

RESULTADOS DE UM MODELO COMPUTACIONAL PARA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA DE CANA DE AÇÚCAR: ESTUDO PARA REAGENTES VOLATILIZADOS

Victor Duarte¹; Ivan Motta²; Ricardo Carpio Carrasco³; Reginaldo Gonçalves Leão Júnior⁴;

1. Victor Duarte, Bolsista (CNPq), Engenharia Mecânica, IFMG, Campus Arcos - MG; 0041766@academico.ifmg.edu.br
2. Ivan Júlio dos Reis Motta de Lima, Engenharia Mecânica, IFMG, Arcos - MG 0041777@academico.ifmg.edu.br
3. Orientador: Ricardo Carrasco Carpio, IFMG, Campus Arcos - MG; ricardo.carpio@ifmg.edu.br
4. Orientador: Reginaldo Gonçalves Leão Junior, IFMG, Campus Arcos - MG; reginaldo.junior@ifmg.edu.br

RESUMO

A gaseificação tem se destacado com uma excelente alternativa para o processo de recuperação energética da biomassa, para o caso de fontes lignocelulósicas, os biopolímeros sofrem decomposição termolítica à medida que são expostos em temperaturas elevadas ao agente oxidante por um determinado período de tempo. Este processo, em condições padronizadas, resulta em um gás com poder calorífico significativo - o gás de síntese - e que pode ser usado para conversão energética quando queimado. Este trabalho teve como objetivo principal a composição de um mecanismo de reação para a reprodução computacional dos processos de gaseificação, de forma a viabilizar a simulação da produção de gás de síntese em distintas condições operacionais. O mecanismo produzido foi utilizado para simular um reator isobárico de leito fixo e homogêneo por meio da biblioteca Cantera quando este opera a uma pressão de uma atmosfera e 1173,15 K. Um segundo software foi utilizado para a construção dos mecanismos de reação denominado *Reaction Mechanism Generator* (RMG) do Departamento de Engenharia Química do *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), o qual constrói modelos cinéticos compostos de etapas elementares de reação química usando uma compreensão geral de como as moléculas reagem, no qual foi realizada a caracterização cinética de todos os processos químicos dos reagentes declarados como componentes da amostra estudada. Os resultados obtidos apontaram para uma eficiência elevada na produção de H₂ e CH₄ no gás de síntese, o que indica um alto poder calorífico do produto, todavia o modelo ainda se baseia em múltiplas simplificações, como a consideração dos reagentes previamente volatilizados e uma extrapolação linear para a apreciação da composição final do gás. Novos estudos considerando um maior tempo de leito da biomassa no reator, a determinação dos patamares de produtividade do metano e hidrogênio e a comparação dos valores com outros semelhantes noticiados na literatura, conferirão maior precisão ao modelo numérico desenvolvido.

INTRODUÇÃO:

O anseio global por reduzir a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, impulsionam o desenvolvimento de formas de produção energética sustentáveis, com o intuito de diversificar a matriz energética mundial, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis que são responsáveis por uma parcela significativa das emissões de gases poluentes.

Apesar da urgência pela redução da contribuição dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial, deve-se considerar a relevância de tais fontes nos processos de produção de riqueza, principalmente para a manutenção do fornecimento de potência para processos fabris e transporte.

Esta renovação da matriz energética deve ser estrategicamente planejada para garantir a manutenção do montante energético disponível, sem crescer - e preferencialmente reduzindo - os custos de acesso. A produção de biocombustíveis a partir da biomassa apresenta-se como uma das alternativas para suprir as limitadas reservas de petróleo. Onde o principal insumo utilizado para o processo de gaseificação é a biomassa, conforme Okamura (2013).

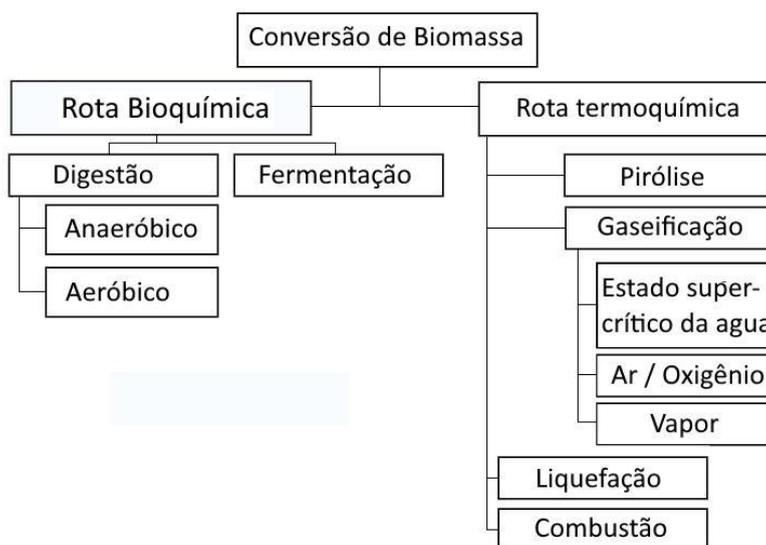
A conversão bioquímica é talvez o meio mais antigo de gaseificação da biomassa. A Índia e a China produziram gás metano para as necessidades energéticas locais, através da digestão anaeróbica de dejetos animais. O uso de pequenos gaseificadores de biomassa começou durante a Segunda Guerra Mundial, quando mais de um milhão de unidades estavam em uso. A Figura 2 mostra as duas grandes rotas de conversão, subdivididos em várias categorias (Basu, 2010).

A Gaseificação

A gaseificação é definida como a conversão térmica de matéria orgânica em gases combustíveis sob condições redutoras, adicionando oxigênio em quantidades sub-estequiométricas em comparação com a quantidade necessária para uma combustão completa. A gaseificação pode ser realizada através da adição direta de oxigênio, através de reações de oxidação exotérmica para fornecer a energia necessária para a gaseificação, ou por pirólise através da adição de calor sensível na ausência de oxigênio adicionado.

Em ambos os casos, a água, na forma de vapor, pode ser adicionada para promover a produção adicional de hidrogênio via água-gás reação de deslocamento. Através da gaseificação da biomassa, um material sólido heterogêneo é convertido em um combustível gasoso intermediário de qualidade consistente que pode ser usado de forma confiável para aquecimento, aplicações de processos industriais, geração de eletricidade e produção de combustíveis líquidos (Brown, 2011).

Figura 1 - Rotas biológica e química para a conversão da Biomassa em combustíveis, gases ou produtos químicos.

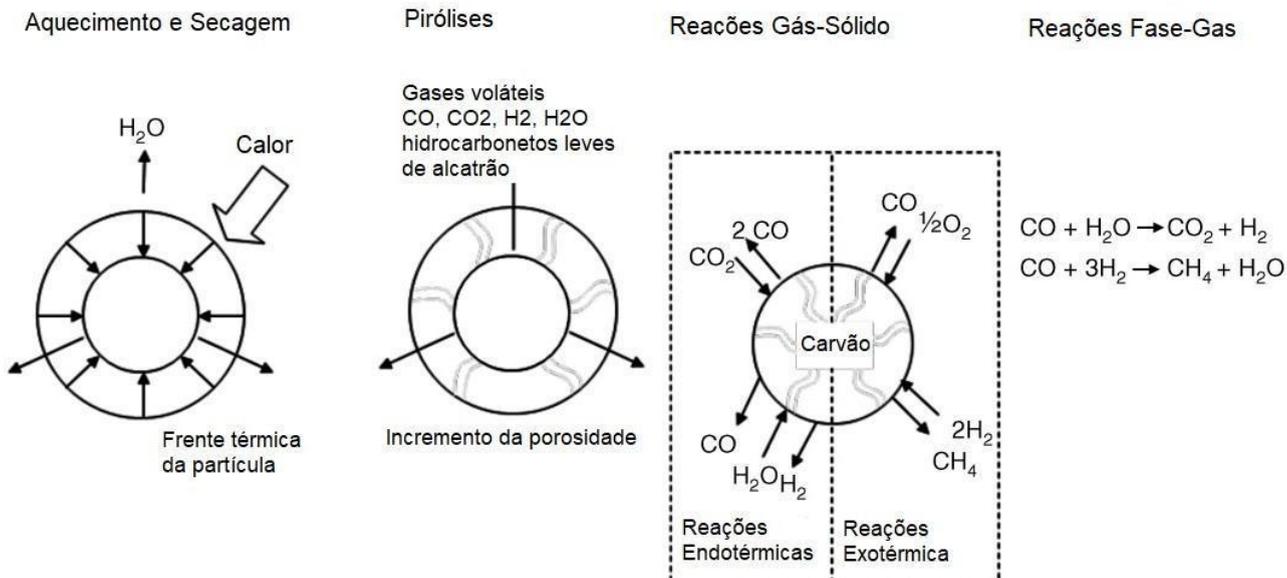


Fonte: Basu (adaptado)(2010).

Fundamentos da Gaseificação

As etapas pelas quais a biomassa é convertida em gás de síntese (Syngas) são parcialmente compartilhadas com a combustão. Conforme mostrado na Figura 2, essas etapas incluem aquecimento e secagem, pirólise, reações gás-sólido e reações em fase gasosa. Essas etapas podem ocorrer em uma sucessão rápida (aproximadamente 1 s) se partículas de biomassa de tamanho pequeno forem alimentadas em um reator de gaseificação que tenha altas taxas de transferência de calor (Brown, 2011).

Figura 2 - Processo térmico da gaseificação.



Fonte: Brown (2011).

Aquecimento e secagem

O processo de aquecimento e secagem começa na superfície externa da partícula da biomassa e logo avança em direção ao centro. Uma frente térmica se forma, na superfície externa da partícula, devido a temperatura, após a entrada no reator. Quanto maior for o tamanho da partícula da biomassa que é inserida no reator, maior será o atraso térmico, antes que o aquecimento e a secagem sejam concluídos no centro da partícula (Brown, 2011).

Pirólises

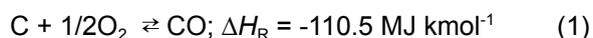
A rápida decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio é conhecida como pirólise. Embora algumas reações comecem a temperaturas tão baixas quanto 225°C, o processo se torna progressivamente mais rápido e completo à medida que as temperaturas atingem 400-500°C. O processo é acompanhado pela liberação de voláteis, que inclui produção de água (decorrente de decomposição química da biomassa), gases permanentes (aqueles que não condensam no resfriamento) e vapores de alcatrão (aqueles que condensam no resfriamento) e formação de um sólido poroso e carbonáceo conhecido como carvão (Brown, 2011).

A pirólise pode converter até 80% do peso da biomassa em vapores e gases, dependendo do tipo de biomassa e das condições do processo. Deixa para trás um sólido poroso contendo um resíduo de carbono e compostos inorgânicos (cinzas) que não volatilizam em temperaturas de gaseificação (Brown, 2011).

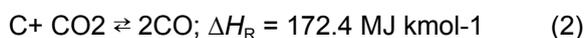
Reações Gás-Sólido

A pirólise é seguida pelas reações gás-sólido entre o carvão residual, oxigênio e vapor admitidos no gaseificador e gases e vapores liberados durante a pirólise. Existem quatro reações principais pelas quais o carbono sólido é convertido em produtos gasosos: a reação carbono-oxigênio, a reação de Boudouard, a reação carbono-água e a reação de hidrogenação de carbono:

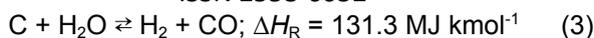
Reação carbono-oxigênio:



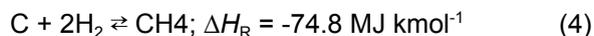
Reação de Boudouard:



Reação carbono-água:



Reação Hidrogenação do carbono:



A reação altamente exotérmica carbono-oxigênio é importante para fornecer energia para conduzir os processos endotérmicos de aquecimento, secagem e pirólise. Também fornece energia térmica para conduzir as reações de Boudouard e carbono-água, que são importantes na gaseificação do carvão em CO e H₂. A reação de hidrogenação também contribui com energia para suportar reações, embora sua velocidade seja muito mais lenta do que a reação carbono-oxigênio (Brown, 2011).

Reações Fase - Gás

Os voláteis liberados durante a pirólise participam de reações em fase gasosa desde que permaneçam em temperaturas elevadas. Duas das reações mais importantes na determinação da composição final do gás são a reação de deslocamento água-gás e a reação de metanização (Brown, 2011).

Reação de deslocamento água-gás (5):



Metanização:



A reação de deslocamento água-gás é importante para aumentar o teor de H₂ do gás de síntese, enquanto a reação de metanação influencia fortemente o teor de CH₄ também na formação do gás de síntese. Ambas as reações são exotérmicas e, portanto, termodinamicamente favorecidas em baixas temperaturas. Uma forma de favorecer e propiciar a formação de hidrogênio é adicionar vapor, enquanto o metano é incrementado pelo aumento da pressão parcial de hidrogênio no gaseificador.

METODOLOGIA:

Como a criação manual de modelos cinéticos resulta no cálculo de milhares de parâmetros complexos e detalhados, que aumentam consideravelmente a possibilidade de ocorrer erros e alto tempo de cálculo, as alternativas computacionais destacam-se. O modelo cinético para gaseificação do bagaço da cana-de-açúcar foi construído utilizando o *Software* RMG (*Reaction Mechanism Generator*) de código livre do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*). O RMG é um gerador automático de mecanismo de reação química que constrói modelos cinéticos compostos de etapas elementares de reação química usando uma compreensão geral de como as moléculas reagem, Connie W. Gao (2016).

Criação do mecanismo de reação

Para caracterizar a estrutura de uma espécie, de acordo com (Fariba (2016); Sumathi *et al.* (2001a)) cada molécula é representada como um grafo em uma lista de adjacência, assim, cada espécie formada possui uma descrição única. As possíveis reações elementares que uma espécie pode sofrer com outras são organizadas em famílias, onde cada uma representa um tipo de reação elementar.

O RMG-Py (versão escrita em sua maioria na linguagem de programação *Python*), de acordo com Connie W. Gao (2016), possui uma classificação para diferenciar e organizar espécies novas durante a simulação em *core* e *edge*, o *core* é onde as reações iniciais são geradas, o modelo é expandido na medida que novas espécies são identificadas e armazenadas no *edge*, esta parte possui a função de guardar esses produtos e levá-los para núcleo novamente, esse procedimento é realizado de modo iterativo sendo responsável por aumentar o número de reações e espécies do modelo cinético. A frequência em que a iteração ocorre está associada ao valor de tolerância que o usuário escolhe e depende da capacidade do *hardware*.

Para estimar propriedades termoquímicas foi utilizado *GRI-mech 3.0* e como mecanismos semente *Glarborg C0, C1, C2* (GLARBORG, 1992) e *GRI-mech 3.0* (FRENKLACH, 2011). O RMG precisa de bibliotecas para poder estimar propriedades termoquímicas, cinéticas e mecanismos de semente. Se as bibliotecas padrões

do software não possuírem as espécies necessárias para o estudo é preciso adicioná-las, considerando sua geometria, massa molar e estrutura em Grafo.

Configuração de parâmetros da simulação

O Cantera 2.5, *software* de código aberto, que dispõe de ferramentas para resolução de problemas envolvendo cinética química, termodinâmica e fenômenos de transporte (DAVID G. Goodwin *et al.*, 2022), foi utilizado para criar e simular um reator de leito fixo isobárico e homogêneo, foi considerado um sistema fechado de volume livre para considerar a expansão dos gases formados e desse modo manter a pressão constante. Além disso de obter um modelo para gaseificação da biomassa válido para o conjunto de composições selecionadas. O modelo considera uma composição mássica do bagaço de cana conforme caracterizado por Gouveia et al. (2009), pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Constituição do bagaço de cana de açúcar modelado.

Composto	Fórmula Química	Fração Mássica	Massa Molar
Celulose	C ₁₄ H ₂₆ O ₁₁	46,19%	370,35
Hemicelulose (1)	C ₅ H ₁₀ O ₅	30,21%	150,13
Lignina (1)	C ₉ H ₁₀ O ₂	23,60%	150,17

Fonte: Dos autores.

Os valores correspondem a uma correção das frações mássica originais para desconsiderarem outros constituintes do bagaço de cana, conforme o método descrito na Equação 1:

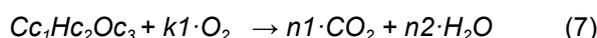
$$f_{mccr} = \frac{f_{morg} \cdot 100\%}{91,35\%} \quad (1)$$

onde f_{mccr} é a fração mássica corrigida e f_{morg} é a fração mássica original. A rigor, a celulose, hemicelulose e lignina correspondem a 91.35% da constituição mássica do bagaço - conforme o denominador da Equação 1 - que quando corrigida para 100% (91.35% → 100%) resultam nos valores tabelados.

Devido ao caráter macromolecular dos constituintes do bagaço de cana considerados e a complexidade de reprodução dos processos de despolimerização que ocorrem de forma contínua durante o aporte térmico, concorrendo, neste íterim, com outras formas de volatilização, o modelo foi simplificado considerando que os constituintes são formados apenas pelas unidades monoméricas mais comuns. A abundância de lignina foi representada por sua unidade monomérica 4-[(E)-3-Hidroxi Prop-1-enil]fenol, o álcool cumarílico.

A hemicelulose é representada pela unidade (3R, 4S, 5R)-oxane-2,3,4,5-tetrol ou D-Xilose. E por fim a celulose representada pela unidade 2-[4,5-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-6-methyl hexan-3-yl]oxy-6-(hydroxymethyl)-5-methyl hexane-3,4-diol, nesta forma, também denominada Celulose microcristalina.

Além disto, no experimento computacional, o oxigênio molecular foi usado como agente gaseificador do processo, todavia, devido a abundância desse elemento, oxidações do Enxofre foram negligenciadas. Como em um gaseificador ocorrem simultaneamente reações de combustão, gaseificação e pirólise, para não negligenciar os processos químicos concorrentes, as frações molares de O₂ foram determinadas por meio da Reação 7, aplicada a cada um dos compostos da biomassa, e o N₂ adicionado em uma proporção de $\frac{26}{7}$ correspondente à concentração atmosférica relativa.



Para melhor acompanhamento da variação da composição química das espécies, foram realizadas duas simulações, sendo uma de curto e outra de médio prazo, o nível de discretização do vetor tempo t de integração e o tempo das simulações estão detalhadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de simulação utilizados no Cantera.

	Simulação de Curto Prazo	Simulação de Médio Prazo
--	--------------------------	--------------------------

Tempo (t - s)	0,01	3600
Discretização (Δt - s)	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Pressão (p - Pa)	101325	101325
Temperatura (T - K)	1173,15	1173,15

Fonte: Dos autores.

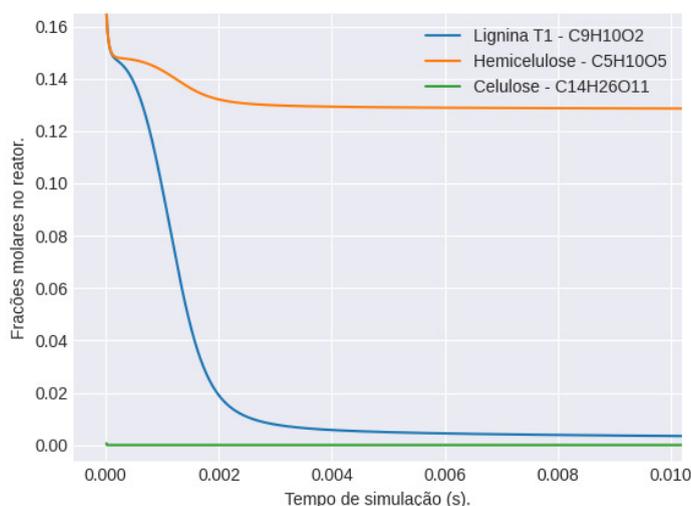
A estratégia de simulação baseada em dois estudos (curto e médio prazo) teve por objetivo capturar composições de vida curta nos instantes iniciais de funcionamento do modelo de reator, permitindo uma análise mais detalhada do *start* do processo sem, contudo, demandar um alto poderio computacional para a análise. Deste modo, a estratégia permitiu que fossem capturadas concentrações com sobrevida de maiores ou iguais a um centésimo de milésimo de segundo nos primeiros cinco segundos de funcionamento e de até cinco décimos de milésimos de segundo na simulação de médio prazo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Simulação de Curto Prazo

A Figura 3 mostra o processo de consumo da biomassa no primeiro centésimo de segundo do reator, neste intervalo de tempo, as concentrações de de Lignina T1 e Hemicelulose decrescem as taxas de forma elevada e assintoticamente, sendo as frações molares nulas. A Celulose é consumida de forma abrupta, embora a discretização selecionada para este estudo ($1 \cdot 10^{-5}$ s) não foi suficiente para capturar pontos que permitissem mostrar o processo.

Figura 3 - Consumo da biomassa em simulação de curto-prazo.



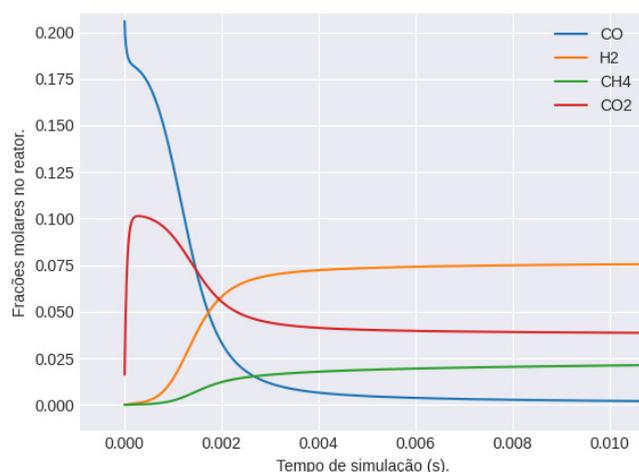
Fonte: Dos autores

O comportamento da Hemicelulose, no entanto, é bastante adverso, por ser o constituinte da biomassa mais estável e de menor complexidade monomérica, a taxa de consumo deste composto é significativamente inferior se comparada à dos demais compostos, de modo tal que só pode ser dimensionada a partir dos resultados da simulação de média duração.

O comportamento dos constituintes do gás de síntese nos primeiros instantes de funcionamento do modelo, também é bastante peculiar, na Figura 4 são mostrados os principais componentes desse gás. O consumo abrupto do monóxido de carbono provavelmente se deve a baixa concentração de H_2 neste intervalo, a rigor, a decomposição rápida da celulose deve enriquecer a atmosfera do reator com radicais de hidrogênio, provavelmente favorecendo antes às reações de hidrogenação do CO_2 e do CO , às reações de oxidação que ocorreriam em condição com maior disponibilidade de O_2 do que H . Esta hipótese, ainda carente de

comprovação, explicaria simultaneamente o consumo de CO e o de CO₂ no reator, bem como o aumento da concentração de metano, conferindo sobrevida a compostos de grande interesse energético.

Figura 4 - Formação do Syngas em simulação de curto-prazo.

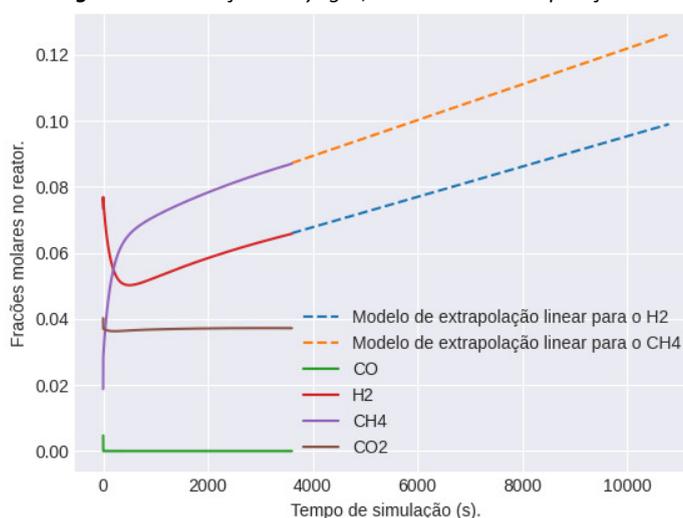


Fonte: Dos autores.

Simulação de Médio Prazo

As simulações de médio prazo, tiveram como objetivo principal a verificação do comportamento do reator em termos do consumo de biomassa e produção de gás de síntese para tempos de leito intermediários. Na Figura 5 é possível observar a continuidade do enriquecimento da atmosfera do reator pelo metano e hidrogênio gasoso.

Figura 5 - Formação do syngas, e modelo de extrapolação linear.

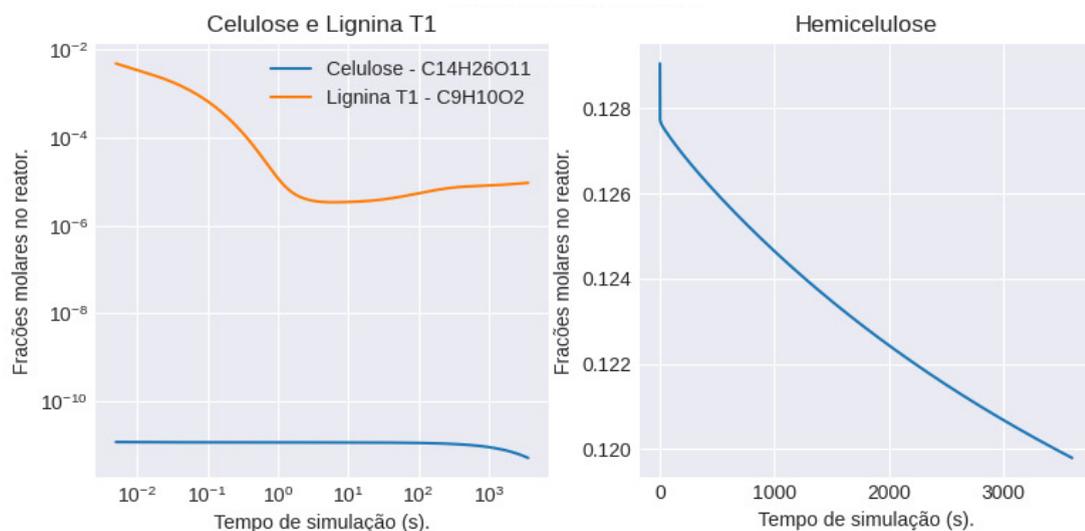


Fonte: Dos autores.

Para estimar as concentrações molares desse gás em períodos mais longos, um modelo linear foi aplicado aos dados obtidos do Cantera e extrapolado para tempos maiores que 3600 s. Esta abordagem mostra como, o potencial produtivo de metano e hidrogênio pode evoluir até a terceira hora de tempo de leito do *input* inicial de biomassa no reator. Ressalvadas as possibilidades de sub ou superestimação das concentrações, a aproximação mostra como o gás de síntese mantém concentrações majoritárias dos compostos de maior potencial energético.

Finalmente, na Figura 6, pode-se ver o perfil de consumo da hemicelulose no reator, decrescendo lentamente (de 0.128 para 0.120) mesmo após 3 mil segundos de tempo de leito.

Figura 6 - Consumo de Biomassa em simulação de médio prazo.



Fonte: Dos autores.

CONCLUSÕES:

O modelo de mecanismo de reação desenvolvido, ainda que estágio primário, parece promissor, fundamentalmente indica grande potencial para reprodução do comportamento deste tipo de processo para o bagaço de cana-de-açúcar e, como foi desenvolvido baseando-se apenas em uma composição comum a biomassa lignocelulósica, pode possuir potencial para aplicação na simulação de outras fontes de biomassa, inclusive não apenas para gaseificação, senão também para pirólise.

Tais afirmações se fundamentam nos resultados obtidos pela simulação do processo de gaseificação deste reator usando o Cantera. A composição do gás obtido, devido a alta concentração de hidrogênio elementar parece indicar por um alto poder calorífico resultante, no entanto, a comprovação desta hipótese é dependente de outros ensaios que definem um patamar superior para validade do comportamento linearizado e um tempo de leito limite para o reator.

Os resultados serão aprimorados, por meio de simulações que consideram maior tempo de exposição da biomassa no reator, assim como uma discretização que seja suficiente para acompanhar todo o processo. Para dinamizar estes estudos, um modelo de reator paralelizado está em desenvolvimento no grupo de pesquisa, o que permitirá que o sistema seja resolvido utilizando computação paralela em *clusters* e *workstations multi-core*.

A validação cruzada de novos modelos de reatores com dados experimentais presentes na literatura conferirá maior confiabilidade aos resultados, permitindo que, em um futuro próximo, o modelo numérico desenvolvido seja empregado para a otimização do processo de gaseificação da biomassa proveniente de diferentes fontes lignocelulósicas, aumentando os rendimentos das reações de interesse, ao selecionar as concentrações ideais das atmosferas oxidantes no reator e mesmo os efeitos de compostos catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**, Academic Press, 2010. ISBN 978-0-12-374988-8.

BROWN, R. C. Introduction to thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals, and power. In: **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power**, p. ?-?, 2011.

CONNIE W. Gao, Joshua W. Allen, W.H.G.R.H.W., 2016. "Reaction mechanism generator: Automatic construction of chemical kinetic mechanisms." **Computer Physics Communications**, Vol. 206, pp. 212–225. doi:<<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.02.013>>.

DAVID G. Goodwin, Harry K. Moffat, Ingmar Schoegl, Raymond L. Speth, and Bryan W. Weber. **Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes**. <<https://www.cantera.org, 2022>>. Version 2.6.0. doi:10.5281/zenodo.6387882.

FARIBA, S.K.R.H., 2016. "Developing detailed kinetic models of syngas production from bio-oil gasification using reaction mechanism generator (rmg)". **The Science and Technology of Fuel and Energy**, Vol. 163, pp. 25–33. doi:<<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.031>>.

FRENKLACH, Michael et al. GRI-MECH 3.0. GRI-Mech Home Page, <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/2011>.

GLARBORG, Peter et al. A reduced mechanism for nitrogen chemistry in methane combustion. In: Symposium (International) on Combustion. **Elsevier**, 1992. p. 889-898.

GOUVEIA, E.R., Nascimento, R.T.d., Souto-Maior, A.M. e Rocha, G.J.d.M., 2009. "Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar". **Química Nova**, Vol. 32, No. 6, pp. 1500–1503.

LIU, Mengjie et al. Reaction mechanism generator v3. 0: Advances in automatic mechanism generation. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 61, n. 6, p. 2686-2696, 2021.

OKAMURA, Layssa Aline et al. Obtenção sustentável de gás de síntese: prospecção das tecnologias disponíveis baseada em patentes e artigos. **Cadernos de Prospecção**, Curitiba, v. 6, n. 1, p.27-35,2013.