

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS CACHOEIRA DO SUL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Luiz Felipe De Paulo

**ESTUDO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE GASEIFICAÇÃO DE
BIOMASSA**

**Cachoeira Do Sul, RS
2022**

Luiz Felipe De Paulo

ESTUDO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Juan Galvarino Cerda Balcazar
COORIENTADOR: Prof. Dra. Débora Faoro

Cachoeira Do Sul, RS
2022

Luiz Felipe de Paulo

ESTUDO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Aprovado em (dia) de (mês) de (ano):

Juan Galvarino Cerda Balcazar

Débora Faoro

Charles Rech

Cristiano Frandalozo Maidana

**Cachoeira Do Sul, RS
2022**

DEDICATÓRIA

A minha família, minha mãe Marluce e a minha vó Geni. Dedico também ao meu tio Jean Carlos, que sempre me apoiou e incentivou, me mostrando o amor pelos livros e por conhecimento.

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ESTUDO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

AUTOR: Luiz Felipe de Paulo

ORIENTADOR: Prof. Dr. Juan Galvarino Cerda Balcazar

COORIENTADOR: Prof. Dra. Débora Faoro

Este trabalho constitui um estudo dos tipos de tecnologias utilizadas no processo de gaseificação de biomassa, assim como apresenta os diferentes tipos de biomassa e os resíduos gerados. O presente trabalho tem como objetivo prever a composição final do gás utilizando a casca de noz pecã como biomassa. A metodologia empregada neste trabalho apresenta uma revisão bibliográfica das tecnologias utilizadas para definir os parâmetros de operação do gaseificador. Para definir os elementos do gás formado após a saída do processo de gaseificação foi utilizado o software de simulação e gerenciamento de processos, o EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*), desenvolvido pelo laboratório ALSOC na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e disponibilizado gratuitamente para utilização. A simulação se faz orientada a equações que utilizam balanço de massa e energia, e processos de remoção dos contaminantes presentes no produto final. Através da simulação realizada, pode-se prever a faixa de operação do reator e a concentração final do gás. Por meio da simulação e escolha do reator, presume-se a faixa de operação do reator adequada a fim de obter a maior concentração de CH_4 e H_2 proveniente da biomassa escolhida. O modelo apresenta resultados significativos para a escolha da casca de noz pecã como biomassa, tornando sua utilização atrativa na produção de gás sintético, em que se observa um maior aproveitamento da biomassa em temperaturas baixas de operação, entre 450 e 750 °C, visto que ocorre um aumento na formação de CH_4 e H_2 .

PALAVRAS-CHAVE: Noz pecã. Simulação. EMSO. Gaseificação. Reator.

ABSTRACT

STUDY OF DIFFERENT BIOMASS GASIFICATION TECHNOLOGIES

AUTHOR: Luiz Felipe de Paulo

ADVISOR: Prof. Dr. Juan Galvarino Cerda Balcazar

CO-ADVISOR: Prof. Dra. Débora Faoro

This work constitutes a study of the types of technologies used in the process of gasification of biomass, as well as presents the different types of biomass and the generated residues. The present work aims to predict the final gas composition using pecan nut shells as biomass. The methodology used in this work presents a literature review of the technologies used to define the operation parameters of the gasifier. To define the elements of the gas formed after the gasification process exit, the process simulation and management software, EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimizatio, developed by the ALSOC laboratory at the Federal University of Rio Grande do SUL) was used. (UFRGS) and freely available for use. The simulation is oriented to equations that use mass and energy balance, and processes of removal of contaminants present in the final product. Through the performed simulation, it is possible to predict the operating range of the reactor and the final concentration of the gas. Through the simulation and choice of the reactor, the appropriate reactor operating range is assumed in order to obtain the highest concentration of CH₄ and H₂ from the chosen biomass. The model presents significant results for the choice of the pecan nut shell as biomass, making its use attractive in the production of synthetic gas, in which a greater use of the bio mass at low operating temperatures, between 450 and 750 °C, since there is an increase in the formation of CH₄ and H₂.

KEYWORDS: Pecan. Simulation. EMSO. Gasification. Reactor.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema de um gaseificador concorrente (downdraft). | 14 |
| Figura 2 - Gaseificadores de leito fixo. | 15 |
| Figura 3 - Gaseificadores de leito fluidizado. | 17 |
| Figura 4 - Gaseificadores indiretos..... | 18 |
| Figura 5 – Composição estimada casca de noz pecã. | 36 |
| Figura 6 - Composição estimada aparas de couro. | 37 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Principais reações presentes no processor de gaseificação. | 11 |
| Tabela 2 - Agentes gaseificantes. | 19 |
| Tabela 3 - Poder calorífico, superior e inferior, teor de água, massa específica aparente, densidade energética das biomassas, taxa de gaseificação e eficiência energética do sistema. | 20 |
| Tabela 5 - Caracterização do resíduo. | 25 |
| Tabela 6 – Cálculo de Poder Calorífico Superior..... | 32 |
| Tabela 4 - Comparação entre os gaseificadores. | 36 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS..... | 7 |
| LISTA DE TABELAS..... | 8 |
| 1 INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 OBJETIVO GERAL | 12 |
| 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 12 |
| 3 JUSTIFICATIVA..... | 13 |
| 4 TIPOS DE REATORES | 14 |
| 4.1 GASEIFICADOR DE LEITO FIXO | 14 |
| 4.2 GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO | 16 |
| 4.3 GASEIFICAÇÃO INDIRETA..... | 17 |
| 4.4 AGENTES DE GASEIFICAÇÃO | 19 |
| 5 MATERIA-PRIMA..... | 20 |
| 6 REMOÇÃO DOS POLUENTES | 21 |
| 7 BIOMASSA..... | 24 |
| 8 MÉTODOS | 26 |
| 8.1 BALANÇO DE MASSA | 31 |
| 8.2 BALANÇO DE ENERGIA..... | 32 |
| 9 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |
| 10 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS | 39 |
| REFERÊNCIAS | 40 |
| ANEXO 1..... | 43 |
| ANEXO 2 (Resultados balanço de massa e energia do reator de gaseificação) | 46 |

1 INTRODUÇÃO

O processo de gaseificação manifesta um processo/tecnologia utilizado para converter resíduos, de origem agrícola, doméstica e/ou industrial, em um gás combustível com baixa ou média capacidade calorífica. O beneficiamento da noz pecã gera um resíduo pouco utilizado, a casca de noz, geralmente utilizada para decoração. Devido a sua composição, a casca não se mostra indicada para queima direta em fornos, em função da grande quantidade de cinzas geradas.

Sendo assim, surge a necessidade de um estudo analisando a viabilidade de utilizá-la como biomassa na produção de gás sintético. No entanto, é importante destacar que os parâmetros utilizados para o processo influenciam diretamente a qualidade do gás obtido, como configuração do reator, composição da biomassa e método utilizado na limpeza do gás. Os gaseificadores são classificados em relação à pressão de operação, tipo de leito no gaseificador e descarga das cinzas.

Existem três tipos fundamentais de gaseificadores: leito fixo, leito fluidizado e gaseificador indireto. O processo de conversão termoquímica da biomassa produz contaminantes como cinzas, alcatrões e óleos, sendo importante a escolha da tecnologia utilizada de acordo com a biomassa.

Segundo LORA e VENTURINI (2012), a gaseificação pode ser definida como um processo de conversão termoquímica de material sólido ou líquido, que contém carbono em sua composição, em material combustível gasoso, através da oxidação parcial a temperaturas elevadas.

A tecnologia e estudos de processos de gaseificação tiveram início por volta de 1850 a 1940, e o gás obtido a partir do carvão mineral permitia a iluminação de casas e ruas (CRUZ, 2012). O gaseificador de contracorrente foi desenvolvido em 1839 por Bishoff, e, posteriormente, foi modificado por Siemens em 1857 na Europa (VIEIRA ANDRADE, 2007, apud CORTEZ, 1997)¹. A gaseificação é um processo endotérmico, em que o combustível sólido, ou seja, a biomassa, é convertido num gás de baixa ou média capacidade calorífica (SILVA; SOBRINHO; SAIKI, 2004). Diferentes reações, permitem que o combustível a ser processado, por exemplo, a biomassa, através da utilização de um agente de gaseificação, possa ser convertida nos gases H₂, CO, CH₄, H₂O e CO₂ (RODRIGUES, 2008).

¹CORTEZ, L. A. B.; LORA, E.S. Tecnologias de conversão energética da biomassa. Universidade do Amazonas/Efei, Manaus, 1997.

Na Tabela 1, a Reação de Boudouard, como é apresentado no item 1, envolve a reação do dióxido de carbono com resíduos de carbono e produz o monóxido de carbono; a gaseificação com vapor, conforme o item 2, compreende a oxidação parcial do carbono por vapor de água e produz monóxido de carbono e gás hidrogênio; a gaseificação com hidrogênio, apresentado no item 3, produz gás metano e envolve a reação entre o carbono presente no combustível com o gás hidrogênio; a Reação de Shift, deduzida no item 4, forma gás hidrogênio, de grande poder calorífico, a partir da redução do vapor de água com monóxido de carbono (EICHLER *et al.*, 2015).

Tabela 1 - Principais reações presentes no processo de gaseificação.

| Item | Processo | Equação química |
|------|--|---|
| 1 | Reação de Boudard | $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ |
| 2 | Gaseificação com vapor | $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$ |
| 3 | Gaseificação com hidrogênio (hidro-gaseificação) | $C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)}$ |
| 4 | Reação de Shift (reação de deslocamento de água) | $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ |

Fonte: (EICHLER *et al.*, 2015).

Os gases gerados neste processo, após um pré-tratamento para remover alguns compostos indesejáveis, tais como resíduos sólidos contendo carbono, cinzas e alcatrões, podem ser utilizados em diversos equipamentos que utilizam combustíveis gasosos, como as turbinas a gás, (RODRIGUES, 2008). No entanto, é importante destacar que a biomassa a ser utilizada deverá ser limpa, sem a presença de terras ou elementos que possam comprometer o processo de gaseificação (SILVA; SOBRINHO; SAIKI, 2004).

Em países em desenvolvimento, a biomassa é uma fonte de energia relevante, especialmente em áreas rurais, o processo de gaseificação torna possível converter resíduos rurais e/ou industriais em um combustível gasoso, que pode ser utilizado em diversos equipamentos, que vão desde um simples aquecedor até um motor de combustão interna para geração de energia elétrica e térmica.

A gaseificação em pequena escala pode ser uma opção encorajadora para melhorar o acesso à energia em áreas isoladas (GOLDEMBERG, 2009). A escolha do reator de gaseificação depende muito do tipo de matéria-prima utilizada para a produção do gás, fonte de energia, forma de descarte das cinzas e pressão de operação (ARANTES *et al.*, 2008).

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar as tecnologias utilizadas no processo de gaseificação e realizar uma simulação utilizando o software EMSO para prever a concentração final do gás.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho tem como objetivos específicos:

- Identificar na literatura os parâmetros de operação para alimentar a simulação utilizando a modelagem de equilíbrio utilizando o software EMSO.
- Identificar na literatura os parâmetros do resíduo a ser gaseificado, para este estudo a noz pecã, com a sua composição química e fração molar;
- Avaliar o resíduo produzido no processo de gaseificação, os gases, uma possível composição química e fração molar, poder calorífico, dentre outros parâmetros de combustão.
- Avaliar a melhor faixa de operação para a produção do gás do processo de gaseificação da noz pecã.

3 JUSTIFICATIVA

Assim como o processo de combustão, o processo de gaseificação tem como finalidade converter o material carbonoso em gases, sendo que este último se destina à destruição térmica da corrente material alimentada e à geração de calor, ocorrendo em ambiente oxidante com excesso de oxigênio. (GODINHO, 2006). Já a gaseificação ocorre em um ambiente com baixa concentração de oxigênio (BREAULT, 2010).

A gaseificação tem como objetivo converter a limitação de um combustível, ou seja: com a gaseificação o combustível não terá problemas para queimar em determinados equipamentos. O processo envolve variáveis de operação, tipo de matéria-prima (biomassa) entre outras atividades, que vão influenciar diretamente a qualidade do gás gerado.

A finalidade da gaseificação é converter a corrente de material alimentada em produtos intermediários, ou seja, produtos com menos poluentes e com maior variedade de utilização (GODINHO, 2006). Segundo Breault (2010), a gaseificação se faz mais eficiente em relação à combustão, pois apresenta emissões mais baixas e um custo de capital competitivo. Portanto, um estudo das tecnologias disponíveis nesse processo se torna importante, com o intuito de melhorar a qualidade do gás, seja para produção de energia ou de gás combustível.

4 TIPOS DE REATORES

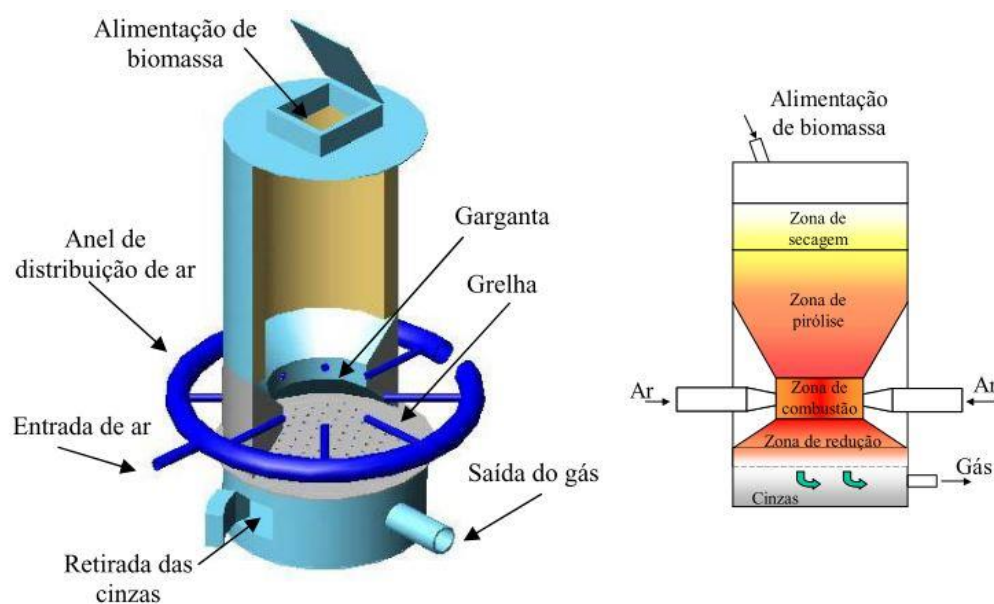
O equipamento para o processo de gaseificação é dividido em três elementos básicos de equipamentos: o gaseificador, reator para a produção do gás combustível; o sistema de limpeza do gás, necessário para remoção de contaminantes; e o sistema de recuperação de energia, em que o alcatrão residual é queimado em uma câmara de combustão para geração de vapor (BELGIORNO *et al.*, 2003).

O reator de gaseificação é o local onde ocorre a conversão do combustível sólido em gás combustível. Segundo Belgiorno *et al.* (2003), há três tipos principais de gaseificadores: leito fixo, leito fluidizado e gaseificador indireto.

4.1 GASEIFICADOR DE LEITO FIXO

Os reatores de leito fixo são subdivididos em duas classificações: os gaseificadores do tipo contracorrente (*updraft*), em que a direção da carga de alimentação e o de ar estão em sentidos contrários; e os reatores de concorrente (*downdraft*), em que a carga de alimentação se encontra no topo, e o ar é introduzido pela lateral do reator conforme apresentado na Figura 1 (QUITETE; SOUZA, 2014).

Figura 1 - Esquema de um gaseificador concorrente (*downdraft*).



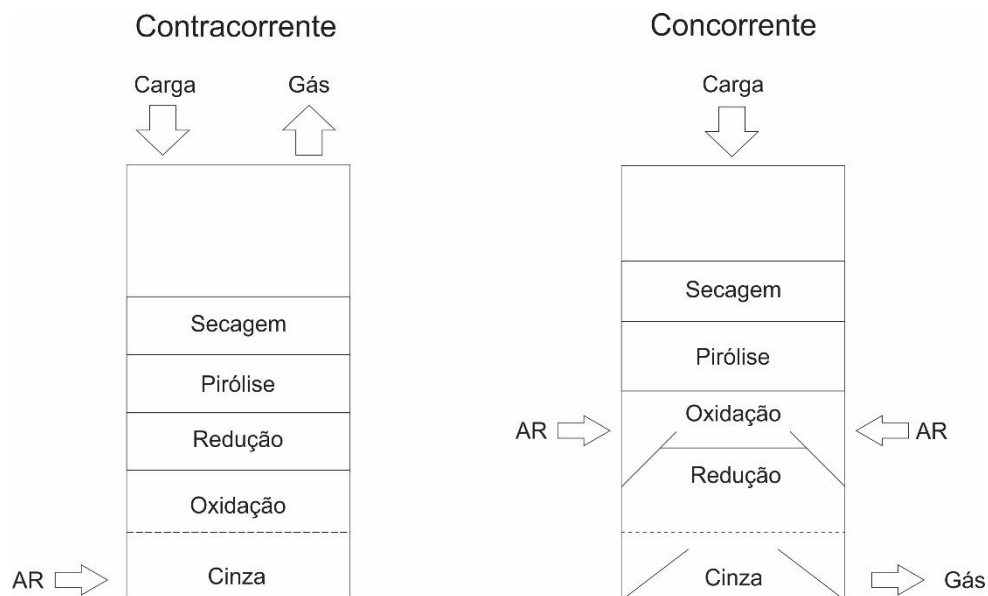
Fonte: (VIEIRA ANDRADE, 2007).

Em gaseificadores de leito fixo, os locais do reator onde ocorrem as reações químicas são bem definidas, como mostrado na Figura 2, e são classificadas a partir do topo: secagem, pirólise, redução e reação. A zona de secagem é responsável pela evaporação da umidade da matéria-prima e ocorre em temperaturas de até 150 °C; na zona de pirólise, ocorre a formação de H₂O e CO₂ para geração de combustível; na zona de redução, ocorre uma reação endotérmica para obter os gases combustíveis e ocorre entre 800°C e 1100°C. Já na zona de reação ocorre a combustão parcial da matéria-prima e do alcatrão, e um processo exotérmico ocorre entre 700°C e 2000 °C (BELGIORNO *et al.*, 2003; QUITETE; SOUZA, 2014).

Nos reatores de leito fixo de contracorrente apresentado na Figura 2, como a alimentação da carga de matéria prima a ser processada e o ar estão em sentidos contrários, o alcatrão formado na zona de pirólise do reator é arrastado para cima pelo gás quente, resultando em uma gás com alto teor de alcatrão (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Em reatores concorrente, a alimentação da matéria-prima acontece pelo topo, o ar é introduzido para os lados por cima da grelha, e o gás combustível é retirado abaixo da grelha. Em decorrência dessa configuração, o alcatrão sofre um craqueamento térmico², produzindo um gás combustível com menor teor de alcatrão comparado ao reator de contracorrente (GODINHO, 2006).

Figura 2 - Gaseificadores de leito fixo.



Fonte: (BELGIORNO *et al.*, 2003).

² Processo primário de controle do teor de alcatrão, provoca a quebra de moléculas por aquecimento a altas temperaturas (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2003).

4.2 GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO

Reatores de leito fluidizado não possuem zonas distintas de reação. O termo fluidização empregado remete à transformação da areia de sílica que é transformada em um estado líquido através do contato com o gás combustível. O leito fluidizado foi criado para solucionar problemas operacionais dos reatores de leito fixo referente à matéria-prima com teor de cinzas (BELGIORNO *et al.*, 2003). Os reatores de leito fluidizado operam em aproximadamente 800-1000 °C, temperaturas abaixo dos reatores de leito fixo (QUITETE; SOUZA, 2014).

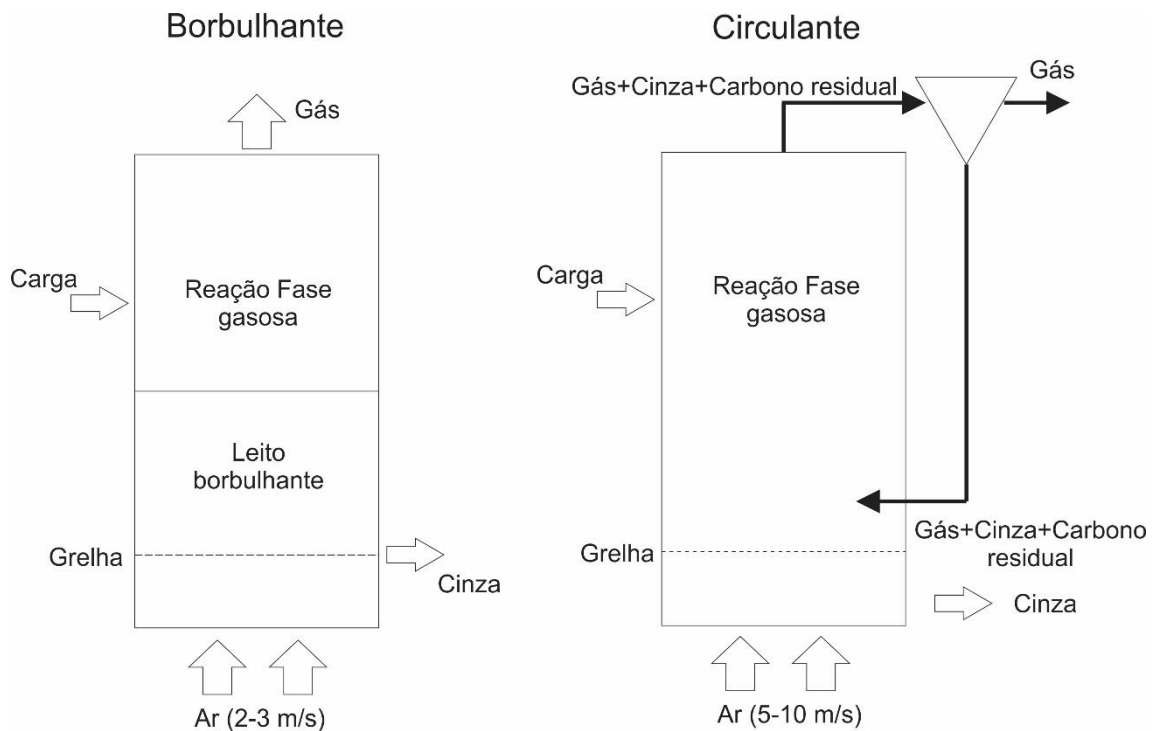
Encontram-se dois tipos fundamentais de reatores; leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante, que são apresentados na Figura 3. Reatores de leito fluidizado borbulhante operam com velocidades entre 2 e 3 m/s, para contribuir com a fluidização, e em consequência a reação química incorpora material que pode ser inerte, como: sílica, calcário e alumina, ou minerais com ação catalítica como a dolomita e olivina, ou a mistura dos materiais proporcionando maiores condições de transferência de calor e melhor homogeneidade da temperatura na câmara de reação (ARAUJO, 2016; QUITETE; SOUZA, 2014). Sendo assim, o gás produzido tem menor quantidade de alcatrão, que corresponde ao seu maior tempo de residência e com alta concentração de metano (QUITETE; SOUZA, 2014).

A velocidade de operação do reator de leito circulante, que opera entre 5 e 10 m/s, é superior à velocidade mínima de fluidização, sucedendo o arraste do carbono não convertido³, que posteriormente é separado do gás por um filtro tipo ciclone, ampliando sua eficiência (QUITETE; SOUZA, 2014, BELGIORNO *et al.*, 2003). Esse tipo de gaseificador aceita uma considerável variedade de matérias-primas, no entanto a temperatura do processo se mostra mais baixa. Sendo assim, cargas reativas são preferidas⁴(QUITETE; SOUZA, 2014).

³ Carbono remanescente da biomassa não convertido em gás combustível (QUITETE; SOUZA, 2014).

⁴ Cargas com maior quantidade de carbono fixo e velocidade de reação, devido ao baixo tempo de permanência em gaseificadores de leito fluidizado. (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003).

Figura 3 - Gaseificadores de leito fluidizado.



Fonte:(BELGIORNO *et al.*, 2003).

4.3 GASEIFICAÇÃO INDIRETA

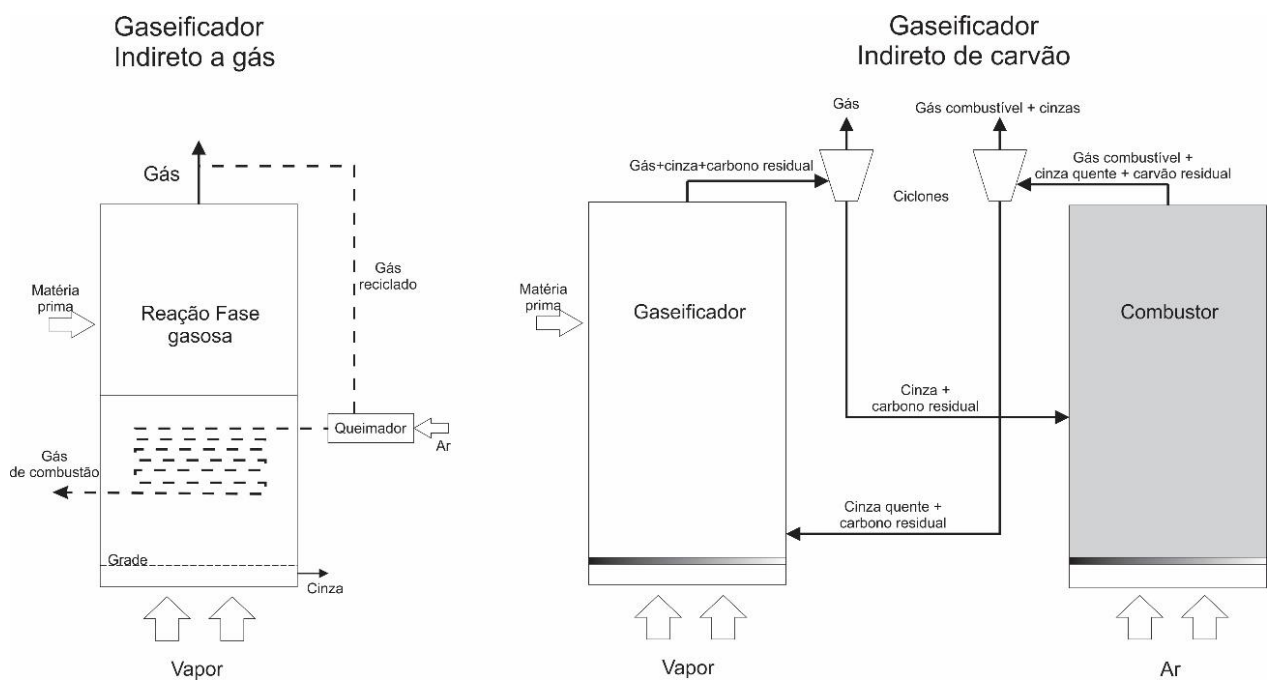
Segundo Belgiorno (2003), que descreve a diferença dos gaseificadores de leito fixo e fluidizado, o gaseificador indireto não ocorre na presença de um agente de oxidante, ou seja, o agente gaseificante é empregado para oxidar o material parcialmente, e o processo decorre com agentes de gaseificação isentos de oxigênio.

Para esse tipo de processo, o vapor de água é o agente gaseificante mais comum, por causa de sua facilidade de produção e aumento do teor de hidrogênio no gás gerado (RODRIGUES, 2008). Os gaseificadores indiretos são classificados em gaseificadores indiretos de carvão e gaseificadores indiretos de gás (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Os gaseificadores indiretos de carvão são compostos por duas torres: um gaseificador é responsável pela conversão da matéria-prima em gás, e um combustor fica encarregado de queimar o carvão residual para fornecer calor necessário para gaseificar o estoque (BELGIORNO *et al.*, 2003).

O gaseificador indireto a gás, apresentado na Figura 4, utiliza um gaseificador de leito fluidizado a vapor, em que uma parcela de gás combustível é queimada com ar e os produtos da combustão fornecem calor para gaseificar a alimentação (HOFBAUER *et al.*, 2002). A principal vantagem da gaseificação indireta é a produção de um gás livre de nitrogênio. Posteriormente efetuada a sua limpeza e realizado o tratamento apropriado, pode ser utilizado como gás de síntese ou como fonte de energia (HOFBAUER *et al.*, 2002).

Figura 4 - Gaseificadores indiretos.



Fonte: (BELGIORNO *et al.*, 2003).

4.4 AGENTES DE GASEIFICAÇÃO

Os agentes de gaseificação utilizados no processo de gaseificação são: ar, vapor de água, oxigênio ou uma mistura deles, em quantidades inferiores às estequiométricas (RENÓ; LORA; VENTURINI, 2012). Segundo Belgiorno (2003), o vapor é o agente de gaseificação mais usado, pois é facilmente produzido e aumenta o teor de hidrogênio do gás combustível. A gaseificação com oxigênio puro tem as mesmas vantagens do processo de gaseificação indireta, porém seu alto custo de produção é estimado como mais do que 20% da produção de energia elétrica global (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Como foi citado anteriormente, a gaseificação direta ocorre quando o agente de gaseificação oxida parcialmente o material, fornecendo energia para manter a temperatura do processo. No entanto, na gaseificação indireta, os agentes de gaseificação são isentos de oxigênio e, por isso, se torna necessária a utilização de uma fonte externa de calor (GODINHO, 2006). A pirólise é um exemplo de gaseificação indireta, em que o processo ocorre em atmosfera inerte e é necessária uma fonte externa de energia (LORA *et al.*, 2012). A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens dos agentes de gaseificação utilizados.

Tabela 2 - Agentes gaseificantes.

| Agentes de Gaseificação | Vantagens | Dificuldades técnicas |
|--------------------------------|---|--|
| Ar | <ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo. • Combustão parcial da biomassa para fornecimento da energia ao processo. • Teor de particulados e alcatrão moderados. | <ul style="list-style-type: none"> • Baixo poder calorífico do gás produzido. |
| Vapor Superaquecido | <ul style="list-style-type: none"> • Alto poder calorífico e elevado teor de hidrogênio no gás produzido. | <ul style="list-style-type: none"> • Requer fornecimento de calor externo: gerador de vapor. • Necessidade de limpeza catalítica. • Aumento do teor de alcatrão no gás produzido. |
| O₂ | <ul style="list-style-type: none"> • Gás de síntese não diluído por N₂. • Ausência de alcatrão. • Permissão de gaseificação da biomassa em estado líquido. | <ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de purificação do ar. • Temperaturas elevadas de operação. • Restrição ao uso de gaseificadores de leitos arrastados. |
| CO₂ | <ul style="list-style-type: none"> • Alto poder calorífico do gás produzido. • Elevados teores de H₂ e CO no gás. | <ul style="list-style-type: none"> • Exigência de aquecimento indireto de altas temperaturas para ativar o CO₂. • Necessidade de limpeza catalítica do gás. |

Fonte: (WANG *et al.*, 2008).

5 MATERIA-PRIMA

Os reatores de gaseificação aceitam uma grande diversidade de resíduos como matéria-prima para a produção do gás, podendo ser classificado em três grupos: resíduos agrícolas, florestais e industriais (RODRIGUES *et al.*, 2010). Entre os resíduos utilizados na produção de biomassa, encontram-se a casca de arroz, a casca de coco-da-baía, o bagaço e a palha da cana-de açúcar, resíduos gerados da atividade madeireira e industrial (RODRIGUES *et al.*, 2010). Segundo Jadir N. Silva (2004), que, em seus estudos, determinou a viabilidade de diferentes tipos de biomassa como combustível para secagem de produtos agrícolas, os combustíveis analisados foram: tocos de eucalipto, resíduos de serraria, cavacos de lenha e sabugo de milho. A tabela 3 apresenta o poder calorífico de cada combustível estudado (SILVA; SOBRINHO, 2004).

Tabela 3 - Poder calorífico, superior e inferior, teor de água, massa específica aparente, densidade energética das biomassas, taxa de gaseificação e eficiência energética do sistema.

| Biomassa | PCS (kJ kg ⁻¹) | PCI (kJ kg ⁻¹) | Umidade (% bu) | Massa Específica Aparente (kg m ⁻³) | Densidade Energética (MJ m ⁻³) | Taxa de Gaseificação (kg s ⁻¹) | Eficiência Energética |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|---|--|--|--------------------------|
| Tocos de Eucalipto | 18.789,10 | 17.275,20 | 13,8 | 273,2 | 4.719,70 | 0,040 | 75,6 |
| Restos de Serraria | 19.797,40 | 18.268,80 | 15,1 | 315,8 | 5.769,73 | 0,042 | 60,1 |
| Sabugos de Milho | 18.351,50 | 16.799,80 | 17,1 | 141,5 | 2.376,74 | 0,051 | 52,8 |
| Cavacos de Lenha | 18.240,00 | 16.651,00 | 15,7 | 268,0 | 4.200,41 | 0,041 | 74,9 |

Fonte: (JADIR N. SILVA, JOSÉ CARDOSO SOBRINHO, 2004).

Segundo os autores JADIR N. SILVA e JOSÉ CARDOSO SOBRINHO (2004), dentre os combustíveis estudados para o gaseificador de leito fixo de contracorrente, todos são biomassas viáveis, no entanto o resíduo de serraria apresentou maior poder calorífico inferior, maior densidade energética e maior massa específica aparente. Os produtos obtidos por meio da gaseificação dependem do tipo de biomassa e da tecnologia empregada, visto que a composição química e física da biomassa afeta diretamente a composição do gás (EICHLER *et al.*, 2015). É importante destacar que granulometria, densidade, poder calorífico, umidade e composição química da biomassa são características fundamentais para realizar uma previsão da composição final do gás (EICHLER *et al.*, 2015; LORA *et al.*, 2012).

6 REMOÇÃO DOS POLUENTES

Um dos poluentes formados nos processos de gaseificação é o alcatrão, que constitui em uma mistura complexa de hidrocarbonetos com massa molar superior à do benzeno e, na literatura, está subdividido em 4 classes de alcatrão (QUITETE; SOUZA, 2014). Alcatrão primário: produtos derivados de celulose, hemicelulose e lignina; alcatrão secundário: compostos fenólicos, derivados da conversão do alcatrão primário; alcatrão alquil terciário: aromáticos metílicos; terciário condensado: poliaromáticos sem substituintes (QUITETE; SOUZA, 2014).

O alcatrão se apresenta bastante refratário ao craqueamento térmico, o que dificulta sua remoção, seja por processos catalíticos ou físicos, podendo causar sérios problemas operacionais, como depósito nos equipamentos ocasionado pela condensação e desativação de catalisadores (QUITETE; SOUZA, 2014).

Os compostos que pertencem à classe primária, produtos derivados da celulose, hemicelulose e lignina, são facilmente convertidos na faixa de 500 a 700 °C, já a classe secundária, na faixa de 750 a 850 °C, e os da classe terciária, em uma faixa de 850 a 1100 °C. O benzeno, sendo muito estável, só é convertido de 1000 a 1300 °C com um longo tempo de residência (QUITETE; SOUZA, 2014). Vale ressaltar que quanto maior a temperatura do processo de gaseificação, menor a concentração de alcatrão e mais complexos são os compostos (QUITETE; SOUZA, 2014).

Além do alcatrão, outras impurezas estão presentes no gás combustível, especialmente particulados produzidos por meio da combustão da matéria-prima no leito do reator. P. Cheremisinoff e A. John, (2005) citam as características desse material particulado, em que se incluem: a cinza inorgânica associada à matéria mineral da biomassa que não foi convertida na forma de carvão; pós; partículas sólidas formadas no processo de moagem e filtração, cinza volante; material dividido finamente, fumo; material formado através da condensação de vapores, fuligem; material formado por combustão incompleta, aerossol; partículas suspensas no ar, podendo ser líquidas ou sólidas, que podem causar erosão, incrustações e aglomerações, além de poluição ambiental (LORA *et al.*, 2012).

Os metais alcalinos (sódio e/ou potássio) existentes nas cinzas resultam em alterações da temperatura de decomposição térmica da biomassa (LORA *et al.*, 2012). Paralelamente, nos compostos nitrogenados (NO_x, NH₃, HCN) provenientes da pirólise, parte do nitrogênio associado ao combustível é liberado para fase gás, e parte fica retido no carbono residual (GODINHO, 2006), provocando corrosão. Já os compostos de enxofre e cloro (HCl, H₂S)

dependem exclusivamente do conteúdo de enxofre presente no combustível, que pode ocasionar corrosão (LORA *et al.*, 2012).

A remoção do alcatrão e particulados pode ser dividida em dois métodos: primário e secundário. O método primário consiste em tratamentos no interior do gaseificador, com a quebra do alcatrão por meio do aquecimento e/ou uso de catalisadores e parâmetros de operação (temperatura e vazões de ar). Já o secundário se realiza fora do gaseificador, através de filtrações secas e úmidas (EICHLER *et al.*, 2015).

Segundo DEVI (2003), tratamentos secundários de limpeza do gás após a saída do gaseificador são eficientes, porém, em alguns casos, são economicamente inviáveis. O gás ao sair do reator de gaseificação passa por um sistema de remoção de partículas grandes que podem ser arrastadas devido ao fluxo. Esse sistema tem sido chamado de ciclone, e um exemplo dessa configuração se encontra na Figura 3 (EICHLER *et al.*, 2015).

O craqueamento catalítico do alcatrão se mostra realizado com a função de quebrar grandes cadeias de hidrocarbonetos (método primário) e ocorre em temperaturas menores que os processos térmicos. A eliminação catalítica do alcatrão tem sido o método mais utilizado, pois a decomposição do alcatrão na presença de catalisadores ocorre a temperaturas superiores a 900 °C e podem estar localizados nos reatores onde a gaseificação é realizada (LORA *et al.*, 2012).

Conforme o gás entra em contato com a superfície do catalisador, os alcatrões são reformados em presença do vapor, CO₂, ou uma mistura de ambos, para produzir CO e H₂ (LORA *et al.*, 2012). A dolomita representa um dos catalisadores mais utilizados, com maior conteúdo de ferro (Fe₂O₃) e com maior distribuição de tamanhos dos poros, melhorando a eficiência na remoção dos hidrocarbonetos. A principal vantagem está associada ao baixo custo e a altas taxas de remoção dos hidrocarbonetos mais pesados do gás de gaseificação (LORA *et al.*, 2012; QUITETE; SOUZA, 2014).

Como método secundário para remoção de material particulado, destacam-se filtros, ciclones e lavadores de gases (LORA *et al.*, 2012). Os ciclones são equipamentos utilizados no processo de limpeza de gás. Esse processo permite a remoção de partículas grosseiras. Como é possível operar em altas temperaturas, torna-se possível conservar o calor sensível do gás (LORA *et al.*, 2012).

Os filtros compostos de elementos porosos, como leitos granulares, materiais cerâmicos e placas metálicas, permitem a passagem dos gases e impedem a passagem de SO_x, NO_x e particulados, porém a limpeza do filtro é periódica, e os filtros são instalados logo após os ciclones (LORA *et al.*, 2012).

Lavadores de gases normalmente utilizam água em que o material particulado é removido pela colisão das partículas com o líquido. A limitação desse tipo de remoção está na necessidade de tratamento da água utilizada na lavagem (LORA *et al.*, 2012).

Além dos métodos citados acima, para a remoção do alcatrão, ainda é possível realizar a decomposição do alcatrão sem a utilização de catalisadores, no entanto o método é aplicado em reatores com zonas de alta temperatura. A faixa de temperatura adequada está relacionada ao peso molecular do alcatrão formado no sistema de gaseificação, que pode variar de 900 °C a 1300 °C, mas, por motivos econômicos e operacionais, o craqueamento térmico não se mostra atrativo para sistemas de grande escala (LORA *et al.*, 2012).

7 BIOMASSA

O cultivo da noqueira-pecã compreende as regiões Sul e Sudeste. No que tange ao aspecto agrônomo de cultivo, está se adapta muito bem às condições edafoclimáticas da Região Sul do Brasil. Sua produção se concentra principalmente no Rio Grande do Sul, em Santa Catarina e no Paraná. Suas necessidades de solo e clima são plenamente satisfeitas em quase toda a região, exceto em algumas microrregiões específicas. Dentre essas regiões, o Rio Grande do Sul se destaca pela área de cultivo, produção e inserção de agroindústrias responsáveis pelo processamento das frutas, em que, segundo dados da Emater/Ascar (2017), são produzidas cerca de 1.987 toneladas de nozes em 152 municípios, onde 1.166 produtores cultivam cerca de 4.261,80 ha (MARTINS *et al.*, 2018).

Nesse Estado, as cidades com maior área destinada ao cultivo de noqueira são Cachoeira do Sul, com 1.043 ha; Anta Gorda, com 480 ha; e Canguçu, com 119 ha. Já em relação ao número de produtores, o município de Anta Gorda lidera amplamente, com 280 produtores, seguido por Cachoeira do Sul, com 85 produtores (MARTINS *et al.*, 2018).

Sabe-se que, nas décadas de 1960/70, a pecanicultura experimentou uma fase de expansão através de incentivos governamentais. Porém, o quase completo desconhecimento sobre a cultura praticamente inviabilizou todos os investimentos feitos à época. A partir do início dos anos 2000, o plantio de noqueiras-pecã voltou a ser estimulado, em ritmo mais lento, porém de forma mais consolidada do que na década de 1960/70, sobretudo por algumas indústrias beneficiadoras da noz-pecã em casca, estabelecidas nos municípios de Cachoeira do Sul/RS e Anta Gorda/RS (BRASIL; MARTINS, 2018).

Dentre as indústrias de beneficiamento da Cidade de Cachoeira do sul, destacam-se a Divinut e a Pecanita Alimentos, sendo a segunda se apresenta considerada como o maior pomar da América do Sul, com mais de 600 hectares e com previsão de expansão. Além disso, a Pecanita Alimentos realizou a primeira exportação de noz pecã do Brasil, sendo 100 toneladas para a China, em 2017 (MARTINS *et al.*, 2018).

O beneficiamento da noz-pecã para extração do fruto gera como resíduo a casca, que pode ser utilizada como biomassa para o processo de gaseificação, gerando um gás sintético para produção de energia. A partir da análise elementar da tabela 5, é possível utilizar os dados para simular o processo de gaseificação utilizando a casca como combustível para o reator de gaseificação.

Tabela 4 - Caracterização do resíduo.

| | |
|---|-------|
| Umidade (%p/p) | 3,6 |
| Análise imediata (%p/p;base seca) | |
| Matéria Volátil | 11,6 |
| Cinza | 5,85 |
| Carbono Fixo | 83,5 |
| Análise elementar (%p/p;base seca) | |
| C | 55,27 |
| H | 4,56 |
| O | 34,75 |
| N | 0,84 |
| S | 0,09 |

Fonte: adaptado (ANTAL *et al.*, 2000; JIMENEZ *et al.*, 2017).

8 MÉTODOS

A modelagem utilizada neste trabalho considerou o modelo simplificado do tipo *CHONS*, utilizando modelos de equilíbrio e conhecimento de propriedades termodinâmicas dos compostos, o modelo simplificado considera que a entalpia dos reagentes e dos produtos no processo são iguais, utilizando as leis de conservação de energia em sistemas abertos, lei química de conservação de espécies atômicas e leis de equilíbrio químico (GODINHO, 2006). Já o modelo rigoroso considera a cinética das reações envolvidas e dos fenômenos de transferência de calor e massa entre as fases, a modelagem está baseada em equações de transferência de calor e massa e cinética química (RODRIGUES, 2008).

O modelo termodinâmico apresenta uma aproximação de impurezas no gás de síntese, através de cálculos de equilíbrio termodinâmico e balanços de massa (THUNMAN *et al.*, 2001). Por meio das equações de equilíbrio da reação, o modelo prevê os poluentes que são formados e suas composições (THUNMAN *et al.*, 2001).

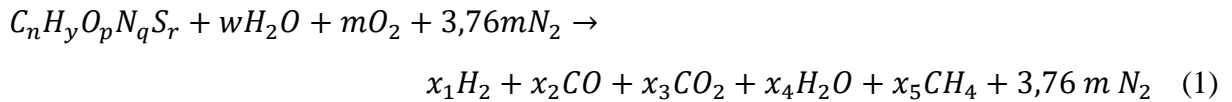
No modelo apresentado por MELGAR *et al.* (2007), SHARMA. (2008) e THUNMAN *et al.* (2001) aproximação estequiométrica seleciona entre as possíveis espécies que contém os elementos considerados C, H, O, N e S, que estão presentes em maior quantidade, ou seja, com menor valor de energia livre de formação (RODRIGUES *et al.*, 2010). Resolvendo as equações de equilíbrio e o balanço de massa e energia dos elementos envolvidos, obtém-se a composição em equilíbrio (PHILLIPS *et al.*, 2007).

Ao desenvolver o modelo, torna-se necessário adotar algumas considerações (RODRIGUES, 2008):

- A biomassa seca é composta por somente 5 elementos: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre.
- Sistema adimensional e estacionário.
- O sistema é formado por um único volume de controle, de maneira que as variações de propriedades físicas internas, como temperatura, pressão, concentração e reações químicas intermediária, são negligenciadas.
- Considerando que o equilíbrio térmico é alcançado, o tempo de residência dos reagentes é teoricamente alto.
- As reações estão em equilíbrio químico, sendo assim os produtos da pirólise são consumidos e atingem o equilíbrio na zona de redução antes que deixe p gaseificador.
- O produto final da gaseificação, o gás de síntese, compõe-se de 7 compostos químicos: H₂O, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂.

- O oxigênio é consumido, e todo carbono da biomassa é gaseificado no processo, sendo assim a formação de carbono residual pode ser negligenciada.
- As cinzas formadas no processo de gaseificação não estão envolvidas em nenhuma reação química ou como catalisador, sendo considerada material inerte, assim como o nitrogênio presente na biomassa e no ar.
- O sistema se comporta como um gás ideal.

O modelo apresentado considera um sistema do tipo *CHONS*, ou seja, considera que os componentes da biomassa são compostos por átomos de Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre (MELGAR *et al.*, 2007). Os componentes presentes na biomassa seca são: água (H₂O), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂), metano (CH₄) (RODRIGUES *et al.*, 2010). A reação abaixo considera que a biomassa úmida e o ar reagem formando gases.



Sendo que as frações molares n , y , p , q e r são as composições equivalentes da biomassa seca dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), m representa a quantidade de oxigênio por kmol de biomassa, e w simboliza a quantidade de água por kmol de biomassa. Os componentes finais do gás sintético são representados por x_1, x_2, x_3, x_4 e x_5 (ZAINAL *et al.*, 2001).

Por meio do balanço de energia, pode-se estimar a temperatura de reação final e calcular a composição do gás em equilíbrio em função da temperatura (RODRIGUES *et al.*, 2010). A temperatura de reação forma a entrada para o próximo cálculo da composição, e o processo se repete até que o equilíbrio químico e termodinâmico seja alcançado (MELGAR *et al.*, 2007). Através do balanço de massa, em que $n_{k,i}$ é a matriz do número de elementos (átomos) k de um componente (molécula) i (RODRIGUES *et al.*, 2010).

$$F^{in} \sum_{i=1}^{Nc} n_{k,i} x_i^{in} = F^{out} \sum_{i=1}^{Nc} n_{k,i} x_i^{out} \quad (2)$$

Assim ocorre a normalização dos componentes fracionados, que completam o balanço material elementar (RODRIGUES *et al.*, 2010).

$$\sum_{i=1}^{N_c} x_i^{out} = 1 \quad (3)$$

O balanço de energia é representado pela equação 4.

$$F^{in} \sum_{i=1}^{N_c} x_i^{in} H_i^{in} + Q^{in} = F^{out} \sum_{i=1}^{N_c} x_i^{out} H_i^{out} + Q^{out} \quad (4)$$

Calculando a fração molar da biomassa.

$$N_{carbono} = \frac{55,27 \text{ kg}}{12 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 4,601615 \text{ kmol} \quad (5)$$

$$N_{hidrogenio} = \frac{4,56 \text{ kg}}{1,0079 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 4,524258 \text{ kmol} \quad (6)$$

$$N_{oxigenio} = \frac{34,75 \text{ kg}}{15,9994 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 2,171956 \text{ kmol} \quad (7)$$

$$N_{nitrogenio} = \frac{0,84 \text{ kg}}{14,0067 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 0,0599713 \text{ kmol} \quad (8)$$

$$N_S = \frac{0,09 \text{ kg}}{32,06 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 0,0028072 \text{ kmol} \quad (9)$$

Normalizando em C.

$$CH \rightarrow \frac{4,56}{4,60} = 0,9831892 \quad (10)$$

$$O \rightarrow \frac{2,17}{4,60} = 0,4719986 \quad (11)$$

$$N \rightarrow \frac{0,06}{4,60} = 0,0130327 \quad (12)$$

$$S \rightarrow \frac{0,002}{4,60} = 0,00061 \quad (13)$$

A partir das frações molares e do peso molecular da biomassa, a quantidade molar de água por mol de biomassa pode ser obtida por meio da equação 14.

$$w = \frac{M_{bm} * h}{M_{H_2O} * (1-h)} \quad (14)$$

M_{bm} → Massa da biomassa seca

h → Umidade da biomassa

M_{H_2O} → Massa da água

$$M_{bm} = 12 + 1 * 0,9831892 + 16 * 0,4719986 + 14 * 0,0130327 + 32 * 0,00061 = 20,73714 \frac{kg}{kmol} \quad (15)$$

$$M_{H_2O} = 18 \frac{kg}{kmol} \quad (16)$$

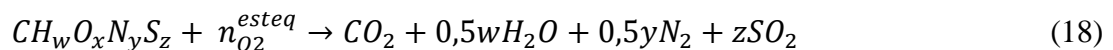
Utilizando as frações mássicas da casca de noz pecã.

$$w = 0,0430 \quad (17)$$

Na literatura, em diversos trabalhos, a corrente de ar se faz representada pela variável razão de equivalência ϕ . A razão de equivalência indica a razão entre o oxigênio fornecido ao processo e o requerido para combustão completa do combustível (RODRIGUES, 2008). Valores muito baixos ou igual a zero significam um indicativo de pirólise. No entanto, para se obter a combustão da biomassa, utilizam-se valores de $\phi \geq 1$ (GODINHO, 2006).

A razão de equivalência para o processo de gaseificação opera em faixas de $0 < \phi < 1$. Adotando a razão de equivalência como 0,4, de acordo com GODINHO (2006), pode-se calcular a quantidade de oxigênio por kmol de biomassa (m).

De acordo com RODRIGUES (2008), a quantidade molar estequiométrica de oxigênio pode ser obtida através da equação de combustão completa da biomassa (equação 18), a equação 19 apresenta a quantidade molar estequiométrica de oxigênio.



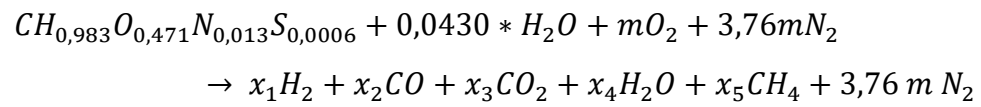
Realizando o balanço de massa do oxigênio, e isolando $n_{O_2}^{esteq}$:

$$n_{O_2}^{esteq} = 1 + 0,25w - 0,5x + z \quad (19)$$

Sendo assim a razão de equivalência se define da seguinte forma:

$$\varphi = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2}^{esteq}} \quad (20)$$

A reação global (equação 1) de gaseificação, considerando as frações molares do combustível e normalizados em C, podem ser escritas da seguinte forma:



8.1 BALANÇO DE MASSA

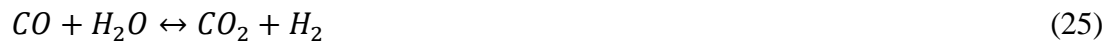
O objetivo do balanço de massa e energia é estimar a composição do gás combustível formado na zona de redução do gaseificador (GODINHO, 2006). O balanço de massa gera um sistema de três equações e cinco incógnitas formado pelas equações 21 a 23.

$$1 = x_2 + x_3 + x_5 \text{ (carbono)} \quad (21)$$

$$2w + 0,983 = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \text{ (hidrogênio)} \quad (22)$$

$$w + 0,471 + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \text{ (oxigênio)} \quad (23)$$

Para solucionar o balanço de massa, leva-se em consideração a relação das constantes de equilíbrio das reações de metanação (24) e o deslocamento gás-água (25) (ZAINAL *et al.*, 2001).



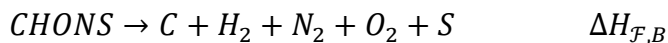
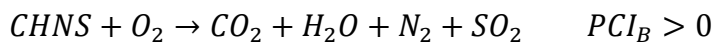
O modelo assume que as reações estão em equilíbrio termodinâmico, e os gases são considerados ideais. As reações se formam à pressão de 1 atm. Desse modo, as constantes de equilíbrio são funções da temperatura para reação de metanação (equação 26) e deslocamento gás-água (equação 27) (JARUNGTHAMMACHOTE; DUTTA, 2007).

$$K_{\text{metanação}} = \frac{x_5}{(x_1)^2} \quad (26)$$

$$K_{\text{gás-água}} = \frac{x_3 x_1 x_2}{(x_2)^2 x_4} = \frac{x_3 x_1}{x_2 x_4} \quad (27)$$

8.2 BALANÇO DE ENERGIA

Para calcular o calor de formação da biomassa envolvendo os componentes no balanço de energia, utiliza-se o método de ZAINAL et al.,(2001), a fim de se calcular a entalpia de formação de um combustível sólido. O método considera que a biomassa representada pelo modelo CHONS queima na presença de O_2 , produzindo CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2 (ZAINAL et al., 2001). As equações abaixo comprovam o método utilizado.



Fonte: (RODRIGUES, 2008).

Para calcular o poder calorífico superior da biomassa e definir a entalpia de formação da biomassa, estima-se, a partir de expressões que levam em consideração a composição elementar da biomassa, as expressões listadas na tabela 6.

Tabela 5 – Cálculo de Poder Calorífico Superior.

| <u>Expressão</u> | <u>Referência</u> |
|---|-------------------------------|
| $PCS (kJ/mol) = 0,2326(146,58C + 56,878H - 51,53O - 6,58 + 29,45)$ | (REED; A. DAS, 1988) |
| $PCS (MJ/kg) = 34,91C + 117,83H - 10,34O - 1,51N + 10,05S - 2,11A$ | (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003) |
| $PCS (MJ/kg) = 34,245C + 110,198H - 11,985(O + N) - 1,53O + 0,0685$ | (ZAINAL et al., 2001) |

C, H, O, N, S e A são as frações mássicas de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinzas da biomassa seca.

Fonte: Adaptado (RODRIGUES, 2008).

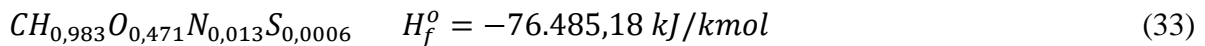
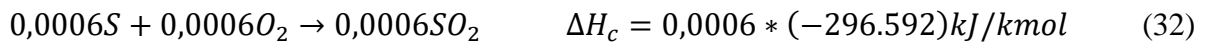
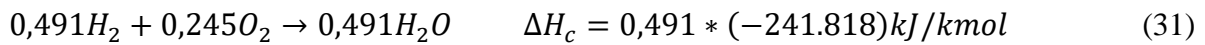
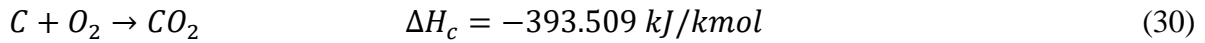
Cálculo do poder calorífico superior para 1 g/mol de biomassa, utilizando a equação de Higman e Van Der Burgt (2003).

$$\begin{aligned}
 PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) &= 34,91 * 0,5527 + 117,83 * 0,0456 - 10,34 * 0,3475 - 1,51 * 0,008 + \\
 &10,05 * 0,009 - 2,11 * 0,0585 = 21,02899 \left(\frac{MJ}{kg} \right) \\
 &\approx 21.028,99 \left(\frac{kJ}{kg} \right)
 \end{aligned} \tag{28}$$

Considerando o peso molecular da casca de noz pecã calculada na equação 18 de 21.028,99 kJ/kg.

$$21.028,99 * 20,73714 = 436.081,1 \left(\frac{kJ}{kmol} \right) \tag{29}$$

A entalpia de formação da biomassa poder ser obtida através as reações (30) a (33).



A temperatura da zona de gaseificação precisa ser conhecida para calcular as constantes de equilíbrio (equação 26 e 27). Por essa razão, faz-se necessário realizar o balanço de energia (equação 34) a fim de determinar a temperatura da zona de gaseificação (JARUNGTHAMMACHOTE; DUTTA, 2007). O processo é considerado adiabático, sendo $\Delta T = T_2 - T_1$, em que T_2 é a temperatura de gaseificação, e T_1 , a temperatura ambiente. A resolução do sistema foi realizada segundo a metodologia proposta por ZAINAL et al., (2001).

$$\begin{aligned}
 H_f^o \text{ biomassa} + w(H_f^o H_{2O(l)} + H_{(vap)}) + mH_f^o O_2 + 3,76mH_f^o N_2 &= x_1H_f^o H_2 + x_2H_f^o CO + \\
 x_3H_f^o CO_2 + x_4H_f^o H_{2O(vap)} + x_5H_f^o CH_4 + \Delta T(x_1C_{pH_2} + x_2C_{pCO} + x_3C_{pCO_2} + x_4C_{pH_2O} + \\
 x_5C_{pCH_4} + 3.76mC_{pN_2})
 \end{aligned} \tag{34}$$

A solução do sistema de equações foi realizada no software EMSO (*environment for modeling simulation optimization*), e a lógica de programação adaptada de GODINHO (2006) para solução do sistema de equações está disponível no Anexo 1. Os resultados das simulações do reator de gaseificação de concorrente estão disponíveis no Anexo 2.

9 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os gaseificadores têm características diferentes entre si. Entre as configurações apresentadas, o reator de leito fixo concorrente apresentou níveis baixos de produção de alcatrão, pois sua configuração permite um efetivo craqueamento térmico do alcatrão (RODRIGUES *et al.*, 2010). O reator de contracorrente produz um gás com alto teor de alcatrão devido à corrente ascendente. O alcatrão formado na zona de pirólise é levado para cima pelo gás quente, porém a troca de calor interna não é tão eficiente quanto o gaseificador de contracorrente (*up-draft*) (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Gaseificadores de leito fluidizado podem processar combustíveis com características diversas, possuem maior eficiência de transferência de calor, se comparados aos reatores de leito fixo (QUITETE; SOUZA, 2014). Uma vantagem em relação aos gaseificadores de leito fluidizados vem a ser o fácil controle da temperatura através da variação na alimentação de ar e de combustível (GLAUCO SÁNCHEZ, 2008).

O elevado tempo de residência dos sólidos e a intensa mistura são os motivos pelos quais as altas taxas de gaseificação são alcançadas nos reatores de leito fluidizado (RODRIGUES *et al.*, 2010). A vantagem principal da gaseificação indireta é a alta qualidade do gás combustível produzido, sendo que esse tipo de configuração demanda um maior custo de investimento e manutenção do reator, em que se faz necessário melhorar a qualidade do gás (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Devido a problemas de erosão nos tubos de transferência de calor, a gaseificação indireta não tem sido interessante financeiramente. Entretanto, gaseificadores indiretos de carvão são comercializados, pois demonstram bom desempenho e bom potencial de aumento de escala, conforme apresentado na Tabela 4, produzindo gases com alto teor de hidrogênio (GÓMEZ-BAREA; LECKNER, 2010). Dentre as tecnologias de gaseificação, a Tabela 4 apresenta as principais características.

Tabela 6 - Comparação entre os gaseificadores.

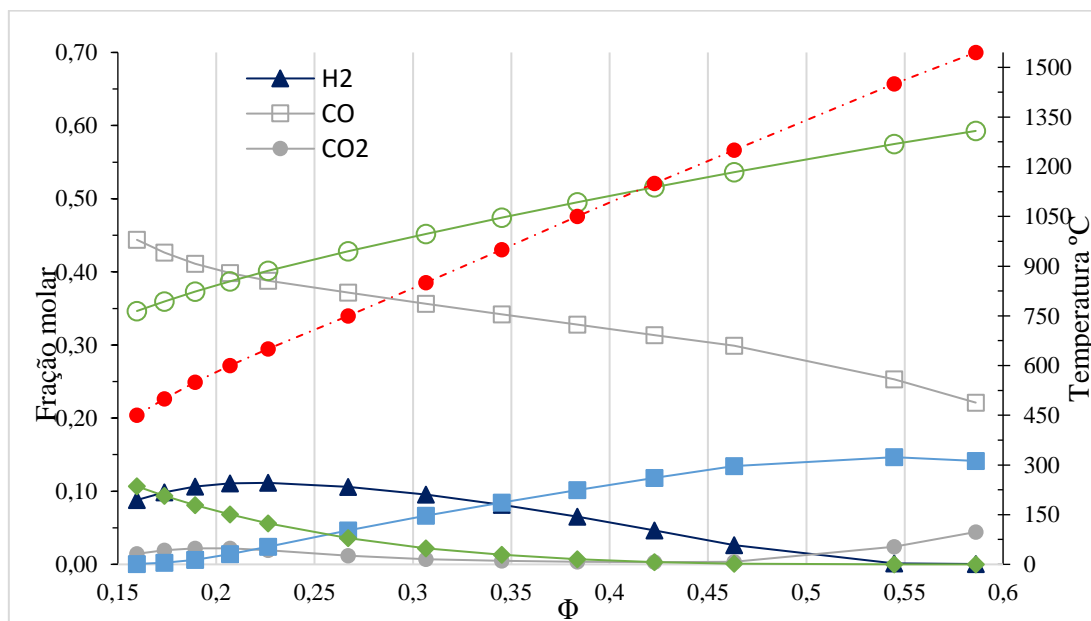
| Características | Leito Fixo | | Leito Fluidizado | | Gaseificação Indireta | |
|--------------------------------|----------------|-------------|------------------|------------|-----------------------|-----|
| | Contracorrente | Concorrente | Borbulhante | Circulante | Carvão | Gás |
| Conversão do carbono | 4 | 4 | 2 | 4 | 5 | 2 |
| Eficiência térmica | 5 | 4 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| Facilidade de manutenção | 4 | 4 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Facilidade de controle | 2 | 2 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| Potencial de aumento de escala | 3 | 1 | 3 | 5 | 3 | 3 |
| Teor de Alcatrão | 1 | 5 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| Conteúdo particulado | 5 | 3 | 3 | 2 | 2 | 4 |

| | |
|-----------|---|
| Pobre | 1 |
| Neutro | 2 |
| Bom | 3 |
| Muito bom | 4 |
| Excelente | 5 |

Fonte: Adaptado (BELGIORNO *et al.*, 2003).

De acordo com a figura 5, gerada a partir dos dados no Anexo 2, pode-se avaliar a melhor faixa de operação do reator de concorrente (*downdraft*), com razão de equivalência entre $0,15 < \phi < 0,22$ e temperaturas entre 450 e 750 °C, pois há um aumento na formação de H₂ e CH₄. As reações de metanação (equação 26) e deslocamento gás-água (equação 27) são exotérmicas, assim sendo, na zona de redução do reator de gaseificação, ocorre uma redução nas concentrações de H₂ e CH₄ com o aumento da temperatura.

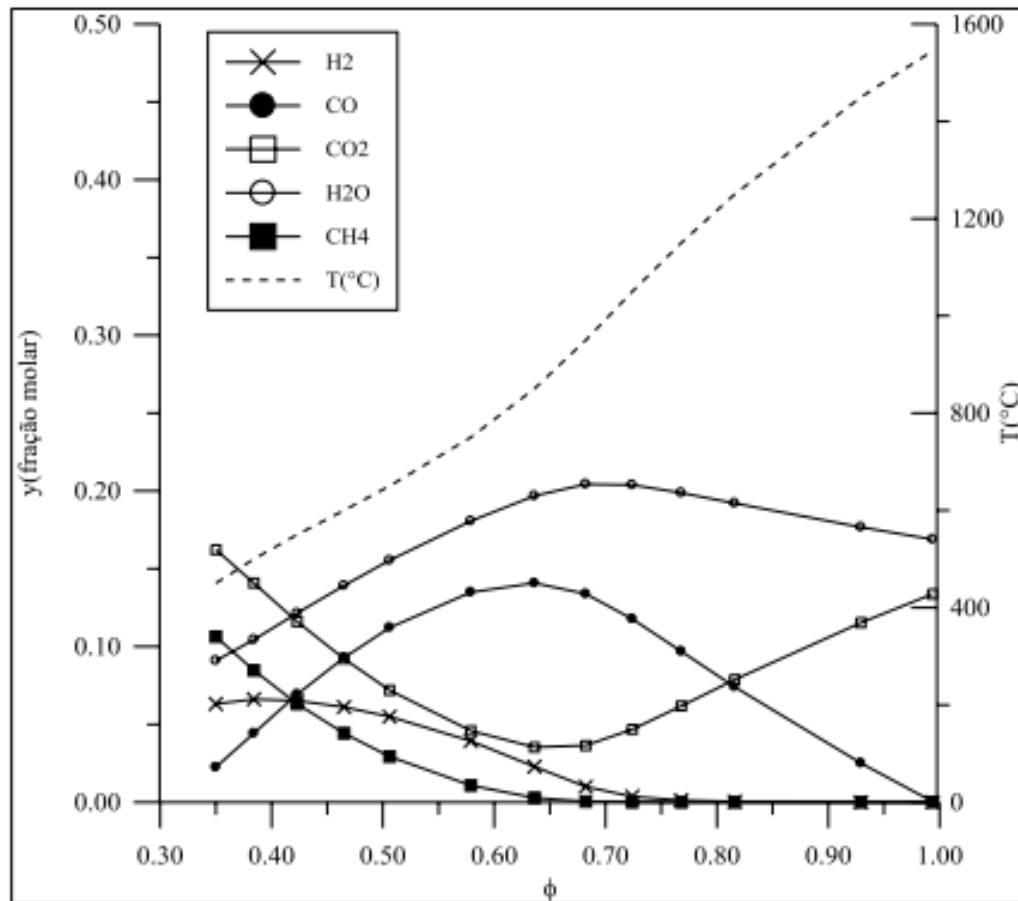
Figura 5 – Composição estimada casca de noz pecã.



Fonte: Autor.

A figura 6 apresenta um gráfico gerado utilizando aparas de couro como biomassa, em um reator de contracorrente, utilizando como biomassa aparas de couro. De acordo com a figura 6 a biomassa utilizada apresentou uma boa razão de equivalência entre $0,35 < \phi < 0,45$ e temperaturas entre 600 e 900 °C.

Figura 6 - Composição estimada aparas de couro.



Fonte: (RODRIGUES, 2008).

Comparando a figura 5 (noz pecã) e a figura 6 (aparas de couro), a figura 5 apresentou uma melhor concentração de H_2 e CH_4 em temperaturas mais baixas em torno de 450 e 750 °C e razão de equivalência $0,15 < \phi < 0,22$. O que torna a noz pecã uma boa escolha como biomassa para gaseificação. A noz pecã pode ser considerada para outras configurações de reatores de gaseificação, por apresentar uma menor zona de temperatura, mas é preciso avaliar mais requisitos, como o tamanho das partículas da biomassa que influenciam na eficiência do reator.

A simulação realizada no software EMSO é baseado em equações, utilizando o modelo simplificado proposto no trabalho (modelo CHONS), por ser um simulador dinâmico fun-

damentado em equações, os modelos são implementados e organizados em ocorrência dos recursos de uma linguagem orientada a objetos (MOO).

Os modelos são implementados e organizados de acordo com os procedimentos de cálculos. Resolvendo os balanços de massa e energia chegando nas frações molares de CH_4 , CO_2 , H_2 , CO , H_2O e N_2 do gás sintético.

10 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

De acordo com as diferentes características dos gaseificadores, os de leito fixo possuem melhor conversão de carbono, excelente eficiência térmica e facilidade de controle. O reator de concorrente foi utilizado neste trabalho, por produzir um gás com baixo teor de alcatrão e melhor conversão de carbono, devido a sua configuração e temperatura de operação.

Com base nos dados gerados pela simulação, avaliou que a melhor faixa de operação do gaseificador ocorre em temperaturas baixas em torno de 450 e 750 °C onde há um aumento na formação de H₂ e CH₄. A casca de noz pecã se apresenta como uma boa alternativa de matéria prima para gaseificação.

Como sugestões para trabalhos futuros; avaliar influência do tamanho das partículas no gaseificador, o teor de alcatrão produzido no gás e realizar a comparação do método simplificado e rigoroso com teste experimentais.

REFERÊNCIAS

- ANTAL, M. J. *et al.* Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 39, n. 11, p. 4024–4031, 2000. Available at: <https://doi.org/10.1021/ie000511u>
- ARANTES, M. D. C. *et al.* Gaseificação de materiais lignocelulósicos para geração de energia elétrica. **Ciencia Florestal**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 525–533, 2008.
- ARAÚJO, P. B. D. E. **SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE CO₂ EMITIDO POR TERMELÉTRICA NGCC: BIOFIXAÇÃO POR MICROALGA, GASEIFICAÇÃO E SÍNTESE DE AMÔNIA**. 1–241 f. 2016. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2016.
- BELGIORNO, V. *et al.* Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 1–15, 2003. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00149-6](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00149-6)
- BRASIL, P. N. O.; MARTINS, C. R. NOZ-PECÁ Produção no Brasil. **CAMPO e NEGÓCIOS**, [s. l.], 2018.
- BREAULT, R. W. Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies. **Energies**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 216–240, 2010. Available at: <https://doi.org/10.3390/en3020216>
- CRUZ, J. Evolução tecnológica das rotas de gaseificação e pirólise de materiais lignocelulósicos: um estudo bibliométrico. [s. l.], p. 130, 2012.
- DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 125–140, 2003. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2)
- EICHLER, P. *et al.* PRODUÇÃO DO BIOMETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 828–835, 2015. Available at: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150088>. Acesso em: 16 mar. 2019.
- GLAUCO SÁNCHEZ, C. **TECNOLOGIA DA GASEIFICAÇÃO**. 80 f. 2008. - UNICAMP, [s. l.], 2008. Available at: <https://www.guiacnc.com.br/fundicao-283/carvao-e-diesel/?action=dlattach;attach=53841>
- GODINHO, M. **Gaseificação e Combustão de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista**. 96 f. 2006. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, [s. l.], 2006.
- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 582–587, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300004>
- GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 444–509, 2010. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.12.002>
- HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. [S. l.: s. n.], 2003.

HOFBAUER, H. *et al.* Six years experience with the FICFB-gasification process. **Proceedings of the 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection**, [s. l.], n. June 2014, p. 982–985, 2002.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. **Energy**, [s. l.], v. 32, n. 9, p. 1660–1669, 2007. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.01.010>

JIMENEZ, G. D. *et al.* New insights into microwave pyrolysis of biomass: Preparation of carbon-based products from pecan nutshells and their application in wastewater treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 124, p. 113–121, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.013>

LORA, E. E. S. *et al.* Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis C. *In: BIOCOMBUSTÍVEIS*. [S. l.: s. n.], 2012. p. 411–498.

MARTINS, C. R. *et al.* Situação e Perspectiva da Nogueira-pecã no Brasil. **Documentos - Embrapa Clima Temperado**, [s. l.], p. 31, 2018. Available at: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1100226>

MELGAR, A. *et al.* Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 59–67, 2007. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.004>

P. CHEREMISINOFF, N.; A. JOHN, R. **GASIFICATION TECHNOLOGIES: A PRIMER FOR ENGINEERS AND SCIENTISTS**. Boca Raton: [s. n.], 2005.

PHILLIPS, S. *et al.* Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass. [s. l.], n. April, 2007. Available at: <https://doi.org/10.2172/902168>

QUITETE, C. P. B.; SOUZA, M. M. V. M. REMOÇÃO DO ALCATRÃO DE CORRENTES DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA: PROCESSOS E CATALISADORES. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 689–698, 2014. Available at: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140110>. Acesso em: 17 mar. 2019.

REED, T. B.; A. DAS. Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems. **SERI . U.S. Department of Energy**, [s. l.], n. March, p. 148, 1988. Available at: <https://doi.org/10.2172/5206099>

RENÓ, M. L. G.; LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. Biocombustíveis De Segunda Geração – Combustíveis Líquidos Pela Rota Btl. *In: BIOCOMBUSTÍVEIS*. [S. l.: s. n.], 2012. p. 499–533.

RODRIGUES, R. *et al.* ANÁLISE DA EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA DA GASEIFICAÇÃO DE DIFERENTES BIOMASSAS. **IX Oktoberforum – PPGEQ**, [s. l.], 2010.

RODRIGUES, R. **Modelagem E Simulação De Um Gaseificador Em Leito Fixo Para O Tratamento Térmico De Resíduos Sólidos Da Indústria Calçadista**. 141 f. 2008. [s. l.], 2008. Available at: <https://doi.org/616.89-008.47:616->

SHARMA, A. K. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 832–842, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.06.025>

SILVA, J.; SOBRINHO, J. C.; SAIKI, E. T. Utilização de biomassa na secagem de produtos agrícolas via gaseificação com combustão adjacente dos gases produzidos. **CONBEAJADIR N. SILVA, JOSÉ CARDOSO SOBRINHO, E. T. S. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA NA SECAGEM DE PRODUTOS AGRÍCOLAS VIA GASEIFICAÇÃO COM COMBUSTÃO ADJACENTE DOS GASES PRODUZIDOS. CONBEA, Salvador -BA, [s. l.], v. 664, n. 8718664, p. 405–411, 2004. , Salvador -B, [s. l.], v. 664, n. 8718664, p. 405–411, 2004.**

THUNMAN, H. *et al.* Composition of volatile gases and thermochemical properties of wood for modeling of fixed or fluidized beds. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 1488–1497, 2001. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef010097q>

VIEIRA ANDRADE, R. **Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental**. 2007. [s. l.], 2007.

WANG, L. *et al.* Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 32, n. 7, p. 573–581, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.12.007>

ZAINAL, Z. A. *et al.* Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 42, n. 12, p. 1499–1515, 2001. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00078-9)

Anexo 1

```
using "types";
using "streams";
using "reactors/equil";
```

FlowSheet downdraft_gasifier

PARAMETERS

```
NComp as Integer (Brief="Number of constituents");
NReac as Integer (Brief="Number of reactions");
x_ as mol (Brief="Numbers of atoms of hydrogen of biomass");
y_ as mol (Brief="Numbers of atoms of oxygen of biomass");
z_ as mol (Brief="Numbers of atoms of nitrogen of biomass");
```

VARIABLES

```
x(NComp)as mol (Brief="coefficients of constituents of products",Lower=0);
x_molar (NComp) as fraction;
K(NReac)as Real (Brief="Equilibrium constant", Lower=0);
T1 as temperature (Brief="Temperature of inlet");
T2 as temperature (Brief="Temperature of reduction zone");
Ta as temperature (Brief="Arithmetic mean temperature");
cp(NComp) as cp_mol (Brief="Specific heat of component",Lower=0 );
H(NComp) as enth_mol (Brief="Heat of formation of component");
Hv as enth_mol (Brief="Heat of formation of vapour water");
Hw as enth_mol (Brief="Heat of formation of wood");
Hl as enth_mol (Brief="Heat of formation of liquid water");
w as Integer (Brief="Moles of water per mole of wood");
m as Integer (Brief="Moles of oxygen per mole of wood");
F as Integer;
```

EQUATIONS

#"Temperatura Ambiente"

$$Ta = (T1 + T2)/2;$$

#"Specific heat of H2"

$$cp(1) = 8.314*(3.249 + 0.422e-3*Ta/'K' + 0.083e5*K^2/(T1*T2))*kJ/kmol/K';$$

#"Specific heat of CO"

$$cp(2) = 8.314*(3.376 + 0.557e-3*Ta/'K' - 0.031e5*K^2/(T1*T2))*kJ/kmol/K';$$

#"Specific heat of CO2"

$$cp(3) = 8.314*(5.457 + 1.047e-3*Ta/'K' - 1.157e5*K^2/(T1*T2))*kJ/kmol/K';$$

#"Specific heat of H2O"

$$cp(4) = 8.314*(3.470 + 1.450e-3*Ta/'K' + 0.121e5*K^2/(T1*T2))*kJ/kmol/K';$$

#"Specific heat of CH4"

$$cp(5) = 8.314*(1.702 + 9.081e-3*Ta/'K' - 2.164e-6*(4*Ta^2 - T1*T2)/3/'K^2')*kJ/kmol/K';$$

#"Specific heat of N2"

$$cp(6) = 8.314*(3.280 + 0.593e-3*Ta/'K' + 0.040e5*K^2/(T1*T2))*kJ/kmol/K';$$

#"Equilibrium constant expression 1"

$$\ln(K(1)) = 7082.848/(T2/'K') - 6.567*\ln(T2/'K') + (7.466e-3/2)*(T2/'K') - (2.164e-6/6)*(T2/'K')^2 + (0.701e-5/2)/(T2/'K')^2 + 32.541;$$

#"Equilibrium constant expression 2"

$$\ln(K(2)) = 5870.53/(T2/'K') + 1.86*\ln(T2/'K') - 2.7e-4*(T2/'K') - 58200/(T2/'K')^2 - 18.007;$$

#"Equilibrium constant for shift reaction"

$$K(1)*(x(2)*x(4)) = x(3)*x(1);$$

#"Methane generation"

$$K(2)/'kmol'*(x(1)*x(1)) = x(5);$$

#"Carbon balance"

$$x(2) + x(3) + x(5) = 1*'kmol';$$

#"Hydrogen balance"

$$2*x(1) + 2*x(4) + 4*x(5) = 2*w + x_;$$

#"Oxygen balance"

$$x(2) + 2*x(3) + x(4) = w + y_ + 2*m;$$

#"Heat balance"

$$1*'kmol'*Hw + w*(Hl + Hv) = \text{sum}(x*H) + (T2 - T1)*\text{sum}(x*cp);$$

$$x_molar*\text{sum}(x) = x;$$

$$F = m/1.010408;$$

SET

$$NComp = 6; \# 1:H2, 2:CO, 3:CO2, 4:H2O, 5:CH4, 6:N2$$

$$NReac = 2; \# CO + H2O <-> CO2 + H2; C + 2H2 <-> CH4$$

$$x_ = 0.9831892*'kmol';$$

$$y_ = 0.4719986*'kmol';$$

$$z_ = 0.0130327*'kmol';$$

SPECIFY

$$x(6) = 3.76 * m + 0.5 * z_{-};$$

$$w = 0.0430 * \text{'kmol'}$$

$$T1 = 298 * \text{'K'}$$

$$T2 = 1818 * \text{'K'}$$

#''Heat of formation of component''

$$H = [0, -110525, -393509, -241818, -74520, 0] * \text{'kJ/kmol'}$$

#''Heat of formation of liquid water''

$$Hl = -285830 * \text{'kJ/kmol'}$$

#''Heat of vaporization of water''

$$Hv = 9729 * \text{'kcal/kmol'}$$

$$Hw = -76485.18 * \text{'kJ/kmol'}$$
;# for NOZ Pecã

OPTIONS

mode="steady";

Dynamic= false;

end

Anexo 2 - Resultados balanço de massa e energia do reator de gaseificação

| 450 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,0880347 | 0,088034705 |
| CO | 0,443758 | 0,443758024 |
| CO2 | 0,0144701 | 0,014470101 |
| H2O | 0,000571145 | 0,000571145 |
| CH4 | 0,106701 | 0,106701006 |
| N2 | 0,346465 | 0,346465019 |
| SOMA | 0,999999945 | 1 |
| M | 0,161376 | |
| Φ | 0,159713 | |

| 500 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,0985673 | 0,098567273 |
| CO | 0,426404 | 0,426403885 |
| CO2 | 0,0193435 | 0,019343495 |
| H2O | 0,00221707 | 0,002217069 |
| CH4 | 0,0938374 | 0,093837375 |
| N2 | 0,359631 | 0,359630903 |
| SOMA | 1,00000027 | 1 |
| M | 0,175526 | |
| Φ | 0,173718 | |

| 550 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,106363 | 0,106363027 |
| CO | 0,41103 | 0,411030103 |
| CO2 | 0,022043 | 0,022043006 |
| H2O | 0,00636025 | 0,006360252 |
| CH4 | 0,0810665 | 0,08106652 |
| N2 | 0,373137 | 0,373137093 |
| SOMA | 0,99999975 | 1 |
| M | 0,191286 | |
| Φ | 0,189315 | |

| 600 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,110648 | 0,110647889 |
| CO | 0,398289 | 0,398288602 |
| CO2 | 0,0217589 | 0,021758878 |
| H2O | 0,0139048 | 0,013904786 |
| CH4 | 0,0682423 | 0,068242232 |
| N2 | 0,387158 | 0,387157613 |
| SOMA | 1,000001 | 1 |
| M | 0,209141 | |
| Φ | 0,206986 | |

| 650 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,111457 | 0,111456889 |
| CO | 0,388011 | 0,388010612 |
| CO2 | 0,0190771 | 0,019077081 |
| H2O | 0,02417 | 0,024169976 |
| CH4 | 0,0559572 | 0,055957144 |
| N2 | 0,401328 | 0,401327599 |
| SOMA | 1,0000003 | 0,99999993 |
| M | 0,228776 | |
| Φ | 0,22642 | |

| 750 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,10596 | 0,105959894 |
| CO | 0,371475 | 0,371474629 |
| CO2 | 0,0120592 | 0,012059188 |
| H2O | 0,0466164 | 0,046616353 |
| CH4 | 0,0357983 | 0,035798264 |
| N2 | 0,428091 | 0,428090572 |
| SOMA | 0,9999999 | 0,9999989 |
| M | 0,269779 | |
| Φ | 0,267 | |

| 850 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,0953486 | 0,095348505 |
| CO | 0,35655 | 0,356549643 |
| CO2 | 0,0072472 | 0,007247193 |
| H2O | 0,0667713 | 0,066771233 |
| CH4 | 0,0220854 | 0,022085378 |
| N2 | 0,451997 | 0,451996548 |
| SOMA | 0,9999995 | 0,9999985 |
| M | 0,309792 | |
| Φ | 0,306601 | |

| 950 °C | | |
|--------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,081579 | 0,081578918 |
| CO | 0,342016 | 0,342015658 |
| CO2 | 0,00469193 | 0,004691925 |
| H2O | 0,0847239 | 0,084723815 |
| CH4 | 0,0129968 | 0,012996787 |
| N2 | 0,473992 | 0,473991526 |
| SOMA | 0,9999963 | 0,99999863 |
| M | 0,348725 | |
| Φ | 0,345133 | |

| 1050 °C | | |
|---------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,0652043 | 0,065204235 |
| CO | 0,32774 | 0,327739672 |
| CO2 | 0,00344465 | 0,003444647 |
| H2O | 0,101645 | 0,101644898 |
| CH4 | 0,0069613 | 0,006961293 |
| N2 | 0,495006 | 0,495005505 |
| SOMA | 1,00000125 | 1,00000025 |
| M | 0,387597 | |
| Φ | 0,383605 | |

| 1150 °C | | |
|---------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,046553 | 0,046552953 |
| CO | 0,313582 | 0,313581686 |
| CO2 | 0,00300415 | 0,003004147 |
| H2O | 0,118183 | 0,118182882 |
| CH4 | 0,00307713 | 0,003077127 |
| N2 | 0,5156 | 0,515599484 |
| SOMA | 0,9999928 | 0,99999828 |
| M | 0,422841 | |
| Φ | 0,422841 | |

| 1250 °C | | |
|---------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,0261926 | 0,026192574 |
| CO | 0,299091 | 0,299090701 |
| CO2 | 0,00348974 | 0,003489737 |
| H2O | 0,134294 | 0,134293866 |
| CH4 | 0,000867552 | 0,000867551 |
| N2 | 0,536065 | 0,536064464 |
| SOMA | 0,99999892 | 0,999998892 |
| M | 0,468101 | |
| Φ | 0,46328 | |

| 1450 °C | | |
|---------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,00152434 | 0,001524338 |
| CO | 0,253039 | 0,253038747 |
| CO2 | 0,0239568 | 0,023956776 |
| H2O | 0,146552 | 0,146551853 |
| CH4 | 2,46599E-06 | 2,46599E-06 |
| N2 | 0,574925 | 0,574924425 |
| SOMA | 0,99999606 | 0,999998606 |
| M | 0,550277 | |
| Φ | 0,544608 | |

| 1545 °C | | |
|---------|-----------------|--------------|
| | Nº Moles (kmol) | Fração Molar |
| H2 | 0,000498614 | 0,000498614 |
| CO | 0,221184 | 0,221183779 |
| CO2 | 0,0442295 | 0,044229456 |
| H2O | 0,14139 | 0,141389859 |
| CH4 | 2,48092E-07 | 2,48092E-07 |
| N2 | 0,592698 | 0,592697407 |
| SOMA | 1,000000362 | 0,999999362 |
| M | 0,592179 | |
| Φ | 0,586079 | |