para calcular os coeficientes de difusao entre
```

```
! O2 e a mistura de gases a temperatura e pressao do reator.
```

```
REAL(DP):: diff_O2_N2 ! Coeficiente de difusao entre O2 e N2 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_O2_CO ! Coeficiente de difusao entre O2 e CO [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_O2_CO2 ! Coeficiente de difusao entre O2 e CO2 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_O2_H2 ! Coeficiente de difusao entre O2 e H2 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_O2_H2O ! Coeficiente de difusao entre O2 e H2O [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_O2_CH4 ! Coeficiente de difusao entre O2 e CH4 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_O2_C2H4 ! Coeficiente de difusao entre O2 e C2H4 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_O2_alc1 ! Coeficiente de difusao entre O2 e alc1 [m2/sec] !*diff_O2_tar1
```

```
REAL(DP):: diff_O2_alc2 ! Coeficiente de difusao entre O2 e alc2 [m2/sec] !*diff_O2_tar2
```

```
diff_O2_N2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_N2,DV_O2,DV_N2)
```

```
diff_O2_CO = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_CO,DV_O2,DV_CO)
```

```
diff_O2_CO2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_CO2,DV_O2,DV_CO2)
```

```
diff_O2_H2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_H2,DV_O2,DV_H2)
```

```

diff_O2_H2O = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_H2O,DV_O2,DV_H2O)

diff_O2_CH4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_CH4,DV_O2,DV_CH4)

diff_O2_C2H4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_C2H4,DV_O2,DV_C2H4)

diff_O2_alc1 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_alc1,DV_O2,DV_alc1)

diff_O2_alc2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_O2,mol_alc2,DV_O2,DV_alc2)

diff_O2_gas                                     =(1.D0-
Y_O2(i))/(Y_N2(i)/diff_O2_N2+Y_CO(i)/diff_O2_CO+Y_CO2(i)/diff_O2_CO2+ &
Y_H2(i)/diff_O2_H2+Y_H2O(i)/diff_O2_H2O+Y_CH4(i)/diff_O2_CH4+ &
Y_C2H4(i)/diff_O2_C2H4+Y_alc1(i)/diff_O2_alc1+Y_alc2(i)/diff_O2_alc2)

RETURN

END SUBROUTINE diff_O2_gmix

!                                     *****END                                     SUBROUTINE
diff_O2_gas*****

SUBROUTINE diff_CO2_gmix()

! Esta subrotina serve para calcular os coeficientes de difusao entre

! CO2 e a mistura de gases a temperatura e pressao do reator.

REAL(DP):: diff_CO2_N2 ! Coeficiente de difusao entre CO2 e N2 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_CO2_O2 ! Coeficiente de difusao entre CO2 e O2 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_CO2_CO ! Coeficiente de difusao entre CO2 e CO [m2/sec]

REAL(DP):: diff_CO2_H2 ! Coeficiente de difusao entre CO2 e H2 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_CO2_H2O ! Coeficiente de difusao entre CO2 e H2O [m2/sec]

REAL(DP):: diff_CO2_CH4 ! Coeficiente de difusao entre CO2 e CH4 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_CO2_C2H4 ! Coeficiente de difusao entre CO2 e C2H4 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_CO2_alc1 ! Coeficiente de difusao entre CO2 e alc1 [m2/sec] !*diff_CO2_tar1

```

REAL(DP):: diff_CO2_alc2 ! Coeficiente de difusao entre CO2 e alc2 [m2/sec] !*diff_CO2_tar2

diff_CO2_N2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_N2,DV_CO2,DV_N2)

diff_CO2_O2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_O2,DV_CO2,DV_O2)

diff_CO2_CO = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_CO,DV_CO2,DV_CO)

diff_CO2_H2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_H2,DV_CO2,DV_H2)

diff_CO2_H2O = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_H2O,DV_CO2,DV_H2O)

diff_CO2_CH4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_CH4,DV_CO2,DV_CH4)

diff_CO2_C2H4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_C2H4,DV_CO2,DV_C2H4)

diff_CO2_alc1 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_alc1,DV_CO2,DV_alc1)

diff_CO2_alc2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_CO2,mol_alc2,DV_CO2,DV_alc2)

diff_CO2_gas=(1.D0-

Y_CO2(i))/(Y_N2(i)/diff_CO2_N2+Y_O2(i)/diff_CO2_O2+Y_CO(i)/diff_CO2_CO+&

Y_H2(i)/diff_CO2_H2+Y_H2O(i)/diff_CO2_H2O+Y_CH4(i)/diff_CO2_CH4+ &

Y_C2H4(i)/diff_CO2_C2H4+Y_alc1(i)/diff_CO2_alc1+Y_alc2(i)/diff_CO2_alc2)

RETURN

END SUBROUTINE diff_CO2_gmix

! *****END

SUBROUTINE

diff_CO2_gmix*****

SUBROUTINE diff_H2O_gmix()

! Esta subrotina serve para calcular os coeficientes de difusao entre

! H2O e a mistura de gases a temperatura e pressao do reator.

REAL(DP):: diff_H2O_N2 ! Coeficiente de difusao entre H2O e N2 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_H2O_O2 ! Coeficiente de difusao entre H2O e O2 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_H2O_CO ! Coeficiente de difusao entre H2O e CO [m2/sec]

```

REAL(DP):: diff_H2O_CO2 ! Coeficiente de difusao entre H2O e CO2 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_H2O_H2 ! Coeficiente de difusao entre H2O e H2 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_H2O_CH4 ! Coeficiente de difusao entre H2O e CH4 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_H2O_C2H4 ! Coeficiente de difusao entre H2O e C2H4 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_H2O_alc1 ! Coeficiente de difusao entre H2O e alc1 [m2/sec]

REAL(DP):: diff_H2O_alc2 ! Coeficiente de difusao entre H2O e alc2 [m2/sec]

diff_H2O_N2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_N2,DV_H2O,DV_N2)

diff_H2O_O2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_O2,DV_H2O,DV_O2)

diff_H2O_CO = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_CO,DV_H2O,DV_CO)

diff_H2O_CO2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_H2O,DV_CO2,DV_CO2)

diff_H2O_H2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_H2,DV_H2O,DV_H2)

diff_H2O_CH4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_CH4,DV_H2O,DV_CH4)

diff_H2O_C2H4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_C2H4,DV_H2O,DV_C2H4)

diff_H2O_alc1 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_alc1,DV_H2O,DV_alc1)

diff_H2O_alc2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2O,mol_alc2,DV_H2O,DV_alc2)

diff_H2O_gas = (1.D0-Y_H2O(i))/(Y_N2(i)/diff_H2O_N2+Y_O2(i)/diff_H2O_O2+ &
Y_CO(i)/diff_H2O_CO+Y_CO2(i)/diff_H2O_CO2+Y_H2(i)/diff_H2O_H2+ &
Y_CH4(i)/diff_H2O_CH4+Y_C2H4(i)/diff_H2O_C2H4+Y_alc1(i)/diff_H2O_alc1+ &
Y_alc2(i)/diff_H2O_alc2)

RETURN

END SUBROUTINE diff_H2O_gmix

! *****END SUBROUTINE
diff_H2O_gmix*****

```

```
SUBROUTINE diff_H2_gmix()
```

```
! Esta subrotina serve para calcular os coeficientes de difusao entre
```

```
! H2 e a mistura de gases a temperatura e pressao do reator.
```

```
REAL(DP):: diff_H2_N2 ! Coeficiente de difusao entre H2 e N2 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_O2 ! Coeficiente de difusao entre H2 e O2 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_CO ! Coeficiente de difusao entre H2 e CO [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_CO2 !Coeficiente de difusao entre H2 e CO2 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_H2O ! Coeficiente de difusao entre H2 e H2O [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_CH4 ! Coeficiente de difusao entre H2 e CH4 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_C2H4 ! Coeficiente de difusao entre H2 e C2H4 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_alc1 ! Coeficiente de difusao entre H2 e alc1 [m2/sec]
```

```
REAL(DP):: diff_H2_alc2 ! Coeficiente de difusao entre H2 e alc2 [m2/sec]
```

```
diff_H2_N2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_N2,DV_H2,DV_N2)
```

```
diff_H2_O2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_O2,DV_H2,DV_O2)
```

```
diff_H2_CO = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_CO,DV_H2,DV_CO)
```

```
diff_H2_CO2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_H2,DV_CO2,DV_CO2)
```

```
diff_H2_H2O = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_H2O,DV_H2,DV_H2O)
```

```
diff_H2_CH4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_CH4,DV_H2,DV_CH4)
```

```
diff_H2_C2H4 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_C2H4,DV_H2,DV_C2H4)
```

```
diff_H2_alc1 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_alc1,DV_H2,DV_alc1)
```

```
diff_H2_alc2 = Diff_AB (T_g(i),pre/100.D0,mol_H2,mol_alc2,DV_H2,DV_alc2)
```

```
diff_H2_gas =(1.D0-Y_H2(i))/(Y_N2(i)/diff_H2_N2+Y_O2(i)/diff_H2_O2+Y_CO(i)/diff_H2_CO+
&
```

Y_CO2(i)/diff_H2_CO2+Y_H2O(i)/diff_H2_H2O+Y_CH4(i)/diff_H2_CH4+ &

Y_C2H4(i)/diff_H2_C2H4+Y_alc1(i)/diff_H2_alc1+Y_alc2(i)/diff_H2_alc2)

RETURN

END SUBROUTINE diff_H2_gmix

! *****END SUBROUTINE
diff_H2_gmix*****

SUBROUTINE inicial() !*initial()

! Esta subrotina inicia o perfil de temperatura dos solidos e gases e composicao gasosa e massa especifica das especies,

DO i=1,N

IF (i<=N_top) THEN

IF (i==1) THEN

x(i)=0.D0

ELSE

x(i)=x(i-1)+profu_bio/real(N_top-1)

END IF

rho_umi(i) = rho_umi(1)

rho_vola(i) = rho_vola(1)

rho_carv(i) = rho_carv(1)

T_s(i) = T_a

T_g(i) = T_gas

T_parede(i) = T_a

d_p(i) = d_pacai

ELSE IF (i<=N_top+N_ign) THEN

```

x(i) = x(i-1)+profu_ign/real(N_ign)

rho_umi(i) = 0.D0

rho_carv(i) = rho_carv(1)

rho_vola(i) = 0.D0

T_s(i) = T_ign

T_g(i) = T_gas

T_parede(i) = T_a

d_p(i) = d_pinicial

ELSE

x(i) = x(i-1)+(L_rea-prof_u_bio-prof_u_ign)/real(N-N_top-N_ign)

rho_umi(i) = 0.D0

rho_carv(i) = rho_carv(1)

rho_vola(i) = 0.D0

T_s(i) = T_a

T_g(i) = T_gas

T_parede(i) = T_a

d_p(i) = d_pinicial

END IF

Y_O2(i) = Y_O2(1)

Y_N2(i) = Y_N2(1)

Y_CO2(i) = Y_CO2(1)

Y_CO(i) = Y_CO(1)

Y_H2O(i) = Y_H2O(1)

```

$Y_{H2}(i) = Y_{H2}(1)$

$Y_{CH4}(i) = Y_{CH4}(1)$

$Y_{C2H4}(i) = Y_{C2H4}(1)$

$Y_{alc1}(i) = Y_{alc1}(1)$

$Y_{alc2}(i) = Y_{alc2}(1)$

$mol_g(i) = mol_g(1)$

$m_g(i) = m_g(1)$

$v_s(i) = 0.D0$

$\rho_g(i) = mol_g(i) * pre / (Ru * T_g(i))$

END DO

RETURN

END SUBROUTINE inicial !*initial

! *****END SUBROUTINE
inicial*****

SUBROUTINE pretime()

! Esta sub-rotina é para salvar a massa específica das espécies, composição de gás e

! temperatura sólida e do gás da época anterior.

DO i=1,N

$YP_{O2}(i) = Y_{O2}(i)$

$YP_{CO2}(i) = Y_{CO2}(i)$

$YP_{CO}(i) = Y_{CO}(i)$

$YP_{H2O}(i) = Y_{H2O}(i)$

$YP_{H2}(i) = Y_{H2}(i)$

YP_CH4(i) = Y_CH4(i)

YP_N2(i) = Y_N2(i)

YP_C2H4(i) = Y_C2H4(i)

YP_alc1(i) = Y_alc1(i)

YP_alc2(i) = Y_alc2(i)

mP_g(i) = m_g(i)

TP_s(i) = T_s(i)

TP_g(i) = T_g(i)

molecularP_g (i) = mol_g(i)

rhoP_umi(i) = rho_umi(i)

rhoP_vola(i) = rho_vola(i)

rhoP_g(i) = rho_g(i)

dP_p(i) = d_p(i)

END DO

RETURN

END SUBROUTINE pretime

! *****END SUBROUTINE
pretime*****

SUBROUTINE mh_coeficiente()

! Esta sub-rotina e para calcular o coeficiente de transferência de massa entre o

! sólido e o gás e coeficiente de transferência de calor.

! Calcular o peso molecular da mistura gasosa, g / mol

!mole_g(i) = Y_O2(i)*mole_O2+Y_CO(i)*mole_CO
+Y_CO2(i)*mole_CO2+Y_H2O(i)*mole_H2O+ &

!Y_H2(i)*mole_H2+Y_CH4(i)*mole_CH4+Y_C2H4(i)*mole_C2H4+Y_tar1(i)*mole_tar1+ &

!Y_tar2(i)*mole_tar2+Y_N2(i)*mole_N2

mol_g(i) = Y_O2(i)*mol_O2+Y_CO(i)*mol_CO +Y_CO2(i)*mol_CO2+Y_H2O(i)*mol_H2O+ &

Y_H2(i)*mol_H2+Y_CH4(i)*mol_CH4+Y_C2H4(i)*mol_C2H4+Y_alc1(i)*mol_alc1+ &

Y_alc2(i)*mol_alc2+Y_N2(i)*mol_N2

! Calcula a concentracao massica da mistura gasosa, [kg/m3]

$\rho_g(i) = \text{mol_g}(i) \cdot p / (R_u \cdot T_g(i))$

! Calcula a area unidade de volume da particula.

$A_v = A_{v_mf} \cdot (6.D_0/D_p(i)) \cdot (1.D_0 - \text{vazio})$

! Calcula o numero de Reynolds

$Re = d_p(i) \cdot m_g(i) / (\text{visco}(T_g(i)))$

! Calcula o numero de Prandtl

$Pr = C_p_g(T_g(i)) \cdot (\text{visco}(T_g(i))) / K_g(T_g(i))$

!Chama diff_C2H4_gmix()

CALL diff_O2_gmix()

CALL diff_CO2_gmix()

CALL diff_H2O_gmix()

CALL diff_H2_gmix()

$Sc_1 = \text{visco}(T_g(i)) / (\rho_g(i) \cdot \text{diff_O2_gas})$

$Sc_2 = \text{visco}(T_g(i)) / (\rho_g(i) \cdot \text{diff_CO2_gas})$

$Sc_3 = \text{visco}(T_g(i)) / (\rho_g(i) \cdot \text{diff_H2O_gas})$

$sc_4 = \text{visco}(T_g(i)) / (\rho_g(i) \cdot \text{diff_H2_gas})$

! Calcula o coeficiente de transferencia de calor entre o solido e o gas, W/m²K com formula de Bird et al, 2002

$$h_{sg} = \zeta \cdot C_{p,g}(T_{g(i)}) \cdot m_{g(i)} \cdot (2.19D_0^{0.78} (Re^{0.78} (Pr^{0.41} (Sc_1^{0.44} (Re^{-0.381D_0}))) \cdot (Pr^{-0.381D_0}))) +$$

! Calcula o coeficiente de transferencia de massa segundo formula, m/s, Bird et al, 2002

$$km_1 = (m_{g(i)}/\rho_{g(i)}) \cdot (2.19D_0^{0.78} (Re^{0.78} (Sc_1^{0.44} (Re^{-0.381D_0}))) \cdot (Sc_1^{-0.381D_0})) +$$

$$Km_2 = (m_{g(i)}/\rho_{g(i)}) \cdot (2.19D_0^{0.78} (Re^{0.78} (Sc_2^{0.44} (Re^{-0.381D_0}))) \cdot (Sc_2^{-0.381D_0})) +$$

$$km_3 = (m_{g(i)}/\rho_{g(i)}) \cdot (2.19D_0^{0.78} (Re^{0.78} (Sc_3^{0.44} (Re^{-0.381D_0}))) \cdot (Sc_3^{-0.381D_0})) +$$

$$km_4 = (m_{g(i)}/\rho_{g(i)}) \cdot (2.19D_0^{0.78} (Re^{0.78} (Sc_4^{0.44} (Re^{-0.381D_0}))) \cdot (Sc_4^{-0.381D_0})) +$$

IF (km_1>km_max) km_1=km_max

IF (km_2>km_max) km_2=km_max

IF (km_3>km_max) km_3=km_max

IF (km_4>km_max) km_4=km_max

RETURN

END SUBROUTINE mh_coeficiente

! *****END SUBROUTINE
mh_coefficient*****

SUBROUTINE taxasdereacao() !reaction_rates()

! Esta subrotina e para calcular as taxas de reacao da secagem, pirolise primaria e pirolise secundaria

! reacoes hetrogeneas entre o gas e carvao, a reacao de deslocamento agua gas e a oxidacao de CO e alcatrao secundario.

$$\gamma = (2.D0 + K(A_{\gamma}, E_{\gamma}, T_s(i))) / (2.D0 + 2.D0 * K(A_{\gamma}, E_{\gamma}, T_s(i)))$$

$$T_e(i) = 1 / ((1/T_s(i)) + ((Ru/Ep1) * \ln(953.138 * d_p(i) + 46861.984 * d_p(i)^2)))$$

IF (T_e(i) < T_a) THEN

$$T_e(i) = T_a$$

ELSE

$$T_e(i) = T_e(i)$$

END IF

$$\text{taxau}_u(i) = (1.D0 - \text{vazio}) * K(A_m, E_m, T_s(i))$$

$$\text{taxap1}_{\text{vola}}(i) = (1.D0 - \text{vazio}) * A_{p1_mf} * K(A_{p1}, E_{p1}, T_e(i))$$

$$T_{p2}(i) = T_s(i) * p_{\alpha} + T_g(i) * (1.D0 - p_{\alpha})$$

IF (T_s(i) > T_g(i)) THEN

$$\text{!ratep2}_{\text{tar1}}(i) = \text{void} * \text{mole}_{\text{tar1}} * \text{pre} * A_{p2_mf} * K(A_{p2}, E_{p2} * E_{p2_mf}, T_{p2}(i)) / T_g(i)$$

$$\text{taxap2}_{\text{alc1}}(i) = \text{vazio} * \text{mol}_{\text{alc1}} * \text{pre} * A_{p2_mf} * K(A_{p2}, E_{p2} * E_{p2_mf}, T_{p2}(i)) / T_g(i)$$

ELSE

$$\text{!ratep2}_{\text{tar1}}(i) = \text{void} * \text{mole}_{\text{tar1}} * \text{pre} * A_{p2_mf} * K(A_{p2}, E_{p2} * E_{p2_mf}, T_g(i)) / T_g(i)$$

$$\text{taxap2}_{\text{alc1}}(i) = \text{vazio} * \text{mol}_{\text{alc1}} * \text{pre} * A_{p2_mf} * K(A_{p2}, E_{p2} * E_{p2_mf}, T_g(i)) / T_g(i)$$

END IF

$$\text{taxa1}_{\text{O2}}(i) = (\text{mol}_C * A_v * \text{pre} / (\gamma * Ru * T_g(i))) / ((1./\text{km}_1) + (1./ (T_s(i) * K(A1, E1, T_s(i)))))$$

IF (Y_O2(i) < 0.0000001) THEN

$$\text{taxa2}_{\text{CO2}}(i) = (\text{mol}_C * A_v * \text{pre} / (Ru * T_g(i))) / ((1./\text{km}_2) + (1./ (T_s(i) * K(A2, E2, T_s(i)))))$$

$$\text{taxa3}_{\text{H2O}}(i) = (\text{mol}_C * A_v * \text{pre} / (Ru * T_g(i))) / ((1./\text{km}_3) + (1./ (T_s(i) * K(A3, E3, T_s(i)))))$$

```
taxa4_H2(i) =(mol_C*A_v*pre/(2.D0*Ru*T_g(i)))/((1./km_4)+(1./(T_s(i)*K(A4,E4,T_s(i)))))
```

```
ELSE
```

```
taxa2_CO2(i) = 0.D0
```

```
taxa3_H2O(i) = 0.D0
```

```
taxa4_H2(i) = 0.D0
```

```
END IF
```

```
!rate5_CO(i) = void*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))**2.*Y_H2O(i)
```

```
!rate5_H2O(i) = void*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))**2.*Y_CO(i)
```

```
!rate5R_CO2(i) = void*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))**2.*Y_H2(i)/Kp_wg(T_g(i))
```

```
!rate5R_H2(i) = void*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))**2.*Y_CO2(i)/Kp_wg(T_g(i))
```

```
!rate6_O2(i) = void*A6_mf*K(A6,E6,T_g(i))*(pre**1.8)*(Y_tar2(i))**0.5/(T_g(i)**0.5)
```

```
!rate7_CO(i) = void*K(A7,E7,T_g(i))*(pre/T_g(i))**2.*(Y_O2(i))**0.5*(Y_H2O(i))**0.5
```

```
!rate9_O2(i) = void*K(A9,E9,T_g(i))*(pre**1.8)*(Y_C2H4(i))**0.5/(T_g(i)**0.5)
```

```
!ratem(i) = ratem_m(i)*rho_m(i)
```

```
!ratep1(i) = ratep1_volt(i)*rho_volt(i)
```

```
!ratep2(i) = Y_tar1(i)*ratep2_tar1(i)
```

```
!rate1(i) = rate1_O2(i)*Y_O2(i)
```

```
!rate2(i) = rate2_CO2(i)*Y_CO2(i)
```

```
!rate3(i) = rate3_H2O(i)*Y_H2O(i)
```

```
!rate4(i) = rate4_H2(i)*Y_H2(i)
```

```
!rate5(i) = rate5_CO(i)*Y_H2O(i)
```

```
!rate5R(i) = rate5R_CO2(i)*Y_H2(i)
```

```
!rate6(i) = rate6_O2(i)*(Y_O2(i))
```

$$!rate7(i) = rate7_CO(i)*(Y_CO(i))$$

$$!rate8(i) = void*K(A8,E8,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**1.5}*(Y_O2(i))^{**0.8}*(Y_CH4(i))^{**0.7}$$

$$!rate9(i) = rate9_O2(i)*(Y_O2(i))$$

$$!rate10(i) = void*K(A10,E10,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**2.2}*(Y_O2(i))^{**1.1}*(Y_H2(i))^{**1.1}$$

$$taxa5_CO(i) = vazio*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**2}.*Y_H2O(i)$$

$$taxa5_H2O(i) = vazio*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**2}.*Y_CO(i)$$

$$taxa5R_CO2(i) = vazio*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**2}.*Y_H2(i)/Kp_wg(T_g(i))$$

$$taxa5R_H2(i) = vazio*K(A5,E5,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**2}.*Y_CO2(i)/Kp_wg(T_g(i))$$

$$taxa6_O2(i) = vazio*A6_mf*K(A6,E6,T_g(i))*(pre^{**1.8}*(Y_alc2(i))^{**0.5}/(T_g(i))^{**0.5})$$

$$taxa7_CO(i) = vazio*K(A7,E7,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**2}.*(Y_O2(i))^{**0.5}*(Y_H2O(i))^{**0.5}$$

$$taxa9_O2(i) = vazio*K(A9,E9,T_g(i))*(pre^{**1.8}*(Y_C2H4(i))^{**0.5}/(T_g(i))^{**0.5})$$

$$taxasec(i) = taxau_u(i)*rho_umi(i)$$

$$taxap1(i) = taxap1_vola(i)*rho_vola(i)$$

$$taxap2(i) = Y_alc1(i)*taxap2_alc1(i)$$

$$taxa1(i) = taxa1_O2(i)*Y_O2(i)$$

$$taxa2(i) = taxa2_CO2(i)*Y_CO2(i)$$

$$taxa3(i) = taxa3_H2O(i)*Y_H2O(i)$$

$$taxa4(i) = taxa4_H2(i)*Y_H2(i)$$

$$taxa5(i) = taxa5_CO(i)*Y_H2O(i)$$

$$taxa5R(i) = taxa5R_CO2(i)*Y_H2(i)$$

$$taxa6(i) = taxa6_O2(i)*(Y_O2(i))$$

$$taxa7(i) = taxa7_CO(i)*(Y_CO(i))$$

$$taxa8(i) = vazio*K(A8,E8,T_g(i))*(pre/T_g(i))^{**1.5}*(Y_O2(i))^{**0.8}*(Y_CH4(i))^{**0.7}$$

```
taxa9(i) = taxa9_O2(i)*(Y_O2(i))
```

```
taxa10(i) = vazio*K(A10,E10,T_g(i))*(pre/T_g(i))**2.2*(Y_O2(i))**1.1*(Y_H2(i))**1.1
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE taxasdereacao
```

```
! *****END SUBROUTINE
taxasdereacao*****
```

```
SUBROUTINE balanço_gas() !*gas_balance()
```

```
! Esta subrotina e para calcular a composicao dos gases pela aplicacao do balanço de massa.
```

```
delta_x1 = x(i)-x(i-1)
```

```
molar_g = pre*delta_x1/(Ru*T_g(i)*delta_t)
```

```
molarP_g = pre*delta_x1/(Ru*TP_g(i)*delta_t)
```

```
! Pela aplicacao do balanço da mistura gasosa geral
```

```
! -----
```

```
A_gas = 1.D0
```

```
B_gas = 1.D0
```

```
C_gas = (taxasec(i)+taxap1(i)+taxa1(i)+taxa2(i)+taxa3(i)+taxa4(i))*delta_x1+ &
```

```
(vazio*molarP_g*molecularP_g(i))-(vazio*molar_g*mol_g(i))
```

```
m_g(i)=(B_gas*m_g(i-1)+C_gas)/A_gas
```

```
! Pela aplicacao do balanço de O2
```

```
! -----
```

```
Y_O2inverso = 0.D0
```

```
IF(Y_O2(i)>1.0D-300)Y_O2inverso=1.D0/Y_O2(i)
```

$$A_{O_2} = (\text{vazio} * \text{molar_g} * \text{mol}_{O_2}) + (\text{m_g}(i) * \text{mol}_{O_2} / \text{mol_g}(i)) + \&$$

$$(\text{gamma}) * (\text{mol}_{O_2} / \text{mol_C}) * \text{taxa1}_{O_2}(i) * \text{delta_x1} + \&$$

$$3.D0 * \text{mol}_{O_2} * \text{taxa6}_{O_2}(i) * \text{delta_x1} + 0.60D0 * \text{mol}_{O_2} * \text{taxa7}(i) * \text{delta_x1} * Y_{O_2} \text{inverso} + \&$$

$$1.8D0 * \text{mol}_{O_2} * \text{taxa8}(i) * \text{delta_x1} * Y_{O_2} \text{inverso} + \text{mol}_{O_2} * \text{taxa9}_{O_2}(i) * \text{delta_x1} + \&$$

$$0.55D0 * \text{mol}_{O_2} * \text{taxa10}(i) * \text{delta_x1} * Y_{O_2} \text{inverso}$$

$$B_{O_2} = \text{m_g}(i-1) * \text{mol}_{O_2} / \text{mol_g}(i-1)$$

$$C_{O_2} = (\text{vazio} * \text{molarP_g} * \text{mol}_{O_2} * YP_{O_2}(i)) + 0.1D0 * \text{mol}_{O_2} * \text{taxa7}(i) * \text{delta_x1} + \&$$

$$0.3D0 * \text{mol}_{O_2} * \text{taxa8}(i) * \text{delta_x1} + 0.05D0 * \text{mol}_{O_2} * \text{taxa10}(i) * \text{delta_x1}$$

! Pela aplicacao do balanço de CO

! -----

$$A_{CO} = (\text{vazio} * \text{molar_g} * \text{mol}_{CO}) + (\text{m_g}(i) * \text{mol}_{CO} / \text{mol_g}(i)) + \text{mol}_{CO} * \text{taxa7}_{CO}(i) * \text{delta_x1} + \&$$

$$\text{mol}_{CO} * \text{taxa5}_{CO}(i) * \text{delta_x1}$$

$$B_{CO} = \text{m_g}(i-1) * \text{mol}_{CO} / \text{mol_g}(i-1)$$

$$C_{CO} = (\text{vazio} * \text{molarP_g} * \text{mol}_{CO} * YP_{CO}(i)) + (X1_{CO} / X1_{\text{vola}}) * \text{taxap1}(i) * \text{delta_x1} + \&$$

$$(X2_{CO} / X1_{\text{alc1}}) * \text{taxap2}(i) * \text{delta_x1} + \&$$

$$(2.D0 - 2.D0 * \text{gamma}) * \text{mol}_{CO} * \text{taxa1}(i) * \text{delta_x1} / \text{mol_C} + \&$$

$$2.D0 * \text{mol}_{CO} * \text{taxa2}(i) * \text{delta_x1} / \text{mol_C} + \text{mol}_{CO} * \text{taxa3}(i) * \text{delta_x1} / \text{mol_C} + \&$$

$$6.D0 * \text{mol}_{CO} * \text{taxa6}(i) * \text{delta_x1} + \text{mol}_{CO} * \text{taxa8}(i) * \text{delta_x1} + \&$$

$$2.D0 * \text{mol}_{CO} * \text{taxa9}(i) * \text{delta_x1} + \text{mol}_{CO} * \text{taxa5R}(i) * \text{delta_x1}$$

! Pela aplicacao do balanço de CO2

! -----

$$A_{CO_2} = (\text{vazio} * \text{molar_g} * \text{mol}_{CO_2}) + (\text{m_g}(i) * \text{mol}_{CO_2} / \text{mol_g}(i)) + \&$$

$$(\text{mol}_{CO_2} / \text{mol_C}) * \text{taxa2}_{CO_2}(i) * \text{delta_x1} + \text{mol}_{CO_2} * \text{taxa5R}_{CO_2}(i) * \text{delta_x1}$$

$$B_CO2 = m_g(i-1)*mol_CO2/mol_g(i-1)$$

$$C_CO2 = (vazio*molarP_g*mol_CO2*YP_CO2(i))+(X1_CO2/X1_vola)*taxap1(i)*delta_x1+ \&$$

$$(X2_CO2/X1_alc1)*taxaP2(i)*delta_x1+ \&$$

$$(2.D0*gamma-1.D0)*mol_CO2*taxa1(i)*delta_x1/mol_C+ \&$$

$$mol_CO2*taxa5(i)*delta_x1+ mol_CO2*taxa7(i)*delta_x1$$

! Pela aplicacao do balanço de H2O

! -----

$$A_H2O = (vazio*molar_g*mol_H2O)+(m_g(i)*mol_H2O/mol_g(i))+ \&$$

$$(mol_H2O/mol_C)*taxa3_H2O(i)*delta_x1 + mol_H2O*taxa5_H2O(i)*delta_x1$$

$$B_H2O = m_g(i-1)*mol_H2O/mol_g(i-1)$$

$$C_H2O = (vazio*molarP_g*mol_H2O*YP_H2O(i))+taxasec(i)*delta_x1+ \&$$

$$(X1_H2O/X1_vola)*taxap1(i)*delta_x1+2.D0*mol_H2O*taxa8(i)*delta_x1+ \&$$

$$mol_H2O*taxa10(i)*delta_x1 +mol_H2O*taxa5R(i)*delta_x1$$

! Pela aplicacao do balanço de H2

! -----

$$Y_H2inverso = 0.D0$$

$$IF(Y_H2(i)>0.D0)Y_H2inverso=1.D0/Y_H2(i)$$

$$A_H2 = (vazio*molar_g*mol_H2)+(m_g(i)*mol_H2/mol_g(i))+ \&$$

$$2.D0*(mol_H2/mol_C)*taxa4_H2(i)*delta_x1+ \&$$

$$1.1D0*mol_H2*taxa10(i)*delta_x1*Y_H2inverso + mol_H2*taxa5R_H2(i)*delta_x1$$

$$B_H2 = m_g(i-1)*mol_H2/mol_g(i-1)$$

$$C_H2 = (vazio*molarP_g*mol_H2*YP_H2(i))+(X2_H2/X1_alc1)*taxap2(i)*delta_x1+ \&$$

$$(mol_H2/mol_C)*taxa3(i)*delta_x1+mol_H2*taxa5(i)*delta_x1+\&$$

3.D0*taxa6(i)*mol_H2*delta_x1+2.D0*taxa9(i)*mol_H2*delta_x1 &

+0.1D0*mol_H2*taxa10(i)*delta_x1

! Pela aplicacao do balanço de CH4

! -----

Y_CH4inverso = 0.D0

IF(Y_CH4(i)>0.D0)Y_CH4inverso=1.D0/Y_CH4(i)

A_CH4 = (vazio*molar_g*mol_CH4)+(m_g(i)*mol_CH4/mol_g(i))+&

1.1D0*mol_CH4*taxa8(i)*delta_x1*Y_CH4inverso

B_CH4 = m_g(i-1)*mol_CH4/mol_g(i-1)

C_CH4 = (vazio*molarP_g*mol_CH4*YP_CH4(i))+(X1_CH4/X1_vola)*taxap1(i)*delta_x1+ &

(X2_CH4/X1_alc1)*taxap2(i)*delta_x1+(mol_CH4/mol_C)*taxa4(i)*delta_x1+&

0.1D0*mol_CH4*taxa8(i)*delta_x1

! Pela aplicacao do balanço de C2H4

! -----

Y_C2H4inverso = 0.D0

IF(Y_C2H4(i)>0.D0)Y_C2H4inverso=1.D0/Y_C2H4(i)

A_C2H4 = (vazio*molar_g*mol_C2H4)+(m_g(i)*mol_C2H4/mol_g(i))+&

1.2D0*mol_C2H4*taxa9(i)*delta_x1*Y_C2H4inverso

B_C2H4 = m_g(i-1)*mol_C2H4/mol_g(i-1)

C_C2H4 = (vazio*molarP_g*mol_C2H4*YP_C2H4(i))+(X2_C2H4/X1_alc1)*taxap2(i)*delta_x1+&

0.2D0*mol_C2H4*taxa9(i)*delta_x1

! Pela aplicacao do balanço de alcatrao primario

! -----

```

A_alc1 = (vazio*molar_g*mol_alc1)+(m_g(i)*mol_alc1/mol_g(i))+ &
taxap2_alc1(i)*delta_x1

B_alc1 = m_g(i-1)*mol_alc1/mol_g(i-1)

C_alc1 = (vazio*molarP_g*mol_alc1*YP_alc1(i))+(X1_alc1/X1_vola)*taxap1(i)*delta_x1

! Pela aplicacao do balanço de alcatrao secundario

! -----

Y_alc2inverso = 0.D0

IF(Y_alc2(i)>0.D0)Y_alc2inverso=1.D0/Y_alc2(i)

A_alc2 = (vazio*molar_g*mol_alc2)+(m_g(i)*mol_alc2/mol_g(i))+ &
1.2D0*mol_alc2*taxa6(i)*delta_x1*Y_alc2inverso

B_alc2 = m_g(i-1)*mol_alc2/mol_g(i-1)

C_alc2 = (vazio*molarP_g*mol_alc2*YP_alc2(i))+(X2_alc2/X1_alc1)*taxap2(i)*delta_x1+ &
0.2D0*mol_alc2*taxa6(i)*delta_x1

! Calcula as composicoes gasosas

Y_O2(i) = (B_O2*Y_O2(i-1)+C_O2)/A_O2

IF (Y_O2(i)<1.0D-300) Y_O2(i)=0.D0

IF (NINT(tempo)>3.AND.x(i)>loc_segara.AND.sec_check==1) THEN

Y_O2(i)= (Y_O2(i)*m_g(i)+ (fm_O2* segundar*4.D0)/(pi*D_rea**2.D0*3600.D0))/&
(m_g(i) + (segundar*4.D0)/(pi*D_rea**2.D0*3600.D0))

sec_check=0

END IF

Y_CO(i) = (B_CO*Y_CO(i-1)+C_CO)/A_CO

IF (Y_CO(i)<0.D0) Y_CO(i)=0.D0

```

$$Y_{H2}(i) = (B_{H2} * Y_{H2}(i-1) + C_{H2}) / A_{H2}$$

$$\text{IF } (Y_{H2}(i) < 0.D0) \ Y_{H2}(i) = 0.D0$$

$$Y_{CH4}(i) = (B_{CH4} * Y_{CH4}(i-1) + C_{CH4}) / A_{CH4}$$

$$\text{IF } (Y_{CH4}(i) < 0.D0) \ Y_{CH4}(i) = 0.D0$$

$$Y_{C2H4}(i) = (B_{C2H4} * Y_{C2H4}(i-1) + C_{C2H4}) / A_{C2H4}$$

$$\text{IF } (Y_{C2H4}(i) < 0.D0) \ Y_{C2H4}(i) = 0.D0$$

$$Y_{alc1}(i) = (B_{alc1} * Y_{alc1}(i-1) + C_{alc1}) / A_{alc1}$$

$$\text{IF } (Y_{alc1}(i) < 0.D0) \ Y_{alc1}(i) = 0.D0$$

$$Y_{alc2}(i) = (B_{alc2} * Y_{alc2}(i-1) + C_{alc2}) / A_{alc2}$$

$$\text{IF } (Y_{alc2}(i) < 0.D0) \ Y_{alc2}(i) = 0.D0$$

$$Y_{CO2}(i) = (B_{CO2} * Y_{CO2}(i-1) + C_{CO2}) / A_{CO2}$$

$$Y_{H2O}(i) = (B_{H2O} * Y_{H2O}(i-1) + C_{H2O}) / A_{H2O}$$

$$Y_{N2}(i) = 1.D0 - (Y_{O2}(i) + Y_{CO}(i) + Y_{CO2}(i) + Y_{H2O}(i) + Y_{H2}(i) +$$

$$Y_{CH4}(i) + Y_{C2H4}(i) + Y_{alc1}(i) + Y_{alc2}(i))$$

RETURN

END SUBROUTINE balanço_gas !*gas_balance

! *****END

SUBROUTINE

balanço_gas*****

SUBROUTINE velocidade_solido() !*solid_velocity()

$$\Delta x_1 = x(i) - x(i-1)$$

! Esta subrotina é para calcular a velocidade_solido

$$A_{Vs} = (1.D0 - vazio) * (\rho_{carv}(1))$$

$B_{Vs} = A_{Vs}$

$C_{Vs} = (taxa1(i) + taxa2(i) + taxa3(i) + taxa4(i)) * \delta_{x1}$

$V_{s(i-1)} = (B_{Vs} * V_{s(i)} + C_{Vs}) / A_{Vs}$

RETURN

END SUBROUTINE velocidade_solido !*solid_velocity

```
!                                     *****END                                SUBROUTINE
velocidade_solido*****
```

SUBROUTINE diametro_particula !*particle_diameter()

$\delta_{x1} = x(i) - x(i-1)$

! Esta subrotina e para calcular o diametro da particula

$A_{dp} = \delta_{x1} + V_{s(i)} * \delta_t$

$B_{dp} = \delta_{x1} / dP_p(i) ** 3.D0$

$C_{dp} = V_{s(i-1)} * \delta_t / d_p(i-1) ** 3.D0$

$d_p(i) = (A_{dp} / (B_{dp} + C_{dp})) ** (1.D0 / 3.D0)$

RETURN

END SUBROUTINE diametro_particula !*particle_diameter

```
!                                     *****END                                SUBROUTINE
diametro_particula*****
```

SUBROUTINE balanço_solido !*solid_balance()

! Esta subrotina e para calcular a massa especifica do solido pela aplicacao do balanço de massa.

$\delta_{x1} = x(i) - x(i-1)$

$A_{rho} = \delta_{x1} / \delta_t + V_{s(i)} + taxau_u(i) * \delta_{x1} / (1.D0 - vazio)$

$B_rho = V_s(i-1)$

$C_rho = rhoP_umi(i)*delta_x1/delta_t$

$rho_umi(i)=(B_rho*rho_umi(i-1)+C_rho)/A_rho$

IF ($rho_umi(i)<0.D0$) THEN

$rho_umi(i)=0.D0$

$taxasec(i)=0.D0$

END IF

IF ($rho_umi(i)>rho_umi(1)$) THEN

$rho_umi(i)=rho_umi(1)$

$taxasec(i)=0.D0$

END IF

$A_rho = delta_x1/delta_t+V_s(i)+taxap1_vola(i)*delta_x1/(1.D0-vazio)$

$B_rho = V_s(i-1)$

$C_rho = rhoP_vola(i)*delta_x1/delta_t$

$rho_vola(i)=(B_rho*rho_vola(i-1)+C_rho)/A_rho$

IF ($rho_vola(i)<0.D0$) THEN

$rho_vola(i)=0.D0$

$taxap1(i)=0.D0$

END IF

IF ($rho_vola(i)>rho_vola(1)$) THEN

$rho_vola(i)=rho_vola(1)$

$taxap1(i)=0.D0$

END IF

RETURN

END SUBROUTINE balanço_solido !*solid_balance

```
! *****END SUBROUTINE
balanço_solido*****
```

SUBROUTINE paredecalor() !*wallh()

! Esta subrotina e para calcular o coeficiente de transf. de calor da superficie do solido e do gas com a parede

! Calcula a razao de condutividade

$k_{\text{razao}} = k_{\text{acai}}(T_{\text{s}}(i)) / k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i))$

! Calcula a condutividade radial efetiva do solido

$k_{\text{rs}} = k_{\text{acai}}(T_{\text{s}}(i)) * (1.0 - \text{vazio}) / ((2.D0 / (3.D0 * k_{\text{razao}})) + (1.D0 / ((1.D0 / \text{packp}(k_{\text{razao}})) + \& \\ (h_{\text{rs}}(T_{\text{s}}(i), \text{emiss}) * d_{\text{p}}(i) / k_{\text{acai}}(T_{\text{s}}(i)))))$

! Calcula a condutividade radial efetiva do gas

$k_{\text{rg}} = k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i)) * ((\text{vazio} * (1.D0 + (d_{\text{p}}(i) * h_{\text{rv}}(T_{\text{g}}(i), \text{emiss}, \text{vazio}) / \& \\ k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i))))) + (0.14 D0 * Pr * Re / (1.D0 + 46.D0 * ((d_{\text{p}}(i) / D_{\text{rea}})^{**2.D0}))))$

! Calcula a condutividade estatica radial efetiva

$k_{\text{ro}} = (k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i)) * \text{vazio} * (1.D0 + (d_{\text{p}}(i) * h_{\text{rv}}(T_{\text{g}}(i), \text{emiss}, \text{vazio}) / k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i))))) + \& \\ ((k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i)) * (1.D0 - \text{vazio})) / ((2.D0 / (3.D0 * k_{\text{razao}})) + \& \\ (1.D0 / ((1.D0 / \text{packp}(k_{\text{razao}})) + (h_{\text{rs}}(T_{\text{s}}(i), \text{emiss}) * d_{\text{p}}(i) / k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i)))))$

! Calcula o coeficiente de transf. de calor entre o leito e a parede

$h_{\text{lp}} = \text{perda_parede} * (2.44 D0 * k_{\text{ro}} * (D_{\text{rea}}^{**(-4.D0/3.D0)})) + (0.033 D0 * k_{\text{g}}(T_{\text{g}}(i)) * Pr * Re / d_{\text{p}}(i))$

! Calcula o coeficiente de transf. de calor entre o gas e a parede

$h_{\text{gp}} = h_{\text{lp}} * k_{\text{rg}} / (k_{\text{rg}} + k_{\text{rs}})$

! Calcula o coeficiente de transf. de calor entre o solido e a parede

$$h_{sp}=h_{lp}*k_{rs}/(k_{rg}+k_{rs})$$

RETURN

END SUBROUTINE paredcalor !*wallh

```
! *****END SUBROUTINE paredcalor
*****
```

SUBROUTINE balanço_thomas() !*thomasenergy_balance()

! Esta subrotina e para encontrar coeficientes pela aplicacao do balanço de energia pelo calculo da temperatura do solido

! e do gas.

IF (NINT(tempo)<=300)THEN

coef_parede=0.D0

ELSE IF (NINT(tempo)>300.AND.NINT(tempo)<=600)THEN

coef_parede=0.2D0

ELSE IF (NINT(tempo)>600.AND.NINT(tempo)<=900)THEN

coef_parede=0.4D0

ELSE IF (NINT(tempo)>900.AND.NINT(tempo)<=1200)THEN

coef_parede=0.6D0

ELSE IF (NINT(tempo)>1200.AND.NINT(tempo)<=1500)THEN

coef_parede=0.75D0

ELSE

coef_parede=0.750D0

END IF

$T_{\text{parede}}(i) = T_a + (T_s(i) - T_a) * \text{coef_parede}$

IF ($T_s(i) > T_g(i)$) THEN

$T_{\text{parede}}(i) = T_a + (T_g(i) - T_a) * \text{coef_parede}$

ELSE

$T_{\text{parede}}(i) = T_a + (T_s(i) - T_a) * \text{coef_parede}$

END IF

IF ($T_s(N) < 620.0$) THEN

$T_{701} = T_s(N) - (-2.08999D-12 * T_s(N)^{**6.0} + 6.22059D-09 * T_s(N)^{**5.0} - \&$

$7.55365D-06 * T_s(N)^{**4.0} + 4.78617D-03 * T_s(N)^{**3.0} - \&$

$1.66904D+00 * T_s(N)^{**2.0} + 3.04147D+02 * T_s(N) - 2.26665D+04)$

IF($T_{701} > T_s(N)$) $T_{701} = T_s(N)$

ELSE

$T_{701} = T_s(N) - (5.67296D-13 * T_s(N)^{**6.0} - 2.69520D-09 * T_s(N)^{**5.0} + \&$

$5.29841D-06 * T_s(N)^{**4.0} - 5.51380D-03 * T_s(N)^{**3.0} + \&$

$3.20165D+00 * T_s(N)^{**2.0} - 9.82866D+02 * T_s(N) + 1.24565D+05)$

END IF

! -----

! Fase solida

! -----

IF ($i == N$) THEN

$\text{delta_x1} = x(i) - x(i-1)$

$\text{solido1} = (1.D0 - \text{vazio}) * (\rho_{\text{umi}}(i) * C_{p_m} + (\rho_{\text{vola}}(i) * C_{p_acai}(T_s(i)) + \&$

$\rho_{\text{carv}}(i) * C_{p_carv}(T_s(i))))$

```

solido2 = (1.D0-vazio)*(rho_umi(i-1)*Cp_m+(rho_vola(i-1)*Cp_acai(T_s(i-1))+ &
rho_carv(i-1)*Cp_carv(T_s(i-1))))

solido3 = (1.D0-vazio)*(rhoP_umi(i)*Cp_m+(rhoP_vola(i)*Cp_acai(T_s(i))+ &
rho_carv(i)*Cp_carv(T_s(i))))

solido4 = h_rs(T_s(i),emiss)*(1.D0-vazio)

solido5 = K_eff(m_g(i),T_s(i),T_g(i),d_p(i),emiss,vazio)+ &
K_eff(m_g(i-1),T_s(i-1),T_g(i-1),d_p(i-1),emiss,vazio)

A_Ts = (1.D0/delta_t+v_s(i)/delta_x1)*solido1+2.D0*solido4/(delta_x1)+ &
solido5/(delta_x1**2.0)+h_sg*A_v+4.D0*h_sp/D_rea

B_Ts = 0.D0

C_Ts = solido5/(delta_x1**2.0)+solido2*v_s(i-1)/delta_x1

D_Ts = (1.D0/delta_t)*(solido1*T_a+solido3*TP_s(i)-solido3*T_a)+ &
solido1*V_s(i)*T_a/delta_x1-solido2*V_s(i-1)*T_a/delta_x1+ h_sg*A_v*T_g(i)+ &
4.D0*h_sp*T_parede(i)/D_rea+taxap1(i)*calorp1+ &
taxa1(i)*calor1(T_s(i))+taxa2(i)*calor2(T_s(i))+taxa3(i)*calor3(T_s(i))+ &
taxa4(i)*calor4(T_s(i))+calorseca*taxasec(i)+2.D0*solido4*T_701/(delta_x1)

P_Ts(i) = B_Ts/(A_Ts-C_Ts*P_Ts(i-1))

Q_Ts(i) = (D_Ts+C_Ts*Q_Ts(i-1))/(A_Ts-C_Ts*P_Ts(i-1))

ELSE

delta_x1 = x(i)-x(i-1)

delta_x2 = x(i+1)-x(i)

delta_x = (x(i+1)-x(i-1))/2.D0

solido1 = (1.D0-vazio)*(rho_umi(i)*Cp_m+(rho_vola(i)*Cp_acai(T_s(i))+ &

```

```

rho_carv(i)*Cp_carv(T_s(i)))

solido2 = (1.D0-vazio)*(rho_umi(i-1)*Cp_m+(rho_vola(i-1)*Cp_acai(T_s(i-1))+ &
rho_carv(i-1)*Cp_carv(T_s(i-1))))

solido3 = (1.D0-vazio)*(rhoP_umi(i)*Cp_m+(rhoP_vola(i)*Cp_acai(T_s(i))+ &
rho_carv(i)*Cp_carv(T_s(i))))

solido4 = (K_eff(m_g(i),T_s(i),T_g(i),d_p(i),emiss,vazio)+ &
K_eff(m_g(i+1),T_s(i+1),T_g(i+1),d_p(i+1),emiss,vazio))/2.D0

solido5 = (K_eff(m_g(i),T_s(i),T_g(i),d_p(i),emiss,vazio)+ &
K_eff(m_g(i-1),T_s(i-1),T_g(i-1),d_p(i-1),emiss,vazio))/2.D0

A_Ts = (1.D0/delta_t+v_s(i)/delta_x1)*solido1+solido4/(delta_x*delta_x2)+ &
solido5/(delta_x*delta_x1)+ h_sg*A_v+4.D0*h_sp/D_rea

B_Ts = solido4/(delta_x*delta_x2)

C_Ts = solido5/(delta_x*delta_x1)+solido2*v_s(i-1)/delta_x1

D_Ts = (1.D0/delta_t)*(solido1*T_a+solido3*TP_s(i)-solido3*T_a)+ &
solido1*V_s(i)*T_a/delta_x1-solido2*V_s(i-1)*T_a/delta_x1+ h_sg*A_v*T_g(i)+ &
4.D0*h_sp*T_parede(i)/D_rea+taxap1(i)*calorp1+ &
taxa1(i)*calor1(T_s(i))+taxa2(i)*calor2(T_s(i))+taxa3(i)*calor3(T_s(i))+ &
taxa4(i)*calor4(T_s(i)) + calorseca*taxasec(i)

P_Ts(i) = B_Ts/(A_Ts-C_Ts*P_Ts(i-1))

Q_Ts(i) = (D_Ts+C_Ts*Q_Ts(i-1))/(A_Ts-C_Ts*P_Ts(i-1))

END IF

! -----

! Fase gasosa

```

! -----

IF (i==N) THEN

delta_x1 = x(i)-x(i-1)

gas1 = rho_g(i)*Cp_g(T_g(i))

gas2 = m_g(i-1)*Cp_g(T_g(i-1))

gas3 = rhoP_g(i)*Cp_g(TP_g(i))

gas4 = 2.D0*vazio*h_rv(T_g(N),emiss,vazio)/(1.0-vazio)

gas5 = K_g(T_g(i))+K_g(T_g(i-1))

calorgas(i) = alpha*(taxa6(i)*calor6(T_g(i))+taxa7(i)*calor7(T_g(i))+&

taxa8(i)*calor8(T_g(i))+taxa9(i)*calor9(T_g(i))+&

taxa10(i)*calor10(T_g(i)))+(1.-alpha)*calorgas(i)

A_Tg = vazio*gas1/delta_t+gas4/(delta_x1)+gas5/(delta_x1**2)+&

m_g(i)*Cp_g(T_g(i))/delta_x1+h_sg*A_v+ 4.D0*h_gp/D_rea-&

taxap2(i)*calorp2*Ep2*ep2_mf/(Ru*T_g(i)**2.D0)

B_Tg = 0.D0

C_Tg = gas5/(delta_x1**2)+gas2/delta_x1

D_Tg = (vazio/delta_t)*(gas1*T_a+gas3*TP_g(i)-gas3*T_a)+ &

m_g(i)*Cp_g(T_g(i))*T_a/delta_x1-gas2*T_a/delta_x1+h_sg*A_v*T_s(i)+ &

4.D0*h_gp*T_parede(i)/D_rea+taxa5(i)*calor5(T_g(i))+taxa5R(i)*calor5R(T_g(i))+&

calorgas(i) +calorp2*taxap2(i)*(1.D0-Ep2*ep2_mf/(Ru*T_g(i)))+gas4*T_701/(delta_x1)

P_Tg(i) = B_Tg/(A_Tg-C_Tg*P_Tg(i-1))

Q_Tg(i) = (D_Tg+C_Tg*Q_Tg(i-1))/(A_Tg-C_Tg*P_Tg(i-1))

ELSE

```

delta_x1 = x(i)-x(i-1)

delta_x2 = x(i+1)-x(i)

delta_x = (x(i+1)-x(i-1))/2.D0

gas1 = rho_g(i)*Cp_g(T_g(i))

gas2 = m_g(i-1)*Cp_g(T_g(i-1))

gas3 = rhoP_g(i)*Cp_g(TP_g(i))

gas4 = (K_g(T_g(i))+K_g(T_g(i+1)))/2.D0

gas5 = (K_g(T_g(i))+K_g(T_g(i-1)))/2.D0

calorgas(i) = alpha*(taxa6(i)*calor6(T_g(i))+taxa7(i)*calor7(T_g(i))+&
taxa8(i)*calor8(T_g(i))+taxa9(i)*calor9(T_g(i))+&
taxa10(i)*calor10(T_g(i)))+(1.-alpha)*calorgas(i)

A_Tg = vazio*gas1/delta_t+gas4/(delta_x*delta_x2)+gas5/(delta_x*delta_x1)+&
m_g(i)*Cp_g(T_g(i))/delta_x1+h_sg*A_v+ 4.D0*h_gp/D_rea

B_Tg = gas4/(delta_x*delta_x2)

C_Tg = gas5/(delta_x*delta_x1)+gas2/delta_x1

D_Tg = (vazio/delta_t)*(gas1*T_a+gas3*TP_g(i)-gas3*T_a)+ &
m_g(i)*Cp_g(T_g(i))*T_a/delta_x1-gas2*T_a/delta_x1+h_sg*A_v*T_s(i)+ &
4.D0*h_gp*T_parede(i)/D_rea+taxa5(i)*calor5(T_g(i))+&
taxa5R(i)*calor5R(T_g(i))+ calorgas(i) +calorp2*taxa2(i)

P_Tg(i) = B_Tg/(A_Tg-C_Tg*P_Tg(i-1))

Q_Tg(i) = (D_Tg+C_Tg*Q_Tg(i-1))/(A_Tg-C_Tg*P_Tg(i-1))

END IF

RETURN

```

```
END SUBROUTINE balanco_thomas !*thomasenergy_balance
```

```
! *****END SUBROUTINE
balanco_thomas*****
```

```
SUBROUTINE thomas(N,P,Q,U)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Esta subrotina e para calcular a solucao de um numero de queacao algebricas lineares
```

```
! na forma de matriz tridiagonal pelo algoritmo de Thomas.
```

```
INTEGER , INTENT(IN) :: N ! Numero de equacoes
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: P(N) ! Coeficiente
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: Q(N) ! Solucao dos pontos da malha velha
```

```
REAL(DP), INTENT(OUT) :: U(N) ! Solucao de um numero de equacoes lineares
```

```
INTEGER :: i
```

```
DO i=N,1,-1
```

```
IF (i==N) THEN
```

```
U(i)=Q(i)
```

```
ELSE
```

```
U(i)=P(i)*U(i+1)+Q(i)
```

```
END IF
```

```
END DO
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE thomas
```

```
! *****END SUBROUTINE
thomas*****
```

```
SUBROUTINE temperaturas() !*temperatures()
```

```
! Esta subrotina e para calcular as temperaturas do solido e dos gases pelo algoritmo de Thomas.
```

```
! -----
```

```
! Fase Solida
```

```
! -----
```

```
IF (i==N) THEN
```

```
T_s(i)=Q_Ts(i)
```

```
ELSE
```

```
T_s(i)=P_Ts(i)*T_s(i+1)+Q_Ts(i)
```

```
END IF
```

```
! -----
```

```
! Fase Gasosa
```

```
! -----
```

```
IF (i==N) THEN
```

```
T_g(i)=Q_Tg(i)
```

```
ELSE
```

```
T_g(i)=P_Tg(i)*T_g(i+1)+Q_Tg(i)
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE temperaturas !*temperatures
```

```
! *****END
```

```
SUBROUTINE
```

```
temperaturas*****
```

SUBROUTINE balanço_massa() !*mass_balance()

! Esta subrotina e para checar o balanço de massa do sistema.

mol_g(N) = Y_O2(N)*mol_O2+Y_CO(N)*mol_CO +Y_CO2(N)*mol_CO2+Y_H2O(N)*mol_H2O+
&

Y_H2(N)*mol_H2+Y_CH4(N)*mol_CH4+Y_C2H4(N)*mol_C2H4+Y_alc1(N)*mol_alc1+ &

Y_alc2(N)*mol_alc2+Y_N2(N)*mol_N2

massatotal_en = V_s(1)*(1.D0-vazio)*(rho_umi(1)+rho_vola(1)+rho_carv(1))+m_g(1)

massatotal_sai = m_g(N)

C_en = (12.D0/23.D0)*V_s(1)*(1.D0-vazio)*(rho_vola(1)+rho_carv(1))

H_en = (1.4D0/23.D0)*V_s(1)*(1.D0-vazio)*(rho_vola(1)+rho_carv(1))+ &

V_s(1)*(1.D0-vazio)*rho_umi(1)*mol_H2/mol_H2O

O_en = (9.6D0/23.D0)*V_s(1)*(1.D0-vazio)*(rho_vola(1)+rho_carv(1))+&

V_s(1)*(1.D0-vazio)*rho_umi(1)*0.5D0*mol_O2/mol_H2O+m_g(1)*mol_O2*Y_O2(1)/mol_g(1)

N_en = m_g(1)*mol_N2*Y_N2(1)/mol_g(1)

C_sai = mol_C*m_g(N)*Y_CO(N)/mol_g(N)+ mol_C*m_g(N)*Y_CO2(N)/mol_g(N)+ &

mol_C*m_g(N)*Y_CH4(N)/mol_g(N)+(2.D0*mol_C)*m_g(N)*Y_C2H4(N)/mol_g(N) + &

(6.D0*mol_C)*m_g(N)*Y_alc1(N)/mol_g(N) +(6.D0*mol_C)*m_g(N)*Y_alc2(N)/mol_g(N)

H_sai = m_g(N)*mol_H2*Y_H2(N)/mol_g(N)+mol_H2*m_g(N)*Y_H2O(N)/mol_g(N) + &

(2.D0*mol_H2)*m_g(N)*Y_CH4(N)/mol_g(N) + &

(2.D0*mol_H2)*m_g(N)*Y_C2H4(N)/mol_g(N) + (10.71D0*0.5D0*mol_H2)* &

m_g(N)*Y_alc1(N)/mol_g(N)+(3.D0*mol_H2)*m_g(N)*Y_alc2(N)/mol_g(N)

O_sai = m_g(N)*mol_O2*Y_O2(N)/mol_g(N)+(mol_O2*0.5D0)*m_g(N)*Y_CO(N)/mol_g(N)+ &

```
mol_O2*m_g(N)*Y_CO2(N)/mol_g(N)+(mol_O2*0.5D0)*m_g(N)*Y_H2O(N)/mol_g(N) + &
```

```
(mol_O2*0.5D0*3.264D0)*m_g(N)*Y_alc1(N)/mol_g(N)
```

```
N_sai = m_g(N)*mol_N2*Y_N2(N)/mol_g(N)
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE balanço_massa !*mass_balance
```

```
! *****END SUBROUTINE
```

```
balanço_massa*****
```

```
SUBROUTINE Tg_peak()
```

```
! Esta subrotina e para calcular a localizacao do pico de temperatura do gas em determinado tempo
```

```
IF (NINT(tempo)==300) THEN
```

```
CALL peakTg_x ()
```

```
maxTg_x05 = maxTg_x
```

```
END IF
```

```
IF (NINT(tempo)==600) THEN
```

```
CALL peakTg_x ()
```

```
maxTg_x10 = maxTg_x
```

```
END IF
```

```
IF (NINT(tempo)==900) THEN
```

```
CALL peakTg_x ()
```

```
maxTg_x15 = maxTg_x
```

```
END IF
```

```
IF (NINT(tempo)==1200) THEN
```

```
CALL peakTg_x ()
```

```
maxTg_x20 = maxTg_x
```

```
END IF
```

```
IF (NINT(tempo)==1500) THEN
```

```
CALL peakTg_x ()
```

```
maxTg_x25 = maxTg_x
```

```
END IF
```

```
IF (NINT(tempo)==1800) THEN
```

```
CALL peakTg_x ()
```

```
maxTg_x30 = maxTg_x
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE Tg_peak
```

```
! *****END
```

```
SUBROUTINE
```

```
Tg_peak*****
```

```
FUNCTION sign_test(arg1,arg2)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Este e o teste de sinal da rotina
```

```
! Retorna:
```

```
! -1. se o ARG1 e ARG2 sao de sinais opostos.
```

```
! 0. se qualquer argumento for 0.
```

```
! +1. se ARG1 e ARG2 sao do mesmo sinal.
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: arg1
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: arg2
```

```
REAL(DP) :: sign_test
```

```
sign_test = SIGN(1.D0,arg1) * SIGN(1.D0,arg2)
```

```
IF ((arg1 == 0.D0) .OR. (arg2 == 0.D0)) sign_test = 0.D0
```

```
RETURN
```

```
END FUNCTION sign_test
```

```
! *****END
```

```
FUNCTION
```

```
sign_test*****
```

```
SUBROUTINE rezone(N,xold,f,xnovo)!*xnew)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Esta subrotina distribui os novos nos pelo metodo da estatico rezone
```

```
! baseado no principio da equidistribuicao e monitoramento do arclength.
```

```
INTEGER , INTENT(IN) :: N ! Numero de pontos na malha
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: xold(N) ! Localizacao dos pontos de malha antigos
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: f(N) ! Solucao dos pontos de malha antigos
```

```
REAL(DP), INTENT(OUT) :: xnovo(N) ! xnew(N) ! Localizacao dos novos pontos da malha
```

```
REAL(DP):: moni (N-1) ! Funcao de monitoramento da malha por arclength
```

```
REAL(DP):: arc (N) ! Solucao arclength total de xold(1) para xold(i)
```

```
REAL(DP):: newarc (N) ! arclength total de xnovo(1) para xnovo(i)
```

```
REAL(DP):: egrid ! Iguala arclength baseado no principio da equidistribuicao
```

```
INTEGER :: i,j,upper, lower
```

```
! Encontra a funcao monitora da malha
```

```
DO i=1,N-1
```

```

moni(i)= SQRT(1.d0+((f(i+1)-f(i))/(xold(i+1)-xold(i)))**2.)

END DO

! Calcula a curva total arclength

arc(1)=0.D0

DO i=2,N

arc(i)=moni(i-1)*(xold(i)-xold(i-1))+arc(i-1)

END DO

! Encontra o equivalente a arclength pela principio da equidistribuicao

egrid=arc(N)/real(N-1)

! Estima o total arclength da nova malha

newarc(1)=arc(1)

DO i=2,N

newarc(i)=real(i-1)*egrid

END DO

! Avalia a localizacao da nova malha

lower=2

xnovo(1)=xold(1)

DO j=2,N-1

DO i=lower,N

IF(arc(i)-newarc(j)>=0.D0)THEN

lower=i-1

upper=i

EXIT

```

END IF

END DO

xnovo(j)= xold(lower)+(newarc(j)-arc(lower))* &

((xold(upper)-xold(lower))/(arc(upper)-arc(lower)))

END DO

xnovo(N)=xold(N)

RETURN

END SUBROUTINE rezone

! *****END SUBROUTINE
rezone*****

SUBROUTINE deriv (N, x, f, D)

! Esta sub-rotina é definir derivados necessários para determinar um cúbicos monotone piecewise

! Hermite interpolação para os dados apresentados na X e F.

INTEGER, INTENT(IN) :: N ! Numero de pontos fornecidos.

REAL (DP), INTENT(IN) :: x(N) ! Valores das variaveis independentes

REAL (DP), INTENT(IN) :: f(N) ! Valores das variaveis dependentes a serem interpoladas.

REAL (DP), INTENT(OUT) :: D(N) ! Derivada dos valores dos pontos.

REAL (DP) :: slope1, slope2, W1, W2, Dmax, Dmin

INTEGER::i

slope1 = (f(2)-f(1))/(x(2)-x(1))

slope2 = (f(3)-f(2))/(x(3)-x(2))

W1= (x(3)+x(2)-2*x(1))/(x(3)-x(1))

W2= (X(1)-X(2))/(x(3)-x(1))

```

D(1)=W1*slope1+W2*slope2

IF (sign_test(D(1),slope1)<0.D0) THEN

D(1)=0.D0

ELSE IF (sign_test(slope1,slope2)<=0.D0) THEN

Dmax=slope1*3.D0

IF (ABS(D(1))>ABS(Dmax)) D(1)=DMax

END IF

DO i=2,N-1

IF (i>2) THEN

slope1=slope2

slope2=(f(i+1)-f(i))/(x(i+1)-x(i))

END IF

IF (sign_test(slope1,slope2)<=0.D0) THEN

D(i)=0.D0

ELSE

W1= (x(i+1)+x(i)-2*x(i-1))/(3.D0*(x(i+1)-x(i-1)))

W2= (2*x(i+1)-x(i)-x(i-1))/(3.D0*(x(i+1)-x(i-1)))

Dmax=max(ABS(slope1),ABS(slope2))

Dmin=min(ABS(slope1),ABS(slope2))

D(i)=Dmin/((W1*slope1/Dmax)+(W2*slope2/Dmax))

END IF

END DO

W1=(X(N-1)-x(N))/(X(N)-X(N-2))

```

```
W2=(2*x(N)-x(N-1)-x(N-2))/(X(N)-X(N-2))
```

```
D(N)=W1*slope1+W2*slope2
```

```
IF (sign_test(D(N),slope2)<=0.D0) THEN
```

```
D(N)=0.D0
```

```
ELSE IF (sign_test(slope1,slope2)<0.D0) THEN
```

```
Dmax=slope2*3.D0
```

```
IF (ABS(D(N))>ABS(Dmax))D(N)=DMax
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE deriv
```

```
! *****END SUBROUTINE
deriv*****
```

```
SUBROUTINE interp (x_left,x_right,f_left,f_right,d_left,d_right,Ne,x,fe)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Esta subrotina e para avaliar o polinomio cubico dado na forma Hermite na matriz de pontos
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: x_left !Ponto esquerdo do intervalo na definicao do cubico.
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: x_right ! Ponto direito do intervalo na definicao do cubico.
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: f_left ! Valores da funcao de X_left
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: f_right ! Valores da funcao de X_right
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: d_left ! Valores da derivada de X_left
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: d_right ! Valores da derivada de X_right
```

```
INTEGER, INTENT(IN) :: NE ! Numero de pontos de avaliacao
```

```
REAL(DP), INTENT(IN) :: xe(NE) ! Matriz de pontos na respectiva funcao que sera avaliada.
```

```
REAL(DP), INTENT(OUT) :: fe(NE) ! Matriz de pontos dos valores definidos pela funcao cubica
```

```
! X_left,X_right, F_left, F_right,
```

```
! D_left,D_right nos pontos XE.
```

```
INTEGER :: i
```

```
REAL(DP) :: x_diff, K1, K2, slope
```

```
slope=(f_right-f_left)/(x_right-x_left)
```

```
K1= (d_left+d_right-2.*slope)/((x_right-x_left)**2)
```

```
K2= -(2.*d_left+d_right-3.*slope)/(x_right-x_left)
```

```
DO i=1, NE
```

```
  x_diff= XE(i)-x_left
```

```
  fe(i)=f_left+x_diff*(D_left+x_diff*(K2+x_diff*K1))
```

```
END DO
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE interp
```

```
! *****END
```

```
SUBROUTINE
```

```
interp*****
```

```
SUBROUTINE pch_intp (N,x,f,Ne,xe,fe)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Esta sub-rotina é para avaliar uma função de Hermite piecewise cúbica em uma
```

```
! matriz de pontos.
```

```
INTEGER, INTENT(IN) :: N ! Numero de pontos *dados.
```

```
REAL (DP), INTENT(IN) :: x(N) ! Valores de variaveis independentes
```

```
REAL (DP), INTENT(IN) :: f(N) ! Variavel dependente de valores para ser interpolada.
```

INTEGER, INTENT(IN) :: NE ! Numero de pontos de avaliacao

REAL(DP), INTENT(IN) :: xe(NE) ! Matriz de pontos em que

! a função está a ser avaliada.

REAL(DP), INTENT(OUT) :: fe(NE) ! Matriz de valores da função cúbica definida por

! X_left, X_right, F_left, F_right, D_left, D_right

! no XE pontos.

REAL(DP) :: D(N)

INTEGER :: i,j,k, left,right,log=0

CALL deriv (N, x, f, D)

k=2

DO i=1,ne

DO j=k,Ne

IF (xe(i)-x(j-1)==0.D0)THEN

fe(i)=f(j-1)

log=1

EXIT

ELSE IF (x(j)-xe(i)==0.D0)THEN

fe(i)=f(j)

log=2

EXIT

ELSE IF(xe(i)<x(j)) THEN

left=j-1

right=j

EXIT

END IF

END DO

k=j

IF (log==0) call interp(x(left),x(right),f(left),f(right),d(left),d(right),1,xe(i),fe(i))

IF (log==2)k=j+1

log=0

END DO

RETURN

END SUBROUTINE pch_intp

! *****END SUBROUTINE
 pch_intp*****

SUBROUTINE NON_DIMENT_Tg ()

! Esta subrotina e para nao dimensionalizar a temperatura dos gases e a distancia da grelha.

max_Tg = T_g(1)

DO i=2,N

IF (T_g(i)>T_g(i-1)) max_Tg=T_g(i)

END DO

DO i=1,N

Tg_nd(i)=T_g(i)/max_Tg

x_nd(i) = x(i)/L_rea

END DO

RETURN

END SUBROUTINE NON_DIMENT_Tg

```
! *****END SUBROUTINE NON_DIMENT
*****
```

SUBROUTINE static_rezone ()

! Esta subrotina e para achar os novos pontos da malha e as novas variaveis da malha.

CALL rezone (N,x_nd,Tg_nd,xnovo_nd)

! Mudar o sistema dimensional

DO i=1,N

xnovo(i)=xnovo_nd(i)*L_rea

END DO

!Achar 18 variaveis nos novos pontos da malha

CALL pch_intp (N,x,T_s,N,xnovo,Tnovo_s)

CALL pch_intp (N,x,T_g,N,xnovo,Tnovo_g)

CALL pch_intp (N,x,Y_O2,N,xnovo,Ynovo_O2)

CALL pch_intp (N,x,Y_N2,N,xnovo,Ynovo_N2)

CALL pch_intp (N,x,Y_CO2,N,xnovo,Ynovo_CO2)

CALL pch_intp (N,x,Y_CO,N,xnovo,Ynovo_CO)

CALL pch_intp (N,x,Y_H2O,N,xnovo,Ynovo_H2O)

CALL pch_intp (N,x,Y_H2,N,xnovo,Ynovo_H2)

CALL pch_intp (N,x,Y_CH4,N,xnovo,Ynovo_CH4)

CALL pch_intp (N,x,Y_C2H4,N,xnovo,Ynovo_C2H4)

CALL pch_intp (N,x,Y_alc1,N,xnovo,Ynovo_alc1)

CALL pch_intp (N,x,Y_alc2,N,xnovo,Ynovo_alc2)

CALL pch_intp (N,x,rho_umi,N,xnovo,rhonovo_umi)

CALL pch_intp (N,x,rho_carv,N,xnovo,rhonovo_carv)

CALL pch_intp (N,x,rho_vola,N,xnovo,rhonovo_vola)

CALL pch_intp (N,x,m_g,N,xnovo,mnovo_g)

CALL pch_intp (N,x,v_s,N,xnovo,vnovo_s)

CALL pch_intp (N,x,d_p,N,xnovo,dnovo_p)

DO i=1,N

x(i) = xnovo(i)

T_s(i) = Tnovo_s(i)

T_g(i) = Tnovo_g(i)

Y_O2(i) = Ynovo_O2(i)

Y_N2(i) = Ynovo_N2(i)

Y_CO2(i) = Ynovo_CO2(i)

Y_CO(i) = Ynovo_CO(i)

Y_H2O(i) = Ynovo_H2O(i)

Y_H2(i) = Ynovo_H2(i)

Y_CH4(i) = Ynovo_CH4(i)

Y_C2H4(i) = Ynovo_C2H4(i)

Y_alc1(i) = Ynovo_alc1(i)

Y_alc2(i) = Ynovo_alc2(i)

rho_umi(i) = rhonovo_umi(i)

rho_vola(i) = rhonovo_vola(i)

rho_carv(i) = rhonovo_carv(i)

```
m_g(i) = mnovo_g(i)
```

```
v_s(i) = vnovo_s(i)
```

```
d_p(i) = dnovo_p(i)
```

```
END DO
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE static_rezone
```

```
! ***** END SUBROUTINE static_rezone
*****
```

```
SUBROUTINE peakTg_x ()
```

```
! Esta subrotina e para encontrar a locacao do pico da temperatura dos gases
```

```
max_Tg = T_g(1)
```

```
DO i=2,N
```

```
IF (T_g(i)>T_g(i-1)) THEN
```

```
max_Tg=T_g(i)
```

```
maxTg_x=x(i)
```

```
END IF
```

```
END DO
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE peakTg_x
```

```
! *****END SUBROUTINE peakTg_x
*****
```

```
SUBROUTINE coldgas_efficiency()
```

```
! Esta subrotina e para encontrar a locacao do pico da temperatura dos gases
```

```
DO i=2,N
```

```

eficiencia(i)=m_g(i)*pi*D_rea**2.*900.D0*273.15D0/(T_g(i)*rho_g(i))* &
hv_gas(Y_CO(i),Y_H2(i),Y_CH4(i),Y_H2O(i))*100.D0/ &
((m_g(i)*pi*D_rea**2.*900.D0-taxa_ar)*100.D0/(umidade+cinza+100.D0))*&
HV_biomass(Carbono,Hidrogenio,Oxigenio,Nitrogenio,Enxofre,Cinza,Umidade))
END DO

RETURN

END SUBROUTINE coldgas_efficiency

! *****END SUBROUTINE coldgas_efficiency
*****

SUBROUTINE gasifier_performance()

! Esta subrotina calcula a performance do gaseificador

! Calcula o consumo de combustivel em base umida (kg/hr)

cons_comb = V_s(1)*(1.D0-vazio)*(rho_umi(1)+rho_vola(1)+rho_carv(1))*pi*D_rea**2.*900.D0

! Calcula a taxa de gaseificacao especifica em base seca (kg/m2hr)

spe_taxa_gasi = cons_comb*4.0D0*100.D0/((pi*D_rea**2.)*(umidade+100.D0))

! Calcula a taxa de producao de massa dos gases (kg/hr)

perf_massa_gas = m_g(N)*pi*D_rea**2.*900.D0

! Calcula a taxa de producao do volume de gases (Nm³/hr)

perf_volume_gas = perf_massa_gas*273.15D0/(T_g(N)*rho_g(N))

! Calcula o teor de alcatrao condensavel na saida (mg/Nm³)

alc_saida = Y_alc1(N)*Mol_alc1*Pre*1.D+06/(Ru*273.15D0)

! Calcula a razao ar combustivel(- kg/kg d.b)

ar_comb= m_g(1)*(umidade+100.D0)*pi*D_rea**2.*900.D0/(cons_comb*100.D0)

```

! Calcula a razao de equivalencia

RAZE = ar_comb*0.233D0/1.463D0

! (Nota:massa de Oxigenio requerida para a combustao completa de biomassa/ massa de biomassa= 1.463)

! (Nota:massa do Oxigenio em 1 kg of ar = 0.233)

! Calcula o PCI produzido no gas em base seca (MJ/Nm3)

PCI_gas = hv_gas(Y_CO(N),Y_H2(N),Y_CH4(N),Y_H2O(N))

! Calcula a energia na saida do gaseificador

! baseada no valor do PCI produzido no gas na base seca [MJ/hr]

Energia_saida = perf_volume_gas*PCI_gas

RETURN

END SUBROUTINE gasifier_performance

! *****END SUBROUTINE
gasifier_performance*****

SUBROUTINE input()

! Esta sub-rotina imprime os parametros operacionais inputados pelo usuario.

Write(7,(/T2, A34)) " ----- "

Write(7,(T2, A34)) " PARAMETROS OPERACIONAIS INPUTADOS PELO USUARIO "

Write(7,(T2, A34)) " ----- "

Write(7,(/T2, A34,F8.2)) "Diametro do reator [mm] =", D_rea*1000.0

Write(7,(T2, A34,F8.2)) "Massa especifica aparente da biomassa [kg/hr] =", rho_biomassa

Write(7,(T2, A34,F8.2)) "Teor de umidade [%Db] =", umidade

Write(7,(T2, A34,F8.2)) "Diametro da partacula [mm] =", d_pacai*1000.0

Write(7,(T2, A34,F8.2)) "Fracao de vazios no leito [-] =", vazio

Write(7,'(T2, A34,F8.2)') "Altura da cama inicial de carvao [mm] =", profu_carvao*1000.0

Write(7,'(T2, A34,F8.2)') "Temperatura do ar de alimentacao [K] =", T_gas

Write(7,'(T2, A34,F9.3)') "Pressao do ar admitido [kPa] =", Pre

Write(7,'(T2, A34,F8.2)') "Temperatura de ignicao [K] =", T_ign

Write(7,'(T2, A34,F8.2)') "Locacao da ignicao (mm below top) =", loc_ign*1000.0

Write(7,'(T2, A34,F8.2//)') "Altura inicial de ignicao [mm] =", profu_ign*1000.0

IF (check_stage==1) THEN

Write(7,'(T2, A55)') "Gasificador operado por ar oriundo do topo do reator"

Write(7,'(T2, A55)') "-----"

Write(7,'(T2, A34,F8.2)') "Taxa de ar [kg/hr] =", taxa_ar

ELSE IF (check_stage==2) THEN

Write(7,'(T2, A47)') "Gasifier is operated with two-stage air supply"

Write(7,'(T2, A47)') "-----"

Write(7,'(T2, A36,F8.2)') "Primary air supply rate [kg/hr] =", taxa_ar

Write(7,'(T2, A36,F8.2)') "Secondary air supply rate [kg/hr] =", segundar

Write(7,'(T2, A33)') "Location of secondary air supply"

Write(7,'(T2, A36,F8.2//)') "(mm below reactor top) =", loc_segara*1000.0

END IF

Write(7,'(T2, A24)') "----- "

Write(7,'(T2, A24)') " INPUT MODEL PARAMETERS "

Write(7,'(T2, A24)') " ----- "

Write(7,'(T2, A62,F5.2)') &

"zeta (reacting to non-reacting ratio of heat transfer) [-] =", zeta

```
Write(7,'(T2, A62,F6.3)') &
```

```
"Defined maximum mass transfer coefficient [m/s] =", km_max
```

```
Write(7,'(T2, A62,F5.2)') &
```

```
"Ratio to effective and actural transport surface area [-] =", Av_mf
```

```
Write(7,'(T2, A62,F5.2)') &
```

```
"Multiplication factor of primary pyrolysis rate [-] =", Ap1_mf
```

```
Write(7,'(T2, A62,F5.2)') &
```

```
"Multiplication factor of secondary pyrolysis rate [-] =", Ap2_mf
```

```
Write(7,'(T2, A62,F5.2)') &
```

```
"Multiplication factor of secondary tar oxidation rate [-] =", A6_mf
```

```
Write(7,'(T2, A62,F5.2)') &
```

```
"Multiplication factor to Effective thermal condutivity [-] =", Keff_mf
```

```
Write(7,'(T2, A62,F5.2)') &
```

```
"Multiplication factor of wall heat transfer coefficient [-] =", perda_parede
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE input
```

```
! *****END
```

```
SUBROUTINE
```

```
input*****
```

```
SUBROUTINE output_profile()
```

```
! Esta sub-rotina imprime os resultados a um determinado tempo.
```

```
! grava a saida
```

```
! -----
```

```
Write(7,'(/T50, A)') "=====
```

```

Write(7,'(T50, A20, T70, I5, T76, A19)') &

"Model performance at", tempo_saida, "sec after ignition"

Write(7,'(T50, A)') "====="

100 FORMAT (' ',T3,F10.6,T14,F8.2,T24,F8.2,T34,F6.1,T40,F6.1,T48,F9.4,T58,F9.4,T68,&
F9.4,T78,F9.4,T88,F9.4,T98,F9.4,T108,F9.4,T118,F9.5,T128,F9.4,T138,&
F9.4,T148,F9.5,T160,F12.10,T172,F15.5,T189,F9.5)

200 FORMAT (/ ,T6,A5,T14,A8,T24,A7,T34,A6,T40,A6,T48,A7,T58,A7,T68,A8,T78,A8,T88,&
A7,T98,A8,T108,A9,T118,A9,T128,A9,T138,A7,T148,A7,T160,A6,T172,A15,T189,A10)

300 FORMAT (' ',T6,A5,T14,A8,T24,A7,T34,A6,T40,A6,T48,A7,T58,A7,T68,A8,T78,A8,T88,&
A7,T98,A8,T108,A9,T118,A9,T128,A9,T138,A7,T148,A7,T160,A6,T172,A15,T189,A10)

Write(7,200)

"no","T_solido","T_gas","rho_umi","rho_V","Y_O2","Y_CO","Y_CO2","Y_H2O","Y_H2",&
"Y_CH4","Y_C2H4","Y_alc1","Y_alc2","Y_N2","v_g","v_s","tar_content","efficiency"

Write(7,300)

"=", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", &
"=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "=====", "====="

DO i=1,N

WRITE(7,100)750.-x(i)*1000.,T_s(i),T_g(i),rho_umi(i),rho_vola(i),Y_O2(i)*100.,&
Y_CO(i)*100.,Y_CO2(i)*100.,Y_H2O(i)*100.,Y_H2(i)*100.,Y_CH4(i)*100.,&
Y_C2H4(i)*100.,Y_alc1(i)*100.,Y_alc2(i)*100.,Y_N2(i)*100.,&
m_g(i)/rho_g(i),v_s(i),Y_alc1(i)*Mol_alc1*Pre*1.D+06/(Ru*273.15D0),eficiencia(i)

END DO

RETURN

END SUBROUTINE output_profile

```

```

!                                     *****END                                     SUBROUTINE
output_profile*****

SUBROUTINE rates_output()

! Esta sub;rotina imprime os perfis das taxas de reacao (kg/m3/sec).

Write(7, '(T50, A)') "===== "

Write(7, '(T50, A17, T67, I5, T73, A19)') &

"Reaction rates at", tempo_saida, "sec after ignition"

Write(7, '(T50, A)') "===== "

1000 FORMAT (' ', T3, F10.6, 14ES15.5)

2000 FORMAT (' ', T6, A5, 14A15)

Write(7, 2000) "no", "drying", "pri_pyro", "sec_pyro", "rate1", "rate2", "rate3", "rate4", &

"rate5", "rate5R", "rate6", "rate7", "rate8", "rate9", "rate10"

Write(7, 2000) "==" , "=====" , "=====" , "=====" , "=====" , "=====" , "=====" , "=====" , &

"=====" , "=====" , "=====" , "=====" , "=====" , "=====" , "====="

DO i=1,N

write(7, 1000) 750.-x(i)*1000.0, taxasec(i), taxap1(i), taxap2(i), taxa1(i), taxa2(i), taxa3(i), &

taxa4(i), taxa5(i)*28.D0, taxa5R(i)*28.D0, taxa6(i)*78.D0, taxa7(i)*28.D0, &

taxa8(i)*16.D0, taxa9(i)*28.D0, taxa10(i)*2.D0

END DO

RETURN

END SUBROUTINE rates_output

!                                     *****END                                     SUBROUTINE
rates_output*****

SUBROUTINE output_summary()

```

! Esta sub-rotina imprimir os resultados de desempenho do reator em arquivo de saída.

! Escreve o resumo de saída

! -----

Write(*, '(//T3,A)') "-----"

Write(*, '(T3,A)') "REACTOR PERFORMANCE RESULT SUMMARY"

Write(*, '(T3,A)') "-----"

Write(*, '(T2, A46,F10.2)') "Fuel consumption rate (kgw.b/hr) =", cons_comb

write(*, '(T2, A46,F10.2)') "Specific gasification rate (kg d.b/m²hr) =", spe_taxa_gasi

Write(*, '(T2, A46,F10.2)') "Net heating value of gas (MJ/Nm³ d.b) =", PCI_gas

Write(*, '(T2, A46,F10.2)') "Gas production rate (Nm³/hr) =", perf_volume_gas

Write(*, '(T2, A46,F10.2)') "Primary tar Out let (mg/Nm³) =", alc_saida

Write(*, '(T2, A46,F10.3)') "Air_fuel ratio [(-) kg/kgd.b] =", ar_comb

Write(*, '(T2, A46,F10.3)') "Equivalence ratio (-) =", RAZE

Write(*, '(T2, A46,F10.2)') "Total Energy out(MJ/hr) =", Energia_saida

Write(*, '(T2, A46,F10.2)') "Cold gas efficiency (%) =", Eficiencia(N)

RETURN

END SUBROUTINE output_summary

! *****END

SUBROUTINE

output_summary*****

SUBROUTINE output_summary7()

! Esta sub-rotina imprimir os resultados de desempenho do reator em arquivo de saída.

! Escreve o resumo de saída

! -----

Write(7,('T4,A')) "-----"

Write(7,('T4,A')) "REACTOR PERFORMANCE RESULT SUMMARY"

Write(7,('T4,A')) "-----"

Write(7,('T2, A47,F10.2')) "Fuel consumption rate (kgw.b/hr) =", cons_comb

write(7,('T2, A47,F10.2')) "Specific gasification rate (kg d.b/m²hr) =", spe_taxa_gasi

Write(7,('T2, A47,F10.2')) "Net heating value of gas (MJ/Nm³ d.b) =", PCI_gas

Write(7,('T2, A47,F10.2')) "Gas production rate (Nm³/hr) =", perf_volume_gas

Write(7,('T2, A47,F10.2')) "Primary tar Out let (mg/Nm³) =", alc_saida

Write(7,('T2, A47,F10.3')) "Air_fuel ratio [(-) kg/kgd.b] =", ar_comb

Write(7,('T2, A47,F10.3')) "Equivalence ratio (-) =", RAZE

Write(7,('T2, A47,F10.2')) "Total Energy out(MJ/hr) =", Energia_saida

Write(7,('T2, A47,F10.2/')) "Cold gas efficiency (%) =", Eficiencia(N)

IF (check_stage==1) THEN

IF(tempo_saida>600) Write(7,('T3, A50,F10.6')) &

"Zone movement between 05 min and 10 min (mm/sec) =", (maxTg_x05-maxTg_x10)/0.3D0

IF (tempo_saida>900) Write(7,('T3, A50,F10.6')) &

"Zone movement between 10 min and 15 min (mm/sec) =", (maxTg_x10-maxTg_x15)/0.3D0

IF (tempo_saida>1200) Write(7,('T3, A50,F10.6')) &

"Zone movement between 15 min and 20 min (mm/sec) =", (maxTg_x15-maxTg_x20)/0.3D0

IF (tempo_saida>1500) Write(7,('T3, A50,F10.6')) &

"Zone movement between 20 min and 25 min (mm/sec) =", (maxTg_x20-maxTg_x25)/0.3D0

IF (tempo_saida>=1800) Write(7,('T3, A50,F10.6')) &

```
"Zone movement between 25 min and 30 min (mm/sec) =", (maxTg_x25-maxTg_x30)/0.3D0
```

```
IF (tempo_saida==1800) Write(7,'(T3, A50,F10.6/)' ) &
```

```
"Average Zone movement between(mm/sec) =", (maxTg_x05-maxTg_x30)/1.5D0
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE output_summary7
```

```
! *****END SUBROUTINE
output_summary*****
```

```
SUBROUTINE READ_TIME (tempo_corrida,dt_inicial,dt_final)
```

```
REAL, INTENT(OUT):: tempo_corrida !*tempo_corrida
```

```
INTEGER, DIMENSION(8), INTENT(IN):: dt_inicial, dt_final
```

```
! Esta subrotina e para estimar o tempo que o programa leva rodando
```

```
IF (dt_final(5)<dt_inicial(5)) THEN
```

```
tempo_corrida = real((((dt_final(7)+dt_final(6)*60+(dt_final(5)+24)*3600)*1000+dt_final(8))-&
```

```
((dt_inicial(7)+dt_inicial(6)*60+dt_inicial(5)*3600)*1000+dt_inicial(8)))/1000.
```

```
ELSE
```

```
tempo_corrida = real((((dt_final(7)+dt_final(6)*60+dt_final(5)*3600)*1000+dt_final(8))-&
```

```
((dt_inicial(7)+dt_inicial(6)*60+dt_inicial(5)*3600)*1000+dt_inicial(8)))/1000.
```

```
END IF
```

```
RETURN
```

```
END SUBROUTINE READ_TIME
```

```
! *****END SUBROUTINE READ_TIME
*****
```

```
END MODULE dados_gasificacao
```

```
!=====
=====
```

```
! END MODULE
```

```
!=====
=====
```