



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**“DESENVOLVIMENTO DE REATOR POROSO DE
GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LÍQUIDA POR OXIDAÇÃO
PARCIAL APLICADO AO GLICEROL”**

RAFAEL BENEVIDES PARENTE

Fortaleza 2012

**“DESENVOLVIMENTO DE REATOR POROSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LÍQUIDA POR
OXIDAÇÃO PARCIAL APLICADO AO GLICEROL”**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, com Área de Concentração em Energias Renováveis, como Requisito para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos – UFC

Fortaleza 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós Graduação em Engenharia

P252d Parente, Rafael Benevides.
Desenvolvimento de reator poroso de gaseificação de biomassa líquida por oxidação parcial aplicado ao glicerol. / Rafael Benevides Parente. – 2012.
92 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2012.

Área de concentração: Energias Renováveis

Orientação: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos

1. Engenharia Mecânica. 2. Oxidação. 3. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDD 620.1

–

RAFAEL BENEVIDES PARENTE

DESENVOLVIMENTO DE REATOR POROSO DE GASEIFICAÇÃO
DE BIOMASSA LÍQUIDA POR OXIDAÇÃO PARCIAL
APLICADO AO GLICEROL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em ___ / ___ / _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. William Magalhães Barcellos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Edson Bazzo
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof.^a Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez
Universidade Federal do ABC (UFABC)

Dedico este trabalho *in memoriam*:

Ao grande pesquisador Expedito Parente, ancestral mor
deste trabalho.

Agradecimentos

Ao prof. Dr. William Barcellos, por ser um espelho de dedicação, competência e realização;
À minha família Fred Parente, Cláudia Helena, Fred Benevides, Daniel Benevides, Mel Benevides, minha base de vida;

Aos colegas de trabalho, Amanda Camelo, José Rafael, Hilder Caldas, Filipe Sousa, Hilário Vale, Patrick Saintrain, Iago Lins, ajudaram tanto com seu trabalho, quanto com conversas descontraídas no decorrer do processo;

À Universidade Federal do Ceará, em especial à prof. Dra. Eugênia Vieira, por sua paixão à engenharia e grande responsável pela criação do PPGEM (Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica). Ao PPGEM, por ampliar minha capacidade analítica-crítica, fornecendo condições de adentrar em uma área tão dinâmica e desafiadora quanto a engenharia.

Ao grande pesquisador Expedito Parente, pai do biodiesel, por seu interesse na pesquisa e por sua vasta contribuição para a sociedade, suas sementes renderão frutos.

À FUNCAP agradeço o apoio essencial dado pela bolsa de ensino de mestrado durante grande parte do curso.

À Oficina Polares, pelo *presto* e personalizado atendimento durante todo o andamento do projeto.

*“O movimento é a causa da vida”
(Da Vinci)*

Resumo

A biomassa líquida residual de processos agrícolas e agroindustriais, em geral, representa um recurso renovável em quantidade expressiva, sem uma destinação econômica e ambientalmente sustentável. Como exemplo, a solução quanto aos estoques de glicerina, resultante da transesterificação de óleos vegetais para obtenção do biodiesel, tem sido postergada pela carência de alternativas de engenharia apropriadas ao aproveitamento adequado dessa biomassa. Por essa razão, foi iniciado o desenvolvimento de um reator de gaseificação destinado à biomassa líquida pela via da oxidação parcial, onde é empregada uma tecnologia de combustão não convencional, a Combustão de Filtração, como base de projeto para a concepção do reator, em que a biomassa de referência utilizada foi o glicerol ($C_3H_8O_3$). Este trabalho, eminentemente experimental, foi realizado com a construção de um protótipo de reator de gaseificação, em escala de laboratório, em que seu queimador é preenchido completamente por esferas cerâmicas de alumina (Al_2O_3), formando assim uma matriz porosa inerte, que fica parcialmente imersa no glicerol na sua extremidade inferior e que envolve um trocador de calor instalado na parte superior do reator. O processo é investigado no sentido de identificar algumas características fundamentais de projeto, tais como: limite de operação do reator em termos de misturas ar-combustível; presença de fenômenos de instabilidade; velocidade de propagação da onda de combustão; e influência dos principais parâmetros de operação, razão de equivalência, taxa de consumo de combustível e vazões de ar e água na reação. Embora toda a experimentação tenha se restringido a ensaiar o gaseificador para produção de gás de síntese pelo método da oxidação parcial, a investigação teórica foi mais abrangente, englobando a reforma autotérmica. Os experimentos, respaldados por instrumentos de monitoramento e análise cromatográfica, foram apoiados por um estudo teórico a partir de um modelo analítico simplificado, com base na reação global de oxidação parcial associada à reação de deslocamento água-gás. Resultados experimentais demonstraram a viabilidade do processo, constatando estabilidade operacional em ampla faixa de razão de equivalência, e eficiência de conversão (>20%) do glicerol em gás de síntese, mantendo extração de energia da reação.

Palavras-chave: Biomassa líquida, gaseificação de glicerol, combustão de filtração, oxidação parcial.

Abstract

The residual liquid biomass from agricultural and agroindustrial processes, in general way, represents a renewable resource in significant amount, without an economically and environmentally sustainable destination. For instance, the solution concerning glycerin stocks, remaining from the vegetable oil transesterification for obtaining biodiesel, has been postponed due to the lack of engineering alternatives appropriate to the proper utilization of this biomass. Therefore, the development of a liquid biomass gasification reactor based on partial oxidation has been initiated, where a non conventional combustion technology has been employed, Filtration Combustion, as a design basis for the reactor conception, in which the reference biomass used was glycerol. This work, eminently experimental, was carried out to build a gasification reactor prototype, in laboratory scale, in which its burner is completely filled by ceramic spheres of alumina (Al_2O_3), thus forming a inert porous matrix, which is partially immersed in glycerol at its bottom end and which involves a heat exchanger installed at the top of the reactor. The process is investigated to identify some key design features such as: reactor operation limit in terms of fuel-air mixtures; occurrence of instability phenomena; combustion wave propagation velocity; and influence of the main operation parameters, equivalence ratio, fuel consumption rate, and air and water flow rates into the reaction. Although all experimentation has been restricted to test the gasifier for the production of synthesis gas by partial oxidation method, theoretical investigation was broader, comprising the autothermal reforming. The experiments, supported by monitoring instruments and chromatographic analysis, were supported by a theoretical study based on a simplified analytical model, considering the global reaction of partial oxidation associated with water-gas shift reaction. Experimental results have demonstrated the feasibility of the process, providing operational stability over a wide range of equivalence ratio, and conversion efficiency (>20%) of glycerol to syngas, while maintaining energy extraction from reaction.

Key-words: Liquid biomass, glycerol gasification, filtration combustion, partial oxidation.

Lista de Figuras

Figura 1: Comparação da Temperatura x Razão de Equivalência da CF em relação à queimadores convencionais	24
Figura 2: Variação da produção de Hidrogênio em função da razão de equivalência	24
Figura 3: O arranjo de queimador proposto por Kaplan e Hall (1995)	25
Figura 4: Arranjo experimental de queimador utilizado por Takami et al. (1998)	26
Figura 5: Arranjo experimental de queimador utilizado por Jugjai et al. (2002)	27
Figura 6: Efeito do vapor na composição de gases de produto de gaseificação de glicerol utilizando carboneto de silício de diâmetro de 0,15mm como material do leito, a 800°C, 70mm de comprimento do leito e vazão de glicerol de 5,4 g/h	31
Figura 7: Produtos da reação de reforma autotérmica em dependência da temperatura, quando $\alpha = 0,127$ e $H_2O/C = 9$	31
Figura 8: Concentração dos produtos de reação de glicerol através de reforma autotérmica para diferentes coeficientes de excesso de ar e $H_2O/C = 1$ a $T = 920 \pm 37$ °C	34
Figura 9: Croqui de funcionamento do reator	40
Figura 10: Reator em corte transversal	41
Figura 11: Esquema de componentes do reator	43
Figura 12: Valores da constante de equilíbrio químico (K_p) da reação de WGS em função da temperatura da reação	46
Figura 13: Fração molar dos produtos em função da razão de equivalência da reação de reforma autotérmica do glicerol considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1	48
Figura 14: Comportamento da temperatura adiabática de chama para valores de $\Phi > 1 \geq \Phi$ na reação de reforma autotérmica do glicerol	50
Figura 15: Gráfico da Variação da Fração Molar de Água para de Produção de Hidrogênio para $0 \leq \beta \leq 3$	51
Figura 16: Gráfico da temperatura adiabática de chama para reações com $0 \leq \beta \leq 3$	52
Figura 17: Estimativa de área de seção transversal do reator	55
Figura 18: Esquema de evaporação mistura condensada	56
Figura 19: Instalação dos Termopares no Gaseificador	61
Figura 20: Perfil de Temperaturas Ensaio 01	65
Figura 21: Altura do medidor de Nível Ensaio 01	66
Figura 22: Perfil de Temperaturas Ensaio 02	68
Figura 23: Altura medidor de Nível Ensaio 02	69
Figura 24: Circuito térmico equivalente de representação das perdas térmicas convectivas do reator	73
Figura 25: Perfis de Temperatura obtido para distintos Vazões de Ar para Reação	77
Figura 26: Reator montado aguardando início de ensaio	85
Figura 27: Instrumentos de monitoramento e controle	86
Figura 28: Isolamento refratário de caldeira 12,5 mm de espessura	86
Figura 29: Flange Inferior com válvulas de retenção de entrada de fluídos	87
Figura 30: Flange Superior, detalhe do trocador de calor em cobre	87
Figura 31: Flange Superior, detalhe da tubulação de exaustão em aço carbono com demais conexões e saída de resistência elétrica de aquecimento do leito	88
Figura 32: Resistência elétrica sendo montada no reator com tubos cerâmicos isolantes	88
Figura 33: Deposição de Carbono na Superfície das Esferas de Alumina	89
Figura 34: Medidor de Nível	89
Figura 35: Sistema de Resfriamento e Desumidificação dos gases de produto para Análise cromatográfica	90
Figura 36: Bomba de Vácuo para recolhimento de amostras	90
Figura 37: Aparato completo montado aguardando ensaio	91
Figura 38: Recipiente de Coleta de Amostra (Cilindro em Aço Inox) e Bolsão para Armazenamento Amostra	91

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Número de moles de gás Hidrogênio produzido na Reforma Autotérmica</i>	50
<i>Tabela 2: Energia necessária para início de reação (kJ/mol).</i>	54
<i>Tabela 3: Energia Liberada na Reforma Autotérmica do Glicerol (kJ/mol).</i>	55
<i>Tabela 4: Tabela com vazões de Ar para combustão em função da razão de equivalência a ser trabalhada</i>	57
<i>Tabela 5: Cálculo das perdas de energia pelas paredes do reator</i>	75
<i>Tabela 6: Quantidade de energia obtida nos gases de produtos do Ensaio 04</i>	75
<i>Tabela 7: Resumo das condições obtidas nos 5 Ensaios Principais</i>	79
<i>Tabela 8: Análise cromatográfica dos gases de produto obtidos no Ensaio 04</i>	92

Lista de Símbolos

A	–	Área	[m ²]
Δ	–	Fluxo Mássico da Fase Condensada em Evaporação	[g/h]
c_p	–	Calor específico	[J/kg-K]
Φ	–	Razão Ar/Combustível	
r'	–	Taxa de Regressão da Mistura Condensada	[mm/s]
Ω	–	Variação do Volume de Combustível em Relação ao Eixo do Reator	[ml/mm]
β	–	Coefficiente Molar da Água de Processo	
ΔG°	–	Energia Livre de Gibbs	[kJ/kmol.K]
R_u	–	Constante universal do gás perfeito	[J/kmol-K]
T	–	Temperatura	[K]
v_g	–	Velocidade Superficial do gás	[m/s]
y_p	–	Fração mássica de produtos	
PCI	–	Poder calorífico inferior	[kJ/kg]
h	–	Coefficiente volumétrico de convecção	[W/m ² -K]
h	–	Entalpia de reação por unidade de massa	[J/kg]
q'	–	Calor Dissipado por Unidade de Comprimento do Reator	[J/m]
a,b,c,d,e	–	Coefficientes Estequiométricos	
ρ_f	–	Densidade da Fase Líquida	[g/cm ³]
ε	–	Porosidade Média do Meio Poroso	
α	–	Variação de massa de combustível, na linha de centro do reator	[g/mm]
Q	–	Calor total de um processo	[J]

Lista de Abreviaturas

CF	–	Combustão de Filtração
CO	–	Monóxido de carbono
NO _x	–	Óxidos de nitrogênio
HC	–	Hidrocarbonetos
H ₂	–	Hidrogênio
(CO + H ₂)	–	Gás de Síntese
(RPGR)	–	Reator Poroso de Gaseificação por Reforma

ÍNDICE

1. Introdução.....	13
2. Objetivos.....	6
2.1 Objetivos Gerais.....	6
2.2 Objetivos Específicos.....	6
3 Fundamentos de Projeto	18
3.1 Glicerina: Subproduto	18
3.3 Gaseificação da Biomassa.....	18
3.2 Métodos de Reforma de Combustível	20
3.4 Tecnologia de Base: Combustão de Filtração.....	21
3.5 Combustão Porosa de Combustíveis Líquidos.....	25
3.6 Pesquisa Bibliográfica Direcionada.....	29
3.6.1 Estudos de Stein Yolanda et Al.....	29
3.6.2 Estudos de Fernandez et Al.....	29
3.6.3 Estudos de Valliyappan.....	29
3.6.4 Estudos de Striugas	31
3.6.5 Análise Sobre os Autores	34
4 Metodologia.....	37
4.1 Aparato Experimental	37
4.1.1 Projeto e Construção do Reator.....	37
4.1.2 Instrumentos de Monitoramento E Controle.....	41
4.2 Análise Teórica do Processo	43
4.2.1 Determinação de Parâmetros Reacionais	44
4.2.2 Temperatura da Reação Adiabática.....	46
4.2.3 Composição dos Produtos da Reforma do Glicerol	47
4.2.4 Determinação da Temperatura de Chama Adiabática do Glicerol	48
4.2.5 Influência da Vazão de Água na Obtenção do Gás de Síntese.....	50
4.2.6 Influência da Vazão de Água na Temperatura Adiabática de Chama.....	51
4.2.7 Energia de Vaporização do Glicerol	55
4.2.8 Energia Total para o Início da Reação.....	53

4.2.9 Energia Liberada na Reforma Autotérmica do Glicerol	56
4.2.10 Estimativa da Taxa de Evaporação.....	54
5 Operação e Teste do Reator	57
5.1 Procedimentos de Operação	57
5.2 Determinação da Taxa de Evaporação	62
5.3 Etapas de Desenvolvimento do Gaseificador.....	64
5.3.1 Ensaio #1	64
5.3.2 Ensaio #2.....	68
5.3.3 Ensaio #3	70
5.3.4 Ensaio #4	70
5.3.5 Ensaio #5	71
6 Análise de Resultados e Discussões.....	72
6.1 Balanço de Energia no Reator	72
6.2 Aplicação do Balanço de Energia no Ensaio #4	74
6.3 Movimentação da Frente de Chama.....	76
6.4 Velocidade Média de Escoamento dos Fluídos	77
6.5 Deposição de Carbono na Superfície dos Componentes	79
7 Conclusão	80
8 Referências Bibliográficas	81
9. Anexos	85

1. Introdução

A grande densidade energética dos combustíveis derivados de petróleo, associada à considerável disponibilidade das reservas e à facilidade de transporte, levaram a uma dependência da sociedade desse tipo de combustível, ao longo do século XX. Em geral, a utilização desses combustíveis se dá através de processos de combustão, onde gases que causam impactos ambientais são liberados na atmosfera, na maioria das vezes, sem um pós-tratamento. As consequências negativas desses produtos de combustão ao meio ambiente, aliada à preocupação com a escassez futura desse precioso recurso, têm induzido pesquisadores a buscarem fontes alternativas de suprimento de energia.

Algumas estratégias têm sido adotadas nos grandes centros urbanos, onde ocorre a concentração de veículos automotores emitindo gases tóxicos, como tentativas de substituição parcial do petróleo. Neste contexto, os projetos de sistemas de propulsão alternativos para os meios de transporte têm focado os veículos elétricos (ou híbridos), que utilizam baterias eletroquímicas para acumulação e fornecimento de energia a motores elétricos. Também, projetos mais avançados visam a aplicação de veículos que funcionam com células a combustível movidas a hidrogênio (H_2), que convertem diretamente esse combustível em energia, para um consecutivo fornecimento a motores elétricos. Constata-se, então, que a economia do hidrogênio tem uma proeminente tendência ao crescimento por força da demanda ambiental nos próximos anos.

Entretanto, o desafio encontrado na utilização do hidrogênio está relacionado à sua obtenção, que, via de regra, é realizado através de reforma a vapor do metano (conversão térmica), cujas principais reações são: conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio; seguida de uma reação de deslocamento (shift) gás-água e, finalmente, um processo de separação do hidrogênio do dióxido de carbono. (Besteti, 2005). O hidrogênio não é encontrado na forma pura (H_2) na natureza, sua molécula é bastante reativa, de forma que seu armazenamento e transporte são mais complicados do que o do gás natural, e os processos de obtenção ainda são centralizados e caros. A geração descentralizada de hidrogênio (ou gás de síntese) baseada na gaseificação de combustíveis renováveis líquidos, a partir da biomassa, pode ser uma alternativa de engenharia para difundir e viabilizar economicamente sua utilização.

Outras alternativas têm sido experimentadas, visando o desenvolvimento de processos e sistemas térmicos de combustão direcionados a certos tipos de biomassa líquida, principalmente com foco no setor de transportes, a exemplo do álcool ou biodiesel. A substituição da gasolina

pelo álcool tem trazido benefícios quanto à redução de monóxido de carbono (CO), dentre outros (Zarante, 2007). Da mesma forma, os programas realizados com óleos vegetais transesterificados (biodiesel) ou in natura (Coelho et al., 2004), utilizando óleos de soja, mamona, dendê, e outros, são aplicados a motores de combustão interna de ignição por compressão, ciclo Diesel, para aplicar ao setor de transporte, mas também, à geração de energia descentralizada. A utilização de biodiesel, por sua vez, traz benefícios ambientais devido à redução na emissão de dióxido e monóxido de carbono e material particulado nos produtos de combustão, em relação ao diesel convencional (National Diesel Board, 2004 e Valliyappan, 2004).

Contraditoriamente, a produção de biodiesel gera um subproduto, a glicerina, que tem se tornado um grave problema, sendo imperioso o armazenamento desse líquido residual, normalmente em grande escala, no meio agroindustrial. Estima-se que em 2012, devido ao aumento exponencial do uso de biodiesel, a produção de glicerina alcançará 1,2 milhões de toneladas (Mota et al., 2009). A glicerina oriunda do biodiesel é muitas vezes tratada como resíduo de descarte, oferecendo riscos ao meio ambiente. Por outro lado, é também uma fonte potencial de energia, visto que cada molécula pode produzir até 4 moléculas de hidrogênio (Valliyappan, 2004). Além disso, outras possibilidades são visualizadas para aproveitamento da glicerina obtida em usinas produtoras de biodiesel. Striugas (2009) tem confirmado que a glicerina é uma matéria prima atrativa para a produção de biodiesel, em que os gases obtidos através da sua decomposição térmica podem ser reprocessados para a geração de biocombustíveis de segunda geração. No entanto, não há soluções bem definidas, atualmente, para resolver a questão dos grandes estoques de glicerina sem uma destinação sustentável nas plantas agroindustriais de produção de biodiesel. Striugas (2009) tem trabalhado na gaseificação da glicerina, tentando demonstrar o quão promissora é essa alternativa de engenharia para aproveitamento desse recurso renovável.

Com motivação para criar uma alternativa sustentável para essa questão, foi iniciado este projeto de pesquisa que propõe o desenvolvimento de um reator não convencional de gaseificação, utilizando a rota tecnológica da reforma, com a finalidade de processar qualquer biomassa líquida para produção de gás de síntese/hidrogênio. A tecnologia utilizada como base para desenvolvimento desse reator poroso de gaseificação é a “Combustão de Filtração (CF), que é uma tecnologia não convencional de combustão, caracterizada como eficiente e limpa, pelos baixíssimos índices de emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), dentre outros. O estudo da aplicação da combustão em meios porosos a combustíveis líquidos encontra-se a nível mundial ainda incipiente, tornando a escolha desse tipo de reator, aplicado a biomassa líquida, um desafio interessante.

Este trabalho de pesquisa tem um cunho eminentemente experimental, em que um protótipo de reator de gaseificação é projetado e construído especificamente para essa pesquisa, em que suprindo calor, vapor d'água e ar ao combustível, busca-se conhecer a eficiência de conversão da biomassa em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), a fim de comprovar a eficácia de um novo método de gaseificação de biomassa líquida. Como uma ação prudente de desenvolvimento de uma nova tecnologia, em termos de sistema de gaseificação, decidiu-se por focar a produção do gás de síntese aplicando experimentalmente apenas o método de reforma por oxidação parcial, nessa etapa inicial de estudos e pesquisas. Entretanto, como o objetivo maior do projeto é atingir um estágio mais avançado de desenvolvimento do protótipo em que seja possível a aplicação do método de reforma autotérmica, a análise teórica abrangeu ambos os métodos, como poderá ser observado ao longo da leitura desta dissertação.

Também mantendo uma postura conservativa de desenvolvimento de uma tecnologia inovadora, a pesquisa intencionalmente prioriza o glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) como o combustível de referência, com grau de pureza superior a 99%. O motivo de utilizar o glicerol foi reduzir o número de variáveis possíveis no estudo, considerando que, de fato, esse trabalho tem um caráter inovador, em que o objeto de estudo é o reator poroso em desenvolvimento. De fato, a aplicação do reator poroso de gaseificação para processar a glicerina, subproduto do biodiesel, apresenta-se como uma questão de grande interesse econômico-ambiental para o país. Logo, o projeto de pesquisa tem como alvo futuro a aplicação desse reator otimizado na conversão da glicerina para que, consecutivamente, possa tratar outros combustíveis líquidos, em especial, aqueles constituídos de biomassa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho foi o desenvolvimento de um reator poroso de gaseificação por reforma (RPGR), destinado a processar a biomassa líquida para sua conversão em gás de síntese/hidrogênio, utilizando a “combustão de filtração” como a tecnologia de base para concepção de projeto,

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos que caracterizam o desenvolvimento deste projeto, destacam-se:

- Investigar experimentalmente o desempenho do reator em desenvolvimento, utilizando o glicerol como um combustível de referência, estratégico do ponto de vista econômico-ambiental;
- Interpretar os fenômenos termodinâmicos presentes na reação, através de experimentos e estudos analíticos, tendo em conta ser esse processo não conhecido e/ou difundido academicamente;
- Identificar os parâmetros de projeto e verificar o grau de influência dos parâmetros de operação: razão de equivalência e vazões de água e ar; sobre a propagação da onda de combustão e sobre a estabilidade do processo;
- Identificar os limites de operação e estabelecer as condições mais adequadas de operação, pelos aspectos de segurança e durabilidade do equipamento;
- Materializar as ideias originadas durante as fases de projeto, construção e testes do protótipo do reator poroso de gaseificação, para garantir a consolidação da tecnologia em desenvolvimento.

3 FUNDAMENTOS DE PROJETO

A criação de uma nova tecnologia, ainda desconhecida e não experimentada, demanda estudos de conhecimentos científicos e tecnológicos pertinentes ao projeto conceutivo da tecnologia em desenvolvimento. Os processos e tecnologias já conhecidos e difundidos no meio acadêmico e industrial, servem de alicerce para estruturação de conceitos em prol da inovação tecnológica. Neste sentido de implementar uma nova tecnologia na área de reatores de gaseificação de biomassa, aplicado ao glicerol, coube a análise dos fundamentos de alguns processos/tecnologias, tais como: i) a obtenção da glicerina; ii) as técnicas de reforma de combustível; iii) a combustão de filtração; e iv) a combustão porosa de biomassa líquida.

3.1 Glicerina: Subproduto do Biodiesel

O biodiesel, surgido no fim do século XX, tem conquistado espaço e apresenta um futuro promissor no suprimento energético nacional, e com o programa brasileiro de adição obrigatória de biodiesel no diesel convencional para o transporte rodoviário, o combustível renovável garantiu sua parcela no mercado consumidor.

Basicamente, o biodiesel é produzido a partir da biomassa líquida (óleos vegetais) ou pastosa (gorduras, ácidos graxos, etc.). Em geral, existem quatro maneiras conhecidas de tratamento/aproveitamento da biomassa líquida: i) utilização direta (combustão 100 % biomassa) ou através de misturas (percentual de biomassa em conjunto outros combustíveis para combustão); ii) micro emulsões; iii) conversão térmica através de pirólise e iv) transesterificação (Valliyappan 2004). A transesterificação é a reação de gorduras ou óleos vegetais com um álcool (metanol ou etanol) para produzir biodiesel (ésteres) e glicerina (subproduto), utilizando um catalisador (Valliyappan, 2004). A produção de glicerina no processo é variável e depende do tipo de óleo vegetal utilizado, em que é estimado um valor de produção de resíduos na ordem de 10% em massa (Peterson et al., 1996). A glicerina bruta, oriunda da produção de biodiesel, apresenta-se na forma de líquido viscoso pardo escuro, que contém quantidades variáveis de sabão, álcool (metanol ou etanol), monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água (Rivaldi et al., 2007). A porcentagem de glicerol na mistura varia entre 65 a 70 % (p/p), sendo que a maior parte das impurezas é sabão, formado pela reação dos ácidos graxos livres com excesso de catalisador.

Quando se fala em glicerol, se esta levando em consideração apenas o composto Glicerol $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), de massa molar de $M_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = 92,09 \text{ g / mol}$, 1,2,3-propanotriol puro (100%). Já o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente contendo pelo menos uma porcentagem de 95% de glicerol em sua composição (Knothe et al., 2006). Uma porção dos resíduos na glicerina é facilmente separável, sendo recuperada para aproveitamento no próprio processo de transesterificação, como exemplo, retirando os catalisadores e álcoois.

A glicerina é um produto de alto valor comercial e de diversas aplicações industriais, porém a glicerina obtida através da fabricação do biodiesel apresenta coloração escura devido às impurezas dissolvidas e é imprópria para diversas aplicações industriais. A aplicação da glicerina na indústria está condicionada ao grau de pureza, que deve ser igual ou superior a 95%. Para obter grau de pureza superior a 95% (p/p) (grau alimentício ou farmacêutico), a glicerina deve ser submetido a destilação, mas sob custo elevado (Rivaldi et al., 2007).

Estima-se que em 2012 devido ao aumento exponencial do uso de biodiesel, a produção de glicerina alcançará 1,2 milhões de toneladas (Mota et al., 2009). Um resíduo volumoso, produzido em tamanhas proporções, pode facilmente se tornar um passivo ambiental grave, poluindo rios e mangues. Entretanto, a glicerina residual apresenta ainda grande capacidade energética e pode ser aproveitada após processamento como fonte energética (Striugas, 2009).

3.2 Gaseificação de Biomassa

A gaseificação de biomassa é um processo relativamente antigo que tem sido recuperado nos últimos anos, com promissora difusão no meio industrial. Em geral, os diversos tipos de reatores para o processamento térmico de biomassa por gaseificação são desenvolvidos para biomassa sólida, sendo que há pouca divulgação quanto aos desenvolvimentos de reatores para biomassa líquida. Os gaseificadores utilizados na indústria podem ser classificados em quatro tipos principais de reatores: i) reatores de leito fixo (formado pela própria biomassa); ii) reatores de leito fluidizado borbulhante (formada de sílica em granulometria pré-determinada); iii) reatores de leito fluidizado circulante (formando também de areia, semelhante ao borbulhante); iv) reatores chamados “*entrained flow*”, *slagging* ou *non slagging* (van der Drift, A. et al., 2004).

Os gaseificadores de leito fixo podem ser classificados como de fluxo ascendente ou descendente. Os gaseificadores de fluxo ascendente são os mais antigos e mais simples, sendo um reator de contracorrente, em que o combustível é introduzido na parte superior por meio de um silo com válvulas de retenção e flui para baixo, por todo o reator, até uma grelha, da qual a

cinza é removida. O fluido de gaseificação, ar ou oxigênio e opcionalmente vapor, é introduzido abaixo da grelha e flui para cima, ao longo de todo o comprimento do corpo do reator (Rossilo-Calle et al., 2005).

Na gaseificação de fluxo descendente, o ar e o gás produzido fluem na mesma direção que o leito sólido. Os gaseificadores de fluxo descendente são especificamente projetados para reduzir a produção de alcatrão e óleo. O combustível e os vapores/gases pirolíticos fluem para baixo através do leito (Rossilo-Calle et al., 2005).

Em um leito fluidizado sólido-gasoso, uma corrente de gás passa no sentido ascendente através de um leito de materiais granulares de fluxo em sentido ascendente através de um leito de materiais granulares de fluxo livre, no qual a velocidade do gás é alta o suficiente para que as partículas sólidas sejam separadas e circulem livremente. Durante toda a circulação no leito, as correntes de gás fluem em sentido ascendente em canais que contêm poucos sólidos, enquanto massas sólidas fluem para baixo (Rossilo-Calle et al., 2005). O leito fluidizado assemelha-se a um líquido borbulhante e apresenta as propriedades físicas de um fluido. Na gaseificação da biomassa em leito fluidizado, o meio de gaseificação pode ser ar, oxigênio ou vapor, enquanto o leito é geralmente formado por sílica, calcário, dolomita ou alumina (Rossilo-Calle et al., 2005). A introdução do leito fluidizado aumenta a área de contato e o tempo da biomassa com alta temperatura, proporcionando uma maior eficiência na gaseificação.

Se o fluxo de gás de um leito fluidizado borbulhante for intensificado, as bolhas de gás tornam-se maiores, formando grandes lacunas no leito e arrastando uma quantidade substancial de sólidos. Esse tipo de leito é chamado leito fluidizado turbulento (Babcock e Wilcox, 1992). O leito fluidizado circulante pode ser diferenciado do leito fluidizado borbulhante pelo fato de não haver uma separação bem definida entre a zona de sólidos densos e a zona de sólidos diluídos (Rossilo-Calle et al., 2005). Para atingir a menor densidade do leito, as velocidades do gás são aumentadas de 1,5 a 3,7 m/s; no caso dos leitos borbulhantes, para 9,1 m/s. O tempo de residência dos sólidos no leito fluidizado circulante é determinado pela taxa de circulação dos sólidos, o atrito dos sólidos e a eficiência de coleta do dispositivo de separação dos sólidos (Rossilo-Calle et al., 2005).

Nos gaseificadores *entrained-flow* a matéria-prima seca ou na forma de lodo é inserida continuamente num reator de fluxo pneumático, juntamente com uma quantidade relativamente grande de oxigênio. A alta temperatura, elevada pela adição de oxigênio, destrói quase completamente os óleos e alcatrões. A alta temperatura (geralmente 1300°C a 1400°C) também significa que a cinza é geralmente removida como matéria fundida. Esses gaseificadores foram desenvolvidos para carvão mineral e somente alguns poucos testes foram realizados com biomassa (Rossilo-Calle et al., 2005).

3.3 Técnicas de Reforma de Combustível

Existem três principais métodos de reforma atualmente difundidos:

- i) *Processo de Reforma a Vapor* - caracterizado pela adição de água em forma de vapor ao combustível e pela fonte de energia (externa à reação) necessária para que a reação ocorra;
- ii) *Processo de Reforma por Oxidação Parcial* – caracterizado por uma reação com pequena quantidade de oxigênio adicionada ao combustível, insuficiente para que os produtos se formem de maneira completa (compostos intermediários da reação são formados);
- iii) *Processo de Reforma Autotérmica* - caracterizado pela integração dos dois processos de reforma convencionais, ou seja, a ocorrência da reforma a vapor em paralelo com uma oxidação parcial do combustível de referência, dentro de uma mesma câmara de reação (Pasel et al., 2004).

De maneira esquemática, os três processos são ilustrados abaixo:

- Reforma a vapor: *Combustível + Vapor d'água + Calor*
- Reforma por oxidação parcial: *Combustível + O₂ (Parcial)*
- Reforma autotérmica: *Combustível + O₂ (Parcial) + Vapor d'água*

Tomando como base um modelamento simplificado quanto ao método de reforma autotérmica do glicerol (padrão industrial), o conjunto de reações globais são as seguintes:

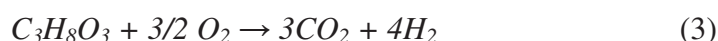
Reação de decomposição (endotérmica) do glicerol por ação da temperatura (pirólise);



Reação de deslocamento gás-água (exotérmica) (*Water Gás Shift*);



Reação de oxidação parcial (exotérmica):



O método da reforma autotérmica é a combinação dos dois métodos: a ocorrência das reações referentes às Eq. (1) e Eq. (2) em conjunto (que pode ser considerada como reforma a vapor); e a ocorrência da oxidação parcial, referente Eq. (3). A combinação dos três tipos de reações leva a autossuficiência energética do reator, já que se tem reação endotérmica (pirólise e reforma a vapor) e reação exotérmica (oxidação) acontecendo simultaneamente no leito reativo.

Um fator determinante para o controle da reação é a razão de equivalência (Φ), representando a razão $(Ar/Combustível)_{Real}$ em relação a razão $(Ar/Combustível)_{Estequiométrica}$. Esse parâmetro dita o funcionamento da reação, devendo haver um equilíbrio no qual a reação exotérmica fornece energia suficiente para as reações endotérmicas. A razão de equivalência pode variar de uma situação de reação pobre, onde $\Phi < 1$, havendo mais oxidante do que combustível, passando por $\Phi = 1$, onde a reação é dita estequiométrica e atingindo valores de $\Phi > 1$, caracterizando uma condição de queima rica (trabalhando em regime de oxidação parcial).

As vantagens da simultaneidade das reações (endotérmicas e exotérmicas) seriam, além da alta eficiência esperada e da compactação do sistema gerador de hidrogênio, a possibilidade de se obter a autossustentabilidade do processo. O próprio combustível seria capaz de suprir a quantidade de calor necessária à reação, dispensando o comumente empregado aquecimento externo nos reformadores por vapor.

3.4 Tecnologia de Base: Combustão de Filtração

A Combustão de Filtração (CF) é basicamente a reação de oxidação ocorrendo nos interstícios de um material poroso (inerte ou catalítico). Esse material preenche a câmara do reator total ou parcialmente, mudando significativamente os fenômenos presentes no processo. O meio poroso, que pode ser constituído de diferentes materiais: alumina, quartzo, carbetto de silício, etc. (Kaviany, 1995), modifica os efeitos de convecção e radiação de calor dentro da câmara e introduz um outro processo de transferência de calor, a condução.

Como um processo internamente auto-organizado de recuperação de calor, a combustão de misturas ar-combustível pré-misturadas em meio poroso, difere significativamente da chama homogênea. Esta diferença pode ser atribuída a dois principais fatores: a superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso, que resulta em eficiente transferência de calor entre o gás e o sólido, e o processo de mistura intensa durante o escoamento dos gases no meio poroso que aumenta a difusão efetiva na fase gás (Zhdanok et al., 1995).

Uma intensa transferência de calor intersticial proporciona um baixo grau de não equilíbrio térmico entre a fase-gás e fase-sólida, resultando em acoplamento da onda térmica com a de reação. Esta situação geralmente corresponde a um baixo regime de velocidade de

propagação da onda de combustão, de acordo com a classificação dada por Babkin, (1993). A reação ocorrendo no meio poroso funciona como um processo de recuperação de calor em que parte da energia, que seria normalmente liberada pela exaustão com os gases de descarga, é recirculada na câmara do reator através do berço poroso.

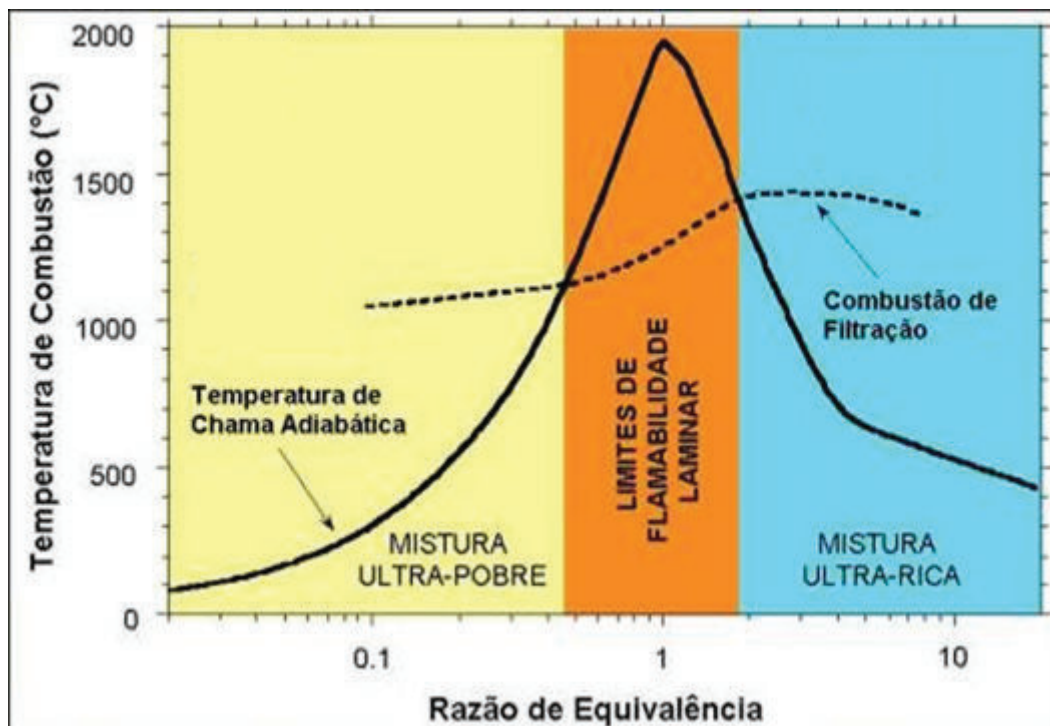
A matriz porosa atua no processo como um armazenador de calor, recirculando-o para o fluxo de fluido de operação que está chegando à zona de reação. Ele armazena essa energia, da qual parte é absorvida por condução e radiação em regiões próximas a zona de reação, e parte é transportada por convecção através dos gases de combustão que, ao passar por um meio poroso de alta capacidade térmica, realiza um processo de intensa transferência de calor (Kennedy et al., 1995; Contarin et al, 2003a). Com o calor sendo armazenado na câmara, a temperatura dos gases de descarga fica mais baixa e, conseqüentemente, a eficiência térmica do sistema passa a ser elevada. Com o armazenamento de calor no meio poroso, tem-se uma energia de ativação suficiente para queimar misturas ultra-pobres ou ultra-ricas, o que seria impossível em reatores e queimadores convencionais (Barcellos, 2003; Contarin et al, 2003b e 2004; Kennedy et al, 2000).

O método da oxidação parcial utilizando um meio poroso como o ambiente da reação tem sido aplicado como um recurso para se trabalhar com hidrocarbonetos leves e com biomassa, podendo ser esse meio inerte ou catalítico. A oxidação parcial em reator poroso (superadiabático) difere pouco da oxidação parcial convencional, apenas ela torna-se mais ampla em termos de valores da razão de equivalência (Figura 1).

A tecnologia da CF aplicada à geração de hidrogênio torna-se então promissora pelas temperaturas mais elevadas da reação que tendem a beneficiar a velocidade e eficiência de conversão do combustível. Nos reatores superadiabáticos, o nível de temperatura de operação fica normalmente entre 1400 e 1750 K, dependendo da razão de equivalência e da velocidade do escoamento da mistura que entra no reator (Drayton et al, 1998; Barcellos et al., 2009). A Figura 1 indica as temperaturas adiabáticas de combustão alcançadas em função da razão de equivalência do processo.

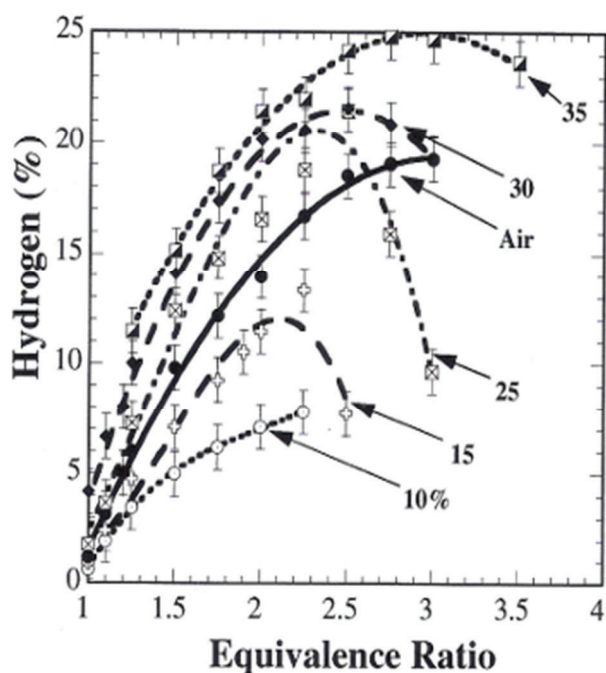
Nesse trabalho o uso do meio poroso como meio inerte para a gaseificação de combustíveis líquidos é investigada. O estudo baseia-se na premissa de que o meio poroso consegue reter calor suficiente, provido da reação de oxidação parcial (reação exotérmica) do combustível, de forma a fornecer a quantidade de energia necessária para a evaporação da biomassa líquida, por reação de pirólise (endotérmica), e em seguida fornecer continuamente a energia requerida à reação de reforma a vapor (endotérmica).

Figura 1: Comparação da Temperatura x Razão de Equivalência da CF em relação à queimadores convencionais



A utilização da tecnologia de combustão de filtração para produção de hidrogênio vem sendo investigada com resultados satisfatórios (Bingue, 2003). A Figura 2 indica a utilização da oxidação do gás sulfídrico (H_2S) para razões de equivalência variando de $1 < \Phi < 4$, indicando pico de produção de hidrogênio utilizando uma razão de equivalência entre 2,5 e 3. O autor utilizou vazões de ar atmosférico em condições controladas de oxigênio (10, 15, 25, 30, 35% de oxigênio na composição do ar atmosférico) para verificar seu efeito na produção de hidrogênio. Analisando a Figura 2, o aumento na razão de equivalência teve comportamentos distintos para as diferentes concentrações de oxigênio, para a curva de 35 % de oxigênio, o pico de produção de hidrogênio (25%) ocorreu na razão de equivalência igual a 3. Para a curva de 30%, o pico de aproximadamente 21,5% de hidrogênio ocorreu na razão de equivalência de 2,5.

Figura 2: Variação da produção de Hidrogênio em função da razão de equivalência (Retirado de Bingue, 2003)

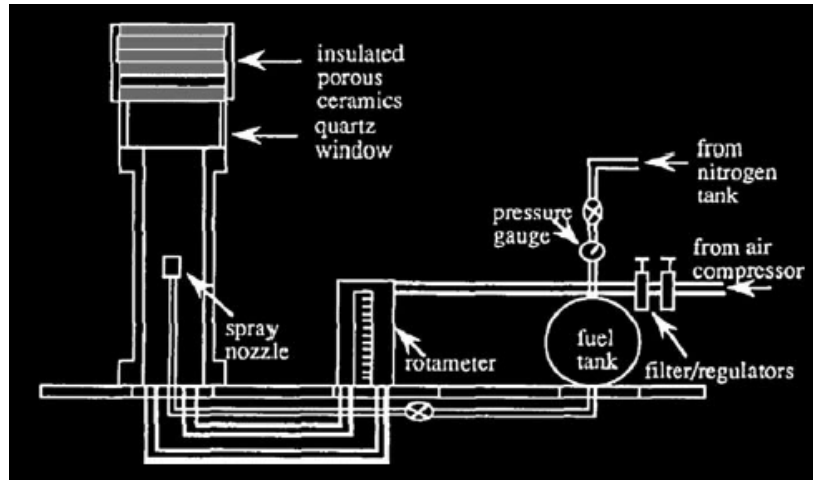


3.5 Combustão Porosa de Combustíveis Líquidos

Com base em Mohamad, (2008), a primeira experiência em queima de combustíveis líquidos em meios porosos tinha sido realizada por Kaplan e Hall (1995) utilizando três tipos de cerâmicas porosas; magnésia-zircônia estabilizada, carboneto de silício, e ítrio zircônia estabilizada. Heptano foi o combustível utilizado para combustão usando um atomizador com uma vazão fixa de cerca de 0,025 lpm e com os diâmetros de gota de combustível variando entre 50-100 μm . O queimador tinha uma seção isolada de combustão de 0,01 m de diâmetro e consistia de várias placas cerâmicas 0,025m de espessura. Combustão completa e estável, com baixo nível de emissão de emissões de NO_x e CO foi alcançada a uma razão de equivalência 0,57- 0,67. A sua configuração experimental é mostrada na Figura 3.

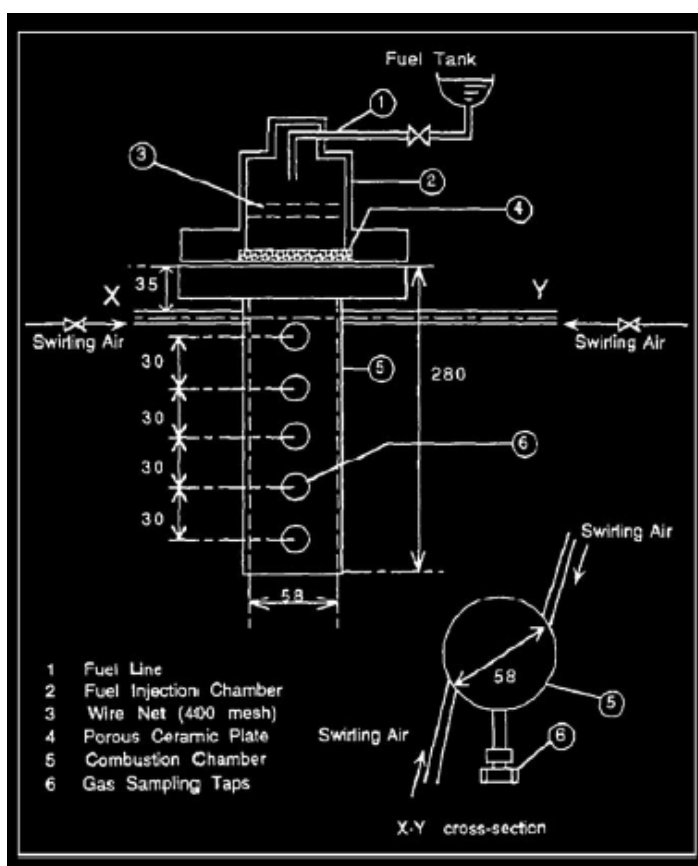
. Um tipo semelhante de estudo foi relatado por Tseng e Howell (1996) em um queimador poroso de zircônia utilizando heptano como combustível. Os resultados numéricos foram obtidos para os tamanhos de gotas de combustível, bem como velocidade da chama e do perfil de temperatura dentro do queimador. Combustão estável foi realizada em uma pequena razão de equivalência (0,3) com um diâmetro médio de gotícula cerca de 10 mm. Os níveis de emissão foram semelhantes aos encontrados por Kaplan e Hall (1995).

Figura 3: O arranjo de queimador proposto por Kaplan e Hall (1995)



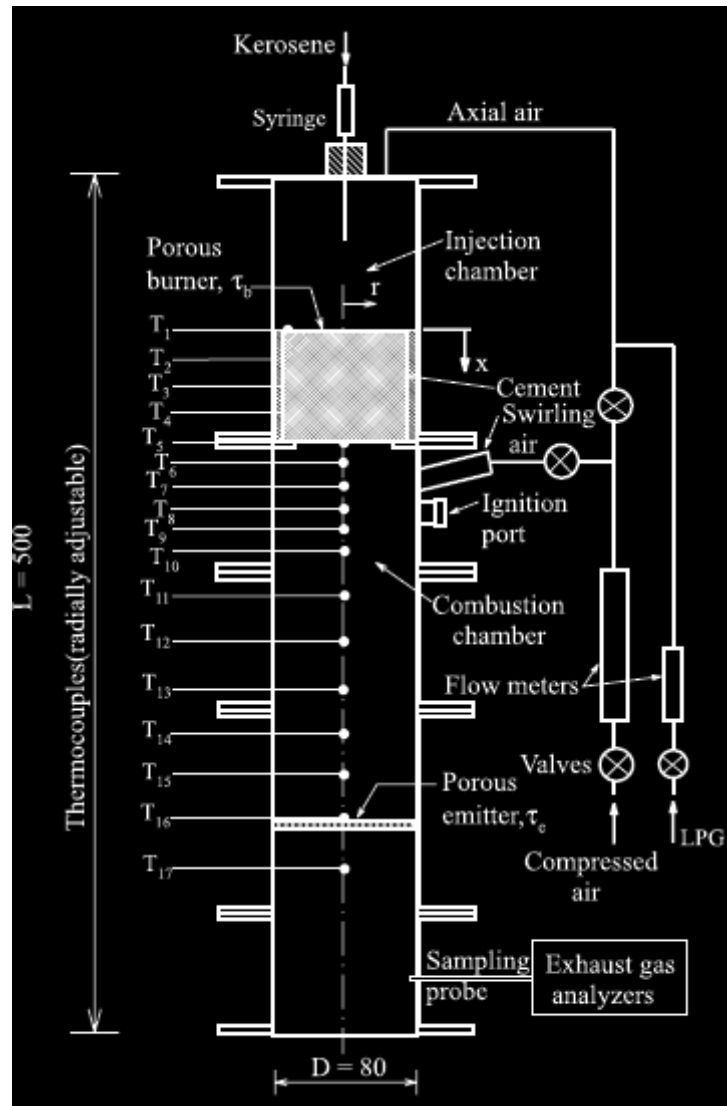
Takami et al. (1998) tentaram desenvolver um queimador cerâmico de combustível líquido poroso sem a utilização de um atomizador de combustível, como extensão para o trabalho de Tseng e Howell (1996). Eles forneceram querosene (em vez de heptano) gota a gota (em vez de em gotículas de pulverização) para a superfície superior de um queimador de placa cerâmica porosa horizontal através de uma rede de arame de aço que serviu como um distribuidor para o combustível. Chama de combustão estável foi realizada sobre a superfície inferior do queimador onde o vapor de combustível foi inflamado quando misturado com o turbilhão de ar de combustão fornecido tangencialmente a partir da parede da câmara de combustão. A distribuição de temperatura e vários perfis de concentração de espécies como o CO, CO₂ e NO_x ao longo da linha central da câmara de combustão foram medidos e traçados. A combustão na razão de equivalência variando de 0,5 a 0,9 foi alcançada. Efeitos da entrada de querosene e razão de equivalência foram estudados. No entanto, apenas os perfis de temperatura dentro da câmara de combustão foram medidos e discutidos, enquanto que aqueles do queimador poroso não o foram. Assim, a interação entre os combustíveis líquidos e o queimador poroso (mecanismo de evaporação) que ocorreu dentro do queimador poroso, juntamente com a interação entre o queimador poroso e a câmara de combustão adjacente, não tinha ainda sido discutida e bem entendida. A sua configuração de queimador é mostrada na Figura 4.

Figura 4: Arranjo experimental de queimador utilizado por Takami et al. (1998)



Uma análise mais detalhada do mecanismo de evaporação dentro do queimador poroso foi analisado por Jugjai et al. (2002). Um sistema simples de queimador poroso para queimar o querosene como mostrado na Figura 5 foi proposto. Uma extensão deste estudo foi relatada por Jugjai e Polmart (Jugjai et al., 2002), que centrou-se na introdução do leito emissor acondicionado e instalado a jusante do queimador poroso. Fenômenos de evaporação e de combustão foram avaliados através da distribuição de temperaturas medidas ao longo do comprimento do queimador, bem como os níveis de emissão na saída do queimador. Uma combustão estável de baixa emissão de poluentes foi realizada, embora a chama de combustão ficasse confinada entre a matriz porosa do queimador e o emissor de leito fixo com o aumento na pressão de retorno. O comprimento adequado de leito, bem como sua localização na instalação foi investigado buscando a melhoria da evaporação e combustão dos combustíveis líquidos sem um atomizador de pulverização.

Figura 5: Arranjo experimental de queimador utilizado por Jugjai et al. (2002)



3.6 Pesquisa Bibliográfica Direcionada

Com o propósito de estabelecer referenciais para realização deste projeto de pesquisa, tendo ciência do caráter inovador dessa tecnologia, que está sob investigação, decidiu-se por considerar, como primeira etapa metodológica, selecionar as pesquisas correlatas dentre as citações bibliográficas analisadas. Objetivamente, buscou-se aquelas pesquisas que poderiam de alguma forma respaldar o trabalho de desenvolvimento do reator poroso de gaseificação (RPGR). Neste contexto, a busca foi direcionada àqueles autores que investigaram processos de pirólise, gaseificação e/ou reforma, e que utilizaram o glicerol como combustível de referência e, sobretudo, aqueles autores que trabalharam com reatores porosos.

3.6.1 Estudos de Stein Yolanda et al.

A pirólise de glicerol em vapor foi estudada em um reator de fluxo laminar na região de 650-700 ° C por Stein Yolanda et al., (1982). Os produtos iniciais da decomposição foram monóxido de carbono, acetaldeído, e acroleína. Acetaldeído e acroleína são decompostos para produzir principalmente, monóxido de carbono, etileno, metano e hidrogênio. Com tempo de permanência de 0,1 s os produtos do glicerol na pirólise, em ordem decrescente e de importância, foram o monóxido de carbono, acetaldeído, acroleína, hidrogênio, eteno, metano, etano, dióxido de carbono, propileno e de butadieno. Glicerol rapidamente decompõe-se quando pirolisado em vapor a altas temperaturas. Com um tempo de residência de 0,1 s, cerca de 15% do glicerol degrada-se para gerar outras frações a temperatura de 650 °C, enquanto aproximadamente 97% se decompõe a 750°C.

3.6.2 Estudos de Fernandez et al.

A valorização térmica do glicerol para produzir gás de síntese tem sido investigada no âmbito dos sistemas de aquecimento convencional e micro-ondas (Fernandez, A, et al, 2009). Diferentes processos (pirólise, reforma a vapor e reforma seca) são comparados, usando carbono ativado comercial como catalisador. Os processos de reforma que utilizam agentes oxidantes, como CO₂ ou H₂O, foi concluído que promovem produção mais elevada de hidrogênio e gás de

síntese do que a simples decomposição térmica de glicerol e geram a menor fração de outros gases. A transformação através de micro-ondas produz rendimentos mais elevados de gás com grande teor de gás de síntese do que os processos convencionais de aquecimento em todos os casos. A utilização de catalisadores baseados em carbono parece ser muito apropriada para a produção de gás de síntese, com uma relação de mistura H_2/CO igual a 1 e o mínimo de emissões de CO_2 , segundo Fernandez, A, et al, (2009). A partir da composição do gás obtido durante os processos térmicos, foi visto que CO , H_2 e CH_4 foram os principais gases produzidos nesta ordem. Reforma a vapor, afirma o autor (Fernandez, A, et al, 2009), fornece mais H_2 e gás de síntese com maiores rendimentos para ambas as referências, devido aos átomos de hidrogênio doados pela água, embora a água não convertida que permanece nos produtos da reação de condensados de gás reduz o rendimento final da reação.

A relação água-glicerol molar parece ser um fator crítico no desempenho de reforma a vapor, pois, quando esta aumenta muito na conversão do glicerol, diminui a fração de produtos gasosos, enquanto ocorre o aumento dos produtos líquidos de reação (Fernandez, A, et al, 2009). Analisando o rendimento de produção de H_2 e gás de síntese em função da quantidade de glicerol introduzida (g ou moles), as experiências de reforma seca ficam em segundo lugar, como resultado de conversões mais elevadas do glicerol obtidas em relação aos dos experimentos de pirólise.

A pirólise do glicerol foi analisada utilizando catalisadores de carbono (Fernandez, A, et al. 2008) para produzir gás de síntese (acima de 81% em volume). O efeito catalítico de dois tipos de carvão ativado foi testado e comparados com dois tipos de partículas de quartzo utilizadas no preenchimento do reator de leito fixo. A maior vantagem de utilizar catalisadores de carbono segundo o autor parece ser a alta seletividade em relação ao hidrogênio, resultando em um gás de síntese de alta relação H_2/CO . A influência do método de aquecimento (forno elétrico e micro-ondas) e temperatura (de 400 a 900°C) em relação à pirólise do glicerol utilizando carbono ativado seletivo também foi estudada. Como resultado, uma elevada fração de gases com alto teor de $H_2 + CO$ foi obtida utilizando aquecimento por micro-ondas mesmo a baixas temperaturas.

3.6.3 Estudos de Valliyappan

Pirólise e gaseificação a vapor do glicerol foram estudadas por Valliyappan, (2004) utilizando um reator de leito fixo de fluxo descendente a pressão atmosférica. O autor utilizou um reator com 500 mm de comprimento e diâmetro de 10,5 mm, feito de tubo de liga Inconel® e revestido com diferentes materiais de leito fixo. Os efeitos de vazões diferentes de gás de arraste

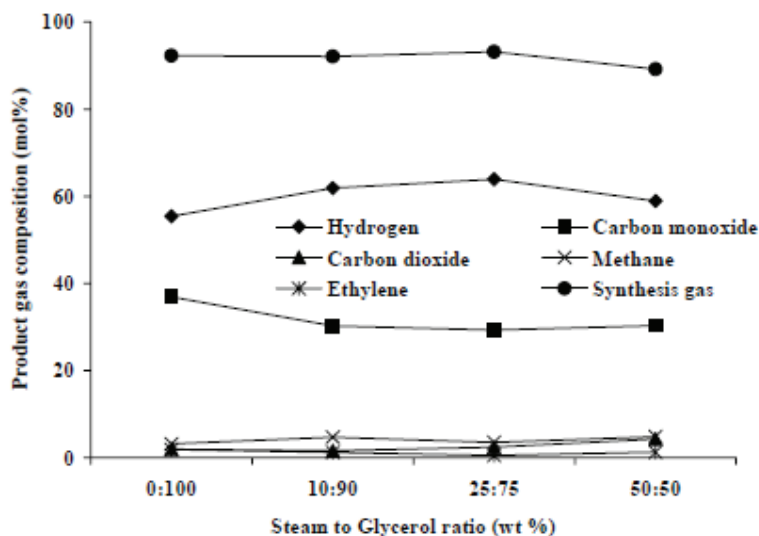
(30 mL/min - 70 mL/min), temperatura (650°C - 800°C) e diferentes diâmetros de partículas de leito fixo (quartzo de 0.21-0.35 mm a 3-4 mm; carboneto de sílica de 0.15 a 1mm; Areia Ottawa de 0.21-0.35 mm a 1.0-1.15 mm) foram estudados. Foi analisado o comportamento em diferentes configurações de operação do reator, e os resultados foram obtidos em relação ao volume de gás, composição e poder calorífico dos produtos obtidos para reações de pirólise e gaseificação a vapor.

Resultados indicaram que um aumento no gás de arraste não alterou significativamente a produção de gás de síntese a 800° C (em pirólise), utilizando partículas de quartzo de diâmetro de 3-4 mm. Um aumento na temperatura de pirólise indicou um aumento na produção de gás de 27.5 para 68% em peso total, e de hidrogênio de 17 para 48.6mol%. Também a produção de gás de síntese aumentou de 70 para 93 mol% em decorrência do aumento de temperatura. O tamanho da partícula teve influência significativa no campo de produção de gases total e na produção de hidrogênio. Os melhores resultados foram alcançados quando utilizada a seguinte configuração: reação ocorrendo a 800°C, 50 mL/min de gás de arraste de nitrogênio e partículas de quartzo de diâmetro de 0.21-0.35mm, o que levou a maximização da produção de gases totais (71% em massa total), hidrogênio (55.4 mol%), gás de síntese (93 mol%) e volume de gases de produto de (1.32 L/g de glicerol). O total de energia recuperado nessas condições foi de 111.18 kJ/mol em relação ao abastecimento com glicerol. No entanto o maior poder calorífico da mistura de gases obtida (21.35 MJ/m³) ocorreu a 650°C.

Ainda segundo Valliyappan (2004), verificou-se que a gaseificação a vapor ocorreu a 800° C, com dois materiais de leito (0.21-0.35mm diametro de quartzo e 0.15mm de carboneto de sílica) alterando a relação vapor:glicerol de 0:100 a 50:50. A adição de vapor no glicerol aumentou a produção de hidrogênio de 55.4 para 64 mol% e volume total de gases de produto de 1.32L/g (volume de gás produzida em litro/massa de glicerol em grama) sob o processo sob pirólise para 1.71 L/g com a adição de vapor na reação. Quando a relação utilizada foi 50:50 (vapor:glicerol) para a reação de gaseificação, o glicerol foi completamente convertido em gás e carvão. As condições ótimas alcançadas para a produção de volume de gás de 94% peso total e hidrogênio de 58mol%, foram obtidas para a relação de 50:50 glicerol vapor em massa, sob temperatura de 800°C e leito de quartzo de partículas de diâmetro de 0.21-0.35mm.

A Figura 6 apresenta um gráfico comparativo, onde o glicerol é introduzido em conjunto com vapor para compor a reação de gaseificação, apresentando melhor resultado na configuração 25:75.

Figura 6: Efeito do vapor na composição de gases de produto de gaseificação de glicerol utilizando carboneto de silício de diâmetro de 0,15mm como material do leito, a 800°C, 70mm de comprimento do leito e vazão de glicerol de 5,4 g/h

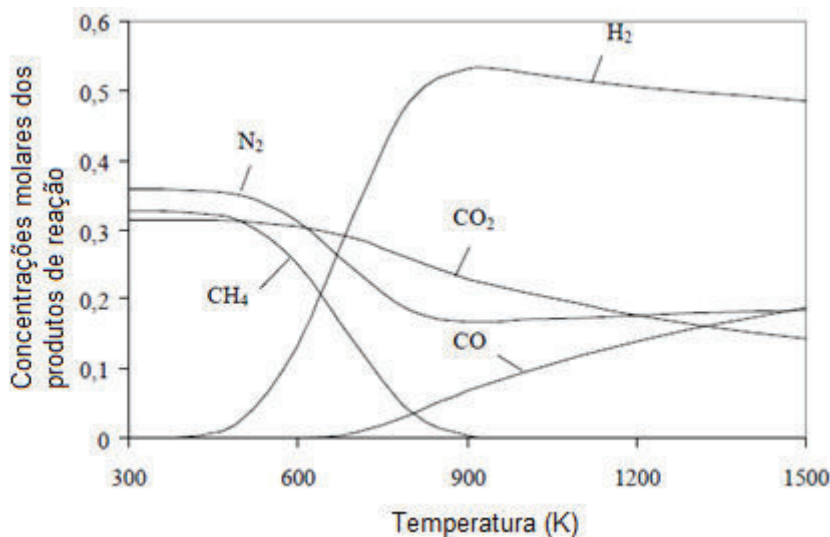


3.6.4 Estudos de Striugas

Oxidação parcial e conversão autotérmica de algumas amostras de glicerina de composições distintas, derivadas da produção de biodiesel, foram estudadas por Striugas (2009), a fim de determinar as condições ideais de processo sob o qual a formação de gás hidrogênio ocorre com a maior concentração.

O autor realizou uma análise termodinâmica dos processos de pirólise e reforma autotérmica, baseando-se em um modelo de cinética química simplificado para a decomposição térmica do glicerol. A Figura 7 mostra os resultados de produtos obtidos analiticamente para a reação de reforma autotérmica.

Figura 7: Produtos da reação de reforma autotérmica em dependência da temperatura, quando $\alpha = 0,127$ e $H_2O / C = 9$



O trabalho experimental foi realizado, por meio de uma sequência de ensaios, para degradação térmica de quatro frações distintas de glicerina (glicerol puro comercial, glicerina de média pureza, glicerina de baixa pureza e Emulsão glicerina-óleo). Um reator de aço de vinte milímetros de diâmetro e uma altura de 60 milímetros de aço, resistente ao calor, pesado e limpo é colocado numa câmara de aquecimento a GLP (gás liquefeito de petróleo), mantendo-o a uma temperatura de 920 ± 37 ° C.

Glicerol de reação é fornecido por uma bomba de êmbolo (seringa). Uma vez que o glicerol entra na câmara de reação, evapora-se e reage com o ar fornecido a partir de um reservatório de ar comprimido (oxidação parcial) ou com uma mistura vapor-ar (conversão autotérmica).

A quantidade de ar variou conforme a razão de excesso de ar de 0 a 0,5. A quantidade de vapor era fornecido seguindo as razões escolhidas pelo autor (Striugas, 2009): H_2O/C de 0, 1, 3.7, 5.3 e 9.2.

A composição dos produtos da reação gasosa foi determinada por um cromatógrafo a gás. O resíduo de coque após cada teste do reator foi resfriado e pesado.

Foi determinado que o maior valor de produção de hidrogênio é obtido para a relação ar-combustível (α) mais próxima de zero (pirólise). Aumentando α , a maior parte do combustível é consumido e a concentração de H_2 diminui. No caso de pirólise até $\alpha = 0$ o maior rendimento, de hidrogênio % 22.4vol, foi produzido da decomposição térmica de glicerina de média pureza.

O cálculo do balanço de massa e de energia de reagentes e produtos foi realizado. Observou-se que uma maior quantidade de produtos gasosos é produzida por decomposição de glicerol puro - 64-79.7% massa, enquanto que uma menor, 45,5-78.3% massa, a partir de glicerina óleo-emulsão. A quantidade de coque produzido das frações de glicerol foram 3% em massa do material consumido. O restante do balanço de massa consiste de produtos líquidos. Assumiu-se que os produtos líquidos contêm hidrocarbonetos superiores e água (Striugas, 2009).

A introdução de vapor para a reação ($H_2O/C = 1$) faz com que o rendimento de hidrogênio em produtos de reação seja aumentado para 25 %vol. Um aumento adicional de vapor reduz a concentração de H_2 : com $H_2O/C = 3,7$ tem-se $H_2 = 23$ % vol, quando $H_2O/C = 5,2$ tem-se $H_2 = 22.5$ % vol e, finalmente, a elevação da quantidade de vapor para $H_2O/C = 9,2$ resulta em um rendimento de H_2 menor que 9.9 % vol. O aumento da quantidade de vapor reduziu o tempo de reação. Como resultado, existiram compostos que não reagiram o que refletiu em um menor rendimento no hidrogênio formado.

Com o aumento de vapor, hidrocarbonetos leves foram estabelecidos. A maior parte do metano e etileno foram formados em maior quantidade quando mais vapor foi adicionado no

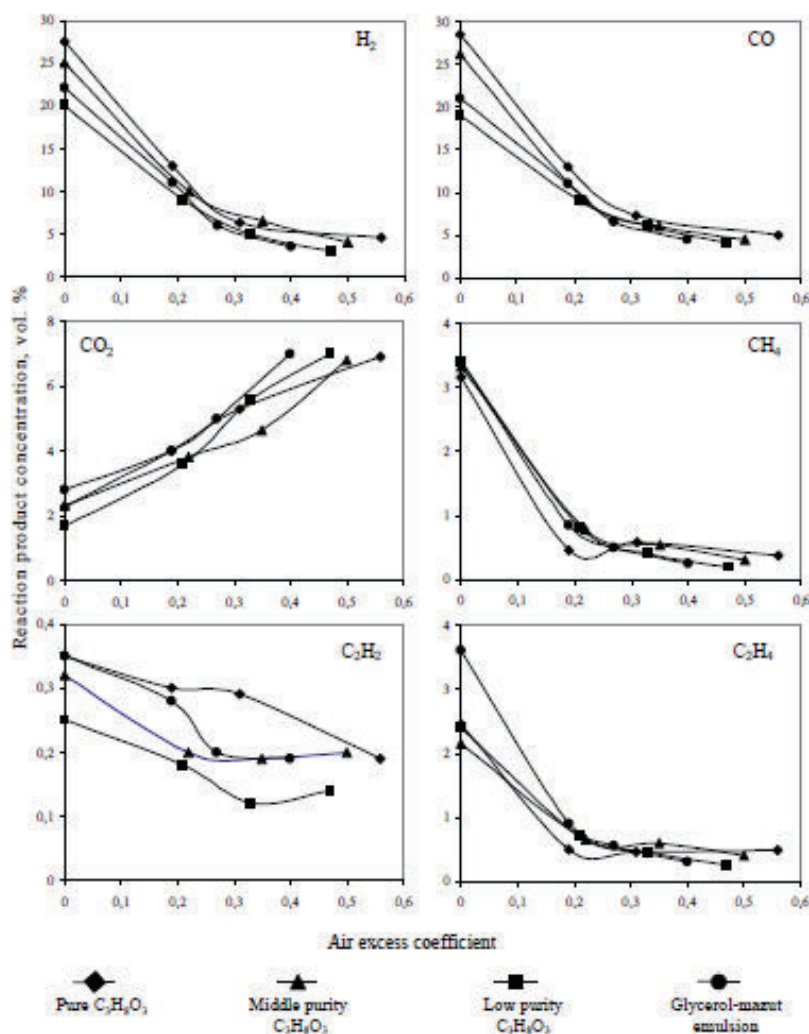
processo. Foi determinado que a proporção ideal de glicerina de pureza média para a reação autotérmica de reforma foi de $H_2O / C = 1$.

A reforma autotérmica só teve êxito parcialmente. Sobre a influência do vapor, o glicerol decompõe-se para o CO e H_2 , mas a reação deslocamento de gás água não ocorreu plenamente.

A concentração de monóxido de carbono nos produtos de reação de decomposição do glicerol puro chegaram ao valor de 28.4vol%. Enquanto que a análise termodinâmica do processo mostrou que o rendimento máximo de monóxido de carbono em condições ideais para a reforma autotérmica não ultrapassaria 10vol%. As curvas de variação da concentração de CO_2 provam que a reação de deslocamento de gás-água não ocorreu.

Ao baixo valor do coeficiente de excesso de ar uma pequena quantidade de dióxido de carbono é estabelecida e não excede 3vol% (Figura 8) enquanto que o valor teórico mostra grande concentração desses gases (Figura 7). Segundo o autor, seria possível aproximar uma condição de equilíbrio para a reação de reforma autotérmica para o glicerol através da reação de reforma água gás através da introdução de catalisadores, aumentando da temperatura de reação ou estendendo o tempo de reação.

Figura 8: Concentração dos produtos de reação de glicerol através de reforma autotérmica para diferentes coeficientes de excesso de ar e $H_2O/C = 1$ a $T = 920 \pm 37 \text{ }^\circ\text{C}$



3.6.5 Análise Comparativa sobre os Autores

Do trabalho desenvolvido por Stein Yolanda et al., (1982) foi possível perceber que a temperatura de reação necessária para a decomposição do glicerol se situa acima de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, onde em torno de 97 % da fração de glicerol foi degradada. Em torno de 650°C e com tempo de residência na zona de reação de 0,1s, apenas 15% da fração de glicerol foi degradada, ocorrendo grande formação de compostos intermediários tais como monóxido de carbono, acetaldeído e acroleína.

A acroleína é um composto intermediário obtido da decomposição do glicerol e altamente tóxico ao ser humano, sendo necessário evitar a temperatura em que é produzida. A Combustão de Filtração, utilizada como tecnologia de base no presente trabalho de dissertação (RPGR), promove o escoamento dos gases de produto na interface das esferas a elevada e homogênea temperatura, alongando o tempo de reação, permitindo que o tempo de residência dos gases na

zona de reação seja maior do que em reatores convencionais. O alongamento do tempo de reação oferece melhores condições para que a transformação dos gases reagentes ocorra de forma mais completa.

Analisando o trabalho de Fernandez, A, et al. (2009), foi possível concluir que a utilização de um agente oxidante na reação (CO ou H₂O), aumenta a produção de hidrogênio. Foi concluído também, que a utilização de catalisadores aumenta a seletividade na produção de hidrogênio.

No protótipo (RPGR) que foi construído para essa dissertação, optou-se pelo desenvolvimento de um reator de berço poroso inerte para o estudo de degradação térmica, tendo como foco apenas o estudo dos efeitos e fenômenos relacionados à combustão de uma determinada biomassa líquida, o glicerol. A não utilização de catalisadores no reator desenvolvido, também tem como intenção o barateamento de sua fabricação e a redução dos custos de manutenção. O meio poroso utilizado nesse trabalho é feito de Alumina (Al₂O₃), muito resistente a altas temperaturas (acima de 2000 °C), reutilizável e mais barato se comparado com materiais com superfície catalítica.

No estudo realizado por Valliyappan, (2004), foi confirmado que a utilização de vapor na reação de gaseificação do glicerol aumenta significativamente a fração de hidrogênio produzido pela reação. Foi verificada a presença de metano na decomposição do glicerol. A temperatura trabalhada ótima obtida pelo autor ficou situada na faixa de 800° C. A melhor relação de trabalho alcançada na produção de hidrogênio foi obtida quando adicionado vapor à reação na ordem de 50:50 (glicerol/vapor em massa).

Analisando o trabalho de Striugas (2009), foi possível verificar a presença de hidrocarbonetos na decomposição do glicerol. Os maiores valores de concentração de hidrogênio obtidos foram alcançados quando a mistura de glicerol-água foi submetida à reação de pirólise na temperatura determinada (920 °C). Um aumento no fornecimento de ar para reação reduziu gradualmente a produção de hidrogênio. O melhor valor alcançado para a produção de hidrogênio foi obtido utilizando a relação H₂O / C = 1 e foi observado que uma maior introdução de vapor no sistema reduz a produção de hidrogênio por diminuir o tempo de reação. Foi verificado que a reação de deslocamento água-gás (*water-gás shift*) não ocorreu de forma satisfatória, sendo necessário fornecer condições de temperatura superiores ou estender o tempo de reação, segundo o autor.

Foi possível verificar que o aparato experimental desenvolvido por Striugas (2009) permitiu trabalhar em uma razão ar/combustível bastante elevada (acima de $\Phi=10$), alcançando inclusive a condição de pirólise. Por manter a temperatura de reação constante e variar as vazões de ar, glicerol e vapor de forma controlada, o autor consegue criar uma condição artificial de reação.

No reator desenvolvido no presente trabalho de dissertação (RPGR), o funcionamento como um todo da reação ocorre de forma distinta do trabalho de Striugas (2009), pois o próprio combustível evaporado (glicerol + fração de água) fornece o calor necessário para que a reação de combustão parcial ocorra. A quantidade de oxigênio adicionado ao processo dita a quantidade de calor que será extraída para a zona de evaporação, e ao mesmo tempo a quantidade de combustível evaporado é uma função da quantidade de calor extraído pela reação. Em outras palavras, o próprio combustível fornece energia suficiente para que o mecanismo de reação funcione de maneira permanente, sem a necessidade de fontes externas de energia. O reator funciona seguindo as condições em que as reações estão acontecendo de forma natural, com o próprio calor delas sustentando seu funcionamento.

4 METODOLOGIA

4.1 Aparato Experimental

O trabalho de desenvolvimento do reator poroso de gaseificação por reforma (RPGR) foi dividido em duas etapas: um estudo analítico prévio e um estudo experimental em laboratório, precedido do desenvolvimento do protótipo do reator.

O estudo analítico das reações envolvidas no processo de reforma autotérmica do glicerol, com simulações reacionais e um estudo de produção de hidrogênio, foram baseados em modelamento simplificado do processo. Visando diminuir o número de variáveis a serem analisadas no modelamento, foi considerado apenas o composto que caracteriza o glicerol, na concentração de 99,95 % de $C_3H_8O_3$. Neste estudo tomou-se em consideração apenas a reação global como base de análise dos produtos e temperatura teóricos de reação.

O estudo experimental, que caracteriza fundamentalmente o cerne dessa pesquisa, foi realizado a partir das atividades de dimensionamento, desenho, construção e testes do protótipo de um reator poroso não convencional, em escala de laboratório. O objetivo foi avaliar o comportamento do protótipo frente às condições de processo, adequando o projeto construtivo de acordo com as possíveis falhas de processo/funcionamento.

4.1.1 Projeto e Construção do Reator

O núcleo do reator consiste de um tubo de aço de 3", com 75 mm de diâmetro interno, 3 mm de espessura e 500 mm de comprimento. Com o objetivo de criar uma câmara de reação o mais próximo de um artefato industrial, revestiu-se as paredes internas do tubo com um composto formado por uma liga especial de cimento isolante térmico, resistente a elevadas temperaturas, normalmente utilizado em caldeiras comerciais (Figura 8 do Anexo 5), resultando numa parede cilíndrica isolante de 12,5 mm de espessura. O reator, como um todo, fica apoiado sobre um base de aço, que fornece a sustentação mecânica necessária ao conjunto, incluindo os instrumentos de monitoramento de processo, e impedindo inclusive que o reator se desloque em caso de uma liberação repentina dos gases em combustão, por ocorrência de uma onda de pressão não desejada.

A câmara de reação resultante tem dimensões finais de 50 mm de diâmetro, devido à espessura do isolamento refratário, e comprimento de 500 mm, sendo integralmente preenchida com esferas de alumina (Al_2O_3) de diâmetro aproximado de 5,5 mm, constituindo um meio poroso inerte de porosidade aproximada de 40 % ($\epsilon = 0,4$) (Figura 10, Figura 26 Anexo 9).

Para unir um tubo de aço à extremidade inferior do reator, foi soldado um flange de aço carbono de 200 mm de diâmetro e 7mm de espessura. O flange tem a principal função de sustentação mecânica, mantendo o meio poroso confinado em seu interior e, também, de alojar as conexões para o acoplamento das válvulas unidirecionais (Figura 29 do Anexo 9) de entrada dos fluídos. Três válvulas de retenção foram instaladas, sendo uma para entrada de água de processo, uma para glicerol e uma terceira para o ar comprimido de reação. O flange, como também a parte externa do cilindro, tem isolamento térmico para o ambiente, duas camadas de manta cerâmica (*Kaowool*[®]), que foram adicionadas para minimizar as perdas de energia, em forma de calor. Por dentro do flange, uma tela em aço inox foi adicionada, evitando que as esferas penetrem na sede das válvulas de retenção e impedindo o fluxo normal.

Na extremidade superior do reator existe outro flange (Figura 31 do Anexo 9) cujas funções são: confinamento dos gases no interior do reator, condução dos produtos da combustão para a tubulação de exaustão e alojamento da tubulação do trocador de calor de extração de energia da reação. Ainda, ele serve como suporte para a resistência elétrica de pré-aquecimento da câmara de reação.

O trocador de calor instalado na parte superior da câmara de combustão (Figura 31 do Anexo 9) tem a função de manter o controle do processo através do confinamento da zona de reação dentro de certos limites definidos por projeto. A retirada de calor através do fluxo de água no interior do trocador de calor faz com que a área próxima se torne mais “fria”, fazendo com que a frente de chama fique afastada, pelo fato do trocador servir como barreira térmica de proteção para o flange superior e as conexões de exaustão de gases. Logo, o trocador de calor mantém não só as condições adequadas de segurança do reator e seus componentes, mas também, evita situações de instabilidade da reação e de risco operacional do equipamento. Para promover a vedação dos gases, uma junta plana em silicone de alta temperatura foi instalada no flange superior.

Na parte inferior do reator, a mistura de combustível mais uma pequena porção de água (fruto da injeção desse fluido para manter o processo de reforma) realiza o mesmo efeito de um trocador de calor como na parte superior do reator. A camada de fluido de combustível, predominantemente, também é uma barreira natural de propagação da frente de chama que se propaga ao longo do interior do reator. Naturalmente, é formado um gradiente de temperatura, entre a superfície do líquido e o flange inferior, sabendo que a tendência é que haja evaporação nas primeiras camada do fluido (de cima para baixo) conforme a onda térmica vinda da zona de reação atinge a superfície. Com isso, o líquido extrai calor da reação, evitando superaquecimento do flange e válvulas na parte inferior do reator.

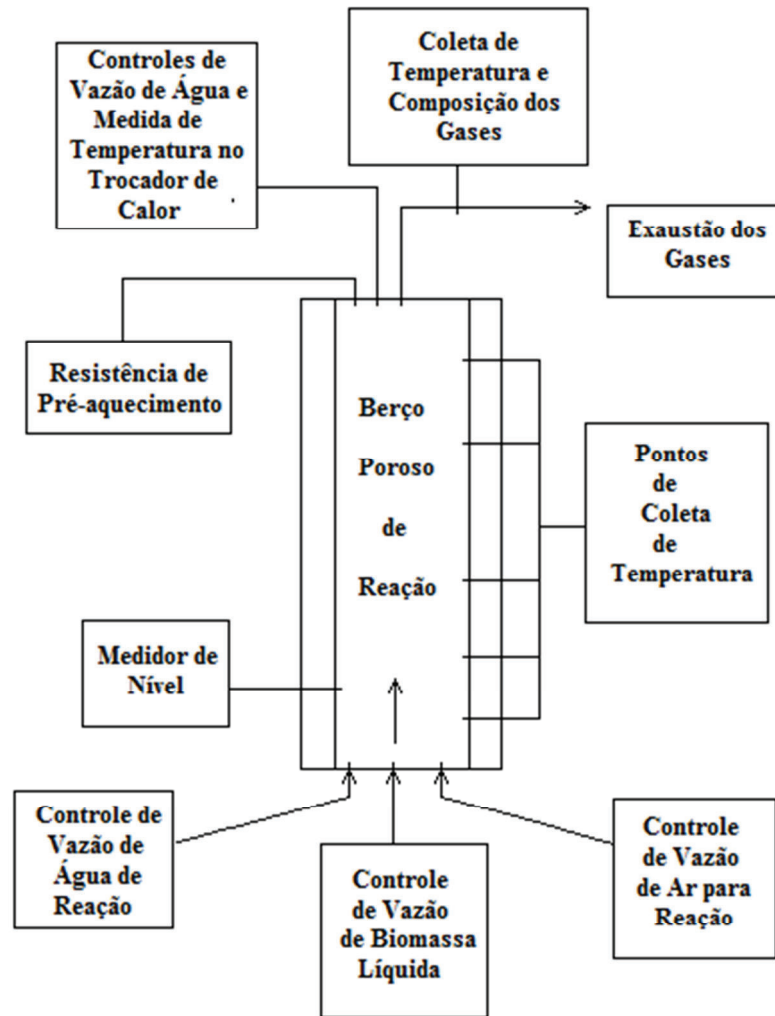
Uma resistência elétrica de pré-aquecimento da matriz porosa que constitui o cerne do reator é feita com fio de liga de Fe Cr Al ($d = 1,3 \text{ mm}$) e é inserida no interior do berço poroso para servir como sistema de ignição do reator. A corrente que passa pela resistência é alimentada por um “Varivolt” (Autotransformador), equipamento esse capaz de variar a tensão de 0 até 240 V (corrente alternada), com potência máxima de 2,2 kW. Visando isolar a resistência elétrica do corpo do reator e das bainhas das juntas termopares, cerâmicas isolantes foram instaladas envolvendo a resistência elétrica.

Quanto ao monitoramento do processo, o reator foi instrumentado para possuir cinco pontos de medição de temperatura ao longo de seu comprimento, de forma a possibilitar acompanhar o comportamento do reator frente às condições de variação dos parâmetros de operação. Através de termopares tipo-K de liga níquel-cromo, com limites de capacidade de temperatura máxima de medição em torno dos $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, identifica-se os picos e o perfil de distribuição de temperatura ao longo da matriz porosa (Figura 26 do Anexo 9).

Foi instalado também um ponto de medição de temperatura na saída da água do trocador de calor de extração de energia do reator, permitindo o monitoramento e controle da temperatura de saída da água, a qual serve de base de cálculo para determinar o quanto de calor foi extraído do meio poroso. A determinação correta da extração de energia do reator é extremamente importante para o controle da operação, pois em se fornecendo uma vazão de água em excesso no trocador de calor, a extração se torna demasiada o que pode resfriar o leito além do necessário, criando inclusive instabilidade na reação. Também, a extração de calor excessiva pode, além de cessar a reação (apagamento da frente de chama), provocar a condensação do glicerol já vaporizado proveniente da superfície líquida, interferindo na oxidação dos reagentes ao atravessar a zona de reação. Por outro lado, a vazão de água sendo muito baixa, pode haver evaporação súbita da água que circula na tubulação de cobre do trocador de calor, criando zonas de alta pressão no interior dessa tubulação, o que pode alterar completamente o regime de extração de energia da reação e gerar instabilidades no processo e, sobretudo, por em risco a operação. A Figura 9 apresenta um croqui com os elementos de funcionamento do reator.

Quanto à análise dos produtos de combustão, um ponto de coleta da composição de gases foi instalado no tubo de exaustão, para submetê-los a uma análise cromatográfica. Antecedente ao ponto de coleta dos gases para cromatografia, foi instalado um sistema de desumidificação para realizar uma análise em base seca. Esse sistema também foi desenvolvido no laboratório como parte do escopo da dissertação de mestrado, onde foi dimensionado um sistema de troca através de experimentos e análise de transferência de calor, como pode ser visto nas Figuras 35 e 37 (Anexo 9).

Figura 9: Croqui de Funcionamento do Reator



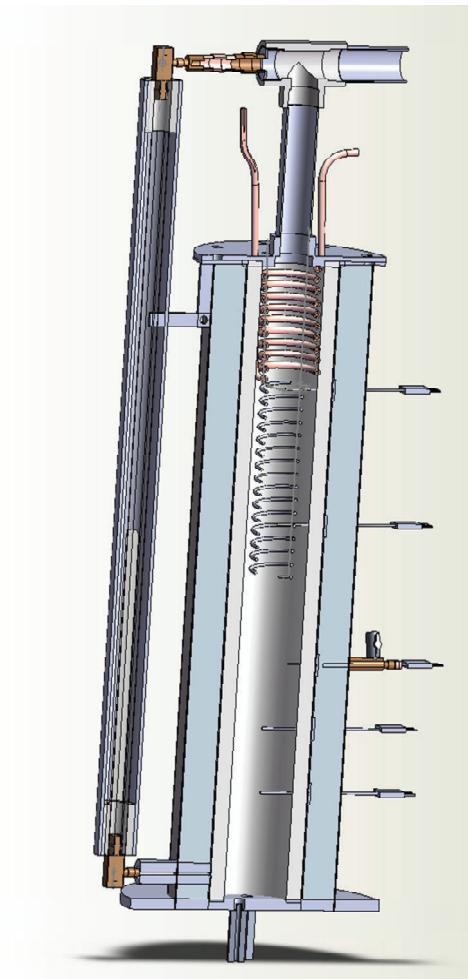
No lado oposto de instalação dos termopares em relação à linha de centro do reator, foi instalado um medidor de nível graduado em mm (Figura 34 do Anexo 9), permitindo monitorar a taxa de consumo de glicerol interior do reator, assim como verificar os fenômenos de instabilidade de reação.

O reator está isolado termicamente em relação ao meio ambiente com sete camadas da manta cerâmica *Kaowool*[®], de 3 mm de espessura cada. O isolamento ao longo do tubo metálico, que compõe e estrutura o reator, é revestido com uma chapa de alumínio corrugado.

Quanto à exaustão de gases, foi instalada uma tubulação de 3/4", que contém duas derivações, uma de drenagem dos líquidos formados durante o processo, que seguem por gravidade para descarte após sua condensação, e outra derivação para a coleta de gases para análise cromatográfica. A sucção e exaustão dos produtos da gaseificação é feita através de uma

bomba de vácuo, que remete os gases para o meio ambiente (fora do laboratório), evitando inclusive o risco dos gases tóxicos ficarem confinados no laboratório.

Figura 10: Reator em corte transversal



4.1.2 Instrumentos de Monitoramento e Controle

O desenvolvimento do reator poroso de gaseificação (RPGR), objeto dessa dissertação de mestrado, foi apoiado por um conjunto de instrumentos destinados ao monitoramento e controle da reação, sendo essa estudada e controlada a partir dos sinais de indicadores de processo, os quais podem ser considerados variáveis dependentes, tais como: distribuição de temperatura no meio poroso, temperatura de exaustão, consumo de combustível, propagação da onda de combustão, etc. Os parâmetros de operação (variáveis independentes), neste caso, são: as vazões de ar e água e a taxa de evaporação do combustível, a qual é função da razão de equivalência imposta ao processo. Sendo um reator hermético, sem acesso visual do processo, a reação tem que ser controlada por instrumentos apropriados, tais como: termopares, indicadores de nível, cromatógrafo, rotâmetros, dentre outros. No seguimento deste texto, são apresentadas algumas

informações sobre os instrumentos empregados no desenvolvimento do protótipo de reator poroso de gaseificação de biomassa líquida (RPGR).

Para o controle da vazão de ar para reação foram instalados dois rotômetros, um com escala de vazão de 0 a 1 l/min e outro rotômetro com escala de 0 a 25 l/min. O fluxo no trocador de calor foi regulado por um rotômetro para água, mantendo assim a vazão controlada no valor escolhido. O esquema mostrado na Figura 11 apresenta os componentes necessários para o funcionamento do reator.

Para auxiliar no controle da quantidade de combustível no interior do reator, foi instalado um visor de nível na lateral do reator, graduado em mm, permitindo assim a visualização da taxa de consumo da mistura líquida de reação. Com isso, foi possível visualizar os fenômenos de escoamento e, ainda, evitar problemas com a inundação ou falta de combustível no interior do reator.

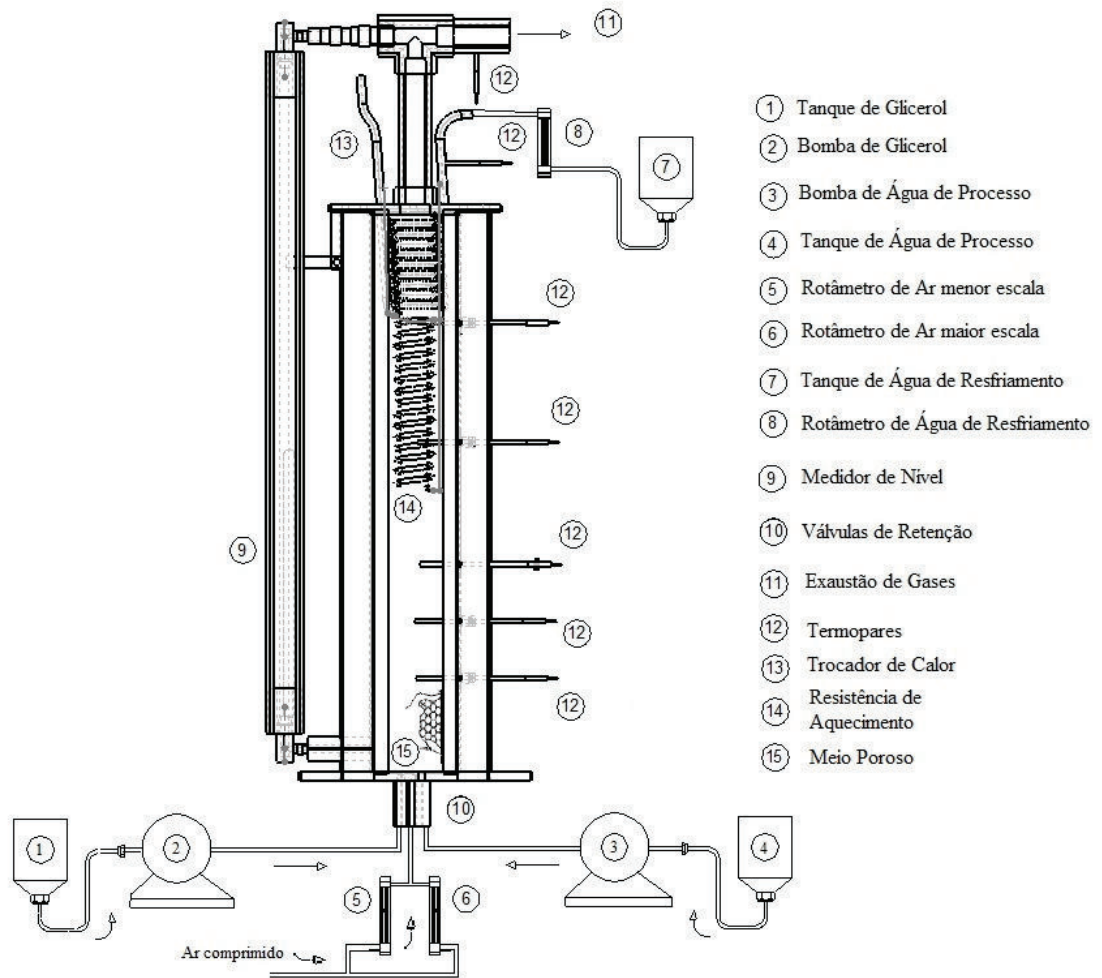
O controle do consumo de água e de glicerol foi realizado por meio de duas bombas do tipo diafragma, de fabricação da empresa Milton Roy, com vazão variável de 0 a 1600 ml/h. Reservatórios graduados, instalados a montante das bombas, auxiliaram no monitoramento da injeção de água e glicerol para o interior do reator.

O perfil de distribuição de temperatura no interior do reator foi determinado por meio de termopares tipo K, instalados ao longo do comprimento do reator, que permitiu monitorar as temperaturas em pontos estratégicas, sendo possível identificar a migração da zona de reação ao longo do processo.

A medição de composição dos produtos da reação foi realizada através da coleta de amostras em um cilindro de aço inox. Para a coleta da amostra, foi necessário extrair a umidade dos gases, com a finalidade de um exame cromatográfico em base seca. Um dispositivo foi desenvolvido exclusivamente para esse fim, composto de uma longa tubulação de cobre de 1/4", um conjunto de válvulas esferas e agulha, um equipamento refrigerador (freezer), que fica mantido a uma temperatura de -20°C (Figura 35 do Anexo 5). No interior desse refrigerador foi instalado um recipiente com dois orifícios, um para receber os produtos de combustão vindos do reator e outro conectado à bomba de vácuo, que transporta os produtos para o cilindro de amostra. a umidade removida dos gases de exaustão do reator fica, então, armazenada nesse recipiente.

A análise cromatográfica foi realizada em equipamento disponibilizado pelo posto avançado de pesquisa do CENPES da PETROBRÁS, sediado na LUBNOR, na cidade de Fortaleza (Ceará).

Figura 11: Esquema de componentes do reator



4.2 Análise Teórica do Processo

4.2.1 Determinação de Parâmetros Reacionais

No sentido de realizar um estudo analítico para apoiar o estudo experimental do processo de gaseificação do glicerol em reator poroso pela via da reforma, foram estimados os parâmetros reacionais a partir de modelo simplificado com base na reação global. O intuito foi ter alguma expectativa quanto ao nível de interferência da injeção de água no processo, identificar a temperatura característica da reação e a faixa de valores de razão de equivalência que melhor converte o glicerol em gás de síntese, buscando maximizar a produção de hidrogênio. Além da determinação da faixa de razão de equivalência adequada ao processo, é necessário estabelecer a constante de equilíbrio que melhor caracterize a reação, respeitando as condicionantes da reação.

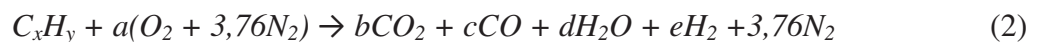
Neste sentido, foram investigados os modelos de reações considerando a oxidação parcial do glicerol e a reforma autotérmica, em que o objetivo foi determinar a porção de água que poderia ser injetada e sustentada pela reação de oxidação do combustível. Os valores de razão de equivalência (Φ) empregados para analisar a combustão da mistura ar-combustível, um dos principais parâmetros reacionais, foi selecionada para a faixa acima da estequiometria (misturas ricas), onde ocorre o processo de reforma de combustível ($\Phi > 1$), ou seja, com uma quantidade de ar insuficiente para oxidar totalmente o combustível do processo.

Com base em Turns (2000), define-se a razão de equivalência como sendo a razão combustível-ar real em relação a razão combustível-ar ideal, ou estequiométrico, como representada na equação apresentada a seguir:

$$\Phi = \frac{(Combustível / Ar)_{Real}}{(Combustível / Ar)_{Estequiométrico}} \quad (1)$$

A partir dessa definição, conclui-se que: i) $\Phi=1$, tem-se uma mistura ar-combustível estequiométrica; ii) $\Phi<1$, tem-se uma mistura ar-combustível pobre; e iii) $\Phi>1$, tem-se uma mistura ar-combustível rica (o que caracteriza o processo de oxidação parcial). Para diferentes valores de Φ , tem-se a formação de diferentes produtos de combustão. Abaixo são mostrados os possíveis produtos da combustão ideal, ou seja, considerando que toda a energia da reação seja aplicada à transformação dos reagentes em produtos sem irreversibilidades (como a formação de NO_x ou hidrocarbonetos sem queimar, por exemplo).

Para misturas ar-combustível ricas ($\Phi>1$), o modelo de reação global para combustão de hidrocarbonetos, em geral, pode ser representado pela seguinte equação:



Para balanceamento de reações de combustão em que $\Phi \leq 1$, precisa-se apenas efetuar o balanço atômico de cada elemento participante, porém para combustões em que $\Phi>1$, é necessária a introdução de uma reação de equilíbrio. A reação de equilíbrio adotada pelo modelamento por Turns (2000) é chamada reação de deslocamento água-gás (*Water Gas Shift Reaction*), mostrada a seguir:



Essa reação leva em consideração a presença simultânea de CO e H_2 nos produtos da reação e agregando a equação da constante de equilíbrio químico (K_p), que adicionada aos balanços atômicos de cada elemento químico participante da reação, possibilita-se a resolução do sistema de equações e, assim, descobrir os coeficientes dos produtos da combustão.

A reação *WGS* é de extrema importância para o modelamento adotado, pois o CO_2 é o composto mais lentamente gerado, ditando a velocidade global da reação, servindo de ferramenta útil para a análise da reação do glicerol. A equação do K_p da reação de deslocamento de gás de água (*WGS*) é mostrada a seguir:

$$K_p = \frac{(p_{CO_2} / p^0) \cdot (p_{H_2} / p^0)}{(p_{CO} / p^0) \cdot (p_{H_2O} / p^0)} = \frac{b.e}{c.d} \quad (4)$$

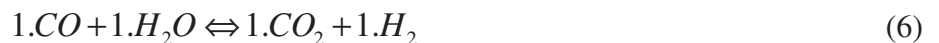
O cálculo da constante de equilíbrio (K_p) da reação de deslocamento de gás de água (*WGS*) é calculado considerando-se todos os compostos como gases ideais.

O valor da constante é uma função da temperatura $K_p(T)$.

Para a reação de *WGS*, o valor da constante pode ser descrito pela equação a seguir:

$$K_p = \frac{(p_{CO_2} / p^0) \cdot (p_{H_2} / p^0)}{(p_{CO} / p^0) \cdot (p_{H_2O} / p^0)} = \exp\left[\frac{-\Delta G^0(T)}{RT}\right] \quad (5)$$

Para a reação de *WGS* descrita pela equação (3) tem-se que:



A variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G^0(T)$) pode ser encontrada com o auxílio de dados tabulados (Turns, 2000), sendo R é a constante universal dos gases e T (Kelvin) é a temperatura em que se deseja encontrar o valor de K_p .

Para a reação acima, tem-se que:

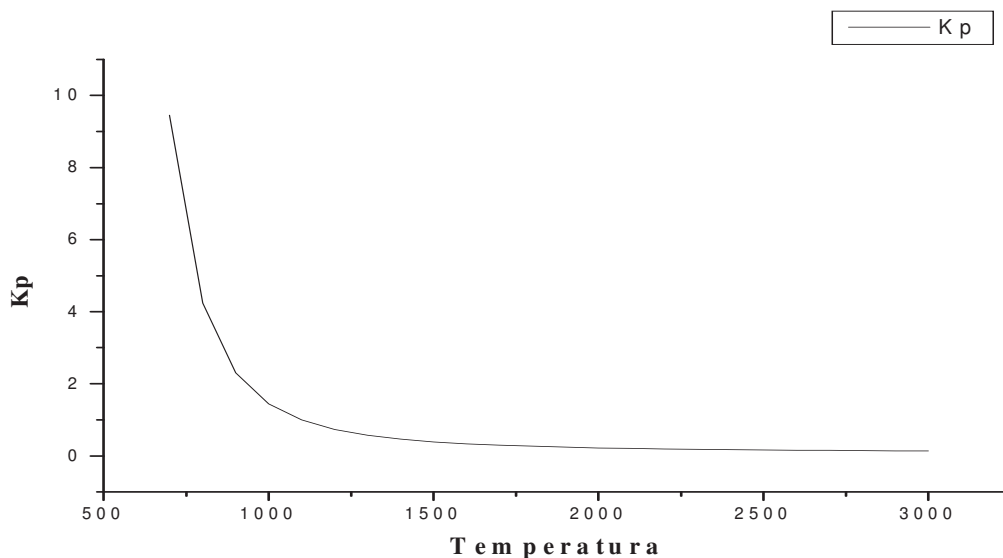
$$\Delta G^0(T) = [(g_{f-CO_2}^0 + g_{f-H_2}^0) - (g_{f-CO}^0 + g_{f-H_2O}^0)](T) \quad (7)$$

Como o valor de $g_{f-H_2}^0 = 0$, a equação é simplificada para:

$$\Delta G^0(T) = [(g_{f-CO_2}^0) - (g_{f-CO}^0 + g_{f-H_2O}^0)](T) \quad (8)$$

Para cada temperatura (T), teremos um valor de ($\Delta G^0(T)$), e conseqüentemente, um valor de K_p específico. A Figura 12 mostra os valores de K_p da reação de WGS calculados em função da temperatura (K):

Figura 10: Valores da constante de equilíbrio químico (K_p) da reação de WGS em função da temperatura da reação



4.2.2 Temperatura da Reação Adiabática

A temperatura de combustão adiabática é a temperatura que seria alcançada pelos produtos no limite de uma operação ideal do reator, ou seja, sem nenhuma perda de calor da reação. Essa temperatura de chama adiabática pode ser determinada pela utilização de princípios de conservação de massa e energia.

Em um reator operando em regime permanente, com ausência de trabalho e perdas de calor para a vizinhança, tem-se que:

$$\Delta H(\text{reação}) = 0 \quad (9)$$

Então:

$$h(\text{produtos}) = h(\text{reagentes}) \quad (10)$$

Assim:

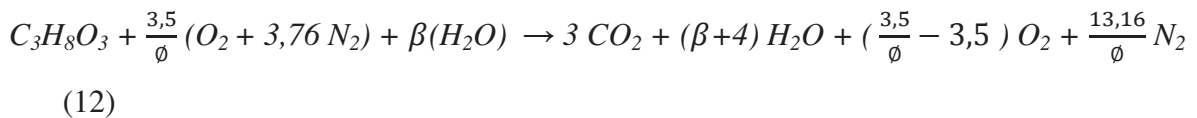
$$\sum_P n(h^{\circ}f + \Delta H) = \sum_R s(h^{\circ}f + \Delta H) \quad (11)$$

Os valores de entalpia de formação padrão $h^{\circ}f$ e de variação de entalpia (ΔH) podem ser encontrados por meio de dados tabulados (Turns, 2000). Os valores de n e s são os valores dos coeficientes estequiométricos dos produtos e reagentes, respectivamente. O valor numérico da temperatura de chama adiabática é calculado levando-se em consideração a razão de equivalência da reação por meio de um cálculo iterativo apresentado na seção seguinte.

4.2.3 Composição dos Produtos da Reforma do Glicerol

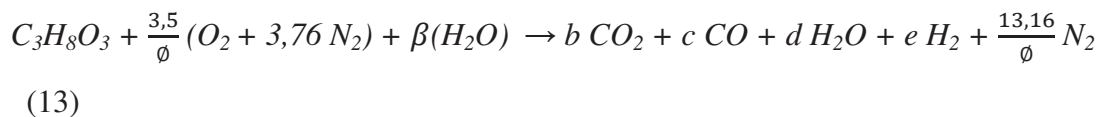
A simulação do processo de reforma autotérmica do glicerol foi realizada levando em conta a reação global. Os cálculos foram feitos considerando faixas para $\Phi \leq 1$ e para $\Phi > 1$, mistura ar-combustível pobre e rica, respectivamente.

Para valores de $\Phi \leq 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reforma autotérmica do glicerol:



Valores das composições dos produtos da reação acima podem ser encontrados pelo balanço atômico de cada elemento participante.

Para valores de $\Phi > 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reação de reforma autotérmica do glicerol:



Valores de composição dos produtos da reação de reforma acima poderão ser encontrados a partir da resolução do sistema de equações dos balanços atômicos de cada elemento participante.

Com um conjunto de três equações e quatro variáveis obtido através do balanço atômico da reação química (13), será necessária a adição de uma nova equação para a resolução do sistema

de equações. A introdução da equação (15), da constante de equilíbrio químico da reação de deslocamento de gás de água (WGS) dará a possibilidade de resolução do sistema de equações.

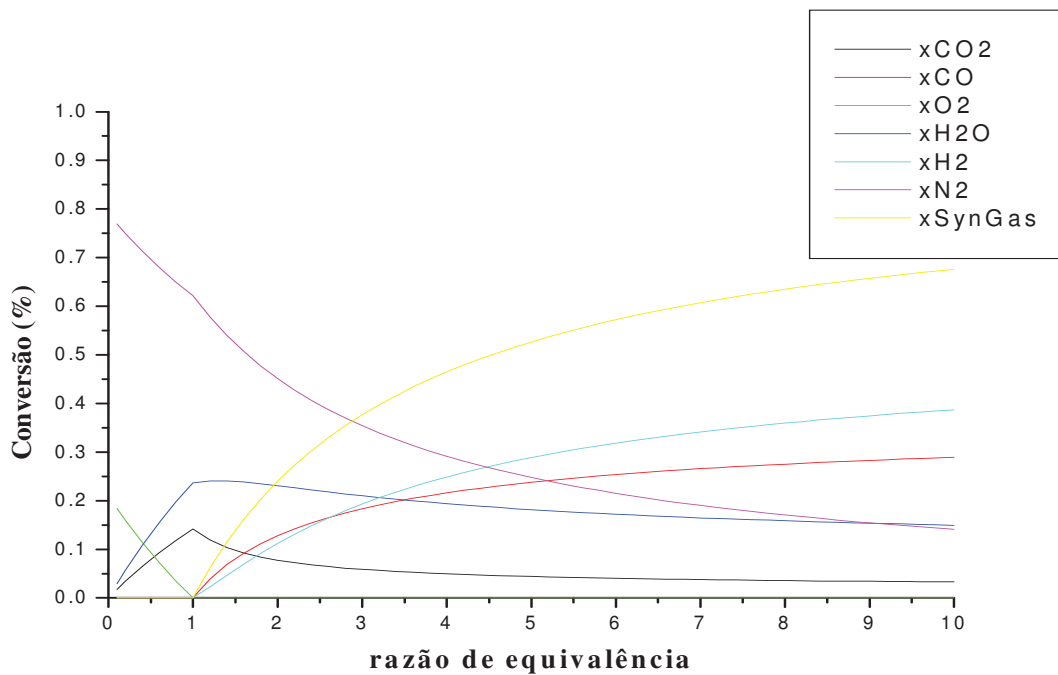
$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0) \cdot (P_{H_2}/P^0)}{(P_{CO}/P^0) \cdot (P_{H_2O}/P^0)} = \frac{b \cdot e}{c \cdot d} \quad (14)$$

Aplicando as equações de balanço atômico da reação (14) em (15), se chegará a uma equação do segundo grau em b , em função de K_p e Φ .

$$(K_p - 1)b^2 + \left(4 + 3K_p + 7\frac{K_p}{\phi} + \beta K_p - \frac{7}{\phi}\right)b - \left(3\beta k_p + 21\frac{K_p}{\phi}\right) = 0 \quad (15)$$

A Figura 13 seguir mostra a fração molar de cada produto de reação ideal (%) x variação da razão de equivalência (Φ) da reação considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1.

Figura 11: Fração molar dos produtos em função da razão de equivalência da reação de reforma autotérmica do glicerol considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1.



4.2.4 Determinação da Temperatura de Chama Adiabática do Glicerol

A equação (17) de conservação de energia pode ser aplicada a fim de se obter valores de temperatura de chama adiabática em função da razão de equivalência ar-combustível.

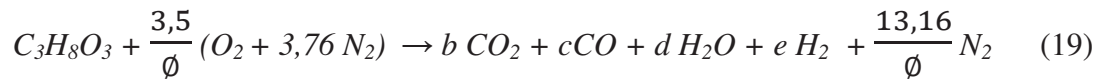
$$\sum_P n(h^{\circ}f + \Delta H) = \sum_R s(h^{\circ}f + \Delta H) \quad (17)$$

Os valores da entalpia de formação padrão do O₂ e N₂ são nulos, será obtido:

$$h^{\circ}f(C_3H_8O_3) + \beta h^{\circ}f(H_2O) - (3h^{\circ}f(CO_2) + (\beta + 4)h^{\circ}f(H_2O)) = 3\Delta H(CO_2) + (\beta + 4)\Delta H(H_2O) + \left(\frac{3,5}{\phi} - 3,5\right)\Delta H(O_2) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)\Delta H(N_2) \quad (18)$$

O lado esquerdo da equação (18) não varia com a temperatura, portanto os valores de temperatura de chama adiabática serão encontrados por meio de iterações feitas do lado direito da mesma equação, submetendo dados de temperatura para cada valor de razão de equivalência até que o valor calculado do lado direito coincida com o valor do lado esquerdo.

Para valores de $\Phi > 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reação de reforma autotérmica.



A equação de conservação da energia (17), agora aplicada para a reforma autotérmica de uma mistura rica infere a seguinte expressão.

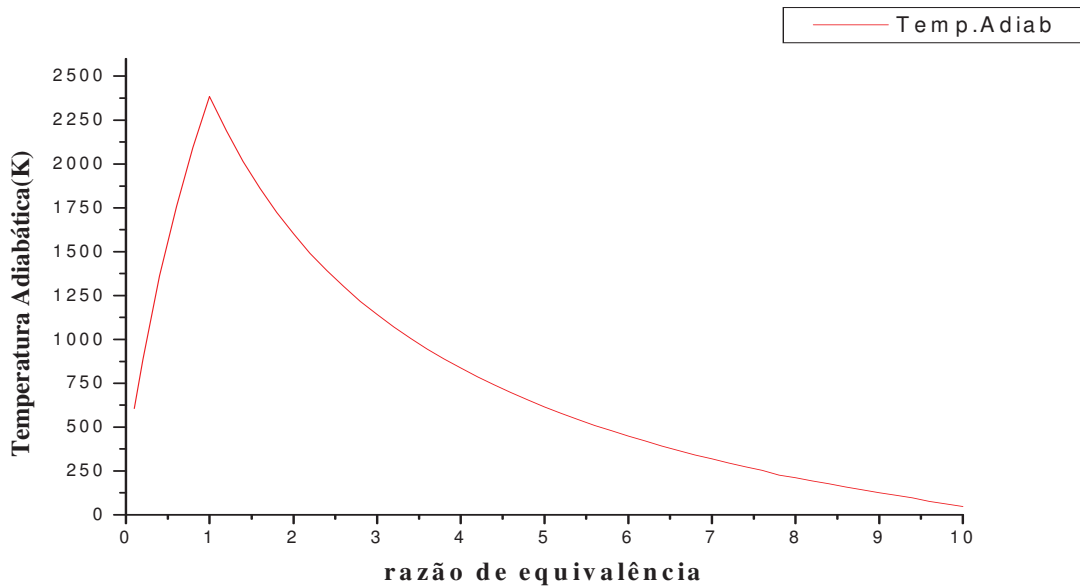
$$h^{\circ}f(C_3H_8O_3) + \beta h^{\circ}f(H_2O) - (b h^{\circ}f(CO_2) + d h^{\circ}f(H_2O) + c h^{\circ}f(CO)) = b\Delta H(CO_2) + c\Delta H(CO) + d\Delta H(H_2O) + e\Delta H(H_2) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)\Delta H(N_2) \quad (20)$$

Com o levantamento dos valores dos coeficientes de cada componente da reação de reforma do glicerol e da aplicação da equação (17), podem ser obtidos os valores de temperatura de chama adiabática para valores de razão de equivalência superiores à unidade.

O cálculo iterativo é análogo ao realizado na seção anterior, porém um pouco mais complicado, pois envolve a utilização da reação WGS para descobrir o coeficiente b do dióxido de carbono.

A Figura 14 mostra o comportamento da temperatura de chama adiabática para diferentes valores de razão de equivalência na reação de reforma autotérmica do glicerol.

Figura 12: Comportamento da temperatura adiabática de chama para valores de $0 > \Phi \geq 10$ na reação de reforma autotérmica do glicerol



No trabalho desenvolvido por Cordoba, (2011) onde glicerina bruta é oxidada, a temperatura adiabática de chama alcançada foi de 2266 K. Comparando com o pico obtido teoricamente mostrado na Figura 14 (2380 K), os valores diferem aproximadamente 5%, demonstrando que o valor obtido está dentro de uma faixa próxima da situação real.

4.2.5 Influência da Vazão de Água na Obtenção de Gás de Síntese

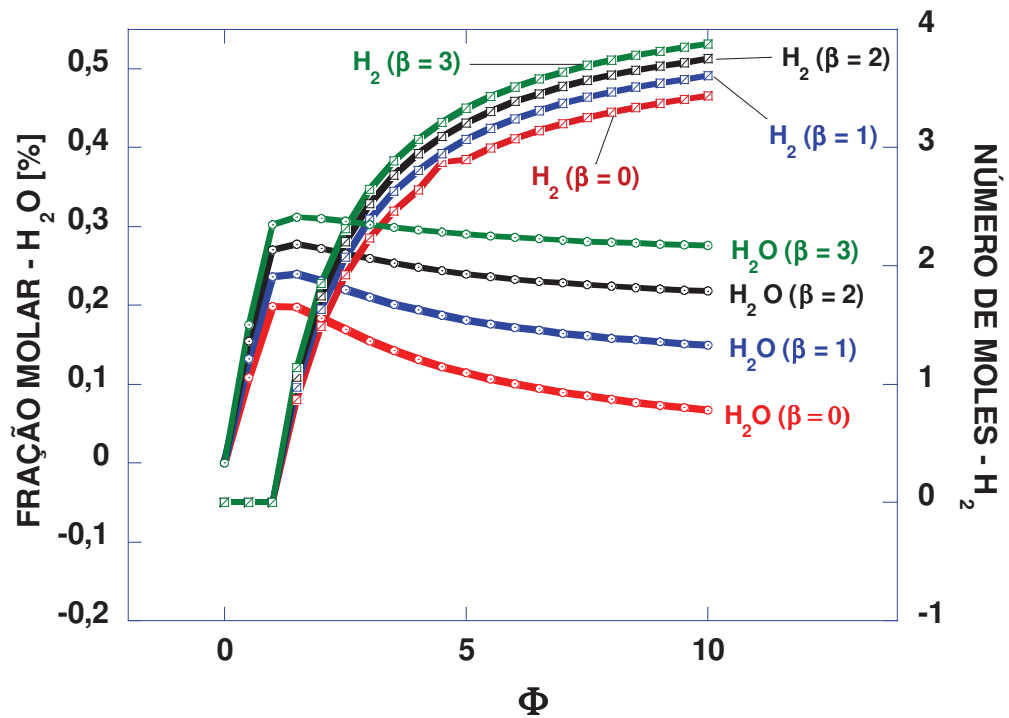
O estudo analítico dos coeficientes da reforma autotérmica do glicerol resulta nos seguintes valores para a produção de hidrogênio em função de Φ e β apresentados na Tabela 1, onde β é o coeficiente estequiométrico da fração de água adicionada no processo. Os cálculos foram realizados considerando que o combustível foi introduzido no reator com 1 mol, e a razão de equivalência foi aplicado como denominador na fração do ar de combustão.

Tabela 1: Número de moles de gás Hidrogênio produzido na Reforma Autotérmica

	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 3$	$\Phi = 4$
$\beta = 0$	0	1,4928	2,2334	2,6437
$\beta = 1$	0	1,6332	2,3946	2,8100
$\beta = 2$	0	1,7505	2,5298	2,9501
$\beta = 3$	0	1,8509	2,6459	3,0709

Analisando os valores da tabela acima, observa-se que, para os mesmo valores de razão de equivalência, a reação de reforma autotérmica possui resultados de produção de hidrogênio proporcionais ao crescimento dos valores de Φ e β .

Figura 13: Gráfico da Variação da Fração Molar de Água para produção de Hidrogênio para $0 \leq \beta \leq 3$

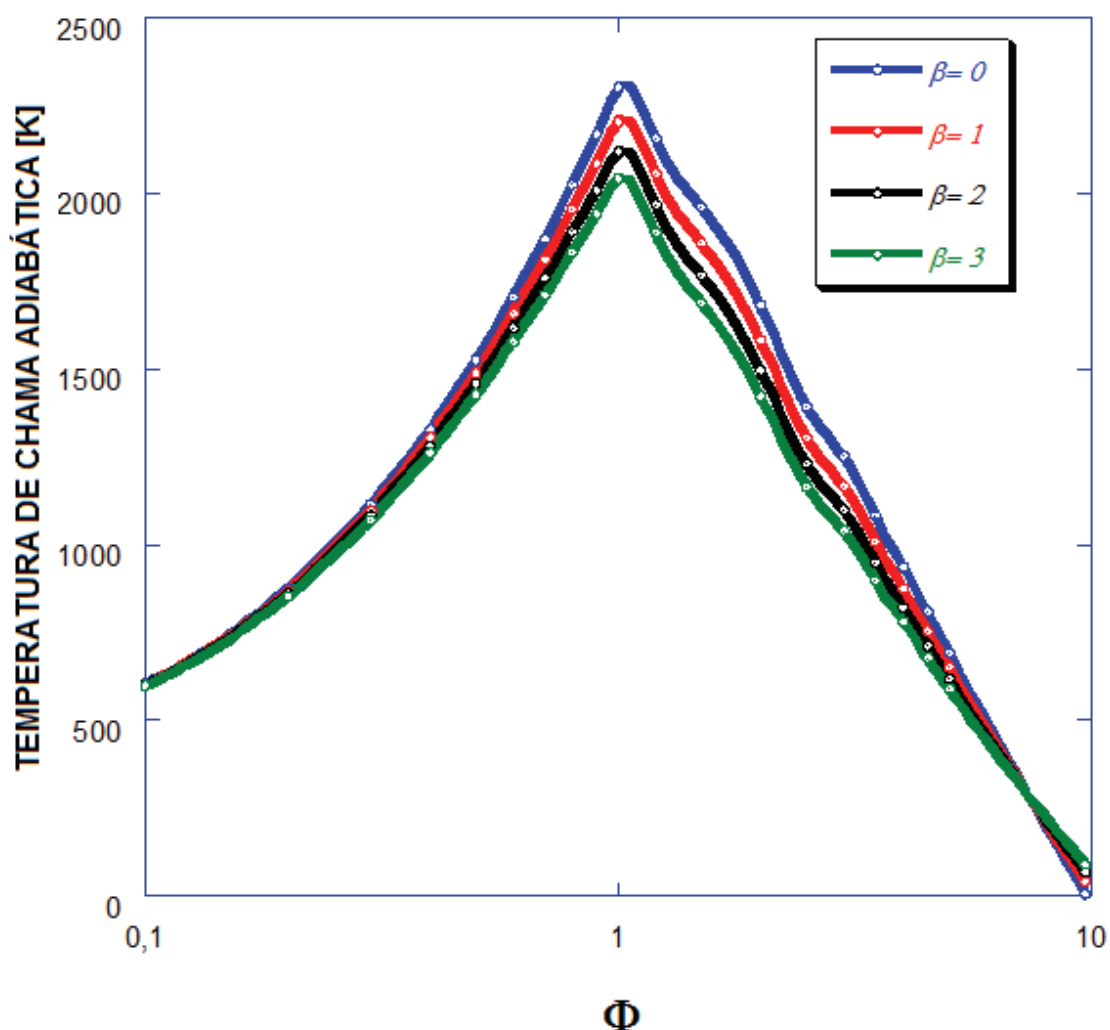


A Figura 5 apresenta um gráfico que relaciona a fração molar de água adicionada ao processo com a produção de moles de hidrogênio em função da razão de equivalência (Φ) a ser trabalhada. Com a adição de três moles de água, a produção de hidrogênio cresce consideravelmente. Esse resultado era esperado, pois quanto maior o valor de Φ a reação fica com menos oxigênio para degradar e virar CO_2 , gerando maior fração de compostos intermediários. A adição de água aumenta a disponibilidade de átomos de hidrogênio na reação já que cada mol de água se tem dois átomos de hidrogênio.

4.2.6 Influência da Vazão de Água na Temperatura Adiabática de Chama

Traçando-se um gráfico (Figura 16) para análise da variação da temperatura com razão de equivalência para $0 \leq \beta \leq 3$, temos:

Figura 14: Gráfico da temperatura adiabática de chama para reações com $0 \leq \beta \leq 3$.



A água “rouba” energia da oxidação parcial, de forma que a correta escolha da proporção Glicerol/Água torna-se bastante importante para o equilíbrio e estabilidade da reação de reforma autotérmica.

4.2.7 Energia de vaporização do Glicerol

Para iniciar a reação de reforma autotérmica, o glicerol que fica naturalmente depositado na parte inferior do reator, constituindo-se assim num corpo frio na câmara de reação, necessita ser aquecido para evaporar. A dissipação da energia de reação para elevar a temperatura do corpo frio é dividida em dois processos:

- i) elevação da temperatura do glicerol da temperatura de entrada até a temperatura de ebulição, fração de calor sensível (de 25 a 290°C);
- ii) a transformação do glicerol líquido em vapor, fração de calor latente.

A energia total absorvida por esta porção de glicerol pode ser estimada pelas seguintes equações:

$$Q_{C_3H_8O_3} = Q_1 + Q_2 = 74,92 + 66,83 \quad (21)$$

$$Q_{C_3H_8O_3} = 141,75 \text{ kJ/mol de glicerol}$$

4.3.8 Energia Total para Início da Reação

A energia necessária para deixar os reagentes em condições adequadas para a reação ocorrer pode ser obtida fazendo-se os seguintes cálculos:

- i) energia necessária para elevar a temperatura do glicerol e da água até a temperatura de vaporização;
- ii) energia para a mudança de fase da água e do glicerol
- iii) energia para elevação da temperatura dos reagentes até 800°C.

A seguinte relação (25) foi desenvolvida para cálculo da energia total requerida para início da reação. Os valores calculados são apresentados na Tabela 3.

$$Q_{reagentes} = 339,45 + 102,51\beta + \frac{751,57}{\phi} \quad (22)$$

Tabela 2: Energia necessária para início de reação (kJ/mol).

	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 3$	$\Phi = 4$
$\beta = 0$	650,06	448,81	381,7267	348,185
$\beta = 1$	721,86	520,61	453,5267	419,985
$\beta = 2$	793,66	592,41	525,3267	491,785
$\beta = 3$	865,46	664,21	597,1267	563,585

A adição de água requer que mais energia seja fornecida aos reagentes para ignição. Em contrapartida, o aumento da razão de equivalência resulta em menor demanda de energia para o processo.

4.2.9 Energia Liberada na Reforma Autotérmica do Glicerol

A variação de energia da reforma (Q_{ref}) é igual à diferença entre a entalpia dos reagentes e dos produtos. O estudo foi realizado em uma faixa de razão de equivalência que vai da relação estequiométrica ($\Phi = 1$) até relações de mistura rica ($\Phi \leq 4$). Duas relações de variação de entalpia são necessárias. As relações a seguir são para misturas estequiométricas e misturas ricas, respectivamente. Na Tab.4 são mostrados os resultados de Q_{ref} (kJ/mol).

$$Q_{ref} = -1176,4 + 30,53\beta - \frac{314,06}{\phi} \quad (23)$$

$$Q_{ref} = 30,53\beta + 172,21 - \frac{583,10}{\phi} - 78,28b \quad (24)$$

Tabela 3: Energia Liberada na Reforma Autotérmica do Glicerol (kJ/mol).

	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 3$	$\Phi = 4$
$\beta = 0$	-1367,68	-198,19	-180,29	-172,40
$\beta = 1$	-1306,56	-157,89	-99,17	-82,82
$\beta = 2$	-1276,00	-120,88	-51,80	-24,32
$\beta = 3$	-1245,44	-85,70	-10,51	22,67

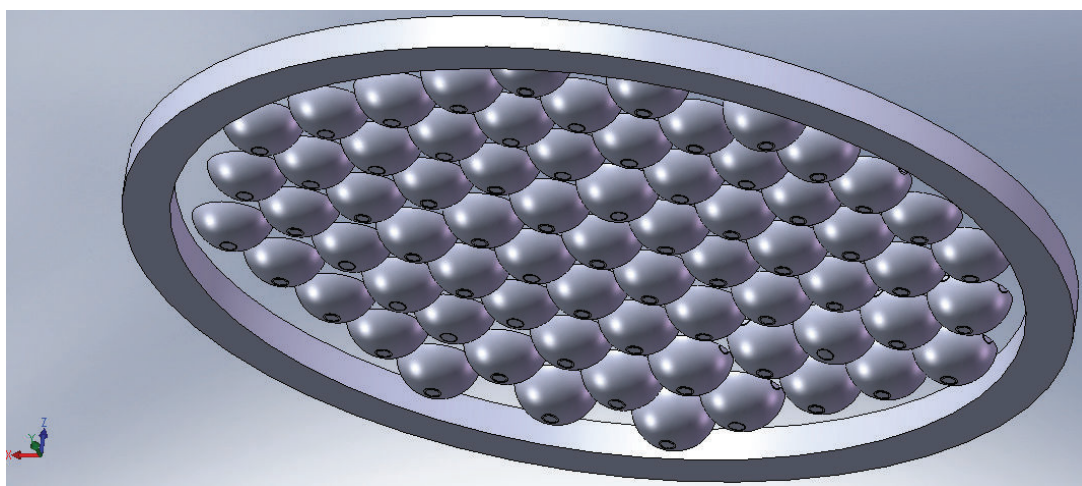
Os resultados apresentados na Tabela 4 estão de acordo com as características de cada reação. Foi verificado que ao adicionar água à oxidação parcial, adiciona-se mais elementos à reação endotérmica, logo a energia total liberada pela reforma diminui.

A utilização de $\beta = 1$ foi escolhida tomando como base o balanço favorável da reação. A análise teórica da utilização de $\beta = 1$ permite trabalhar com uma variação maior na razão de equivalência (Φ) sem que ocorram instabilidades no processo, pois segundo o balanço realizado mostrado na Tabela 4, a energia liberada pela combustão parcial supre a energia necessária à formação dos produtos gasosos.

4.2.10 Estimativa da Taxa de Evaporação

O meio poroso é responsável por realizar o transporte de calor da zona de reação para a interface do líquido através de dois processos clássicos de transporte de calor: condução e radiação. Para descobrir qual a taxa de consumo de glicerol, foi necessário calcular a área de seção transversal do reator, utilizando o software SolidWorks (Figura 17) e estimar valores para transferência de calor. A área teórica encontrada foi de $A = 0,0012 \text{ m}^2$.

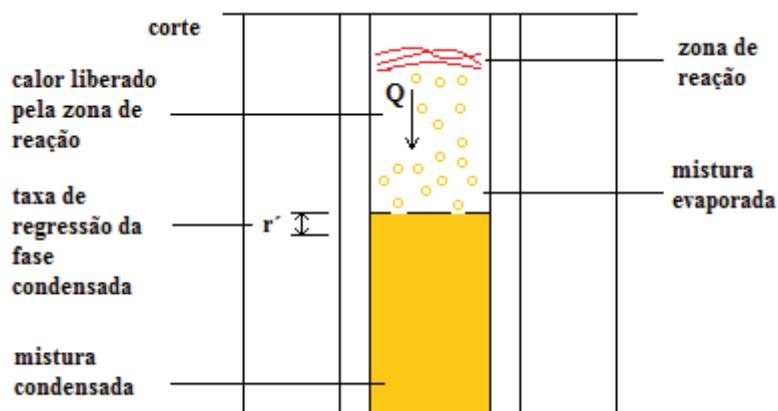
Figura 15: Estimativa de área de seção transversal do reator



O valor de área A calculado no software Solidworks, em conjunto com a quantidade de calor fornecido pelo meio poroso para que a mistura de glicerol evapore (calor latente + calor sensível) permitiu encontrar uma taxa teórica de consumo de glicerol. O valor encontrado ficou na faixa de 100 a 400 g/h, dependendo da temperatura alcançada no interior do reator. A obtenção desse valor serviu para dimensionar as escalas dos equipamentos de fornecimento de ar comprimido (rotâmetros) de modo a ser possível fornecer com segurança a quantidade adequada de oxigênio para a operação do equipamento.

O reator quando atinge o estado de regime permanente de operação é autossuficiente energeticamente, pois parte da energia liberada da oxidação parcial será utilizada para evaporar a fração condensada. O esquema abaixo ilustra o processo anteriormente descrito:

Figura 16: Esquema de evaporação mistura condensada



Para iniciar a evaporação, o glicerol que fica naturalmente depositado na parte inferior do reator, constituindo-se assim num corpo frio na câmara de reação, necessita ser aquecido para evaporar. Após ser gaseificada, a mistura necessita de oxigênio para entrar em combustão parcial. Conhecendo o valor do fluxo de massa de combustível, que aqui está sendo considerado como sendo a fração evaporada, é possível calcular, em função da razão de equivalência (Φ), a vazão de ar para reação. Os valores foram obtidos utilizando a Equação 14 e a Tabela 4 foi obtida.

Tabela 4: Tabela com vazões de Ar para combustão em função da razão de equivalência a ser trabalhada

Comb (g/h)	Comb (g/s)	ϕ (Φ)								
		1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	
10	0,0028	0,7454	0,48	0,37	0,30	0,25	0,21	0,19	0,15	Vazão ar LPM
40	0,0111	2,90	1,93	1,45	1,16	0,96	0,82	0,72	0,58	Vazão ar LPM
70	0,0194	5,00	3,38	2,53	2,03	1,69	1,45	1,27	1,01	Vazão ar LPM
110	0,0306	7,97	5,31	3,98	3,19	2,65	2,27	1,99	1,59	Vazão ar LPM
140	0,0389	10,15	6,77	5,07	4,06	3,38	2,90	2,53	2,03	Vazão ar LPM
150	0,0417	11,18	7,45	5,59	4,47	3,73	3,19	2,80	2,24	Vazão ar LPM
200	0,0556	14,50	9,67	7,25	5,80	4,83	4,14	3,62	2,90	Vazão ar LPM
300	0,0833	21,76	14,50	10,88	8,70	7,25	6,21	5,44	4,35	Vazão ar LPM
400	0,1111	29,01	19,34	14,50	11,60	9,67	8,28	7,25	5,80	Vazão ar LPM
500	0,1389	36,26	24,17	18,13	14,50	12,09	10,36	9,06	7,25	Vazão ar LPM

5 Operação e Teste do Reator

Para a operação do reator, foi necessário desenvolver um procedimento para medir a quantidade de combustível processada no interior do reator. Para partir e parar o reator, uma série de procedimentos também foi seguida, no sentido de permitir realizar os ensaios de forma segura, assegurando uma condição razoável de repetitividade. A seguir os principais procedimentos desenvolvidos estão elencados.

5.1 Procedimentos de Operação

Os procedimentos de operação abaixo foram desenvolvidos para permitir a operação segura do reator, pois existem riscos de choque elétrico, queimaduras, explosão e ainda a possibilidade de contaminação por inalação de gases tóxicos. A padronização dos procedimentos também ajuda a conhecer o comportamento do reator e perceber padrões de resposta, facilitando o entendimento dos fenômenos presentes no processo.

A seguir estão listados os procedimentos de partida (*start-up*), operação, coleta de gases e parada:

Start-Up

- Verificação geral e prioritária de aspectos de segurança, acessórios e instrumentos de operação e teste, tais como: instalações elétricas, conexões de aparelhos eletrônicos, extintor de incêndio, conexões roscadas, Varivolt, bombas, exaustores, rotâmetros, cronômetros, etc., como também, aferição dos instrumentos e equipamentos de teste;
- Acionamento do Varivolt (variador de tensão e carga) acoplado à resistência de aquecimento inserida no meio poroso, que tem a função de elevar a temperatura do meio até um valor próximo de 1000 °C, que é a temperatura de referência para algum ponto do meio poroso, de forma que as condições de ignição estejam asseguradas. Ressalta-se o fato que a resistência está instalada na faixa central do reator, um pouco distante da cota de nível correspondente à superfície de líquido (combustível), sendo que o processo de bombeamento dele para câmara é realizado anteriormente ao aquecimento da matriz porosa. Esse processo de aquecimento deve ocorrer de maneira gradual, em que a elevação de tensão deve respeitar intervalos de tempo para dissipação de calor pelo meio poroso, como um todo. O aquecimento é controlado através do monitoramento da temperatura no meio poroso, indicada pelos dispositivos

mostradores dos termopares inseridos transversalmente no corpo de reator. Ao longo do tempo de aquecimento, vai se delineado um perfil de distribuição de temperatura dentro do meio poroso, em que os picos de temperatura ocorrem no centro, próximo à região onde está instalada a resistência. Os valores de temperatura vão se declinando em sentido as duas extremidades do reator, devido à dissipação de energia no meio poroso. Quando a matriz porosa atinge temperatura superior a 250°C no nível correspondente ao termopar #3, que em princípio é a cota ideal para o *start-up* (próximo à superfície do líquido), ocorre o início da injeção de ar comprimido para o interior do reator;

- Para iniciar o processo de combustão é injetada uma pequena vazão de ar, algo em torno de 1 l/min, com o objetivo de começar a queimar de forma gradual o gás já evaporado proveniente do óleo. Esse procedimento é o resultado de um processo de amadurecimento da equipe de pesquisadores do LACER, após uma sequência de problemas operacionais, em que ocorreram explosões no momento do início da injeção de ar comprimido, com risco de acidentes e avarias para o reator;
- O bombeamento do glicerol para o interior do reator é realizado em baixa velocidade, até atingir o nível requerido para início de operação (preferencialmente até a cota próxima ao termopar #3). O estabelecimento dessa cota de início de operação é o resultado de inúmeras operações do reator, em que já se estabeleceu alguns parâmetros de operação desse tipo de gaseificador, em que foi aprendido que existe um volume adequado de operação, pelo menos para iniciar o processo. Se o nível de líquido (glicerol) estiver muito baixo, os testes podem ser iniciados mais precocemente, entretanto, é necessário para equilíbrio da reação que a parcela de calor extraída da reação pela porção líquida esteja dentro de uma faixa de cota adequada, considerando um balanço de energia apropriado de distribuição da energia química do combustível ao longo do meio poroso. Além do que, tem-se observado que um nível adequado de líquido tende a reduzir os fenômenos de instabilidade da reação. Ao contrário, quando o nível do líquido está muito alto, ou seja, o reator está com excesso de glicerol, o tempo de aquecimento é muito maior, porque o líquido absorve calor da resistência de aquecimento em demasia, dificultando que o meio poroso atinja a temperatura ideal para ignição/operação (*star-up*). Além disso, na superfície do líquido próximo à região do reator onde está localizada a resistência, ocorre evaporação do glicerol antecipadamente, tendendo a gerar uma quantidade grande de acroleína, o que traz risco de intoxicação (ou até de morte, dependendo da concentração), em caso de vazamentos em ambiente confinado;
- Suprimento de água de arrefecimento nos trocadores de calor, instalados na parte superior do reator. Da mesma forma que foi aprendido que o nível de líquido deve ser mantido dentro de uma faixa ideal, a vazão de água no início do processo de aquecimento, que precede à ignição,

deve ser mantida a mais baixa possível, o suficiente para proteger o trocador de calor, para que não seja tirada energia em demasia da matriz porosa em aquecimento, o que pode aumentar demais o tempo para realizar a ignição, além de todos os inconvenientes e riscos possíveis comentados acima, quando a temperatura no reator está muito baixa.

- A partir do momento que se percebe que a reação começou a ocorrer, sintoma esse percebido pela mudança de valores de temperatura próximo aos termopares #3 e #4 e também pela pulsação do nível de líquido no reator, percebida através do visor (vidro) do indicador de nível, o processo pode ser plenamente iniciado com segurança. A partir daí, é aberto rotâmetro de ar, lenta e gradualmente, iniciando com rotâmetro de menor escala, seguindo a planilha de operação para regular as vazões de ar comprimido e água de reação, de acordo com a razão de equivalência que se deseja impor ao processo. Tendo sido estabelecida a onda de combustão dentro do meio poroso, é realizado o desligamento da fonte de energia elétrica (Varivolt) de aquecimento.

Operação e Teste do Reator

Tendo conseguido dar a partida no processo, inicia-se efetivamente a operação do reator, a qual pode ser mantida indefinidamente desde que tenha combustível para alimentar o reator. Como o processo de funcionamento do reator ocorre segundo os princípios da Combustão de Filtração, é possível operar o reator em ampla faixa de razão de equivalência, sendo que inúmeros testes são necessários para determinar quais são os verdadeiros limites de inflamabilidade dessa mistura ar-combustível, especificamente para esse tipo de biomassa. Quando é desejada a operação com misturas pobres (combustão plena) ou misturas ricas (método de oxidação parcial), ou quando se deseja operá-lo pelo método de reforma autotérmica (oxidação parcial + água), esses limites têm que ser verificados. Esse estudo teve como um dos focos de interesse conhecer esses limites de inflamabilidade.

A operação do gaseificador deve seguir um regime regular de estabilidade, quando as leituras dos termopares podem ser registradas para caracterizar uma determinada razão de equivalência de estudo. Quando o regime permanente é atingido (a condição de regime foi considerada ao ser alcançado um perfil estável e simétrico de distribuição de temperaturas ao longo do corpo do reator), é feito junto a coleta de dados de temperaturas dos termopares, a anotação das vazões de combustível, ar e água, como também, inicia-se o procedimento de coleta dos gases de exaustão para análise cromatográfica, verificando-se a serpentina de resfriamento dos gases de coleta pela temperatura do sistema de desumidificação. Esse sistema de desumidificação fica em posição intermediária entre o gaseificador e a bombas de vácuo de aspiração e recalque para os cilindros de coleta de amostras. Dentro do sistema de desudimicação

há um reservatório que armazena toda água contida nos produtos da combustão, resultante de sua condensação.

Coleta de Amostras

As amostras foram colhidas através de um sistema que conta com duas bombas de vácuo, fazendo manobrar válvulas para efetuar purga da tubulação de exaustão de gases. Uma bomba de vácuo menor efetua a sucção dos gases de exaustão para fora da linha de descarga do reator, passando pelo sistema de desumidificação, e joga os gases de exaustão para um *manifold* (coletor/distribuidor) que permite opcionalmente exaurir os gases para a atmosfera ou para efetuar enchimento de um bolsão inflável (material plástico) de armazenamento de amostra (vide Fotos 34, 35, 36 e 37 no Anexo 9). Outra bomba de vácuo de maior capacidade é, então, instalada no *manifold* para realizar enchimento do recipiente (aço inox) de coleta de amostras com pressão superior a 200 kPa.

Monitoramento de Processo

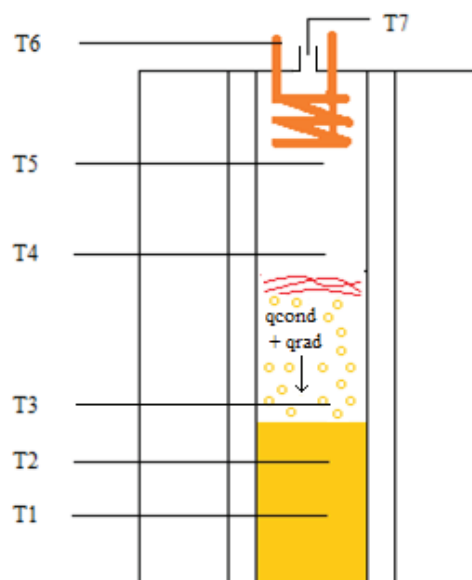
Os testes foram controlados através do monitoramento dos termopares instalados no reator como mostra a Figura 19. A todo o momento, era verificado o perfil de distribuição de temperatura e registrados os dados em planilha, especialmente desenvolvida para operação do gaseificador. Como vai ser detalhado na Seção 5.3, os testes de desenvolvimento do reator foram realizados em etapas, com ensaios específicos com metas de pesquisa bem definidas, que evoluíam conforme se conhecia o processo como um todo, já que esse reator é algo novo em fase de criação. Assim, foram realizados cinco ensaios principais de forma a obter dados suficientes para permitir analisar o funcionamento do reator frente às dificuldades de operação.

Em fim, para acompanhar o funcionamento do reator, o conhecimento das temperaturas em pontos estratégicos foi essencial. Por essa razão, a distribuição dos termopares obedeceu o seguinte critério:

- Termopar #1 - Foi instalado mais próximo ao flange inferior, mergulhado no líquido para funcionar como dispositivo de segurança para o reator (por controlar a camada de líquido que protege o flange) e oferecer condições de medir o gradiente de temperatura;
- Termopar #2 - Mergulhado no líquido 50 mm acima do termopar #1, tem a função de fornecer dados para acompanhar o aumento de temperatura do líquido, a evolução da frente de chama e a movimentação da interface líquido gás, no decorrer do funcionamento do reator.

- Termopar #3 - Alojado imediatamente acima da interface líquido-gás e abaixo da suposta zona de combustão, tem a finalidade de ser estudado, em conjunto com o termopar #4, para ser possível identificar os picos de temperatura no meio poroso, o que corresponde à movimentação da frente de chama.
- Termopar #4 - Alojado na região mais próxima da zona de combustão, permite o acompanhamento do aquecimento inicial com a resistência elétrica e a movimentação da frente de chama.
- Termopar #5 - Instalado na região do reator próxima ao trocador de calor, tem a função de monitorar a temperatura e proteger o trocador, ao permitir prever a proximidade da frente de chama em relação ao trocador.
- Termopar #6 - Instalado na tubulação de saída do trocador de calor (resfriamento do flange superior), permite determinar a quantidade de energia removida da reação.
- Termopar #7 - Instalado na rede de exaustão do reator, permite acompanhar a temperatura dos produtos de combustão e, com isso, permite medir a dissipação de energia pelos gases de exaustão.

Figura 17: Instalação dos Termopares no Gaseificador



5.2 Determinação da Taxa de Evaporação

O combustível (biomassa líquida ou glicerol) que é bombeado para o interior do reator, quando penetra através das conexões do flange instalado na extremidade inferior do reator, encontra uma porção desse líquido com um perfil de temperatura estratificado. As camadas de

líquido que estão próximas ao flange inferior estão com temperatura pouco superior a do flange e, seguindo na direção da linha de centro do reator, em sentido à superfície do líquido, a temperatura do líquido aumenta gradativamente, camada por camada, chegando a um valor próximo ao da temperatura de ebulição nas camadas superiores, a qual recebe calor da zona de reação, segundo os processos de transferência de calor por condução (através das esferas de alumina) e por radiação, como ilustrado na Figura 19.

O reator em sua concepção de projeto não possui bicos de injeção de combustível, o que torna a medição da vazão de combustível que abastece a reação mais dificultosa. A quantidade de combustível que evapora depende da quantidade de energia que a superfície do líquido recebe, e a quantidade de energia liberada pela oxidação parcial depende da quantidade de oxigênio fornecida à zona de reação, ou seja, há uma interdependência de parâmetros.

Buscando uma maneira de estimar a vazão mássica de combustível que entra no sistema (m_g), um modelamento foi desenvolvido. Nesse sistema foi considerado que o fluxo de massa que alimenta a reação é proporcional a quantidade de combustível que evapora, sendo o volume de controle definido imediatamente na superfície do líquido. Nesse sentido, tornou-se recomendável estabelecer um parâmetro que representa a taxa de consumo de combustível, como uma função do processo de evaporação, na direção da linha de centro do reator, sendo representado pela letra Ω , com unidade em ml/mm, o qual é obtido experimentalmente.

Uma pequena quantidade de glicerol é bombeada para o interior do reator, sendo esse valor acompanhado através de provetas graduadas. Enquanto o óleo é bombeado, observa-se uma alteração da cota de nível da coluna de líquido, com base na régua graduada em mm acoplada ao indicador de nível. A operação é repetidamente realizada até que o valor médio de consumo de glicerol médio obtido foi de 2,5 ml/mm, medido a 25 °C. Esse valor foi alcançado experimentalmente e é uma função da configuração do reator, levando em conta sua área interna que é preenchida com o leito de esferas.

Como o objetivo é determinar a taxa efetiva de consumo de combustível, que é proporcional à taxa de evaporação e que, por sua vez, é proporcional a taxa de absorção de energia da zona de reação pela coluna de líquido, torna-se necessário adotar um procedimento operacional específico para esse fim. Objetivamente, para medir essa taxa de evaporação do combustível (glicerol) durante a operação do reator, paraliza-se o sistema de bombeamento, para acompanhar a Taxa de Regressão (r') da cota de nível da coluna de combustível, a partir da observação do indicador de nível.

Para descobrir a quantidade de massa por seção do reator no momento de sua operação, é necessário ainda saber o valor de sua densidade à temperatura próxima à temperatura de evaporação ($\rho_{290\text{ }^\circ\text{C}}$). De posse da densidade do glicerol na condição de trabalho é feita a relação

do parâmetro Ω com o novo parâmetro α que representa a variação de massa de combustível, medido na direção da linha de centro do reator.

Construindo o modelamento para análise de funcionamento do reator, o fluxo de massa de combustível evaporado pode ser calculado utilizando a equação da continuidade:

$$\frac{dm}{dt} |_{vc} = m_e - m_s \quad (25)$$

$$m_e = 0 \quad (\text{só existe fluxo de massa saindo})$$

$$\frac{dm}{dt} |_{vc} = - m_s \quad (26)$$

Chamando $|m_s| = \Delta$, a seguinte relação foi desenvolvida:

$$\Delta = r' \cdot \alpha \quad (27)$$

onde:

$$\Delta = \text{fluxo mássico da fase condensada em evaporação} \quad [\text{g/min}]$$

$$r' = \text{taxa de regressão da mistura condensada} \quad [\text{mm/min}]$$

$\alpha = \text{variação de massa de combustível, medido na direção da linha de centro do reator expresso em [g/mm]}$

sendo que:

$$\alpha = \Omega \cdot \rho_f \quad (28)$$

onde:

$\Omega = \text{variação de volume de combustível em relação ao eixo da linha de centro do reator [ml/mm]}$

$\rho_f = \text{densidade da mistura líquida [g/ml]}$

Utilizando o coeficiente de dilatação volumétrico da glicerina de $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, para uma variação de 25°C para 290°C , a densidade do glicerol é próxima de $\rho_{f_{290^\circ\text{C}}} = 1,115 \text{ g/ml}$, utilizando a Equação 28, o valor médio de $\alpha_{290^\circ\text{C}} = 2,75 \text{ g/mm}$ foi encontrado e adotado como valor médio para as análises dos Ensaio.

5.3 Etapas de Desenvolvimento do Gaseificador

O trabalho de desenvolvimento do gaseificador foi realizado através de muita experimentação, com erros e acertos, em que a meta de pesquisa inicial era provar primeiramente que o gaseificador podia funcionar. Superada essa etapa, a meta seguinte foi conhecer esse processo inovador de gaseificação, ainda cheio de incógnitas a respeito dos seus limites e parâmetros de projeto e operação. Por essa razão, inúmeros testes foram realizados para se ter certeza da possibilidade do gaseificador operar de forma estável, para se obter uma reação auto-sustentável termicamente. Esses testes formam marcados por um grupo de ensaios com propósitos específicos, cada um com um objetivo parcial do escopo geral desse projeto de pesquisa. Por essa razão, estão sendo identificados os ensaios que representaram tentativas com metas específicas, através dos quais foi possível conhecer o processo de funcionamento do gaseificador e identificar seus parâmetros por etapas. Essas etapas, aqui chamadas de “Ensaio” estão apresentadas a seguir, como uma forma de registro do processo de desenvolvimento de um novo modelo de gaseificador;

5.3.1 Ensaio #1

As intenções do primeiro ensaio tiveram o seguinte propósito: i) Verificar o comportamento do reator frente às variantes de processo; e ii) Realizar a pirólise do substrato líquido observando a taxa de consumo do glicerol, acompanhando o abaixamento da coluna de líquido no medidor de nível e coletando as temperaturas no decorrer do processo.

Seguindo os procedimentos listados, a bomba de glicerol foi acionada, fazendo o enchimento do leito do reator com glicerol de grau farmacêutico (99,95% de pureza) até a cota 77 mm como indicado no gráfico da Figura 20. O reator teve uma elevação gradual de temperatura promovido pela resistência elétrica de aquecimento.

As temperaturas foram anotadas no decorrer do processo em todo o reator. Os termopares de números 1, 2 e 5 serviram nesse primeiro ensaio como verificação das condições de segurança do experimento, suas leituras foram feitas apenas em alguns momentos do ensaio.

O termopar de número 6 serviu como controle da temperatura de saída da água do trocador de calor, sendo sua leitura também tirada em alguns momentos do ensaio.

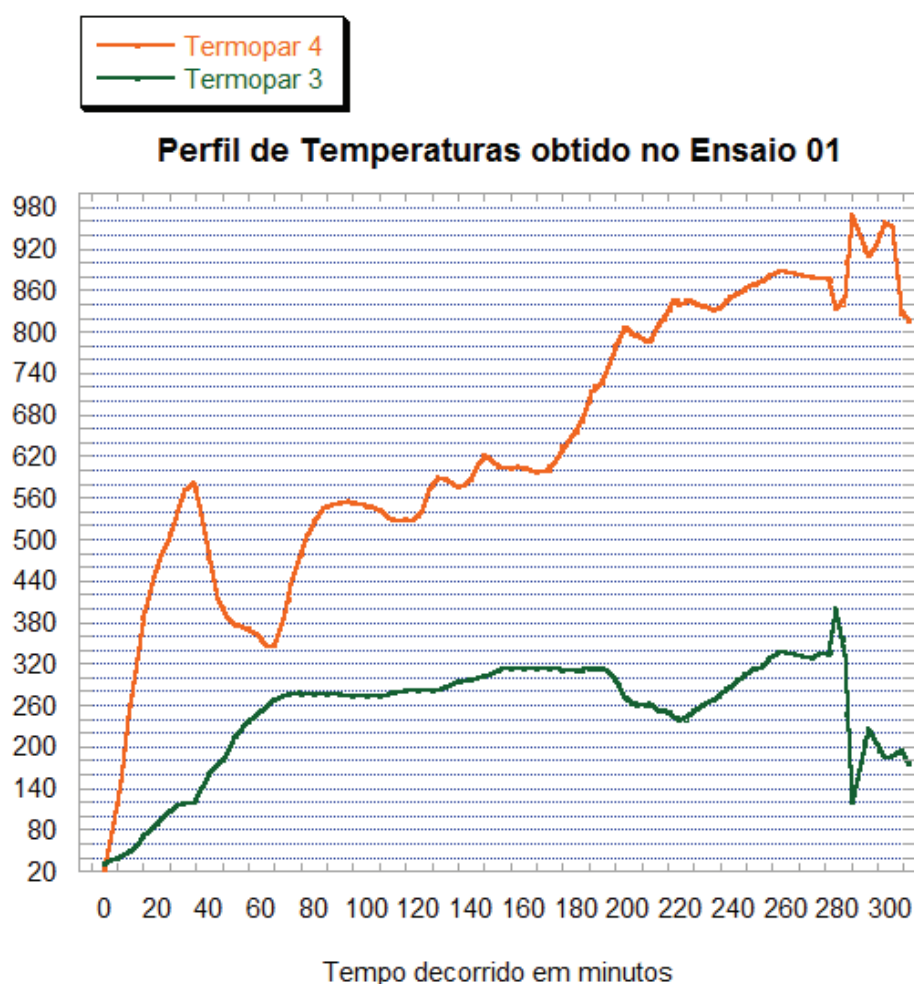
O termopar #7 realizou a leitura da temperatura dos gases de saída, buscando conferir o correto funcionamento do trocador de calor de água e garantindo a integridade do equipamento.

Analisando o processo de partida pelo aquecimento do leito poroso pela resistência elétrica, foi notado que o termopar #4 teve aumento rápido de temperatura até o tempo de 35

minutos. Nesse momento a inclinação muda no gráfico (Figura 20). O decaimento de temperatura dá indícios de que foi iniciado um processo de dissipação de calor daquele ponto do reator para regiões próximas do corpo do reator levando-o a uma condição mais homogênea de distribuição de temperatura. Outra fração desse calor também foi sendo dissipado para a coluna de líquido.

Ao chegar aos 70 minutos de ensaio, o termopar #4 retoma a subida de temperatura e o termopar #3 manteve-se estável na faixa de 300°C, essa temperatura é próxima à temperatura de evaporação do glicerol (290°C aproximadamente), o que indica que a superfície do líquido estava próxima ao termopar #3 e manteve-se constante enquanto ocorria o processo de evaporação do combustível.

Figura 20: Perfil de Temperaturas Ensaio 01

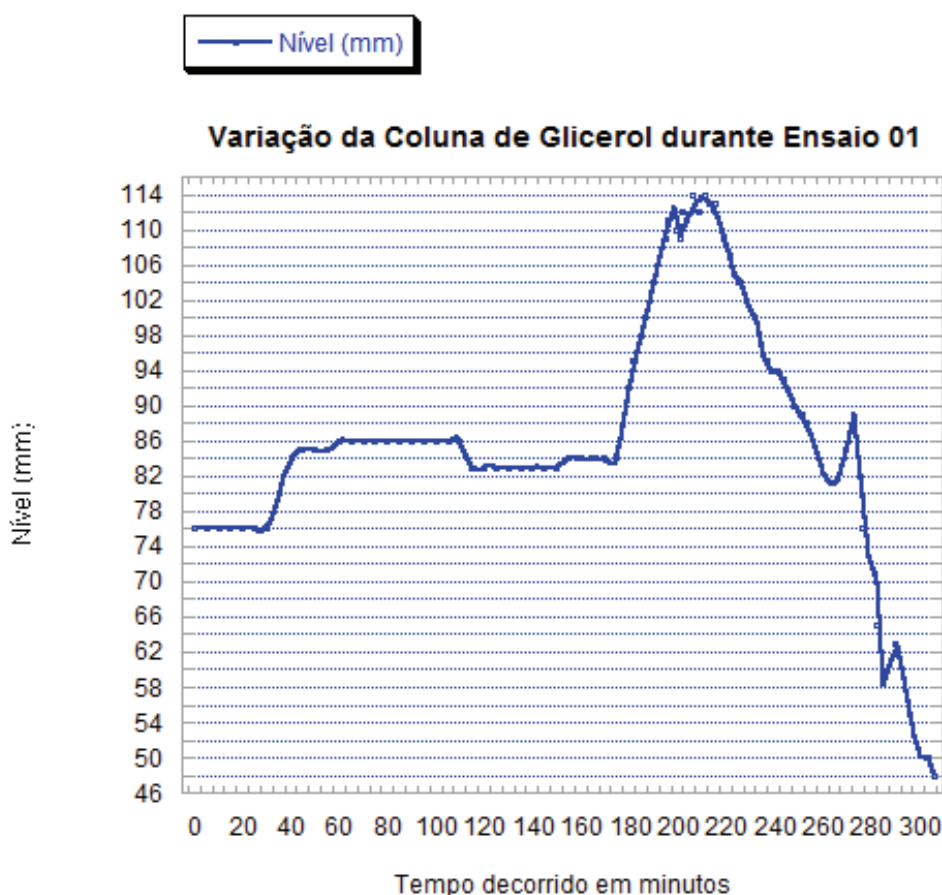


A Figura 21 mostra a movimentação da coluna de nível durante parte do ensaio. Foi observado que, em conjunto com o aumento de temperatura do leito poroso, houve aumento da altura da coluna de glicerol (mm) do instante inicial até os 200 minutos, indicando dilatação do

glicerol. Por volta dos 220 minutos corridos de operação, foi observado que a coluna de líquido iniciou uma queda, indicando o início da gaseificação do glicerol pela ação de pirólise.

O primeiro ensaio foi realizado com o gaseificador instalado em ambiente aberto, com a preocupação principal quanto ao aspecto de segurança. O tempo total do primeiro ensaio foi superior em relação aos demais ensaios (em torno de 12 horas) devido à inexperiência da equipe de pesquisa com o equipamento. Os principais fatores de prolongamento foram, a falta de experiência em projeto desse tipo de reatores, grande potência de extração utilizada no trocador de calor superior, ocasionada pela grande vazão de água utilizada no processo.

Figura 18: Altura do medidor de Nível Ensaio 01



Durante o ensaio, após registrar em minutos sucessivos a cota no medidor de nível, foi possível estimar a taxa de evaporação de combustível, utilizando como auxílio de cálculo a metodologia desenvolvida na Seção 5.2 desse trabalho. Utilizando o parâmetro $\alpha_{290^{\circ}\text{C}} = 2,75$ g/mm do reator, e considerando que o aparato estava em regime permanente de operação foi feito o cálculo da taxa de abaixamento média entre os minutos 220 e 300, o valor encontrado foi $r' = 1$

mm/minuto, utilizando a Equação 27, a massa de glicerol evaporada encontrada foi de $\Delta = 2,75$ g/minuto ou 165 g/h. A vazão de combustível adotada para esse ensaio foi considerada, então, como sendo proporcional à massa em evaporação, ou seja, a vazão mássica de combustível, $m_{comb} = 165$ g/h.

A análise teórica da quantidade de combustível que evapora demonstrou que estaria na faixa de 100 a 400 g/h, sendo o valor obtido na análise experimental enquadrado dentro do intervalo estimado.

Como explicado em seções anteriores, no momento em que o reator indica que está com temperatura próxima de 1000 °C, é iniciada a injeção gradual de ar comprimido, utilizando primeiramente o rotâmetro de menor escala para injetar uma vazão de 1 LPM e aumentando conforme o reator apresenta comportamento regular. O rotâmetro de maior vazão é, então, acionado, como segue o gráfico, coerente com a vazão de combustível calculada. Buscando iniciar o processo de combustão mais facilmente, é imposta uma vazão de 10 LPM, tornando a mistura mais próxima da estequiométrica.

Nesse primeiro ensaio, apesar de existir na zona de reação os três componentes para a combustão; energia de ativação fornecida pelo meio poroso, oxigênio e combustível em fase gasosa, o processo de combustão não ocorreu, havendo gradual redução de temperatura. Os dados foram coletados e o teste foi encerrado seguindo os procedimentos de parada descritos.

5.3.2 Ensaio #2

O ensaio de número 02 foi executado com os seguintes objetivos: i) Realizar com sucesso o processo de combustão da mistura evaporada; e ii) Verificar o comportamento da zona de evaporação.

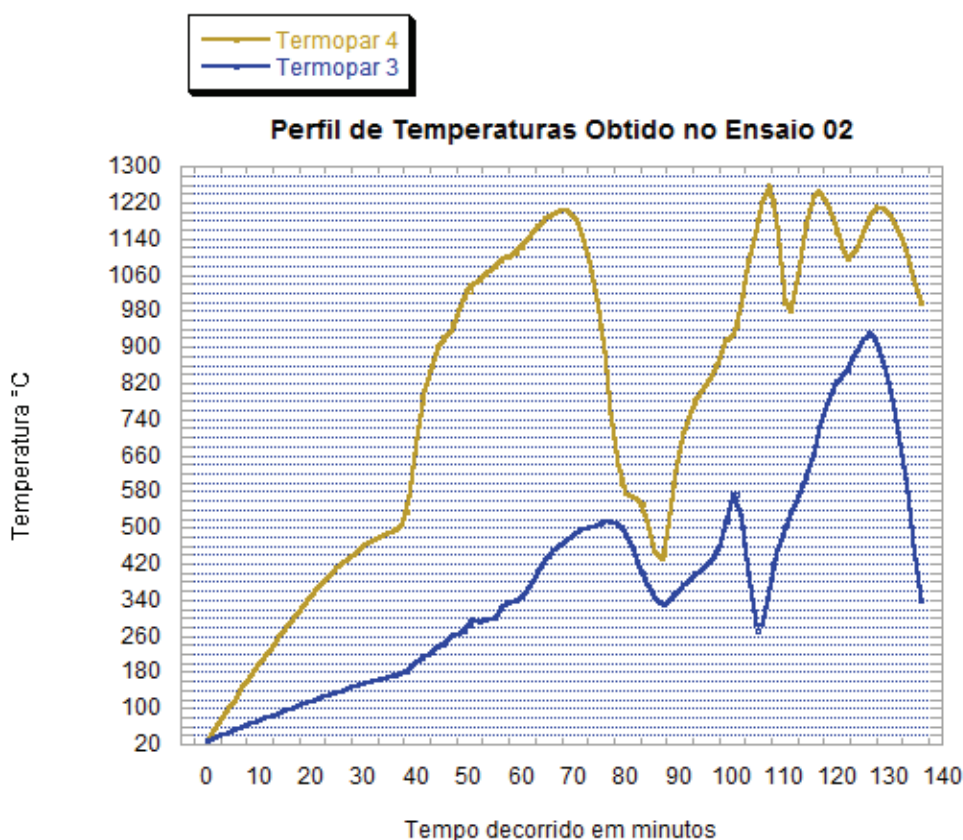
Consecutivamente aos procedimentos de partida, o ensaio de número dois contou com o bombeamento de glicerol até a cota de nível de 139 mm. O trocador de calor de água foi acionado para garantir a segurança do reator. Logo após, o aquecimento do meio poroso via resistência elétrica foi iniciado.

O aquecimento foi observado e os valores dos termopares de número 3 e 4 foram anotados e estão mostrados na Figura 23. Após aproximadamente 63 minutos de ensaio, o termopar 4 atingiu um pico de temperatura de 1160°C, baixando a temperatura logo após, configurando o processo de homogeneização do leito de esferas do reator.

Após ser observada a retomada de aumento de temperatura do leito, por volta de 98 minutos e havendo temperatura suficiente para iniciar o processo de combustão do glicerol, o rotâmetro de menor escala foi acionado, injetando pequena fração de ar para combustão. Não foi

observado nenhum comportamento anormal e o rotâmetro de maior vazão foi acionado. Quando acionado o rotâmetro houve um aumento na velocidade de subida de temperatura, indicado na Figura 21 por volta do minuto 110 na curva do termopar 4 de maior inclinação.

Figura 19: Perfil de Temperaturas Ensaio 02



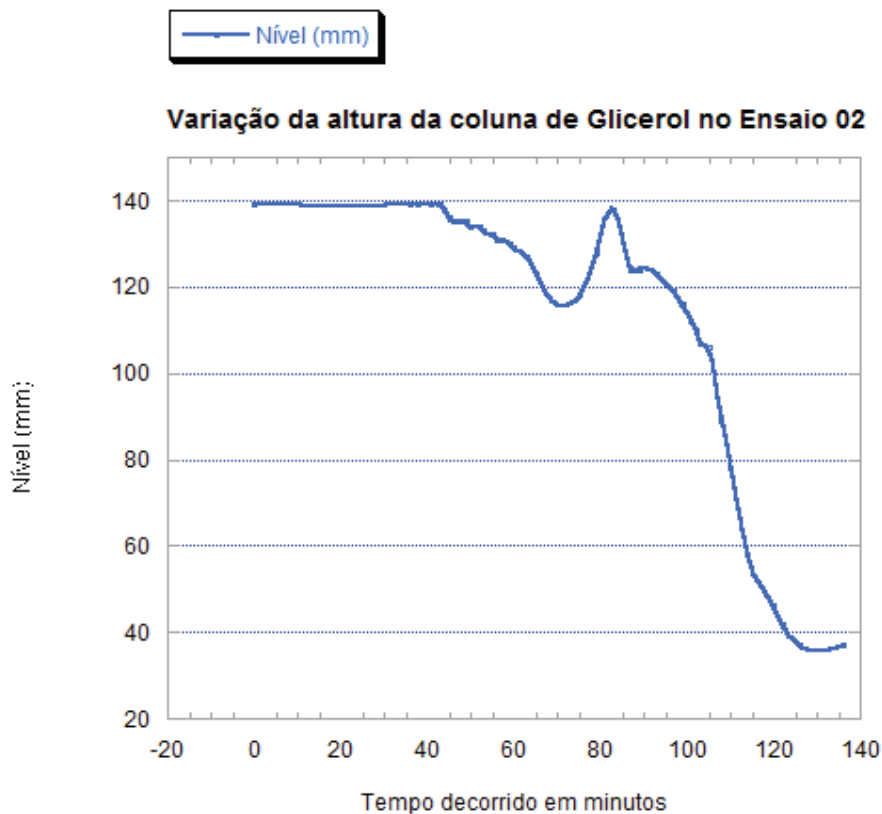
Nesse instante, a combustão ocorria em paralelo com o funcionamento do aquecimento pela resistência elétrica, após alguns minutos, buscando assegurar que o processo de combustão estava ocorrendo, a potência dissipada pela resistência elétrica foi reduzida até zerar. Após desligada a resistência elétrica, foi observado que a temperatura manteve-se em crescimento sustentada pelo processo de combustão do glicerol.

Entre os minutos 110 e 140 mostrados na Figura 22, foi observado que a temperatura no termopar #4 sofria variações bruscas de temperatura com elevação e diminuição. Foi considerado que a mistura gasosa que estava em evaporação e fluxo ascendente estava se condensando quando em contato com trocador de calor superior, retornando em forma líquida e “banhando” a zona próxima do termopar #4, causando reduções bruscas e sucessivas de sua temperatura.

Analisando a curva de temperatura do termopar #3 na Figura 22, é possível notar que sua temperatura era de 280°C no minuto 105 e alcançou a temperatura de 920°C no minuto 126,

fazendo uma relação com a Figura 23, no minuto 105, a cota de altura do glicerol era de 107 mm e no minuto 126 era de 42 mm, indicando que houve consumo de glicerol. Como o termopar #3 tem uma cota fixa em relação ao eixo do reator, o registro do aumento de sua temperatura forneceu indícios de que a frente de chama se manteve a uma distância constante da superfície do líquido e se deslocou tendendo a acompanhar o abaixamento do nível e se aproximar mais do termopar 3, aumentando sua temperatura.

Figura 20: Altura medidor de Nível Ensaio 02



A temperatura de saída dos gases de produto (termopar #7) ficou variando em torno de 60°C indicando que grande parte da energia do combustível estava sendo aproveitado no reator. A temperatura de saída da água dos trocadores de calor (termopar #6) ficou na faixa de 30°C, com a entrada de água a 25°C.

Concluindo: A taxa de consumo média foi de: 192 g/h e a vazão foi mantida como sendo de 10 LPM no rotâmetro de maior escala, o que representa trabalhar com a relação de equivalência (Φ) aproximada de 1,5.

5.3.3 Ensaio #3

O ensaio de número 03 teve como objetivos: i) Analisar a frente de chama em relação à superfície do líquido; ii) Alcançar uma condição de regime permanente de operação para realizar a coleta e análise de composição dos gases de produto.

O processo de regime permanente foi alcançado depois de atingida e mantida a temperatura de reação aproximada de 1350°C. A razão de equivalência utilizada foi calculada como sendo próxima do valor $\Phi = 1,2$. A vazão utilizada no rotâmetro foi mantida constante no valor de 12 LPM e, fazendo o cálculo da taxa de evaporação média, o valor de taxa de consumo médio de 170 g/h de glicerol foi encontrado.

Outro ponto observado foi o posicionamento da frente de chama em relação ao distanciamento da superfície do líquido em evaporação. O posicionamento da frente de chama foi observado através da variação de temperatura de um termopar em relação a outro. Com o glicerol sendo consumido, a superfície do líquido se deslocava, fazendo com que a frente de chama migrasse para uma posição inferior do reator, diminuindo a temperatura em um termopar mais acima e aumentando a temperatura em um termopar mais abaixo.

O valor encontrado do distanciamento da frente de chama para as condições descritas acima foi de 160 mm. A frente de chama tende a alojar-se distante da superfície do líquido de forma a ter condições de estabilidade favoráveis para se sustentar.

Foi realizada uma coleta de gases de produto com a intenção de realizar uma análise de sua composição. Porém o volume de gases de produto coletado foi insuficiente e ainda houve contaminação de ar atmosférico no momento da coleta por falta de experiência na operação do aparato impedindo que a análise cromatográfica fosse realizada com êxito.

5.3.4 Ensaio #4

O ensaio de número 04 teve como objetivos: i) Analisar o comportamento da frente de chama; ii) Alcançar uma condição de regime permanente de combustão; e iii) Realizar coleta dos gases de produto para análise de cromatografia gasosa.

O aparato experimental foi posto em funcionamento e, após atingida uma condição de regime permanente, foi realizada a coleta para análise cromatográfica.

No momento de coleta os parâmetros foram os seguintes:

- Glicerol de grau farmaceutico (99,95% de pureza);
- Temperatura no termopar 4: 675°C;
- Temperatura no termopar 3: 712°C;
- Rotâmetro a 7 LPM;

- Temperatura no termopar 7 (saída dos gases): 56°C;
- Frente de chama alojada a 160 mm da superfície do líquido.
- Vazão mássica de combustível calculada como sendo de $m_{\text{comb}} = 140 \text{ g/h}$.

5.2.5 Ensaio #5

O ensaio de número 05 teve como objetivos: i) Analisar a frente de chama em relação à superfície do líquido; ii) Alcançar uma condição de regime permanente de operação; iii) Verificar o comportamento do funcionamento do reator, quando adicionado água ao processo; e iv) Realizar coleta dos gases de produto para análise de cromatografia gasosa.

O aparato foi posto em funcionamento observando a elevação de temperatura nos termopares principais (3 e 4), a condição de homogeneização foi obtida. O reator foi posto em funcionamento em regime de combustão inicialmente com 15 LPM de ar comprimido, as temperaturas e o consumo de glicerol foi analisado. Após ser verificada que a condição de regime permanente foi atingida, a vazão foi reduzida para 5 LPM, a condição de regime permanente foi novamente alcançada. A coleta de gases para análise cromatográfica foi realizada com êxito. No momento da coleta para cromatografia, a taxa de evaporação estava em torno de 180 gramas/h, o que equivale trabalhar com $\Phi = 2,6$.

Após operar em regime permanente para a primeira coleta, foi observado que o nível alcançou uma cota excessivamente baixa, necessitando a realização de um novo bombeio. Após atingida uma cota satisfatória, a mistura entrou novamente em combustão com 15 LPM de ar comprimido, quando foi verificado que o reator manteve sua temperatura, a vazão de ar foi reduzida para 5 LPM e após atingida uma condição de regime permanente, foi introduzida água na reação. Utilizando 10 ml de água a cada 15 minutos, totalizando de 45 gramas por hora, referente a trabalhar na razão Molar de 1/1 glicerina – água ou $\beta = 1$, supondo que a taxa de evaporação estava em torno de 180 gramas/h e considerando que aproximadamente 10 gramas de água foram adicionadas ao processo, a vazão mássica de 170 gramas/h de glicerol foi obtida e o valor de $\Phi = 2,5$ passou a ser a relação de trabalho utilizada.

Foi realizada uma nova coleta com êxito para análise cromatográfica, porém os resultados indicaram a presença de enxofre na composição dos gases de saída, provavelmente por conta de contaminação do tubo coletor no momento da coleta para análise, impossibilitando sua utilização como resultado confiável.

6 Análise de Resultados e Discussões

6.1 Balanço de Energia no Reator

O cálculo do balanço de energia para o reator foi obtido desenvolvendo a equação abaixo:

$$Q_{\text{químico}} = Q_{\text{extração}} + Q_{\text{perdas}} + Q_{\text{formado}} + Q_{\text{escape}} \quad (29)$$

O termo do lado esquerdo da Equação 29 representa a energia total que entra no reator no momento de seu funcionamento em regime permanente e é resultado do produto da vazão de combustível inserido no sistema com seu PCI.

$$Q_{\text{químico}} = m_{\text{comb}} \cdot PCI_{\text{glicerol}} \quad (30)$$

onde:

m_{comb} = vazão de combustível

$PCI_{\text{glicerol}} = 16000 \text{ kJ/kg}$ (Svoboda, 2009)

O primeiro termo do lado direito da Equação 29 ($Q_{\text{extração}}$) representa a energia extraída pela água que circula no interior do trocador de calor superior. A extração de calor funciona como uma barreira à frente de chama, confinando-a de forma a controlar sua movimentação, permitindo controlar o reator adequadamente. Nesse projeto, a água que circula é exaurida para fora do sistema sem reaproveitamento. Em um projeto de aplicação real, a energia extraída pela água deve ser recirculada para o interior do reator, sendo aproveitada parcialmente, aumentando o grau de eficiência térmica do reator.

$$Q_{\text{extração}} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_e - T_s) \quad (31)$$

\dot{m} = vazão da água do trocador de calor

c_p = calor específico da água a pressão constante

T_e = temperatura da água na entrada do trocador de calor

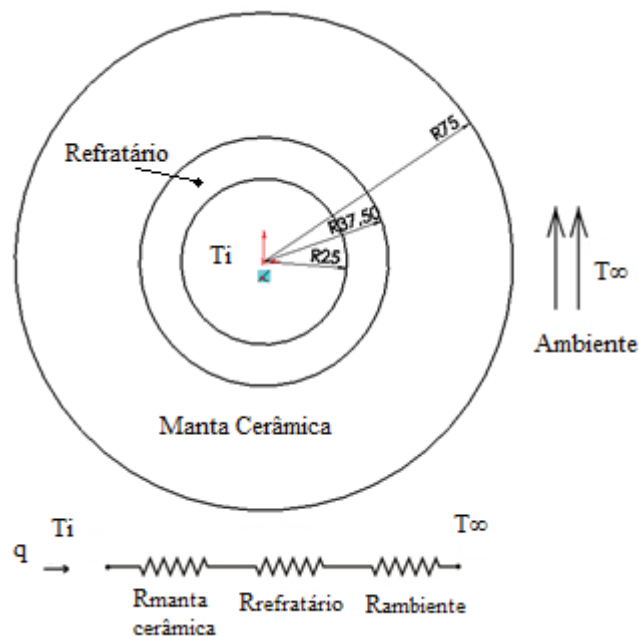
T_s = temperatura da água na saída do trocador de calor

O segundo termo da Equação 29 está relacionado às perdas de energia (Q_{perdas}) em forma de calor dissipado pelo corpo do reator. Apesar de existir isolamentos interno (refratário) e

externo (camadas de manta cerâmica), uma fração do calor da reação é dissipada, em sua maioria, através de convecção térmica das paredes para o meio ambiente. Os valores de resistência térmica das chapas de aço e alumínio foram desprezados na análise por serem muito inferiores aos demais.

O seguinte circuito térmico buscando fornecer um modelamento do calor perdido foi desenvolvido e está representado pela Figura 24:

Figura 21: Circuito térmico equivalente de representação das perdas térmicas convectivas do reator



Os valores adotados para análise foram:

$$r_{manta\ cerâmica} = 75\text{mm}$$

$$r_{refratário} = 37,5\text{ mm}$$

$$r_{interno} = 25\text{ mm}$$

$$k_{manta\ cerâmica} = 0,3\text{ W/m.K}$$

$$k_{refratário} = 0,3\text{ W/m.K}$$

$$h_{ambiente} = 10\text{ W/m}^2.\text{K} \quad (\text{coeficiente de convecção natural médio segundo Incropera, 2006})$$

O valor de resistência térmica total foi encontrado: $R_{tot} = 0,795\text{ m.K/W}$

Para encontrar as perdas de calor total, visto que o cálculo das resistências térmicas fornece o calor dissipado em função de unidade de comprimento, o corpo do reator foi dividido conforme o perímetro de atuação da temperatura medida de cada termopar.

Foi considerado que o termopar 1 atuava em um comprimento de 100 mm, o termopar 2 abrangendo 60 mm, termopar 3 com 125 mm, termopar 4 com 125 mm e termopar 5 com 90 mm.

O terceiro termo da equação do balanço de energia (Q_{formado}) está relacionado com a fração de gases de produto gerada que possui poder calorífico. Esse termo pode ser calculado a partir do conhecimento da composição dos gases de produto obtida através da análise de cromatografia gasosa em conjunto com o valor da entalpia de cada componente.

O último termo indica a quantidade de energia que é exaurida pelos gases de produto Q_{escape} . Esse termo pode ser obtido pela diferença do valor de entalpia à temperatura considerada como padrão (298 K) em relação à temperatura de saída de cada componente da mistura gasosa.

6.2 Aplicação do Balanço de Energia no Ensaio #4

Para fins de cálculo do balanço de energia no reator foi realizado utilizando o Ensaio #4, pois os valores coletados no momento do ensaio, em conjunto com a análise de cromatografia dos gases de produto forneceram parâmetros para sua realização. Na análise cromatográfica foi utilizado um cromatógrafo da Agilent modelo 6098N em linha com a unidade para analisar os produtos gasosos. Os detectores empregados foram do tipo TCD (condutividade térmica) e FID (ionização de chama). Durante a análise utilizou-se uma programação de temperatura que garantiu uma boa separação entre os produtos formados. A coluna cromatográfica 2.1% carboway 8/100 Ressil -C 2' x 2mm silcosteel - Restek e o forno permaneceram a 60°C durante a realização da análise. Como gás de arraste foi utilizado Hélio (He) com uma vazão de 24 mL.min⁻¹. Ao longo das análises dos efluentes gasosos os detectores do tipo condutividade térmica e o de ionização de chama foram mantidos a 150 e 190°C, respectivamente. Na injeção da amostra foi utilizado um fluxímetro da Agilent modelo ADM1000 para ajustar a vazão da amostra em 30 mL.min⁻¹, vazão da qual foi calibrado o equipamento.

A vazão de glicerol no momento da coleta de amostra era de $\dot{m}_{\text{comb}} = 140 \text{ g/h}$, e o calor total inserido no interior do reator, considerando o $\text{PCI}_{\text{glicerol}} = 16 \text{ MJ/kg}$ (Svoboda, 2009), fornecendo a quantidade total de energia de **$Q_{\text{químico}} = 622 \text{ W}$** .

Para encontrar as perdas de calor pelas paredes do reator, foi feito no momento em que foi realizada a coleta de gases para cromatografia, a anotação das temperaturas nos pontos dos termopares:

Tabela 5: Cálculo das perdas de energia pelas paredes do reator

ponto 5	T5	650	K	l5	0,09	m	q5	285,6	W/m	Q5	25,7	W	
ponto 4	T4	1012	K	l4	0,125	m	q4	581,0	W/m	Q4	72,6	W	
ponto 3	T3	975	K	l3	0,125	m	q3	550,8	W/m	Q3	68,9	W	
ponto 2	T2	507	K	l2	0,06	m	q2	168,9	W/m	Q2	10,1	W	
ponto 1	T1	472	K	l1	0,1	m	q1	140,4	W/m	Q1	14,0	W	
											Qperdas =	191,4	W

O valor total de perdas dissipativas em forma de calor foi de $Q_{\text{perdas}} = 191,4 \text{ W}$, totalizando uma perda total de 30,7 % de toda energia de entrada no reator.

Tabela 6: Quantidade de energia obtida nos gases de produtos do Ensaio 04

Composto		X_i	PCI (kJ/kg)	d (kg/m ³)	kg/h	kJ/h	
H ₂	0,9600	1,09E-02	119950	0,0899	7,11E-04	85,27	
C ₃ H ₈	0,0030	3,39E-05	46360	1,56	3,85E-05	1,78	Total (kJ/h)
C ₃ H ₆	0,0090	1,02E-04	47780	1,81	1,34E-04	6,42	266,22
C ₂ H ₄	0,2600	2,94E-03	48220	1,178	2,52E-03	121,64	Total (W)
CO	0,6460	7,31E-03	9933,32	0,967	5,15E-03	51,11	73,95

A mistura de gases de saída obtida foi composta de uma fração inerte formada por, 4,7% O₂, 5,6% CO₂ e o restante composto de uma fração de gases com potencial químico aproveitável composto de: 1% H₂, 0,7% CO, 0,3 % C₂H₄, 0,09% C₃H₆ e 0,03% C₃H₈.

A quantidade total de energia contida nos gases formados foi obtida $Q_{\text{formado}} = 73,95 \text{ W}$ conforme mostrado na Tabela 7, o que significa um aproveitamento térmico através da geração de produtos gasosos de 20 % em relação à quantidade de energia de entrada com o combustível.

A fração molar de hidrogênio obtida no Ensaio #4 foi de 1%, utilizando $\Phi = 1,5$ e sem a adição de água no processo. Analisando a Figura 13 a previsão teórica para produção de hidrogênio indicou aproximadamente 5%, para Reforma Autotérmica considerando a proporção molar glicerol-água 1:1 no processo. Já a concentração de monóxido de carbono obtida experimentalmente foi de 0,7%, enquanto que analisando a curva teórica da Figura 13, a fração de CO seria de aproximadamente 9%.

Hidrocarbonetos Propano, Eteno, Propeno também foram produzidos em menores concentrações, indicando que compostos intermediários entre o glicerol e hidrogênio foram gerados, o que indica que se tem um conjunto mais complexo de reações químicas acontecendo em paralelo.

O calor de extração do trocador superior pode ser calculado através da medição da vazão da água que flui no interior da tubulação em conjunto com o conhecimento das temperaturas de

entrada e saída da água. No momento da coleta dos gases de saída, os valores obtidos no trocador de calor superior foram: $\dot{m} = 0,013 \text{ kg/s}$, $T_{\text{entrada}} = 25^\circ\text{C}$ e $T_{\text{saída}} = 30^\circ\text{C}$.

$Q_{\text{extração}} = 274,7 \text{ W}$, representando 44 % do calor total de entrada do combustível. No momento da operação, a extração apenas garantiu a estabilidade e segurança do processo, em um momento posterior, deve ser utilizada para outros fins (como exemplo, sistemas de geração de energia a vapor), ou ainda funcionar como economizador para a própria reação, reciclando parte da energia extraída de volta para o sistema, aumentando o rendimento do equipamento.

Após o glicerol ser processado em uma mistura de gases, deve ser exaurido do reator. Em seu percurso de saída, troca calor com o leito poroso, onde parte da energia fica retida no reator, e ainda troca calor com trocador de calor superior, porém, ainda sai do reator com uma temperatura maior que a temperatura ambiente, essa perda representa o último termo da equação do balanço de energia no reator (Q_{escape}). O calor exaurido com os gases de produto é calculado através do conhecimento da entalpia da mistura de gases total, representado pela soma de todos os componentes: O_2 , CO_2 , H_2 , N_2 , CO , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , à temperatura de saída do reator (56°C). O valor encontrado através do somatório da variação de entalpia dos gases que compõe os produtos foi $Q_{\text{escape}} = 50 \text{ W}$. Representando 5,3 % da energia de entrada total. Esse termo difere do Q_{formado} , onde foi calculado o valor de energia potencial química contida nos gases combustíveis formados.

6.3 Movimentação da Frente de Chama

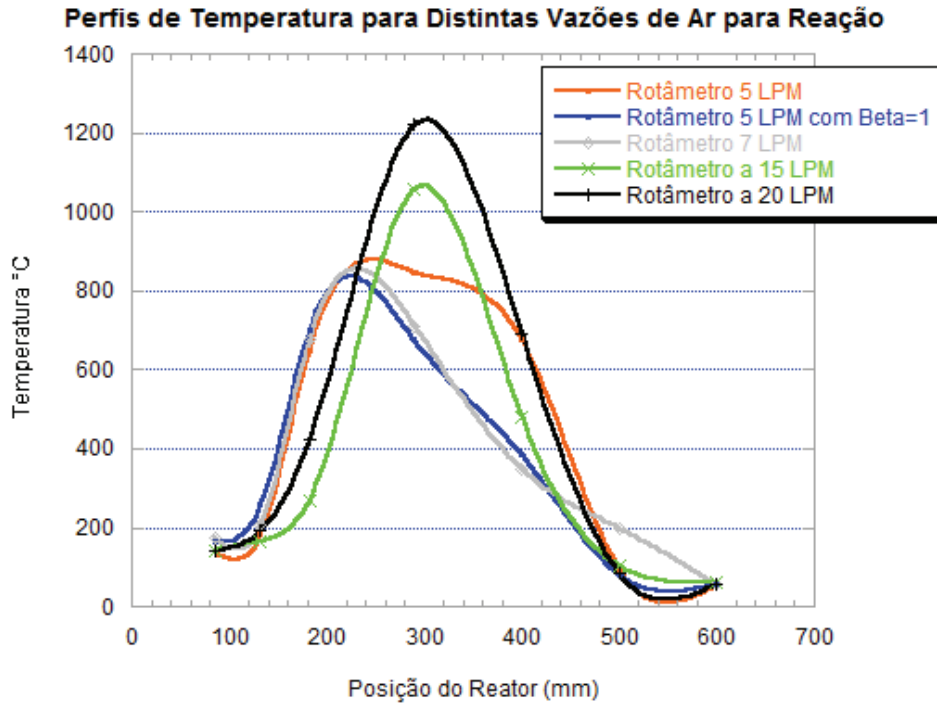
Analisando os perfis obtidos na Figura 25, é possível verificar que um aumento na vazão de ar para reação promove o aumento de temperatura devido a uma maior disponibilidade de oxigênio e consequente oxidação do combustível, liberando mais energia.

O aumento na temperatura faz com que a frente de chama se desloque para um ponto mais central, formando um perfil parabólico um pouco mais distante da extremidade que possui a mistura líquida em evaporação.

Para uma mesma vazão de trabalho de 5 LPM quando adicionada água ao processo pode ser verificada a diminuição de temperatura do perfil. O motivo está relacionado à necessidade de energia adicional requerida pela reação para evaporar a água.

Uma análise mais aprofundada é exigida, envolvendo a repetição de testes para descobrir mais detalhes sobre o posicionamento e movimentação da frente de chama em relação aos parâmetros de velocidade de escoamento dos gases, razão de equivalência e velocidade de evaporação.

Figura 22: Perfis de Temperatura obtido para distintos Vazões de Ar para Reação



6.4 Velocidade Superficial de Escoamento dos Fluídos

Considerando ainda os resultados obtidos no Ensaio 04, a velocidade de escoamento dos gases v_g foi determinada nessa seção através do cálculo da vazão total que flui no interior do meio poroso. A mistura de gases é constituída da fração de glicerol que evapora em conjunto com a fração de ar comprimido que é injetado para a reação:

Para o cálculo da área de escoamento do reator é necessário saber sua área interna, o diâmetro interno do reator é $r_{int} = 0,025$ m:

$$A_{int} = \pi r_{int}^2 \quad (32)$$

Porém, a área efetiva de escoamento deve ser calculada levando em conta as restrições que o meio poroso oferece. Para o leito poroso de esferas de 5mm de diâmetro, a porosidade média é $\epsilon = 0,4$:

$$A_{ef} = A_{int} \cdot \epsilon \quad (33)$$

$$A_{ef} = 7,8540E-04 \text{ m}^2$$

A vazão de glicerol no momento da análise foi de $m_{comb} = 0,140 \text{ kg/h}$. Calculando a massa molar equivalente da mistura dos gases de saída e utilizando a Lei do Gás perfeito, para as condições de pressão e temperatura ambiente, o seguinte valor de densidade para a mistura de saída foi obtido $d = 0,862 \text{ m}^3/\text{kg}$. A vazão volumétrica de combustível é igual a $V_{comb} = 3,35222E-05 \text{ m}^3/\text{s}$.

No momento da análise realizada, a vazão do ar comprimido para reação foi de 7 l/min , equivalendo a $V_{ar} = 1,1667E-04 \text{ m}^3/\text{s}$ na temperatura de 25°C .

A vazão total que atravessa o reator no momento da análise é igual a $V_{tot} = 1,5019E-04 \text{ m}^3/\text{s}$.

Considerando que os gases atravessam o reator através do leito poroso, a velocidade superficial de escoamento dos gases calculada para o **Ensaio 04** ($m_{comb} = 140 \text{ g/h}$, $\Phi = 1,5$ e 7 LPM) foi de $v_g = 0,19 \text{ m/s}$.

Utilizando os mesmos valores de densidade dos gases de produto, os valores de velocidade superficial dos gases foram calculados para os outros ensaios:

Para o reator operando sob as condições do **Ensaio 01** ($m_{comb} = 165 \text{ g/h}$, $\Phi = 1,2$ e 10 LPM) temos que $v_g = 0,25 \text{ m/s}$.

Para o reator operando sob as condições do **Ensaio 02** ($m_{comb} = 192 \text{ g/h}$, $\Phi = 1,5$ e 10 LPM) temos que $v_g = 0,25 \text{ m/s}$.

Para o reator operando sob as condições do **Ensaio 03** ($m_{comb} = 170 \text{ g/h}$, $\Phi = 1,2$ e 12 LPM) temos que $v_g = 0,30 \text{ m/s}$.

Para o reator operando sob as condições do **Ensaio 05** ($m_{comb} = 180 \text{ g/h}$, $\Phi = 2,5$ e 5 LPM) temos que $v_g = 0,15 \text{ m/s}$.

As condições de escoamento obtidas nos ensaios situaram-se na zona de regime de escoamento para a combustão de gases ($0,2$ a $0,3 \text{ m/s}$) aplicada a combustão em meios porosos ótimo estudado por Souza, 2009.

Os valores de velocidade obtidos podem vir a servir como futuro parâmetro de projeto para otimização de um reator para combustíveis líquidos.

O baixo regime de velocidade de propagação dos gases no Ensaio 05, em conjunto com a razão de equivalência utilizada apresentaram instabilidade e diminuição contínua de temperatura durante o ensaio.

Tabela 7: Resumo das condições obtidas nos 5 Ensaios Principais

Ensaio	$m_{comb}(g/h)$	Φ	$V (l/min)$	$vg (m/s)$
4	140	1,5	7	0,19
1	165	1,2	10	0,25
3	170	1,2	12	0,30
5	180	2,5	5	0,15
2	192	1,5	10	0,25

6.5 Deposição de Carbono na Superfície dos Componentes

Foi observado que ao término dos Ensaios realizados, ocorreu grande deposição de material particulado em toda área interna do reator.

As esferas de alumina e as cerâmicas isolantes receberam uma camada de carbono em sua superfície como mostrado na Figura 33 do Anexo 9, fazendo com que o material de outrora isolante eletricamente passasse a ser condutor de energia elétrica.

Ocorreu deposição na superfície do trocador de calor superior como mostrado na Figura 30 do Anexo 9.

O efeito inesperado de condução de energia elétrica fez com que o aparato inicialmente projetado com bom isolamento elétrico passasse a ter uma corrente elétrica circulando por todo corpo do reator, tornando sua operação perigosa, levando a tomada de precauções maiores no momento dos ensaios.

7 CONCLUSÃO

O desenvolvimento desse modelo não-convencional de gaseificador, projetado e operado segundo os fundamentos da Combustão de Filtração (CF), comprovou a viabilidade técnica em se utilizar um meio poroso para gaseificação da biomassa líquida. Os objetivos estabelecidos, por ocasião do planejamento da pesquisa, foram atingidos em sua maioria, apesar de se estar lidando com ineditismo, em termos de projeto de reator nessa área gaseificação. O método de produção do gás de síntese a partir da oxidação parcial, a qual foi adotada como etapa primária de experimentação do gaseificador, demonstrou a capacidade de processamento da biomassa, com boa estabilidade de reação. Neste contexto, o glicerol, enquanto biomassa líquida de referência para estudo e desenvolvimento de processo, pode ser convertido plenamente em gás de síntese, produzindo um gás de significativo poder calorífico.

Os resultados experimentais e teóricos mostraram coerência, em que os parâmetros calculados analiticamente, ajudaram minimizar o tempo e custo de desenvolvimento do gaseificador poroso. Nos experimentos, importantes fenômenos de processo puderam ser observados, os quais caracterizam o princípio de funcionamento desse tipo de gaseificador. Exemplos disso são: i) a propagação da onda de combustão, a qual mantém autossustentação a uma determinada distância em relação à superfície do líquido; ii) o perfil de distribuição de temperatura no meio poroso; iii) a estabilidade da reação como função da razão de equivalência, dentre outros.

A inserção de um trocador de calor na parte superior do gaseificador para extração simultânea de energia da reação, mostrou ser uma estratégia eficaz de controle térmico de processo, sobretudo, garantindo estabilidade e segurança para a instalação. Por outro lado, a coluna de líquido (biomassa), na parte inferior do gaseificador, serviu com barreira térmica para propagação da onda de calor, mantendo um gradiente de temperatura que protegia sua extremidade.

A aplicação de outros métodos de produção de gás de síntese no gaseificador poroso, a exemplo da reforma autotérmica, é uma etapa imediatamente subsequente, que após este trabalho pode ser implementada. Da mesma forma, o processamento da glicerina, proveniente de plantas industriais de produção de biodiesel (com concentração de impurezas e água), é uma das próximas metas de pesquisa, tendo em conta o sucesso deste trabalho de pesquisa. Assim, esse gaseificador poroso para biomassa líquida apresenta-se como uma alternativa viável economicamente, para mitigar os impactos ambientais decorrentes dos grandes estoques atuais de glicerina nas plantas industriais de transesterificação de óleos vegetais em biodiesel.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARCELLOS, W.M.; SAVELIEV, A.V.; KENNEDY, L.A.; SOUZA, L.C.E.O.; AGUIAR, I.B.C.; Hydrogen synthesis in a reciprocal flow porous reactor with energy extraction, Proceedings of ECOS 2009 - 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Foz do Iguaçu, Paraná, Brazil (2009);

BARCELLOS, W. M.; SAVELIEV, A. V.; KENNEDY, L. A., Low emission saturated steam boiler with reciprocal flow inert porous media combustor operating on ultra-lean natural gas/air mixtures, Clean Air Conference, Lisbon, Portugal, 2003.

BABKIN, V. S., Filtration combustion of gases, present state of affairs and prospects, Pure and Applied Chemistry 65, 1993. pp. 335-344.

BABCOK E WILCOX, Steam its Generation and Use, 40th edition, 1992

BESTETI, M. D. 1, SANTOS, D. G. F. 1, CARVALHO, S. C. 2 E ASSIS, J. A. Avaliação Termodinâmica Da Produção De Hidrogênio A Partir Da Reforma A Vapor Do Metano, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005

BINGUE JACQUES P., Filtration Combustion of Methane and Hydrogen Sulfide in Inert Porous Media: Theory and Experiments, Thesis, University of Chicago Illinois, 2003

COELHO, SUANI TEIXEIRA, SILVA, ORLANDO CRISTIANO, VELÁZQUEZ, SÍLVIA MARIA STORTINI GONZÁLEZ, MONTEIRO, MARIA BEATRIZ C.A., A utilização de óleo de palma “in natura” como combustível em grupos geradores a diesel., Trabalho apresentado e publicado no I Congresso Internacional de Bioenergia, 18 a 21 de Outubro de 2004 em Campo Grande, MS

CONTARIN, F.; BARCELLOS, W. M.; SAVELIEV, A. V.; KENNEDY, L. A., A porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchanger, Proceed. ASME Summer Heat Transfer Confer., 2003. Paper no. HT2003-47098.

CORDOBA, AYMER YEFERSON MATURANA, Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável, Tese de Doutorado, São Carlos, 2011

DRAYTON, M. K.; SAVELIEV, A. V.; KENNEDY, L. A.; FRIDMAN, A. A., Syngas production using superadiabatic combustion of ultra-rich methane-air mixtures, Proceedings of Combustion Institute, 27, 1998. pp. 1361-1367.

FERNANDEZ, A. ARENILLAS, J.M. BERMUDEZ, J.A. MENENDEZ, Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst Y. Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain, 2009

FERNANDEZ, A. ARENILLAS, J.M. BERMUDEZ, J.A. MENENDEZ, Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production, Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain, 2008

INCROPERA, FRANK P., DEWITT, DAVID P., Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa, 2006

JUGJAI, S., RUNGSIMUNTUCHART, N., High efficiency heat-recirculating domestic gas burners. Experimental Thermal and fluid Science 26, 581–592, 2002.

KAPLAN, M., HALL, M.J., The combustion of liquid fuels within a porous media radiant burner. Experimental Thermal and Fluid Science 11 (1), 13–20, 1995.

KAVIANY, M., Principles of heat transfer in porous media, Ed. Springer-Verlag, New York, NY, 1995.

KENNEDY, L. A.; FRIDMAN, A. A.; SAVELIEV, A. V., Superadiabatic combustion in porous media: wave propagation, instabilities, new type of chemical reactor, Fluid Mechanics Research 22, 1995. pp. 1-26.

KNOTHE, Gerhard, *et al*, Manual do Biodiesel, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

MOHAMAD ET AL, Combustion in porous media and its applications – A comprehensive survey, Porous Media Combustion Laboratory, School of Mechanical Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, 14300 Nibong Tebal, Penang, Malaysia, 2008

MOTA, CLAUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A. DA AND GONÇALVES, VALTER L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Quím. Nova, v.32, nº3, p. 639 – 648, 2009.

PETERSON, C., G. MOLLER, R. HAWS, X. ZHANG, J. THOMPSON AND D. REECE, “Optimization of a Batch Type Ethyl Ester Process”, From Ethyl Ester Process Scale-up and Biodegradability of Biodiesel report for the United States Department of Agriculture. Final report (303), November (1996).

RIVALDI, JUAN DANIE, L SARROUH, BOUTROS FOUAD, FIORILO, RODOLFO, SILVA, SILVIO SILVÉRIO, Glicerol de biodiesel, Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel, Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, 2007

ROSILLO-CALLE FRANK, BAJAY SERGIO V., ROTHMAN HARRY, Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira, UNICAMP, 2005

SOUZA LUÍS CARLOS EDUARDO OLIVEIRA, Estudo Teórico-Experimental De Uma Caldeira De Queimador Poroso Recíproco Aplicada Ao Biogás, Universidade Federal do Ceará, Dissertação, 2009

STEIN YOLANDA S AND , JR .MICHAEL JERRY ANTAL, A Study of the Gás Phase Pyrolysis of Glycerol, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ 08544 (iU S. A.), 1982

STRIUGAS NERIJUS, Investigation Of Hydrogen Rich Gas Production By Thermal Glycerol Fraction Decomposition, Kaunas University Of Technology Lithuanian Energy Institute , Kaunas, Tese, 2009

SVOBODA K, POHORELY M, HARTMAN M, MARTINEC J. Pretreatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification. *Fuel Process Technol* 2009.

TAKAMI, H., SUZUKI, T., LTAYA, Y., HASATANI, M., Performance of flammability of kerosene and NO_x emission in the porous burner. *Fuel* 77, 165–171, 1998.

TSENG, C.-J., HOWELL, J.R.,. Combustion of liquid fuels in a porous radiant burner. *Combustion Science and Technology* 112, 141–161, 1996

URNS, S.R. *An Introduction to Combustion, Concepts and Applications*, McGraw-Hill, 2000.

VALLIYAPPAN, Thiruchitrambalam. *Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes*. 2004. 107 f. Dissertação de Mestrado (4º) - Departamento de Department Of Chemical Engineering, University Of Saskatchewan, Saskatchewan, 2004.

VAN DER DRIFT ET AL, *Entrained Flow Gaseification of Biomass*, Project by ECN and Shell Global Solutions, 2004.

ZHDANOK, S. A.; KENNEDY, L. A.; KOESTER, G., Superadiabatic combustion of methane air mixtures under filtration in packed bed, *Combustion and Flame*, 100, pp. 221-231. 1995.

ZARANTE, PAOLA HELENA BARROS, *Análise de Aldeídos na Exaustão de Motores por Cromatografia a Gás*, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, BH, 2007

9. ANEXOS

Figura 23: Reator montado aguardando início de ensaio



Figura 24: Instrumentos de monitoramento e controle.



Figura 25: Isolamento refratário de caldeira 12,5 mm de espessura



Figura 26: Flange Inferior com válvulas de retenção de entrada de fluidos



Figura 30: Flange Superior, detalhe do trocador de calor em cobre



Figura 27: Flange Superior, detalhe da tubulação de exaustão em aço carbono com demais conexões e saída de resistência elétrica de aquecimento do leito



Figura 28: Resistência elétrica sendo montada no reator com tubos cerâmicos isolantes



Figura 29: Deposição de Carbono na Superfície das Esferas de Alumina



Figura 30: Medidor de Nível



Figura 31: Sistema de Resfriamento e Desumidificação dos gases de produto para Análise cromatográfica



Figura 32: Bomba de Vácuo para recolhimento de amostras



Figura 33: Aparato completo montado aguardando ensaio



Figura 34: Recipiente de Coleta de Amostra (Cilindro em Aço Inox) e Bolsão para Armazenamento de Amostra



Tabela 8: Análise cromatográfica dos gases de produtos obtidos no Ensaio 04

