



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

IAGO LINS CAVALCANTI

**PROJETO DE PROTÓTIPO DE QUEIMADOR POROSO PARA BIOMASSA LÍQUIDA
COM IGNIÇÃO LANÇA-CHAMAS A PARTIR DE ESTUDOS COM O GLICEROL**

FORTALEZA

2017

IAGO LINS CAVALCANTI

PROJETO DE PROTÓTIPO DE QUEIMADOR POROSO PARA BIOMASSA LÍQUIDA
COM IGNIÇÃO LANÇA-CHAMAS A PARTIR DE ESTUDOS COM O GLICEROL

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Energias Renováveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Engenheiro de Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. William Magalhães
Barcellos

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C365p Cavalcanti, Iago lins.

Projeto de protótipo de queimador poroso para biomassa líquida com ignição lança - chamas a partir de estudos com o glicerol. / Iago lins Cavalcanti. – 2017.

120 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Energias Renováveis, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos.

1. Combustão. 2. Reforma. 3. Biomassa líquida. 4. Glicerol. 5. Leito poroso. I. Título.

CDD 621.042

IAGO LINS CAVALCANTI

PROJETO DE PROTÓTIPO DE QUEIMADOR POROSO PARA BIOMASSA LÍQUIDA
COM IGNIÇÃO LANÇA-CHAMAS A PARTIR DE ESTUDOS COM O GLICEROL

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Energias Renováveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Engenheiro de Energias Renováveis.

Aprovada em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. William Magalhães Barcellos (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Me. Paulo Herbert França Maia Júnior

Faculdade Maurício de Nassau

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Giovanna Alves Lins e Francisco Ronildo Cavalcante, e aos meus irmãos, Rafael Alves Lins, Thiago Alves Lins e Lara'Iane Lins, que sempre me apoiaram durante toda minha formação. Não teria chegado até aqui sem seu apoio.

Ao meu orientador, Dr. William Magalhães Barcellos, que me mostrou exemplo de profissionalismo e trabalho e também me foi um grande conselheiro nas decisões da minha vida. Serei sempre grato pela sua paciência.

Aos companheiros de trabalho, Rafael Parente, Filipe Sousa, João Igor Leitão, Pedro Dias, Mateus Lopes e Iago Chagas, com os quais troquei muitas experiências, conhecimentos e boas conversas durante toda essa jornada.

A todos os meus amigos, que felizmente são muitos, os quais sempre me ajudaram e também me faziam esquecer as dificuldades com momentos de descontração.

A Expedito Parente, que marcou história no Brasil e no mundo com sua pesquisa pioneira sobre a produção do biodiesel. Este trabalho simplesmente não existiria sem sua contribuição à ciência.

Ao PIBITI, por me ter disponibilizado auxílio financeiro durante parte do projeto.

À Oficina Polaris, pela solicitude e disposição durante a realização deste trabalho e pelo aprendizado.

À LUBNOR e ao GPSA, por terem se disposto a realizar as análises cromatográficas das amostras.

Às equipes do LACER, LAFFER, LAERO, LAMETRO, LABMAT, PET Mecânica, Siará Baja e LAMOTRIZ pelo apoio oferecido durante este trabalho.

À UFC que, além de ter me proporcionado todo o conhecimento e vivência da engenharia, me fez ter experiências que marcarão toda minha vida profissional e pessoal.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho é o resultado de investigações complementares em torno do desenvolvimento de um reator poroso de gaseificação aplicada à biomassa líquida, no qual o glicerol, decorrente da transesterificação de óleos vegetais na produção de biodiesel foi utilizado como substrato de referência para esse desenvolvimento. Neste contexto, foram verificados diferentes fenômenos relacionados à combustão da biomassa líquida, sendo que, em primeira instância, foi analisado o processo de oxidação parcial do glicerol no interstício de um leito poroso, constituído de Al_2O_3 , com a intenção de se determinar parâmetros de operação e dominar o processo de produção de gás de síntese, sendo alcançado um rendimento térmico de 20% e concentrações de 1% de hidrogênio e 0,7% de monóxido de carbono nos produtos. O segundo estudo trata-se da realização da pirólise do glicerol em uma matriz porosa semelhante à do estudo anterior, no intuito de se determinar os gases formados pelo aquecimento do glicerol, que alimentam de fato a zona de combustão, tendo-se como produtos dióxido de carbono, iso-butano e iso-pentano. Em paralelo, foram realizadas simulações computacionais simplificadas da oxidação parcial e da pirólise do glicerol através do software AspenTech, sendo possível fazer uma confrontação entre resultados experimentais e simulados. Estes estudos viabilizaram a concepção de um protótipo de reator de combustão de biomassa líquida cujo projeto engloba dispositivos e acessórios complementares de operação, como exemplo o sistema de ignição lança-chamas, caracterizando a inserção de componentes auxiliares de operação com inovação tecnológica. Ressalta-se o fato desse desenvolvimento ser o escopo principal do presente projeto, com a finalidade de equipar o Laboratório de Combustão e Energias Renováveis da Universidade Federal do Ceará, para realização de estudos futuros na área de gaseificação de biomassa líquida.

Palavras-chave: Combustão, reforma, biomassa líquida, glicerol, leito poroso, lança-chamas.

ABSTRACT

This work is the result of complementary investigations concerning the development of a gasification porous reactor applied to liquid biomass, in which glycerol, resulting from the transesterification of vegetable oils in the biodiesel production, was used as a reference substrate to this development. In this context, several phenomena related to the combustion of liquid biomass were verified. In the first instance, the partial oxidation of glycerol in the interstice of a porous bed consisting of Al_2O_3 was analysed in order to determine operating parameters and master the synthetic gas production process, reaching a thermal efficiency of 20% and concentrations of 1% of hydrogen and 0.7% of carbon monoxide in the products. The second study deals with the pyrolysis of glycerol in a porous media similar to the previous one in order to determine the gases produced by the heating of glycerol, which actually feed the combustion zone, having carbon dioxide, isobutane and isopentane as products. Parallel to those experiments, simplified computer simulations of the partial oxidation and the pyrolysis of glycerol were performed by the software AspenTech, so that a comparison between experimental and simulated results could be done. Those studies enabled the design of a prototype of liquid biomass reactor whose project encompasses complementary operating devices and accessories, for example: the flamethrower ignition system, which characterizes the insertion of auxiliary operating components with technological innovation. It is important to highlight that this development is the main scope of this project with the purpose of equipping the *Laboratório de Combustão e Energias Renováveis* (Combustion and Renewable Energy Laboratory) of the *Universidade Federal do Ceará* for further studies regarding liquid biomass gasification.

Keywords: Combustion, reformation, liquid biomass, glycerol, porous bed, flamethrower.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Esquema de obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos	20
Figura 2	– Foto com detalhamento do Meio Poroso	22
Figura 3	– Sistema de ignição por centelhamento inserido no meio poroso	29
Figura 4	– Sistema de ignição por chama piloto	30
Figura 5	– Tubos de quartzo selecionados para estudo	30
Figura 6	– a) Linhas de corrente do tubo de 3/4"; b) Campos de velocidade do tubo de 3/4" ..	31
Figura 7	– Foto da bancada de teste da primeira fase do projeto	32
Figura 8	– Principais setores industriais de utilização da glicerina.....	35
Figura 9	– Produção anual de biodiesel (B100) no Brasil de 2005 a 2007 conforme Resolução ANP nº 42/2004.....	36
Figura 10	– Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de tri-acilglicerídeos.....	37
Figura 11	– Possíveis reações ocorrentes na pirólise do glicerol	40
Figura 12	– Esquema para pirólise do glicerol	41
Figura 13	– Esquema da oxidação parcial do glicerol.....	42
Figura 14	– Desenho em corte do reator de combustão de biomassa líquida	45
Figura 15	– Diagrama de operação do protótipo	47
Figura 16	– Desenho esquemático de componentes aplicados ao reator de oxidação parcial.....	48
Figura 17	– Desenho da instalação dos termopares no gaseificador	49
Figura 18	– Foto do aparato utilizado para a pirólise do glicerol.....	59
Figura 19	– (a) Desenho esquemático do reator de pirólise; (b) Foto de peças confeccionadas do protótipo	62
Figura 20	– Desenho da peça cerâmica isolante.....	63
Figura 21	– Foto do reator de pirólise com tubulações para coleta de gases	64
Figura 22	– a) Desenho esquemático do aparato para fornecimento contínuo de combustível; b) Desenho da bomba de óleo utilizada no aparato.....	65
Figura 23	– Foto do aparato de bombeamento de óleo depois de montado	66
Figura 24	– Esquema de equipagem da bomba com dispositivos de refinamento da vazão	68
Figura 25	– Desenho do corpo do queimador	77

Figura 26	– Diagrama representativo do fornecimento de biomassa líquida para o reator e da exaustão dos gases.....	78
Figura 27	– a) Esquema de funcionamento da bomba de engrenagem micro anular; b) Representação da noção de dimensão da bomba	79
Figura 28	– Desenho exibindo base do reator	80
Figura 29	– Diagrama representativo do fornecimento de ar para o reator e para o SILC ..	80
Figura 30	– Desenho detalhado do recuperador de calor	81
Figura 31	– Desenho da chapa metálica com orifícios.....	82
Figura 32	– Diagrama representativo do fornecimento de água para resfriamento do gaseificador.....	82
Figura 33	– a) Desenho do flange superior; b) Desenho com detalhamento do trocador de calor	83
Figura 34	– Desenho da pré-câmara cerâmica	83
Figura 35	– Desenho do reator com sistema de ignição lança-chamas	84
Figura 36	– Diagrama representativo do fornecimento de combustível para o SILC	85
Figura 37	– Diagrama representativo da ignição elétrica do SILC	86
Figura 38	– a) Desenho esquemático da válvula corta-chama; b) Representação em estrutura de arame da válvula corta-chama; c) Vista explodida do SILC.....	87
Figura 39	– Diagrama representativo dos pontos de instalação dos termopares.....	88
Figura 40	– Desenho do reator com a peça cerâmica para os termopares tipo S	89
Figura 41	– Desenho do reator com detalhamento do visualizador de nível.....	91
Figura 42	– Desenho do adaptador com furo oblongo para o visualizador de nível.	92
Figura 43	– Análise cromatográfica dos produtos gasosos obtidos no ensaio 4	99
Figura 44	– Desenho esquemático do circuito térmico equivalente do reator.	101
Figura 45	– Detalhes técnicos do método de cromatografia gasosa por FID	104
Figura 46	– Rotas da pirólise do glicerol	106
Figura 47	– Rotas possíveis para a reforma a vapor do glicerol	107
Figura 48	– Foto do flange inferior do reator válvulas de retenção para fornecimento de reagentes do processo.....	109
Figura 49	– Foto do flange superior do reator de oxidação parcial com tubulação do trocador de calor.....	109
Figura 50	– Foto da resistência utilizada no reator de oxidação parcial envolvida por cerâmicas isolantes.....	109

Figura 51	– Foto do corpo do reator de oxidação parcial com termopares inseridos em seu comprimento	110
Figura 52	– Foto do sistema de desumidificação das amostras para análise cromatográfica	111
Figura 53	– Foto da bomba de vácuo para coleta de amostras.....	111
Figura 54	– Foto dos rotômetros, bombas e termômetros utilizados para monitorar a operação .	111
Figura 55	– Foto com detalhamento do indicador de nível instalado no corpo do reator de oxidação parcial.....	112
Figura 56	– Foto de termopar utilizado nos testes.....	112
Figura 57	– Desenho da peça cerâmica utilizada para instalação dos termopares tipo S...	118
Figura 58	– Desenho do tubo de aço para proteção do visualizador de nível	118
Figura 59	– Desenho do sistema de ignição lança-chamas após montado.....	119
Figura 60	– Desenho do protótipo com detalhamento dos acessórios no flange superior .	119

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Comparação da Temperatura x Razão de Equivalência da CF em relação à queimadores convencionais	26
Gráfico 2	– Propagação da Onda de Combustão de Filtração	27
Gráfico 3	– Concentração teórica dos produtos da oxidação parcial e entalpia da reação como função do coeficiente de excesso de ar	43
Gráfico 4	– Perfil de temperaturas do ensaio 2	51
Gráfico 5	– Variação do nível de óleo do ensaio 2	52
Gráfico 6	– Perfis de Temperatura obtidos para distintas vazões de ar na reação	56
Gráfico 7	– Curvas de tensão x vazão da bomba de glicerol para diferentes viscosidades	67
Gráfico 8	– Composição da corrente de produto para a Oxidação Parcial do Glicerol	71
Gráfico 9	– Energia requerida para o processo de oxidação parcial do glicerol em função do número de moles de oxigênio adicionado.....	72
Gráfico 10	– Composição do produto pela temperatura na condição de equilíbrio para a pirólise do glicerol a pressão de 1 bar.....	73
Gráfico 11	– Resultado do cromatograma da amostra de glicerol coletada.....	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	– Perdas de calor nas seções do reator	54
Quadro 2	– Cálculo da energia química formada durante ensaio 4	55
Quadro 3	– Cálculo do calor perdido pela exaustão dos gases	55
Quadro 4	– Composição dos gases de exaustão com o tempo e temperatura de aquecimento ...	60
Quadro 5	– Estimativa de variáveis termodinâmicas.....	70
Quadro 6	– Output gerado pelo AspenPlus com as composições no equilíbrio	70
Quadro 7	– Comparação entre as concentrações de produtos da oxidação parcial.....	74
Quadro 8	– Parâmetros fluidodinâmicos dos ensaios	103
Quadro 9	– Descrição dos componentes do protótipo queimador	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	– Alumínio
Al ₂ O ₃	– Óxido de alumínio
B2	– Diesel com percentual de 2% de biodiesel
B5	– Diesel com percentual de 5% de biodiesel
B100	– Biodiesel puro
CENPES	– Centro de Pesquisa da Petrobras
CH ₄	– Metano
C ₂ H ₄	– Eteno
C ₃ H ₄ O	– Acroleína
C ₃ H ₆	– Propeno
C ₃ H ₆ O ₂	– Hidroxiacetona
C ₃ H ₆ O ₃	– Dihidroxiacetona
C ₃ H ₆ O ₃	– Gliceraldeído
C ₃ H ₈	– Propano
C ₃ H ₈ O ₃	– Glicerol
C ₄ H ₁₀	– Butano
C ₅ H ₁₂	– Pentano
CO	– Monóxido de Carbono
CO ₂	– Dióxido de Carbono
CF	– Combustão por Filtração
Cr	– Cromo
Fe	– Ferro
FID	– Detector de ionização de chama
GPSA	– Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção
HNP M	– HNP Mykrosysteme
H ₂	– Gás hidrogênio
H ₂ O	– Água
LACER	– Laboratório de Combustão e Energias Renováveis
LUBNOR	– refinaria de Lubrificantes e Derivados do Nordeste
NPL	– Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
N ₂	– Gás nitrogênio
O ₂	– Gás oxigênio

- PCI – Poder calorífico inferior de uma substância
- PNPB – Produção e Utilização do Biodiesel
- RPGR – Reator de Gaseificação por Reforma
- SILC – Sistema de Ignição por Lança-Chamas
- TCD – Detector de condutividade térmica

LISTA DE SÍMBOLOS

T_0	– Temperatura da mistura fresca	[K]
ΔT	– Variação de temperatura	[K] ou [°C]
v_{gf}	– Velocidade de escoamento da mistura fresca	[m/s]
v_{cw}	– Velocidade do volume de controle	[m/s]
ΔH	– Variação de entalpia	[J]
Φ	– Razão de equivalência;	
\dot{m}_{ar}	– Vazão mássica de ar	[kg/s]
$\dot{m}_{combustível}$	– Vazão mássica de combustível	[kg/s]
ΔH°	– Variação de entalpia de formação	[J]
a, b, c, d, e, f	– Coeficientes estequiométricos das reações químicas	
ε	– Porosidade do leito	
r'	– Taxa de Regressão da cota de nível da coluna de combustível	[mm/min]
$Q_{químico}$	– Energia química por unidade de tempo	[J/s]
Q_{exch}	– Calor extraído da reação	[J/s]
$Q_{paredes}$	– Taxa de perda de calor pelas paredes do reator	[J/s]
$Q_{formado}$	– Taxa de energia contida nos produtos da reação	[J/s]
Q_{escape}	– Taxa de calor perdida pelos gases de escape	[J/s]
q_1	– Perdas de calor na seção 1 do reator	[kJ/m.s]
R_{total}	– Resistência térmica total do circuito térmico	[W/m ² .K]
l_1	– Comprimento da seção 1 do rator	[m]
T_1	– Temperatura medida pelo termopar 1	[K]
T_∞	– Temperatura do meio externo	[K]
PCI	– Poder calorífico inferior dos produtos	[kJ/kg]
$\dot{m}_{trocador}$	– Vazão mássica de água do trocador de calor	[kg/s]
ρ	– Densidade do composto da reação	[kg/m ³]
\dot{m}	– Vazão mássica do composto da reação	[kg/s]
$q_{químico}$	– Energia química do composto da reação	[W]
c_p	– Calor específico a pressão constante	[J/kg.K]
q_{escape}	– Calor exaurido pelo composto da reação	[W]
MM	– Massa molar do composto da reação	[kg/kmol]
X_{CO_2}	– Percentual volumétrico de CO ₂	
$X_{iso-C_4H_{10}}$	– Percentual volumétrico de iso-C ₄ H ₁₀	

$X_{\text{iso-C}_5\text{H}_{12}}$	– Percentual volumétrico de iso-C ₅ H ₁₂	
G	– Energia livre de Gibbs	[J]
Σ	– Somatório	
N	– Número total de elementos	
μ_i	– Potencial químico do elemento i	[J/mol]
n_i	– Quantidade de matéria do componente i	[mol]
a_{ij}	– Quantidade de átomos do elemento j em 1 mol do composto i	
b_j	– Quantidade de matéria do elemento j	[mol]
M	– Número do último elemento	
L	– Comprimento da câmara de combustão	[m]
D	– Diâmetro interno da câmara de combustão	[m]
Ω	– Relação de volume de óleo por comprimento do reator	[ml/mm]
$\Delta V_{\text{óleo}}$	– Variação do volume de óleo na proveta;	[ml]
$\Delta L_{\text{óleo}}$	– Variação das cotas de óleo no reator	[mm]
α	– Massa de glicerol por comprimento do reator	[g/mm]
ρ_{glicerol}	– Densidade do glicerol	[g/ml]
γ	– Coeficiente de dilatação volumétrica do glicerol	[°C ⁻¹]
ρ_1	– Densidade do glicerol a 25 °C	[g/ml]
ρ_2	– Densidade do glicerol a 290 °C	[g/ml]
V_1	– Volume de glicerol a 25 °C	[ml]
V_2	– Volume de glicerol a 290 °C	[ml]
\dot{m}_s	– Vazão mássica de saída do volume de controle	[g/min]
r_{manta}	– Raio da manta cerâmica	[mm]
$r_{\text{refratário}}$	– Raio do refratário	[mm]
r_{interno}	– Raio interno da câmara	[mm]
k_{manta}	– Coeficiente de condutividade térmica da manta cerâmica	[W/m.K]
$k_{\text{refratário}}$	– Coeficiente de condutividade térmica do refratário	[W/m.K]
h_{ambiente}	– Coeficiente de convecção ambiente	[W/m ² .K]
π	– Razão entre diâmetro e raio de uma circunferência (pi)	
R_{manta}	– Resistência térmica da manta isolante	[m.K/W]
$R_{\text{refratário}}$	– Resistência térmica do refratário	[m.K/W]
R_{ambiente}	– Resistência térmica do ambiente externo	[m.K/W]
R_i	– Resistência térmica do componente i do circuito térmico	[m.K/W]
R_{total}	– Resistência térmica total do circuito térmico	[m.K/W]

m_{ar}	– Vazão mássica de ar	[kg/s]
V'_{ar}	– Vazão volumétrica de ar	[m ³ /s]
ρ_{ar}	– Densidade do ar	[g/l]
$V'_{produtos}$	– Vazão volumétrica dos produtos	[m ³ /s]
R	– Constante universal dos gases perfeitos	[J/mol.K]
T	– Temperatura	[K] ou [°C]
P	– Pressão	[Pa]
$\rho_{produtos}$	– Densidade dos produtos	[kg/m ³]
$\%V$	– Concentração volumétrica	
Δh_i	– Variação de entalpia específica do composto	[kJ/kmol]
A_{ef}	– Área interna efetiva	[m ²]
A_{int}	– Área interna total	[m ²]
V	– Velocidade de escoamento dos gases de exaustão	[m/s]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	24
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1	Combustão de Filtração	25
3.2	Sistema de ignição lança-chamas (SILC)	28
3.2.1	<i>Estudos de Aguiar (2010)</i>	30
3.3	A gaseificação de combustíveis e as técnicas de reforma	33
3.4	Questões relacionadas ao glicerol	35
4	METODOLOGIA	38
4.1	Análise teórica da pirólise e oxidação parcial do glicerol	39
4.1.1	<i>Pirólise</i>	39
4.1.2	<i>Oxidação Parcial</i>	41
4.2	Ensaio da oxidação parcial do glicerol	43
4.2.1	<i>Projeto e aparato experimental do Reator Poroso de Gaseificação por Reforma</i>	44
4.2.2	<i>Dispositivos de monitoramento e controle</i>	47
4.2.3	<i>Resultados dos ensaios</i>	50
4.2.4	<i>Análise termodinâmica</i>	53
4.2.5	<i>Discussão dos resultados</i>	56
4.3	Ensaio da pirólise do glicerol	58
4.3.1	<i>Aparato experimental</i>	58
4.3.2	<i>Resultados e discussão</i>	60
4.4	Protótipo de reator de pirólise	61
4.4.1	<i>Projeto conceitual e desenvolvimento do Reator Poroso de Pirólise</i>	62
4.5	Desenvolvimento de bomba de óleo de fluxo contínuo	64
4.6	Estudo computacional da decomposição térmica e da gaseificação do glicerol	68
4.7	Análise comparativa entre resultados experimentais e simulados	74
5	PROJETO CONCEITUAL DE PROTÓTIPO DE QUEIMADOR POROSO COM IGNIÇÃO LANÇA-CHAMAS	77
5.1	Características gerais	77
5.2	Implementação do SILC	83
5.3	Instrumentos de monitoramento e controle	87
6	CONCLUSÕES	93

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS	95
	APÊNDICE A – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS DA OXIDAÇÃO PARCIAL	99
	APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA TAXA DE ALIMENTAÇÃO DE GLICEROL NA OXIDAÇÃO PARCIAL.....	100
	APÊNDICE C – ENERGIA PERDIDA PELAS PAREDES DO REATOR	101
	APÊNDICE D – ENERGIA QUÍMICA CONTIDA NOS PRODUTOS DA OXIDAÇÃO E CALOR EXAURIDO PELA EXAUSTÃO DE GASES	102
	APÊNDICE E – CÁLCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DE ESCOAMENTO DOS GASES	103
	APÊNDICE F – ANÁLISE DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	104
	APÊNDICE G – REAÇÕES OCORRENTES NA REFORMA DO GLICEROL	106
	ANEXO A – COMPONENTES DO REATOR DE OXIDAÇÃO PARCIAL	109
	ANEXO B – CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DAS PRINCIPAIS CERÂMICAS PRODUZIDAS PELA ENGECEER.....	113
	ANEXO C – DIAGRAMA UNIFILAR DO PROTÓTIPO DE REATOR DE PIRÓLISE.....	114
	ANEXO D – CATÁLOGO PARCIAL DOS MODELOS DE BOMBAS DE ENGRENAGEM MICROANULAR DA HNP M.....	115
	ANEXO E – COMPONENTES DO PROTÓTIPO DE QUEIMADOR CONCEPCIONADO.....	116
	ANEXO F – IMAGEM DE COMPONENTES DO PROTÓTIPO DE QUEIMADOR CONCEPCIONADO	118
	ANEXO G – MÍDIA COM ETAPAS DE MONTAGEM DO PROTÓTIPO DE GASEIFICADOR POROSO PARA BIOMASSA LÍQUIDA	120

1 INTRODUÇÃO

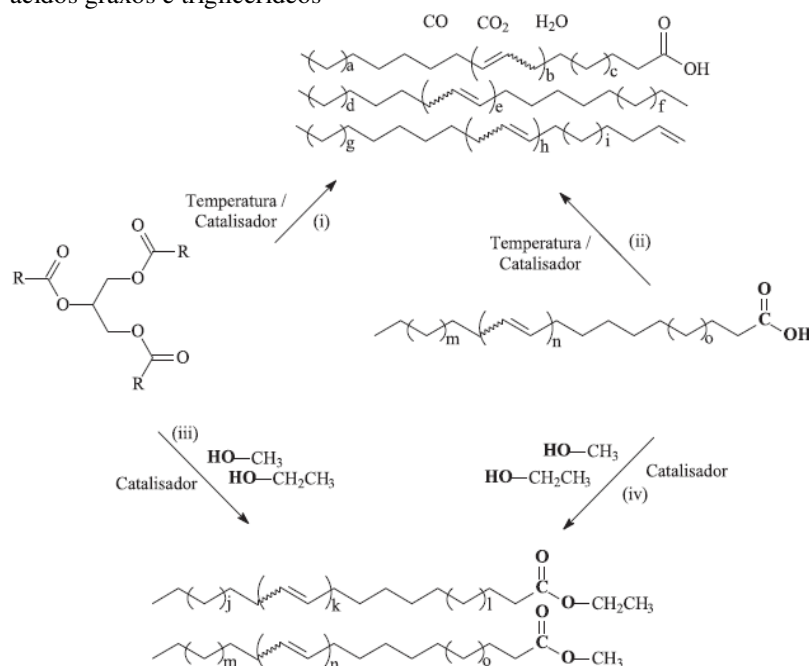
A utilização de recursos renováveis tem sido uma das pautas mais frequentes no que diz respeito à busca de soluções para a crescente demanda energética mundial. No contexto energético, o Brasil ocupa uma posição de liderança, pois a matriz energética nacional apresenta grande variedade e abundância, não só pelas reservas de petróleo, mas principalmente pelas diversas fontes alternativas de energia. De fato, em 2008, 74 % da geração elétrica no Brasil se dá através da geração hidrelétrica (ANEEL, 2008). Além disso, a alta incidência de raios solares e ocorrência de ventos no território reitera a característica do país de grande potencial gerador de energia.

Dentre estas fontes, pode-se destacar a biomassa. Sua oferta é dada principalmente pelos resíduos agrícolas, os quais compreendem a aproximadamente 85% do montante disponível, mostrando uma tendência que este valor dobre até 2020 e quase triplique até 2030. Uma parcela de 10% desta Brasil assume uma posição de liderança, sendo, juntamente com os Estados Unidos, o maior produtor biomassa corresponde ao bagaço de cana-de-açúcar oriunda da produção de etanol. Nesse contexto, o de etanol, além de se destacar pelo seu pioneirismo na sua utilização como combustível alternativo (MME, 2007).

Uma questão que merece atenção trata-se do fornecimento de energia elétrica para as populações sem acesso à rede. Segundo Lásccio (2009), o fornecimento de energia apresenta diversas peculiaridades regionais ao longo do território nacional, sendo encontrados entraves particulares para atender comunidades em cada região. Uma alternativa plausível trata-se da geração descentralizada, a qual ocorreria junta ou próxima aos centros de cargas. Nessas circunstâncias, a produção de energia a partir de pequenas centrais elétricas, através da combustão de biomassa, mostra-se uma solução interessante para este problema. Como exemplo, o autor cita as comunidades que habitam a região Norte do país. Na Amazônia brasileira, 2 milhões de pessoas não têm acesso a energia elétrica. A iluminação noturna nessas localidades é realizada através de lamparinas a base de óleo diesel, que, além de ser insuficiente, provoca doenças respiratórias, principalmente em crianças, e quando uma família ou vilarejo é provido de um grupo-gerador ou motor para mover canoas, parte considerável da renda local é utilizada justamente para a compra de combustível para esses sistemas de geração e propulsão, existindo então muitos geradores que se mantêm desativados devidos ao alto custo de manutenção e de operação (Coelho, 2004). A produção de óleos vegetais de diferentes matérias-primas, como o óleo de palma, óleo de buriti, ou o resíduo oriundo da extração do óleo de copaíba é uma alternativa promissora como combustíveis para a geração

de energia através de sua combustão em caldeiras. Outro caso observa-se no Nordeste do país, onde a mamona, vegetal nativo e abundante da região, também tem teor considerável de óleo, sendo possível sua utilização para a produção de energia. Além de prover melhoria de qualidade de vida a essas pessoas, a utilização de um sistema de geração também desempenha um papel social importante, diminuindo a marginalização social dessas pessoas devido à sua falta de recurso. Para que a aplicação dessa matéria orgânica seja possível, é apresentada, como pauta principal, o seu processamento com a finalidade de se obter que atendam as exigências requeridas para sua utilização nos ciclos térmicos atualmente utilizados. Os biocombustíveis – como são denominados – são obtidos através dos processos de craqueamento (i e ii), transesterificação (iii) ou esterificação (iv) de óleos vegetais e gorduras animais, formados basicamente por ésteres de ácidos graxos e glicerina (Suarez, 2007). Tal processo é necessário, visto que a matéria orgânica crua possui altas viscosidade e densidade, além de conter impurezas tais como água, esteróis e fosfolipídios, tornando sua utilização direta para produção de energia inviável. Um destes métodos corresponde à transesterificação de óleos vegetais através da rota metílica ou etílica, no qual ocorre a reação destes ácidos graxos com um álcool de cadeia curta – metanol ou etanol – na presença de um catalisador, podendo este ser básico ou ácido, obtendo-se um líquido combustível consistindo de ésteres metílicos de ácidos graxos, denominado biodiesel (Meher, 2004).

Figura 1 – Esquema de obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos



Fonte: Suarez et al (2007).

Nos estudos de Valdman (2010), foi concluído que a combustão de biodiesel apresenta menores emissões de óxidos de enxofre, de material particulado e de hidrocarbonetos. Entretanto, o autor afirma que a aplicação desse combustível tem se voltado intensivamente para a aplicação em motores de combustão interna, especialmente no setor automotivo, enquanto que a sua utilização em caldeiras geradoras de vapor ainda está em estudo. Por conta disso, ainda não há disponível regulamentação das emissões para essa finalidade e, tampouco, material científico e técnico que aborde esse tema. É importante ressaltar, todavia, que se pode realizar a queima dos próprios óleos vegetais *in natura*, não sendo obrigatório o processamento destes para geração de energia em sistemas térmicos. Lásccio (2009) enfatiza que o emprego de óleos vegetais crus foi largamente estudado por diferentes autores em motores de combustão interna, não descartando a possibilidade de seu uso, sendo necessário somente adaptar os motores de ciclo Diesel já existentes com uma pré-câmara de combustão, utilização de motores multicomcombustível Elsbett, utilização de aditivos que evitem a formação de depósitos de fuligem e de goma formados durante sua combustão ou modificando certas características dos equipamentos, por exemplo, aumentando-se o diâmetro dos bicos injetores. De uma forma geral, a combustão da biomassa leva à formação de óxidos de nitrogênio e de compostos intermediários oriundos do craqueamento do glicerol presente na matéria orgânica, dos quais se destacam a acroleína, a hidroxiacetona e o acetaldeído (Leitão, 2014).

Em relação às tecnologias para o emprego da matéria orgânica não refinada, a tecnologia de Combustão por Filtração (CF) se apresenta como uma alternativa promissora. Tal método consiste em se realizar a reação no interstício de um leito poroso, o qual é formado por esferas de um material condutor de calor. Essa tecnologia apresenta vantagens de processo, pois retém calor que seria liberado para o meio externo pelos gases de exaustão. Além disso, por uniformizar a distribuição de temperatura na câmara de reação, o leito evita que sejam formadas regiões frias na zona de gaseificação e, por conseguinte, reduz significativamente as emissões de gases poluentes, como CO e NO_x. Outra vantagem de sua aplicação trata-se da influência do meio poroso no regime de escoamento dos gases no interior do reator. Com o leito, o escoamento assume o comportamento de fluxo empistonado (Valliyappan, 2008), apresentando velocidade aproximadamente constante em qualquer seção perpendicular ao eixo do tubo, ao invés de assumir o perfil de velocidade parabólico típico ocorrente de um escoamento no interior de um tubo. Assim, torna-se mais simples estudar e controlar o regime de escoamento e os fenômenos ocorrentes na reação de uma forma geral.

Figura 2 – Foto com detalhamento do Meio Poroso



Fonte: Aguiar (2010).

Apesar de a tecnologia de CF fornecer um leque de melhorias ao processo de combustão, ela ainda apresenta um empecilho relacionado à partida do sistema. A presença de uma grande massa de material sólido na câmara de reação resulta em uma considerável carga térmica ao sistema, apresentando como principal dificuldade a demora para que seja atingida uma condição de temperatura adequada à sustentação do processo, quando empregados os sistemas de ignição convencionais. Neste aspecto, a utilização da tecnologia de ignição por um sistema de ignição lança-chamas (SILC) se mostra como uma medida interessante para contornar este problema. Aguiar (2010) pesquisou extensivamente esta tecnologia, obtendo resultados relevantes no que diz respeito às condições de aplicação deste sistema. Em seu estudo, foi empregada uma pré-câmara constituída de um tubo de quartzo, disposta de tal modo que esta se acopla em um reator preenchido por um leito poroso de Al_2O_3 . Na pré-câmara, ocorre a combustão de gás natural, e os gases quentes produzidos são arrastados ao centro do reator principal. Tal tecnologia se mostra vantajosa devido aos seguintes aspectos: i) tempo de aquecimento até 12 vezes menor do que o ocorrente com a utilização de fios resistivos; ii) sistema de aquecimento mais robusto e durável, diminuindo-se o número de manutenções no aparelho; iii) não obrigatoriedade de um fornecimento de energia elétrica robusto e constante, diferentemente do que é exigido com a utilização dos fios resistivos.

Tendo-se como motivação propor uma solução de engenharia que englobe estas tecnologias, foi elaborado o corrente projeto, o qual propõe a concepção de um dispositivo especificamente planejado para realizar a gaseificação da biomassa líquida. A partir de testes em bancada da oxidação parcial do glicerol, parâmetros de processo elementares foram

obtidos. Através de questionamentos levantados a cerca dos possíveis compostos que alimentam a zona de reação, realizou-se testes simplificados da pirólise do glicerol, no intuito de simular as condições de temperatura da zona de reação impostas em um gaseificador em operação. Concomitantemente, foi acompanhado um estudo computacional da oxidação parcial e da pirólise do glicerol, sendo feita uma análise dos resultados obtidos, permitindo-se também uma comparação destes com os resultados dos ensaios experimentais. Graças à realização destes experimentos, foi possível conceber um protótipo de gaseificador otimizado, no qual se emprega diferentes dispositivos e acessórios, ressaltando-se, dentre eles, a aplicação de um sistema de ignição por chama piloto. Também é apresentada, neste trabalho, a concepção e construção de um reator poroso destinado ao estudo controlado da decomposição térmica, a qual ocorre em níveis distintos de temperatura, promovendo o aquecimento do substrato em etapas.

A respeito do objetivo geral deste trabalho, pode-se destacar o seu caráter inovador. A gaseificação da biomassa líquida através das tecnologias de CF e SILC se apresenta como oportunidade para a criação de novas linhas de pesquisa. A propósito, esta investigação será destinada ao Laboratório de Combustão e Energias Renováveis, sediado na Universidade Federal do Ceará, o qual poderá fazer seu uso em futuros projetos.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho trata-se da concepção de um reator poroso com ignição lança-chamas para a realização da gaseificação da biomassa líquida, tomando como base experimentos e estudo teórico de uma biomassa específica como elementos de referência para projeto de um protótipo de laboratório.

Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- a) Ensaios de um reator poroso de oxidação parcial, com o propósito de se definir os procedimentos de operação e constatar a viabilidade do processo;
- b) Obtenção dos parâmetros de operação para se atingir o regime permanente da reação
- c) Ensaios preliminares do processo de pirólise do glicerol para estudo da sua decomposição térmica;
- d) Realização de um projeto de um reator específico para estudo da pirólise em laboratório sob condições controladas;
- e) Análise de dados de simulação dos processos de reforma por pirólise e oxidação parcial do glicerol, através do *software AspenTech* e confrontação com dados experimentais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Combustão de Filtração

A Combustão de Filtração (CF) corresponde à reação de oxidação ocorrendo nos interstícios de um material poroso (inerte ou catalítico). Esse material preenche a câmara do reator total ou parcialmente, ocasionando uma drástica alteração dos fenômenos termodinâmicos do processo. O meio poroso pode ser constituído de diferentes materiais, tais como alumina, quartzo, carvão de silício, etc. (Kaviany, 1995; Valliyappan, 2007), e modifica os efeitos de convecção e radiação de calor dentro da câmara, e, principalmente, introduz a ocorrência da transferência de calor por condução (Parente, 2012).

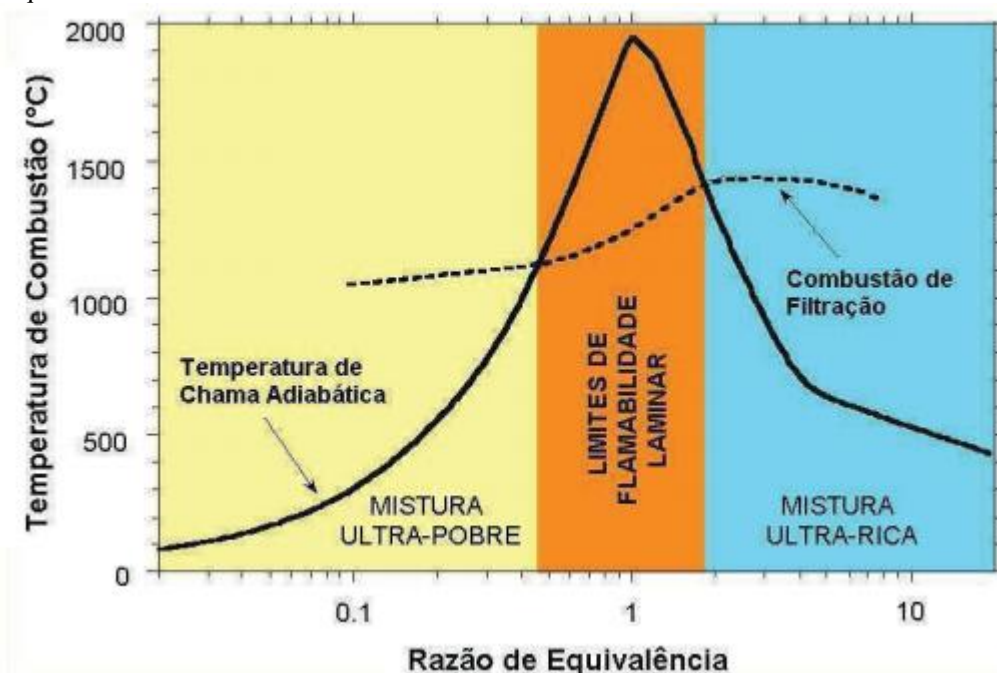
Como um processo internamente auto-organizado de recuperação de calor, a combustão de misturas ar-combustível pré-misturadas em meio poroso apresenta características notadamente diversas da chama homogênea. Tais dessemelhanças atribuem-se a dois principais fatores: i) a eficiente transferência de calor entre o gás e o sólido devido à superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso e ii) a maior difusão efetiva na fase gás por causa da intensa mistura dos gases durante o escoamento no meio poroso (Zhdanok et al, 1995).

Com a disponibilidade dessa energia suplementar no meio reacional, tem-se uma energia de ativação suficiente para se realizar a combustão tanto de misturas ultra-pobres – a uma razão de equivalência de cerca de 0,1 - como ultra-ricas – razão de equivalência da ordem de 10 -, evento que seria inconcebível em reatores e queimadores convencionais, os quais conseguem operar com razão de equivalência entre 0,45 e 1,7 (Barcellos, 2003; Contarin et al, 2003b e 2004; Kennedy et al, 1999). Também, o calor armazenado na câmara realiza a evaporação do combustível líquido que é injetado no queimador, não havendo a necessidade de se fornecer energia durante o processo, sendo isso necessário somente no *start up*, isto é, no início da operação do sistema. Todas essas condições proporcionadas pela Combustão de Filtração conferem ao reator, em suma, uma característica de autossustentabilidade de funcionamento.

Em termos construtivos, queimadores pré-misturados utilizam, por via de regra, controles complexos para restringir as emissões. Por outro lado, a CF oferece a possibilidade de um projeto simples de reator que promove a formação típica de um perfil de temperatura trapezoidal centralizado no queimador (Camelo, 2012). Tal uniformização da temperatura permite que a reação prossiga mesmo em zonas mais próximas dos trocadores de calor,

mitigando a formação de zonas frias no sistema. É possível operar no regime superadiabático, isto é, sob as condições de processo que acarretam em um perfil de temperatura superior ao da Chama Adiabática, tanto em misturas ultra-pobres quanto ultra-ricas. Entretanto, mesmo excedendo a predição adiabática, as temperaturas atingidas na Combustão de Filtração são sempre relativamente baixas, resultando em um perfil de distribuição aproximadamente linear para toda a faixa de razão de equivalência trabalhada, com temperaturas inferiores a 1600 K. Já para condições de operação próximas da estequiometria, a combustão assume um regime subadiabático, com temperaturas máximas entre 1270 e 1670 K (Barcellos et al., 2006). Isso se deve à natureza transiente da combustão em queimadores superadiabáticos, que faz com que as temperaturas máximas sofram pouca influência da riqueza da mistura. De um modo geral, tanto para condições de chama subadiabática quanto superadiabática, as temperaturas de combustão são dominadas principalmente pela química de reação e pelos mecanismos de transferências de calor. Em suma, a utilização de misturas ultra-pobres atrelada às baixas temperaturas de operação traz como resultado emissões ultra-baixas de NO_x e CO (Bingue et al., 2002), tornando a aplicação desta tecnologia muito atraente na queima de gases de rejeito, por exemplo. Estudos experimentais da combustão de metano técnico, realizados por Barcellos et al. (2003), resultaram em emissões inferiores a 1 ppm de NO_x e a 0,5 ppm de CO, para razões de equivalência menores que 0,3.

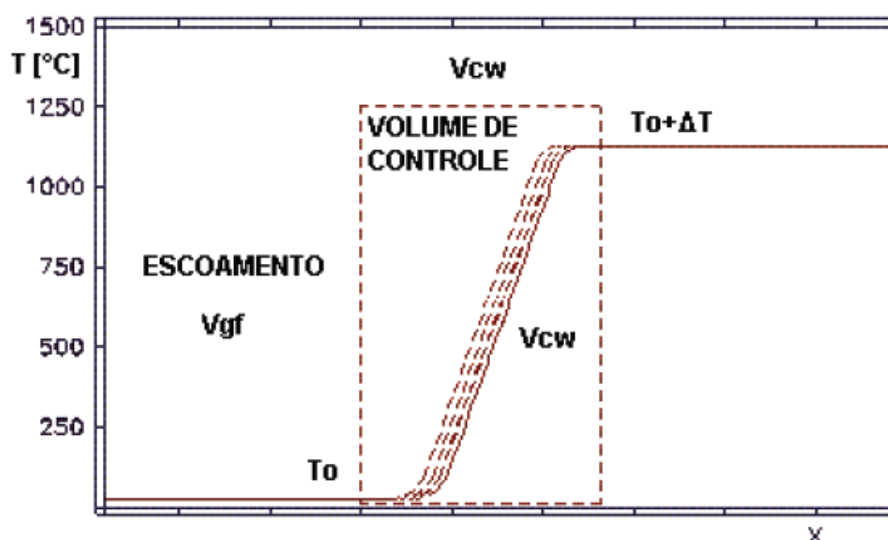
Gráfico 1 – Comparação da Temperatura x Razão de Equivalência da CF em relação à queimadores convencionais



Fonte: Souza (2009, adaptado de Camelo, 2012).

Uma das mais importantes aplicações da CF se dá em queimadores volumétricos. Nesta abordagem, o que sucede é uma livre propagação da onda de combustão (Camelo, 2012). Uma intensa transferência de calor no interstício poroso induz um baixo grau de não equilíbrio térmico entre as fase-gás e fase-sólida, o que acarreta no acoplamento da onda térmica com a de reação. Esta situação está correntemente associada a um baixo regime de velocidade de propagação da onda de combustão, de acordo com a classificação dada por Babkin (1993). A razão de equivalência e velocidade de escoamento da mistura ar-combustível têm influência no sentido da propagação da onda de combustão, podendo ser de forma contrária (*upstream*) ou coincidente (*downstream*) ao sentido do escoamento da mistura, para os regimes subadiabático e superadiabático, respectivamente. Entretanto ela tende a parar ao se aproximar de um sorvedouro de calor. Isto é, a onda de combustão tende a se aproximar do corpo frio, mas somente enquanto a extração de calor da zona de reação não for grande o suficiente para prejudicar as condições adequadas da combustão, em termos de energia de ativação. Assim, o sorvedouro de calor atua como uma barreira térmica para a onda. O gráfico a seguir mostra o comportamento da onda de combustão dentro de um queimador poroso volumétrico.

Gráfico 2 – Propagação da Onda de Combustão de Filtração



Fonte: Souza (2009) (adaptado de Camelo, 2012).

Há um gradiente de temperatura entre a entrada e a zona de reação, e, para análise, considera-se que o volume de controle viaja com a velocidade da onda (Contarin et al. 2003c). Assumindo-se um modelo de queimador poroso unidimensional, no qual as temperaturas das fases sólido e gás são equivalentes em cada ponto dele, há a ocorrência de uma onda de

combustão equiparada a um aclave de temperatura, tal como se pode ver no gráfico 2, onde T_0 é a temperatura da mistura fresca e $T_0 + \Delta T$ como a temperatura dos gases de combustão, onde ΔT indica o aumento de temperatura dos produtos devido justamente à combustão. Mesmo com a presença da radiação e condução na matriz porosa, o gradiente de temperatura é mantido graças à transferência de calor entre as fases sólido-gás.

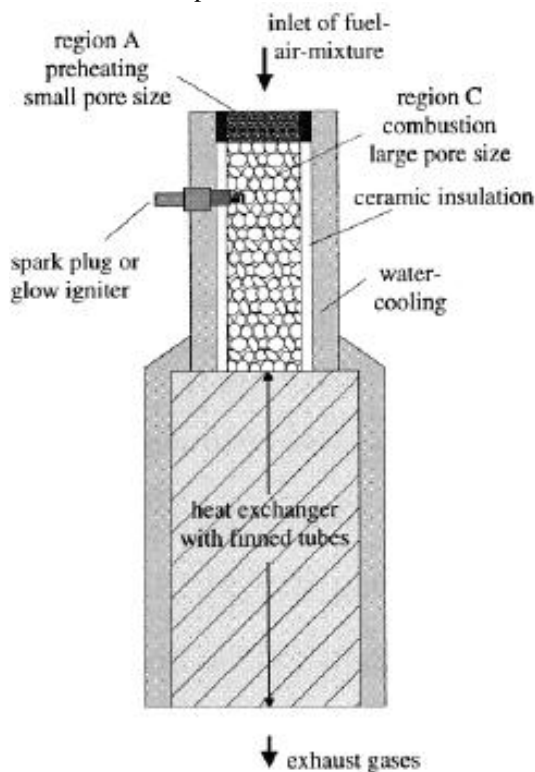
Na primeira parte do aclave, a mistura fresca sofre um pré-aquecimento através da transferência de calor por condução e da radiação da zona de reação, que se encontra distanciada da extremidade do reator. A mistura fresca percola o meio poroso resfriando o sólido a velocidade v_{gf} , reduzindo a temperatura na zona de reação. Em determinado ponto, a mistura ar-combustível atinge uma temperatura propícia para ocasionar uma reação autossustentável. No final do aclave, a temperatura do gás é maior que a do sólido, tendo parte de sua energia interna transferida ao meio poroso. Tem-se assim um gradiente de temperatura nas extremidades do reator que recebe a mistura fresca a ser queimada, (Hoffmann et al., 1997). Sendo assim, a onda pode viajar a favor ou contra a corrente, de acordo com o sentido da transferência de calor - da fase gás para a fase sólido ou vice-versa.

3.2 Sistema de ignição lança-chamas (SILC).

Atualmente é difundido comercial e academicamente o emprego de três métodos de ignição da mistura ar-combustível nos queimadores porosos, os quais possuem funcionamento e construção distintos: i) a ignição direta ocorrente por centelhamento, realizado através de uma vela inserida na própria câmara de combustão do queimador; ii) o uso de um fio resistivo que realiza o aquecimento de toda matriz porosa até que esta atinja a temperatura de combustão espontânea do combustível empregado; iii) inserção de um dispositivo de chama piloto próximo ao leito poroso. Naturalmente, cada um dos métodos em questão apresenta benefícios e inconvenientes no seu uso.

De acordo com Aguiar (2010), o sistema de ignição por centelhamento apresenta o menor custo. Entretanto ele é composto por mais componentes elétricos. As altas temperaturas de reação fazem com que os eletrodos se danifiquem ao longo do tempo. Sua utilização requer um espaço livre no berço poroso, para possibilitar o processo de ignição, comprometendo assim a propagação da onda de combustão. Além disso, seu emprego para a queima de combustíveis líquidos é impraticável, já que estes devem ser primeiro vaporizados para então ser possível realizar-se sua queima.

Figura 3 – Sistema de ignição por centelhamento inserido no meio poroso

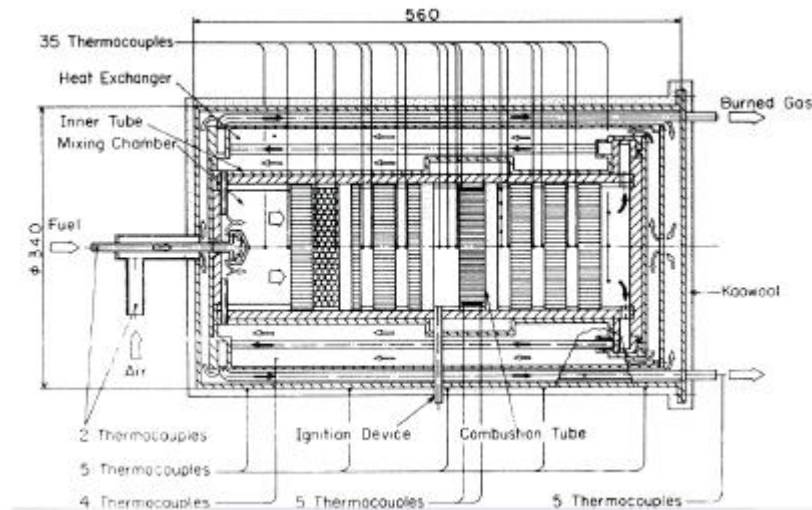


Fonte: Brenner et al (2002, adaptado de Aguiar, 2010).

A utilização de uma resistência elétrica apresenta como vantagens seu funcionamento relativamente simples, além de não exigir condições de operação especiais nem empregar grande quantidade de componentes. Por permitir um aquecimento de forma controlada e uniforme, com uma distribuição de temperatura homogênea ao longo da câmara, este se mostra ideal para ser aplicado em reatores volumétricos, sobretudo os de escoamento recíproco, sendo o mais empregado em estudos de queimadores porosos. Apesar disso, a baixa velocidade de aquecimento do leito é um importante inconveniente de seu uso. Outra desvantagem é o rompimento do fio resistivo, que ocorre eventualmente depois de certo tempo de uso (Aguiar, 2010).

O sistema de ignição com chama piloto tem sido pouco empregado em projetos de queimadores porosos. A vantagem desse sistema é a fácil ignição da mistura ar-combustível, desde que sejam respeitados determinados aspectos construtivos que favoreçam a orientação do escoamento no interior do reator. Por outro lado, esse sistema funciona queimando continuamente um combustível de ignição, aumentando-se assim as emissões de poluentes e também se mostra inconveniente caso se deseje implementar um sistema de escoamento recíproco no aparato (Aguiar, 2010).

Figura 4 – Sistema de ignição por chama piloto



Fonte: Harris et al (2008, adaptado de Aguiar, 2010).

3.2.1 Estudos de Aguiar (2010)

Nesse trabalho, os objetivos principais do autor foram desenvolver um método de aquecimento do leito que resolvesse os inconvenientes presentes nos demais utilizados, e estudar o comportamento de uma caldeira superadiabática destinada à queima de combustíveis gasosos, sobretudo gás natural e biogás. Propôs-se, como método de aquecimento, um Sistema de Ignição por Lança-Chamas (SILC) que operasse com gás natural ou biogás.

Figura 5 – Tubos de quartzo selecionados para estudo



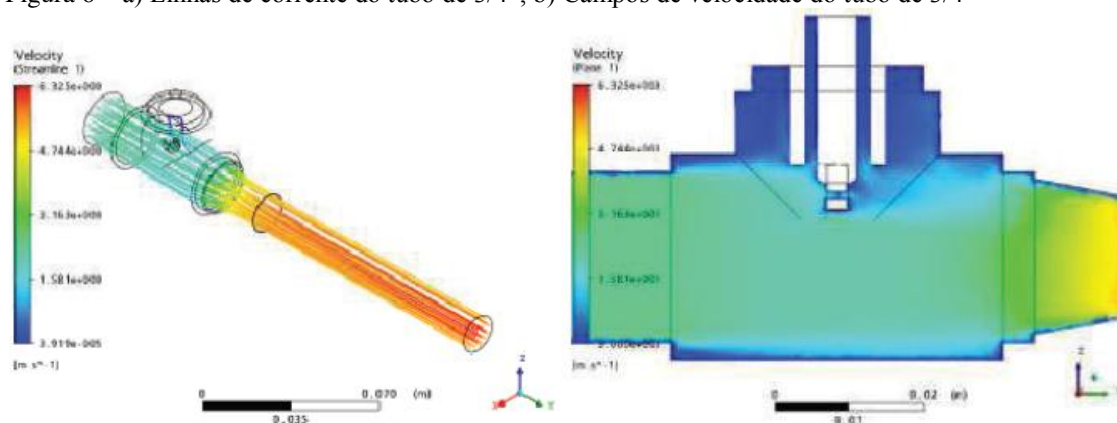
Fonte: Aguiar (2010).

Como vantagens, o autor enumera: i) maior durabilidade do sistema, por não estar na zona de reação, reduzindo-se também o número de manutenções corretivas que seriam

devidas ao rompimento do fio resistivo; ii) menor tempo de aquecimento do leito, podendo este ser até 12 vezes menor do que o tempo de aquecimento aplicando-se um fio resistivo, diminuindo consumo de energia e evitando eventuais danos aos componentes das caldeiras; iii) a possibilidade de se utilizar o sistema em caldeiras no meio rural, devida a sua robustez e não necessidade de se utilizar transformador de tensão (Varivolt), o qual tende a se danificar com facilidade e exige fornecimento estável de energia elétrica.

Pode-se dizer que o desenvolvimento do SILC se distingue em duas etapas principais. A primeira consiste em um estudo numérico das condições de escoamento no interior da pré-câmara de ignição, de modo a se definir uma vazão adequada da mistura ar-combustível injetada no processo, bem como o diâmetro ideal do tubo que compõe a pré-câmara. Para tanto, foi gerada uma malha tetraédrica no programa de código aberto CAE SALOMÉ, considerando-se tubos diâmetros de 1/2", 5/8" e 3/4", aplicando o algoritmo NETGEN, sendo importado no programa de simulação ANSYS CFX, e assim realizando-se as simulações sob condições de contorno apropriadas.

Figura 6 – a) Linhas de corrente do tubo de 3/4"; b) Campos de velocidade do tubo de 3/4"



Fonte: Aguiar (2010).

Os resultados das simulações mostraram que o modelo de turbulência, bem como as camadas-limites, estava em conformidade com o esperado. Foram observadas a formação de uma corrente a jusante da região de ignição da centelha e regiões com pequenas recirculações nos cantos da câmara. Sobretudo, foi verificada a presença de estagnação do fluxo na região da centelha, das quais a menos intensa ocorre no tubo de 3/4", mostrando que esse diâmetro é o mais indicado para ser aplicado no sistema.

Na segunda fase, eminentemente experimental, teve-se como finalidade a análise do processo de propagação da frente de chama da pré-câmara até a câmara do aquecedor

poroso. Para tal, construiu-se uma bancada de teste com um reator em miniatura, de mesmo diâmetro do reator original e recheado pelo mesmo leito poroso do aquecedor original, o qual tinha acoplado um lança-chamas constituído por um tubo de quartzo, rotâmetros na linha de alimentação de gás combustível e de ar, que permitiram controle da vazão e da concentração da mistura ar-combustível, e também termopares inseridos na matriz porosa, na parede do reator e nos componentes do sistema de pré-aquecimento. Para evitar o superaquecimento da câmara de pré-aquecimento, foi instalado um trocador de calor consistindo de um tubo de cobre de 1/4" de diâmetro interno, por onde circulava água a temperatura ambiente. Em um segundo momento, o sistema de pré-aquecimento foi acoplado ao reator superadiabático para estudo.

Figura 7 – Foto da bancada de teste da primeira fase do projeto



Fonte: Aguiar (2010).

Nestes procedimentos, o SILC foi posto em operação empregando-se condições estequiométrica dos reagentes, sendo mantidas vazões de $6,29 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ de ar e $5,52 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ de combustível, atingindo-se temperaturas de aproximadamente 500 K em 5 minutos de ensaio, tornando o processo de aquecimento estável. Inclusive, sob estas condições já era possível reduzir a razão de equivalência sem comprometer a estabilidade do processo, podendo esta atingir valores próximos de 0,1 a temperaturas superiores a 700 K. Outro ponto

importante deste estudo foi a determinação de uma faixa de valores da razão comprimento-diâmetro (L/D) do tubo lançador, a qual não deve ser superior a 7.

3.3 A gaseificação de combustíveis e as técnicas de reforma

Entende-se por gaseificação o processo de obtenção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) a partir de um combustível, possuindo diversas finalidades, os quais seriam destinados à produção de amônia e à geração de energia elétrica através de células combustíveis ou mesmo em sistemas de combustão direta, visto que este gás possui um poder calorífico razoável para esta finalidade. Ainda, outra destinação promissora para o gás de síntese consiste em utilizá-lo para a obtenção de hidrocarbonetos, principalmente os situados na faixa do diesel e da gasolina, através da reação de Fischer-Tropsch, tendo-se assim os chamados biocombustíveis de segunda geração (Vallyiappan, 2008).

Por outro lado, a reforma de combustíveis consiste em um método onde se emprega um combustível para obter-se hidrogênio ou gás de síntese. Atualmente, as rotas tecnológicas mais discutidas para a gaseificação correspondem à pirólise, reforma por oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica.

A pirólise nada mais é do que a decomposição do substrato, fenômeno este ocasionado devido às condições severas ocorrentes no meio reacional e cujos produtos variam de acordo com as condições de temperatura e tempo de residência do processo, sendo, porém, exemplificada na reação a seguir:

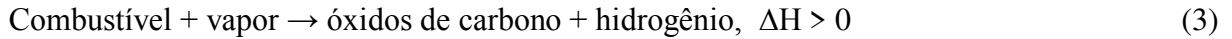


Na oxidação parcial, realiza-se a combustão do substrato com ar atmosférico em condições de excesso de combustível. A principal razão de se utilizar ar na reação é para que, através da oxidação de parte do combustível, seja gerado o calor necessário para se continuar reação, liberando calor e obtendo-se os produtos como segue na reação abaixo:

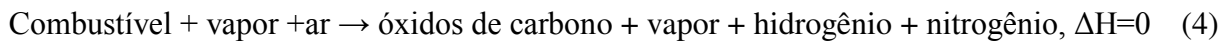


Na reforma a vapor, o combustível reage com vapor na presença de um catalisador, formando óxidos de carbono e hidrogênio, sendo caracterizada por ser altamente

endotérmica. É atualmente o método mais empregado para a produção de hidrogênio, devido à alta eficiência na obtenção deste produto. Entretanto, este processo apresenta como principal dificuldade a necessidade de se aplicar grandes quantidades de calor no sistema, acarretando em altos custos operacionais.



A reforma autotérmica consiste no acoplamento dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial. O principal objetivo de se realizar estas duas reações simultaneamente diz respeito ao balanço energético da reação, aonde o calor gerado pela oxidação parcial do substrato é utilizado para sustentar energeticamente o processo de reforma a vapor. Tal método pode ser descrito como:



No que diz respeito aos processos que envolvem a oxidação, um importante fator ao controle da reação trata-se da razão de equivalência (Φ), o qual relaciona a razão ar-combustível ocorrente na reação com a razão ar-combustível ideal para o prosseguimento do processo, ou seja, para a mistura estequiométrica, como segue:

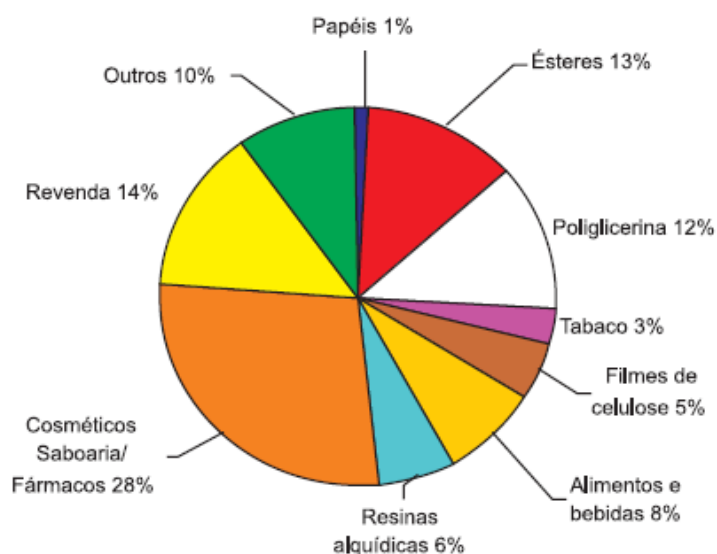
$$\Phi = \frac{(m_{\text{ar}}/m_{\text{combustível}})_{\text{real}}}{(m_{\text{ar}}/m_{\text{combustível}})_{\text{ideal}}} \quad (5)$$

Quando $\Phi=1$, significa que a reação está ocorrendo de acordo com a estequiometria, ou seja, todos os reagentes estão sendo totalmente consumidos. Já para $\Phi<1$, há a situação de mistura pobre, havendo um excesso de ar sendo fornecido. Por outro lado, têm-se uma mistura rica quando $\Phi>1$, sendo fornecido uma quantidade de ar menor do que a necessária para a ocorrência da combustão completa, ou seja, o combustível está em excesso, trabalhando-se então no regime de oxidação parcial.

3.4 Questões relacionadas ao glicerol

Ao se realizar a transesterificação de gorduras ou óleos vegetais com um álcool, obtém-se como produtos principais o biodiesel e a glicerina. No que diz respeito à glicerina, sua produção no processo é variável, sendo dependente do substrato utilizado, estimando-se, porém, uma concentração deste subproduto na ordem de 10% em massa (Peterson et al., 1996). Tal composto possui grande aplicabilidade, sendo utilizada em diversos setores comerciais e industriais, como o alimentício, farmacêutico e de cosméticos, conferindo-lhe alto valor comercial. É esperado que, em 2012, como consequência do aumento do uso de biodiesel, a produção de glicerina chegue a 1,2 milhões de toneladas (Mota et al., 2009).

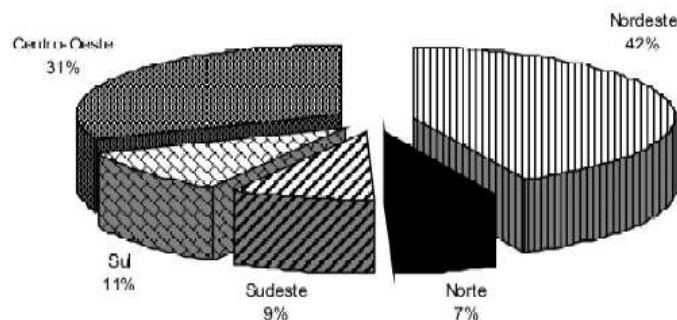
Figura 8 – Principais setores industriais de utilização da glicerina



Fonte: Mota et al. (2009).

No Brasil, com a instituição do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), houve uma repentina expansão na produção desse biocombustível. O programa definia a autorização da adição de 2% de biodiesel ao diesel mineral (B2) entre 2005 e 2007, tornando-se então esta adição obrigatória, em todo território nacional, a partir de 2008. Ainda como diretriz desse programa, este percentual aumentaria para 5% (B5) a partir de 2013. Posteriormente, houve uma alteração nesse cronograma, a qual determinava a utilização e venda obrigatória de B5 já em 2010 (MATTEI, 2008).

Figura 9 – Produção anual de biodiesel (B100) no Brasil de 2005 a 2007 conforme Resolução ANP nº 42/2004



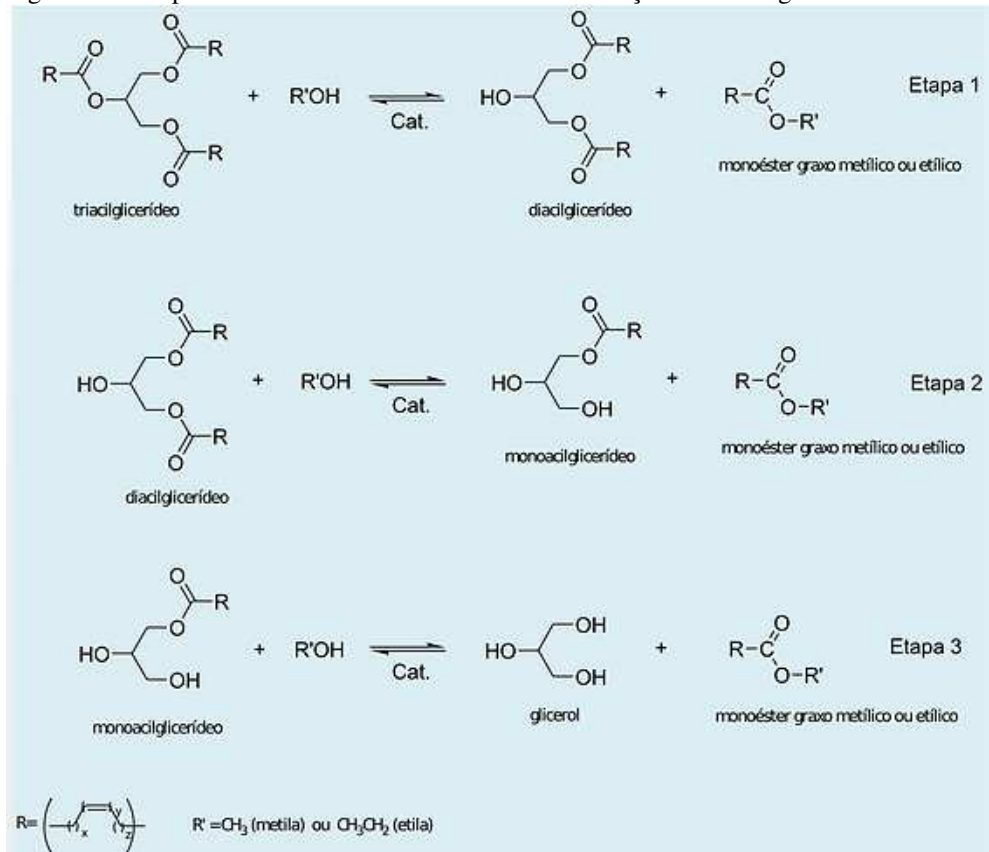
Fonte: ANP (2008, Adaptado de Osaki, 2011).

Contudo, a glicerina obtida através dos processos de produção do biodiesel se mostra imprópria para estas aplicações, as quais impõem um grau de pureza deste composto igual ou superior a 95% (p/p) (grau alimentício ou farmacêutico) como requisito mínimo para sua utilização. Tal subproduto se apresenta na forma de líquido viscoso pardo escuro, com um percentual de glicerol variando entre 65 a 70 % (p/p), sendo constituído também por diversas impurezas, dentre elas sabões e, em menores quantidades, álcool (metanol ou etanol), monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água. Por isso, faz-se necessário a realização de uma destilação deste resíduo, tornando sua utilização, nestes setores, inviável devido ao custo elevado deste processo (Rivaldi et al., 2007).

Apesar disso, vários estudos têm apontado a possibilidade do uso desta glicerina residual para a produção de energia. Valliyappan et al. (2008) destaca o potencial do glicerol como matéria-prima para a produção de gás de síntese ($H_2 + CO$), devido ao alto teor de hidrogênio contido nesta substância ($4 \text{ mol } H_2 / \text{ mol } C_3H_8O_3$), e afirma a possibilidade da obtenção de gases de médio poder calorífico através do glicerol, os quais podem ser empregados como combustíveis para a produção de energia elétrica. Por sua vez, Striugas (2009), ao estudar a reforma da glicerina de baixa pureza e de uma emulsão de glicerol e óleo pesado, com teores de glicerol de, respectivamente, 85 e 27% (p/p), concluiu que é possível se realizar a reforma da glicerina oriunda da produção de biodiesel.

Por fim, cabe-se ressaltar, a título de informação, a diferença de nomenclatura dos termos “glicerol” e “glicerina”. Quando se fala em glicerol, é considerado o composto 1,2,3-propanotriol – $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ ($C_3H_8O_3$), de massa molar 92,09 g/mol. Por sua vez, o termo glicerina se refere normalmente aos produtos comerciais purificados, normalmente contendo pelo menos uma porcentagem de 95% de glicerol em sua composição (Knothe et al., 2006).

Figura 10 – Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de tri-ácilglicerídeos



Fonte: Meneghetti (2013).

4 METODOLOGIA

Têm-se, como objetivo deste trabalho, a concepção de um reator com leito poroso destinado à gaseificação da biomassa líquida. Naturalmente, para que isto seja possível, o conhecimento de parâmetros de operação, bem como um domínio das questões práticas relacionadas aos testes de desempenho deste tipo de aparato se faz necessária. Também se mostra imprescindível um embasamento teórico sólido destes processos, sem o qual não é possível analisar e apurar os fenômenos observados com propriedade. Tais exigências foram cumpridas graças a uma série de pesquisas executadas a nível laboratorial, as quais proporcionaram maior conhecimento prático acerca do tema.

Em uma pesquisa realizada em conjunto com Parente (2012), foi construído um aparato destinado à gaseificação do glicerol, sendo realizados ensaios em bancada, os quais retornaram dados muito pertinentes a respeito da oxidação parcial deste combustível, sendo explanados, nesta seção, os testes que mais contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Apesar de estes estudos terem sido de grande importância para o entendimento do processo de oxidação do glicerol, eles não foram suficientes para explicar os fenômenos termoquímicos ocorrentes devido ao aquecimento do combustível. Para tanto, uma investigação, em colaboração com Leitão (2014), da pirólise do glicerol foi efetuada.

Em seguida, acompanhou-se um estudo realizado por este autor, que consistiu na implementação de uma metodologia e ferramentas de cálculo aplicadas em uma simulação computacional da reforma do glicerol, as quais são baseadas em dados termodinâmicos e rotinas de cálculo para os diferentes métodos de reforma, o qual forneceu dados interessantes a respeito da pirólise e oxidação parcial do glicerol, sendo possível também traçar um paralelo entre os resultados das simulações e dos ensaios experimentais.

Também são apresentados a concepção e desenvolvimento de um protótipo destinado principalmente ao estudo da decomposição térmica do glicerol, onde o aquecimento da sua câmara de reação é realizado em etapas, o qual permite um estudo fracionado da pirólise deste composto para diferentes condições de aquecimento.

Ao longo do estudo da oxidação do glicerol, um inconveniente encontrado tratava-se do método de fornecimento de combustível ao sistema, o qual era demandado de forma contínua, porém em baixas quantidades. Assim, foi concebida uma bomba de engrenagem que pudesse contornar este problema, sendo aqui discorridas sua idealização, construção e experimentação com uma análise sucinta de seu desempenho.

4.1 Análise teórica da pirólise e oxidação parcial do glicerol

Diversas rotas são empregadas para a realização da reforma de compostos hidrocarbonados. A ideia central deste trabalho é utilizar uma fonte de carbono que anteriormente foi absorvida pela atmosfera, como a biomassa. A seguir, é apresentado o embasamento teórico da pirólise e da oxidação parcial do glicerol, métodos os quais foram empregados na execução deste trabalho.

4.1.1 Pirólise

Entende-se por pirólise a decomposição térmica de um combustível sem a presença de oxigênio, produzindo produtos líquidos, sólidos ou gasosos dependendo das condições às quais o processo é submetido. A equação (4) corresponde à reação global da pirólise do glicerol, sendo produzido gás de síntese. Entretanto, é observada a ocorrência de reações paralelas à decomposição térmica propriamente dita (vide Apêndice G).



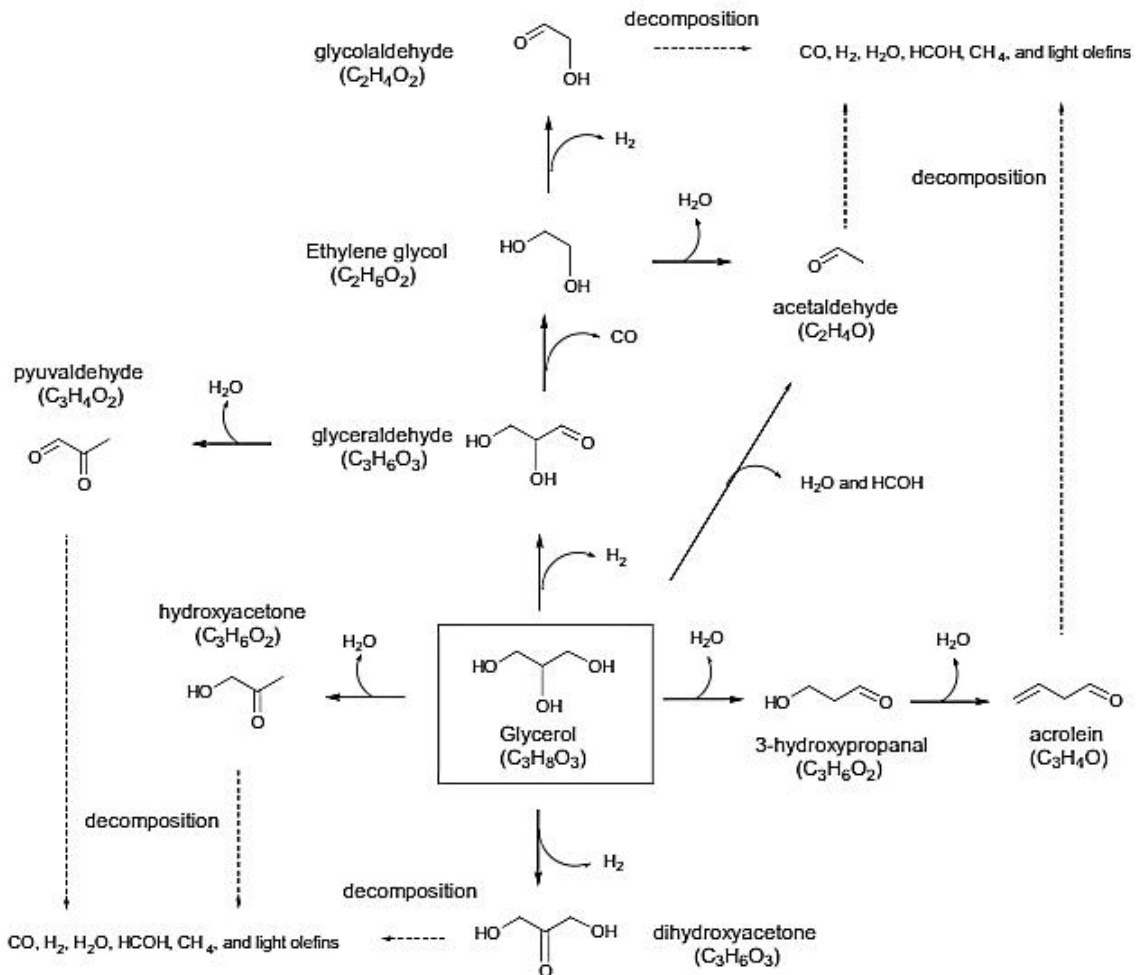
A partir de estudos da pirólise do glicerol, Valliyappan et al. (2007) concluíram que os produtos predominantes da reação correspondem à acroleína ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) e ao acetaldeído ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), quando esta ocorre sob baixas temperaturas e pequenos tempos de residência. A formação de acroleína é oriunda da dupla desidratação do glicerol, enquanto que o acetaldeído é originado a partir de sua desidrogenação (Lin, 2013, Wang, 2010). Entretanto, devido à alta toxicidade da acroleína, tais reações devem ser evitadas. Além disso, há uma competição entre estas reações e a pirólise do glicerol, já que todas demandam calor do meio para que possam ocorrer.

Dependendo destes parâmetros, os produtos da decomposição apresentam composições distintas, havendo, porém, uma tendência ao aumento da produção de hidrogênio a medida em que a temperatura é incrementada. Panwar et al. (2012) classifica a pirólise como:

- a) Pirólise lenta: é tradicionalmente empregada em fornos de carvão vegetal para a produção de carvão. Nela, são aplicados baixos tempos de residência e temperaturas na faixa de 550-950K.

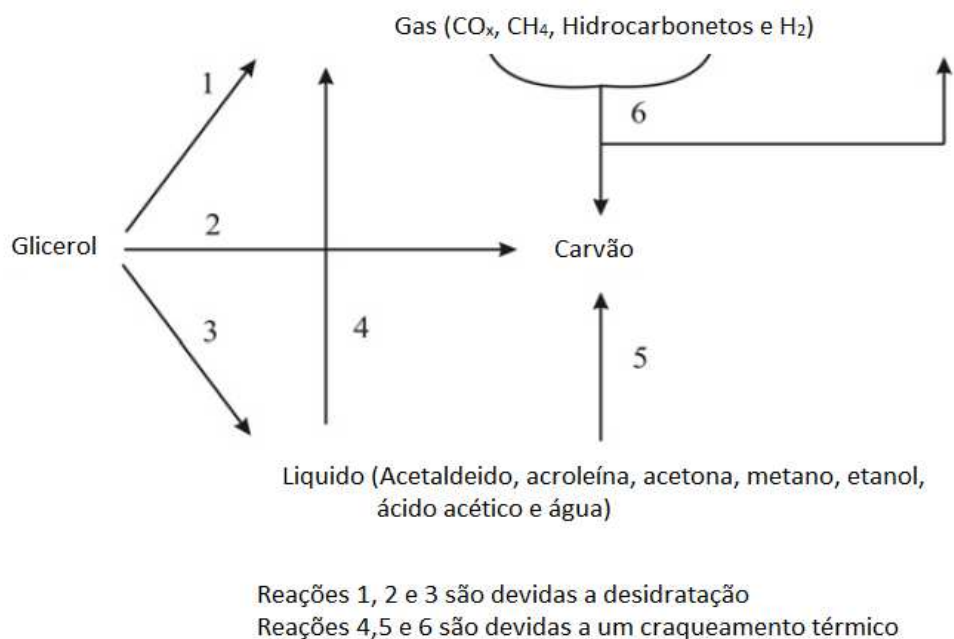
- b) Pirólise rápida: a biomassa é aquecida a temperaturas na faixa de (577-977 K), ocorrendo um rendimento de conversão em torno de 60-75%, sendo os óleos líquidos e carvão sólido seus principais produtos.
- c) Pirólise flash: utilizada tradicionalmente em compostos provenientes do petróleo. As temperaturas atingidas no processo situam-se na faixa de 777-1027 K, possuindo rendimento de até 70% e apresentando como principais produtos compostos gasosos.

Figura 11 – Possíveis reações ocorrentes na pirólise do glicerol



Fonte: Lin (2013).

Figura 12 – Esquema para pirólise do glicerol



Fonte: adaptado de Lin (2013).

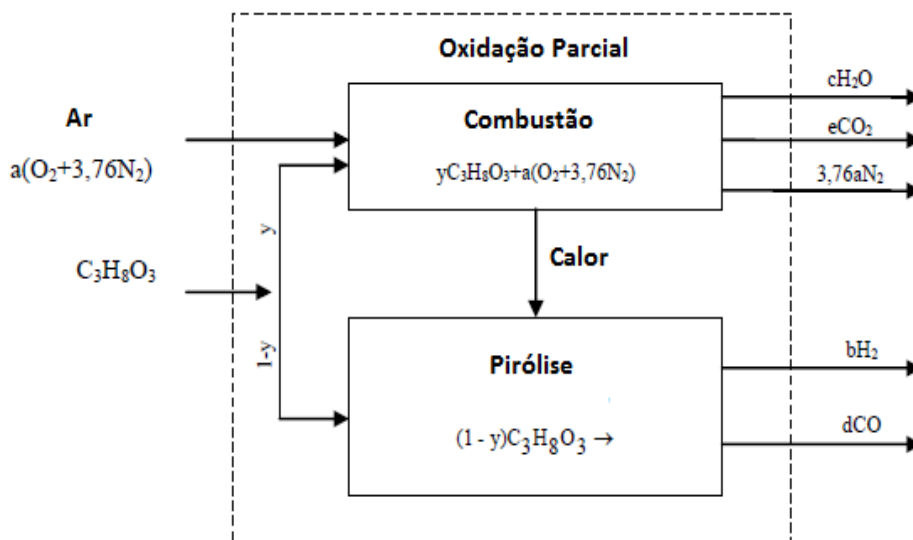
4.1.2 Oxidação Parcial

A oxidação parcial é resultado de um fornecimento insuficiente de oxidante (ar) é para que se ocorra a combustão completa do combustível. Diferente do que ocorre na pirólise, este processo tem caráter exotérmico, sendo o saldo energético relacionado principalmente com a quantidade de oxidante adicionado à reação. Seu equacionamento global é apresentado a seguir:



A característica mais marcante deste processo diz respeito à sua autossustentabilidade. Didaticamente, a oxidação parcial pode ser entendida como a união do processo de pirólise e de combustão compactados em um mesmo meio reacional, ocorrendo simultaneamente, onde o calor gerado pela combustão é aproveitado, dando prosseguimento à pirólise do substrato (Striugas, 2009).

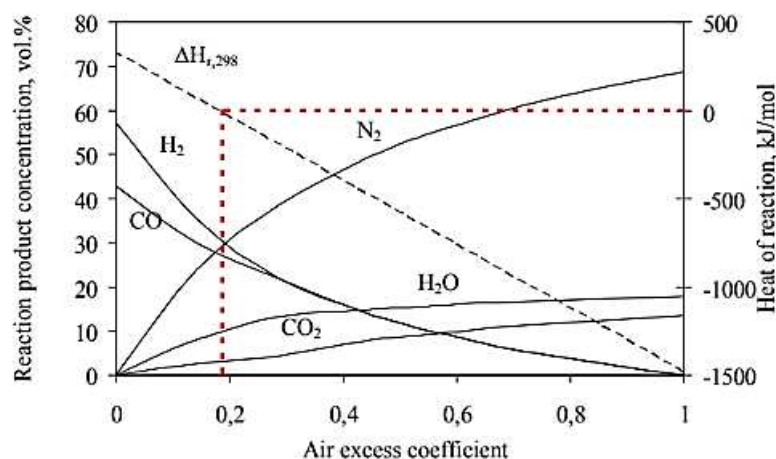
Figura 13 – Esquema da oxidação parcial do glicerol



Fonte: adaptado de Striugas (2009).

Entretanto, há um contraponto neste método. Por um lado, a utilização de pouco oxidante maximiza a produção de hidrogênio, mas afeta as condições de temperatura mínimas para que a decomposição térmica do glicerol continue ocorrendo. Por outro lado, o fornecimento de grandes quantidades de oxidante, embora propiciem temperaturas favoráveis ao craqueamento térmico do substrato, promovem a oxidação total do mesmo, não havendo produção significativa de H_2 . Assim, busca-se uma condição ideal de fornecimento de ar onde se atinja altas concentrações de gás de síntese e se mantenha o processo sem a necessidade de um suprimento externo de calor. Estudos realizados por Striugas (2009) apontam que, utilizando-se uma alimentação de ar equivalente a 18,6% da requerida para a condição estequiométrica da reação, alcança-se uma condição onde todo calor gerado pela oxidação do glicerol é aproveitada na decomposição térmica do mesmo, isto é, a entalpia de reação é zero. Sob este parâmetro, a concentração volumétrica teórica de H_2 é da ordem de 31%. Por sua vez, realizando-se somente a pirólise do glicerol, este valor é superior a 57%. Tais resultados podem ser conferidos no Gráfico 3.

Gráfico 3 – Concentração teórica dos produtos da oxidação parcial e entalpia da reação como função do coeficiente de excesso de ar



Fonte: Striugas (2009).

4.2 Ensaios da oxidação parcial do glicerol

Essa etapa do trabalho tem como principal objetivo investigar a viabilidade do processo de gaseificação do glicerol, visto que, por se tratar de uma linha de pesquisa recente, a literatura referente a este tema é consideravelmente escassa. De modo a fornecer uma base de conhecimento sólida, Parente (2012) fez um estudo extensivo das características termodinâmicas presentes no processo, através da utilização de um reator projetado especificamente para este fim, pesquisa na qual o autor do corrente trabalho teve participação substancial nas fases de desenvolvimento do protótipo e ensaios experimentais.

Assim, esta etapa do trabalho foi de suma importância para se definir os procedimentos de *start up*, permitindo assim domínio das condições de operação, e para determinar as características principais presentes durante o processo, as quais são fundamentais para a sustentação da reação, quais sejam: razão de equivalência, taxa de evaporação do glicerol e vazão de água de arrefecimento. Também pôde ser observado o comportamento da frente de chama de acordo com a variação dessas características, através do controle das vazões de ar e de água de arrefecimento. Outro ponto importante trata-se da realização de análises cromatográficas de amostras coletadas durante os ensaios, as quais confirmaram a viabilidade do processo de reforma do glicerol para obtenção do gás de síntese.

4.2.1 Projeto e aparato experimental do Reator Poroso de Gaseificação por Reforma

O corpo do reator consiste de um tubo com 75 mm de diâmetro interno, 3 mm de espessura e 500 mm de comprimento. Adjacente às paredes internas, foi realizado uma cobertura de 12,5 mm de espessura com um composto formado por uma liga especial de cimento isolante térmico, com a finalidade de criar um meio reacional semelhante ao encontrados em caldeira comerciais, resultando assim em um leito com 50 mm de diâmetro. Preencheu-se o reator com esferas de alumina (Al_2O_3) com aproximadamente 5,5 mm, conferindo ao leito uma porosidade de aproximadamente 40% ($\epsilon = 0,4$).

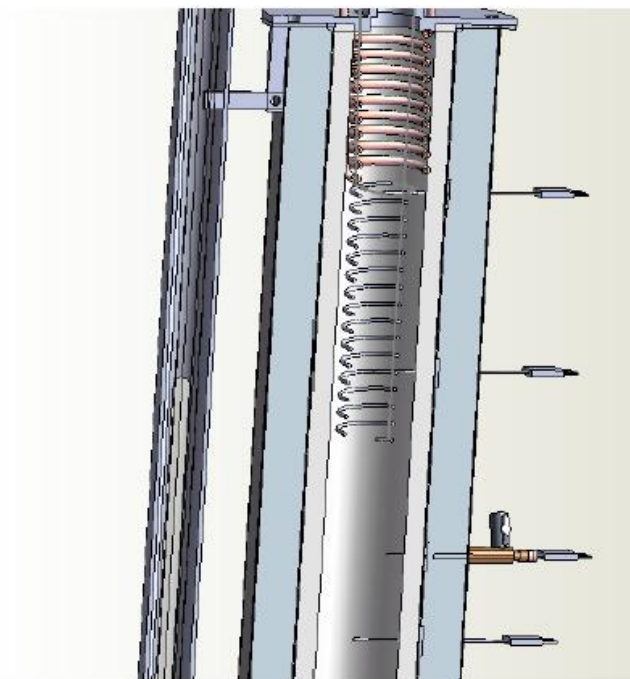
Para conferir estabilidade mecânica ao reator e para evitar acidentes causados por deslocamentos abruptos resultantes de eventuais escapamentos de gases sob alta pressão, sua extremidade inferior foi unida à uma base de aço, sendo também inseridos nessa peça os instrumentos de monitoramento de processo. Para se realizar este acoplamento, foi soldado um flange de aço carbono de 200 mm de diâmetro e 7 mm de espessura, o qual, além de garantir sustentação mecânica, também desempenha as funções de manter o meio poroso confinado em seu interior e de alojar as conexões para o acoplamento das válvulas unidirecionais de entrada dos fluidos (para maiores detalhes, ver anexo A). Foram instaladas três válvulas de retenção, sendo uma para entrada de água de processo, uma para glicerol e uma para o ar comprimido de reação. O flange e toda a superfície externa do cilindro foram envolvidos por duas e sete camadas de manta cerâmica (Kaowool®), respectivamente, com a finalidade de minimizar as perdas de energia para o meio externo em forma de calor, aonde o isolamento do tubo metálico do reator foi revestido por uma chapa de alumínio corrugado. Para evitar que as esferas obstruíssem a passagem de fluxo fornecida pelas válvulas de retenção, uma tela em aço inox foi inserida acima do flange, por dentro do reator.

Também foi soldado um flange à extremidade superior do reator com a finalidade de confinar os gases no interior do reator, conduzir dos produtos da combustão para a tubulação de exaustão e suportar a tubulação do trocador de calor. Outra função deste aparato é a de suportar a resistência elétrica utilizada para aquecer o leito.

O trocador de calor acoplado à parte superior da câmara de combustão delimita a zona de reação dentro de certos limites aceitáveis par operação, funcionando como barreira térmica e fazendo com que a área próxima se torne mais “fria” e, assim, rechaçando a frente de chama do flange superior e das conexões de exaustão. Logo, o trocador de calor desempenha um papel crucial quanto à segurança durante a execução dos testes, pois ele não somente atua de modo a preservar a integridade do reator e de seus componentes, mas

também evita situações de instabilidade da reação e de risco operacional do equipamento. Para promover a vedação dos gases, foi inserida no flange superior uma junta plana em silicone de alta temperatura.

Figura 14 – Desenho em corte do reator de combustão de biomassa líquida



Fonte: elaborada pelo autor.

Este mesmo efeito de barreira térmica é produzido pela presença de combustível injetado no interior do leito, o qual se mantém em sua extremidade inferior, impedindo que a chama se desloque em direção à essa zona e mantendo um nível de segurança aceitável à operação, além de evitar a deterioração dos instrumentos instalados na base do reator ocasionada pelo superaquecimento destes.

Uma resistência elétrica composta por um fio de liga de Fe/Cr/Al e com diâmetro de 1,3 mm, foi instalada no interstício da matriz porosa que constitui o leito do reator, realizando a ignição do processo. O fornecimento de potência à resistência é realizado por um autotransformador (Varivolt), com faixa de operação de 0 até 240 V em corrente alternada e capacidade de 2,2 kW. Para se verificar o nível de potência elétrica fornecida ao fio de resistência, foram utilizados dois multímetros nos fios condutores, sendo medidas a corrente e a tensão elétrica providas pelo autotransformador. Peças de cerâmicas isolantes foram usadas envolvendo a resistência elétrica, de modo a isolá-la do corpo do reator e das bainhas das juntas termopares.

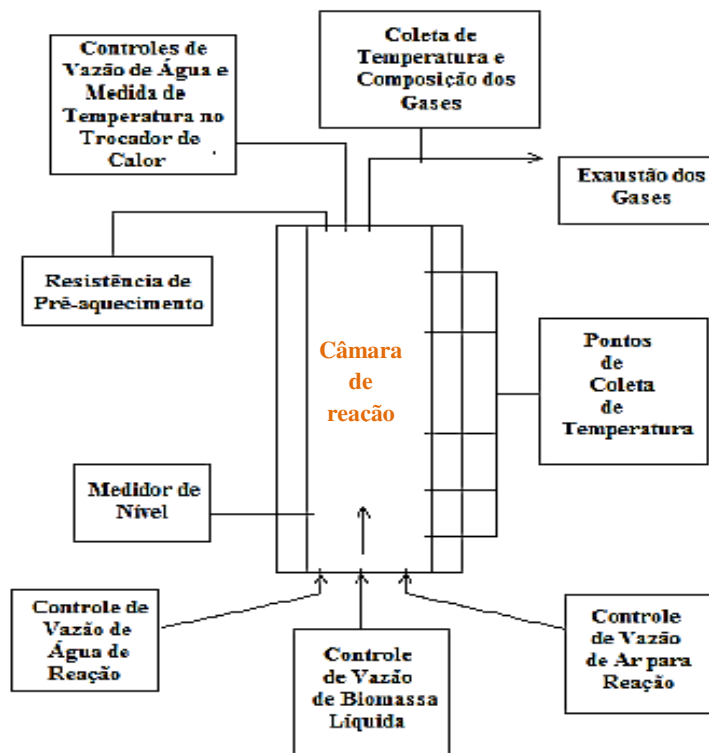
Em se tratando do monitoramento do processo, o reator possui cinco pontos de medição de temperatura ao longo de seu comprimento, permitindo assim o monitoramento do comportamento do leito frente às condições de variação dos parâmetros de operação. Através de termopares tipo K de liga níquel-cromo, com limites de capacidade de temperatura máxima de medição em torno dos 1200 °C, foi possível se traçar o perfil de distribuição de temperatura ao longo da matriz porosa. Também foi instalado um termopar na saída da tubulação de água de arrefecimento, de modo a permitir o controle da quantidade de calor extraído do processo por intermédio da variação da vazão de água, visto que uma pequena extração de calor pode por o sistema e a equipe de operação em risco, através do superaquecimento dos componentes instalados e da evaporação da água circulante no trocador de calor, que levaria à formação de ondas de alta pressão nas tubulações e podendo então ocorrer acidentes. Entretanto, uma vazão de água excessiva provocaria a queda da temperatura no leito, com interrupção da reação e condensação do glicerol previamente evaporado, podendo assim vir a interferir na análise da composição dos produtos gerados.

Foi utilizada uma tubulação de 3/4” de diâmetro para a exaustão de gases, a qual possui duas ramificações: uma para a drenagem dos líquidos formados durante o processo, que, após sua condensação, precipitam por gravidade sendo então descartados, e outra para a coleta de gases para análise cromatográfica. A sucção e exaustão dos produtos da gaseificação foi feita com uma bomba de vácuo, expelindo os gases para fora do laboratório, evitando confinamento dos gases tóxicos no ambiente de trabalho dos pesquisadores. Devido a ocorrência de microexplosões ocorrentes no interior do reator, algumas esferas de alumina eran expelidas pela exaustão de gases, havendo risco de acidentes, além de perda de material. Por conta disso, foi instalada uma grade metálica no flange, localizada à justante da saída dos gases, impedindo a expulsão do material constituinte do leito.

Em relação à determinação da composição dos produtos de combustão, foi instalado um ponto de coleta no tubo de exaustão, para então leva-los a uma análise cromatográfica. Na linha do ponto de coleta dos gases, foi introduzido um sistema de desumidificação para realizar uma análise em base seca, pois o cromatógrafo utilizado para análise possui grande sensibilidade à umidade, podendo inclusive ser danificado, caso haja presença de água nas amostras. No final da linha de coleta, foi utilizada uma bomba de vácuo responsável por succionar os gases da linha de exaustão e preencher um cilindro de amostra que os armazenaria para análise.

O diagrama a seguir ilustra, de forma sintética, o acoplamento de todos estes sistemas ao reator:

Figura 15 – Diagrama de operação do protótipo

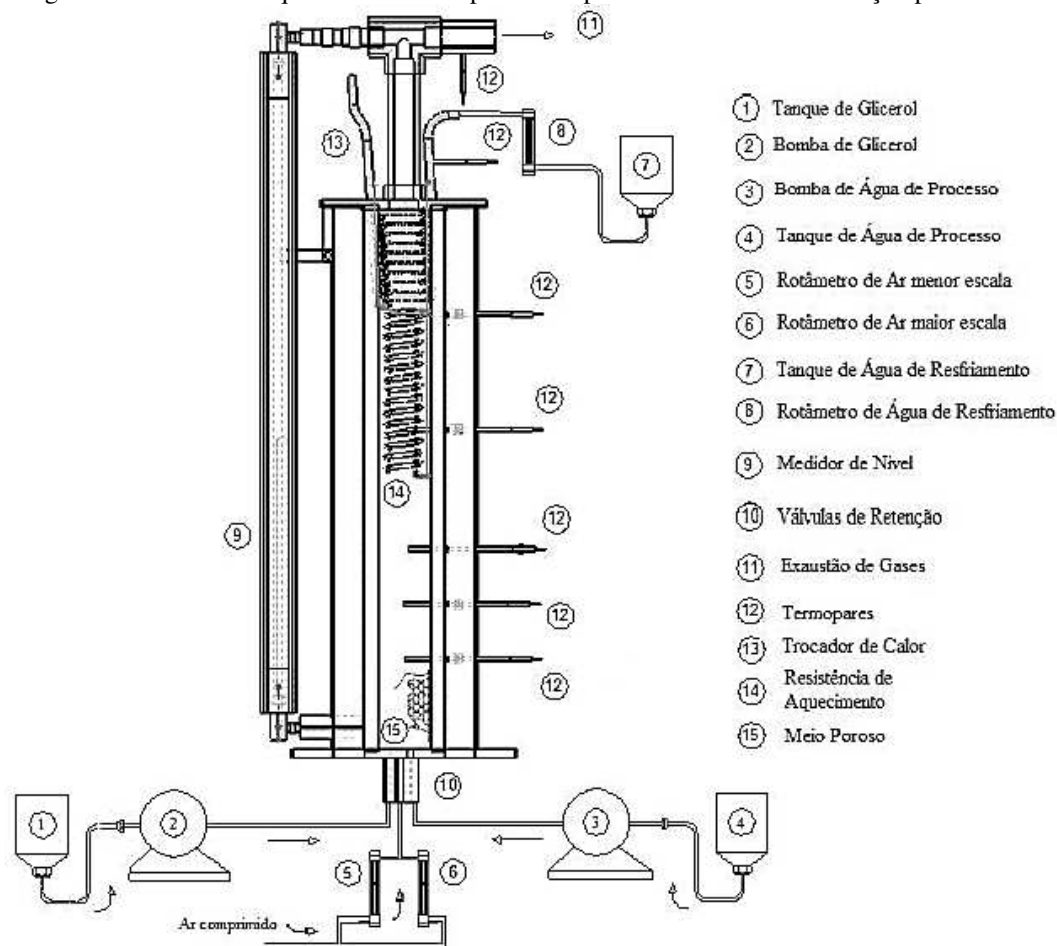


Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.2 Dispositivos de monitoramento e controle

O avanço no desenvolvimento do Reator de Poroso de Gaseificação por Reforma foi sustentado através da utilização de uma variedade de instrumentos destinados à verificação e leitura dos indicadores de processo, os quais podem ser encarados como variáveis dependentes, compreendendo a: distribuição de temperatura no leito poroso, fornecimento de calor ao leito, consumo de combustível, propagação da onda de combustão etc. Os parâmetros de operação presentes, por sua vez, constituem as variáveis independentes do processo, quais sejam: a vazão de ar e a taxa de evaporação do combustível. Consistindo de um aparato vedado, impossibilitando assim a observação direta dos fenômenos ocorrentes nele, foi-se necessária a aplicação de instrumentos específicos capazes de monitorar precisamente estas variáveis, tais como: termopares, indicadores de nível, rotâmetros, multímetros, entre outros. O esquema mostrado na Figura 15 apresenta alguns dos componentes necessários para o funcionamento do reator.

Figura 16 – Desenho esquemático de componentes aplicados ao reator de oxidação parcial



Fonte: elaborada pelo autor.

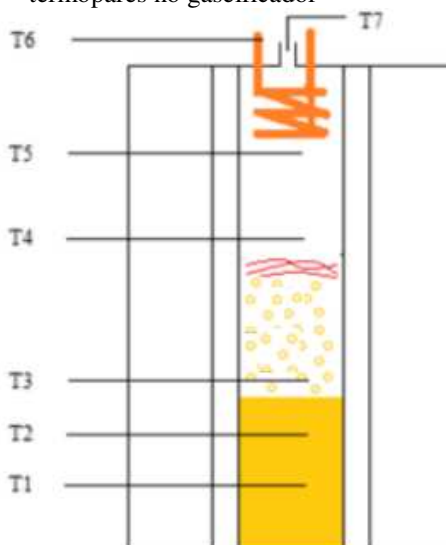
Para a alimentação de ar de reação, utilizou-se um compressor da marca Schulz (modelo CSL 10/100 twister bravo, 140 psi) com 2 HP de potência e reservatório com 93 L de capacidade, que, por sua vez, era conectado a dois rotâmetros, modelo Rate Master e fabricados pela empresa Dwyer, dos quais um possui escala de vazão de 0 a 1 l/min e o outro com escala de 0 a 25 l/min, a fim de se realizar controle da vazão de ar. A vazão de água nas tubulações do trocador de calor era regulada por um rotâmetro para água, possibilitando-se assim o controle da extração de calor do meio reacional.

O fornecimento e controle de glicerol foram realizados através de uma bomba do tipo diafragma, de fabricação da empresa Milton Roy, com faixa de operação de 0 a 1600 ml/h. Para se permitir o monitoramento da quantidade de combustível no interior do reator, foi acoplado um indicador de nível à lateral do reator, graduado em milímetros, sendo possível assim a aferição da taxa de evaporação do glicerol. Ademais, sua utilização permitiu a observação de perturbações relacionadas ao deslocamento e à dilatação térmica do combustível no decorrer dos ensaios.

Foi instalado um indicador de nível composto por um tubo de vidro com graduação em milímetros, de modo que o conjunto funcione como vasos comunicantes, possibilitando o monitoramento da taxa de consumo de glicerol interior do reator, bem como a verificação dos fenômenos de instabilidade de reação.

Foram inseridos termopares tipo K em pontos estratégicos ao longo do corpo do reator, possibilitando-se assim a aferição do perfil de distribuição de temperatura no interior do leito, permitindo a identificação do deslocamento da onda de combustão no decorrer do processo. A leitura do sinal emitido por eles foi realizado por um termômetro digital modelo DM6802B, do fabricante Equitherm, como se pode ver na figura seguinte.

Figura 17 – Desenho da instalação dos termopares no gaseificador



Fonte: elaborada pelo autor

O armazenamento dos gases provenientes da reação foi efetuado utilizando-se um cilindro de aço inox. Por ser uma exigência de operação do equipamento de análise que a amostra estudada precisava ser resfriada a uma temperatura de -14°C para a efetuação do exame cromatográfico em base seca, foi necessário se desenvolver um aparato para se extrair a umidade dos gases. O dispositivo em questão é composto por uma longa tubulação de cobre de $1/4''$, um conjunto de válvulas esferas e agulha, um reservatório com água corrente contendo parte da tubulação em forma espiral e um equipamento refrigerador (freezer) que fica mantido a uma temperatura de -20°C . Foi conectado no meio da tubulação de cobre um reservatório com a função de armazenar a umidade que se condensava pelo resfriamento da tubulação.

As análises dos gases foram realizadas por um cromatógrafo da marca Agilent, modelo 6098N, com detectores do tipo TCD (detector de condutividade térmica) e FID (detector de ionização de chama), disponibilizado pelo posto avançado de pesquisa do CENPES da PETROBRÁS, sediado na LUBNOR, na cidade de Fortaleza (Ceará) (vide Apêndice A).

4.2.3 Resultados dos ensaios

A finalidade primordial dos testes era realizar com sucesso a oxidação parcial do glicerol, a qual, até então, apresentava muitas incertezas. Diversos ensaios foram realizados com a finalidade de se determinar parâmetros de operação e se verificar os produtos gerados neste processo. Nesta seção, são apresentados os ensaios que retornaram os resultados mais expressivos para este trabalho, que corresponderam aos ensaios 2 e 4 da sequência de testes.

Ensaio 2

Os objetivos almejados com o ensaio 2 foram: i) efetivar com êxito a combustão do glicerol e ii) observar o comportamento da zona de evaporação. Este ensaio, assim como o primeiro, também foi realizado a céu aberto, devido à ausência de uma bancada de testes que permitisse a realização dos procedimentos em um ambiente fechado, o que acarretaria em falta de segurança e insalubridade aos operadores.

Neste ensaio, foi realizado o bombeamento de óleo até a cota de 139 mm, já sendo acionado o trocador de calor a água, a fim de garantir segurança de operação durante a fase de aquecimento, sendo este então iniciado através da ligação do variador de tensão.

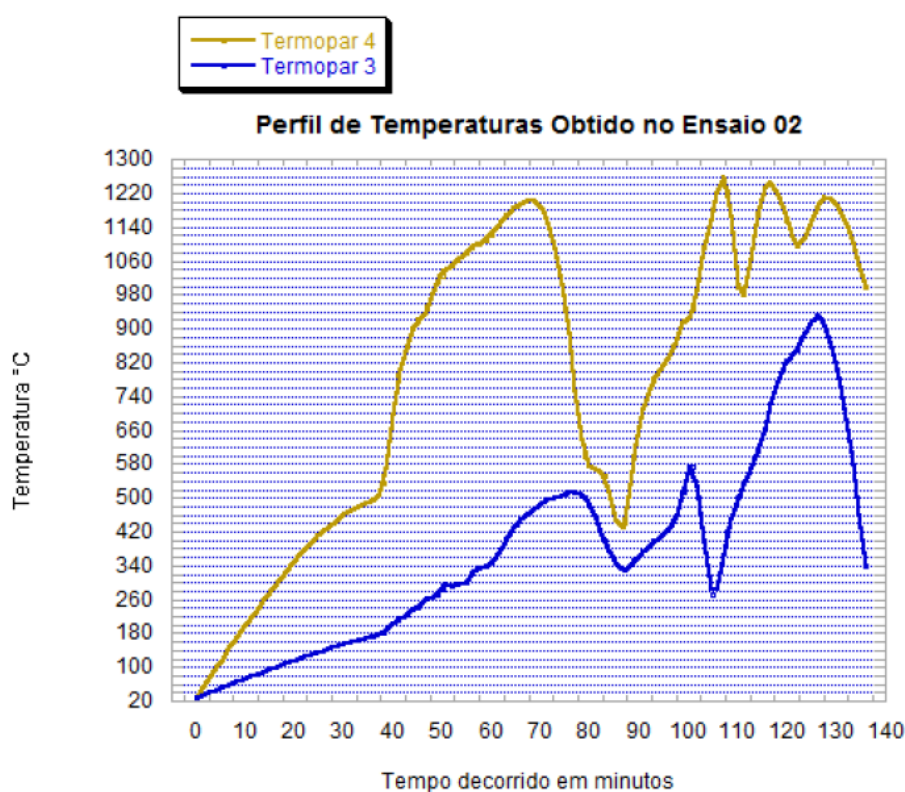
Iniciado o aumento de temperatura do reator, registrou-se as temperaturas dos termopares 3 e 4. Já aos 63 minutos de ensaio, o termopar 4 indicou uma leitura de temperatura de 1160 °C, a qual então decaiu, apontando o processo de homogeneização de temperatura do ao longo da câmara.

Observou-se posteriormente uma nova elevação da temperatura, de modo que, aos 98 minutos, já se tinham atingido condições favoráveis para o início da combustão do glicerol, sendo então realizada a alimentação de ar comprimido ao reator, primeiramente com o rotâmetro de menor escala e, então, com o de maior escala, estabelecendo-se uma vazão de 10 l/min de ar. Neste momento, pode-se verificar elevação da taxa de aumento de temperatura, isto é, a temperatura continuou a aumentar, porém de forma mais acentuada,

sendo este fato observável através da figura 21, por volta de 110 minutos, na curva referente ao termopar 4 (vide Gráfico 4).

Neste momento, presumiu-se que a combustão passou a ocorrer. Entretanto, o interior do reator ainda estava sendo aquecido pelas resistências elétricas. Assim, para se afirmar que a reação acontecia de fato, foi feita a gradual redução da tensão aplicada nos terminais do fio resistivo até sua total interrupção. Apesar disso, o aumento da temperatura continuou ocorrendo, indicando a continuação da oxidação do glicerol.

Gráfico 4 – Perfil de temperaturas do ensaio 2

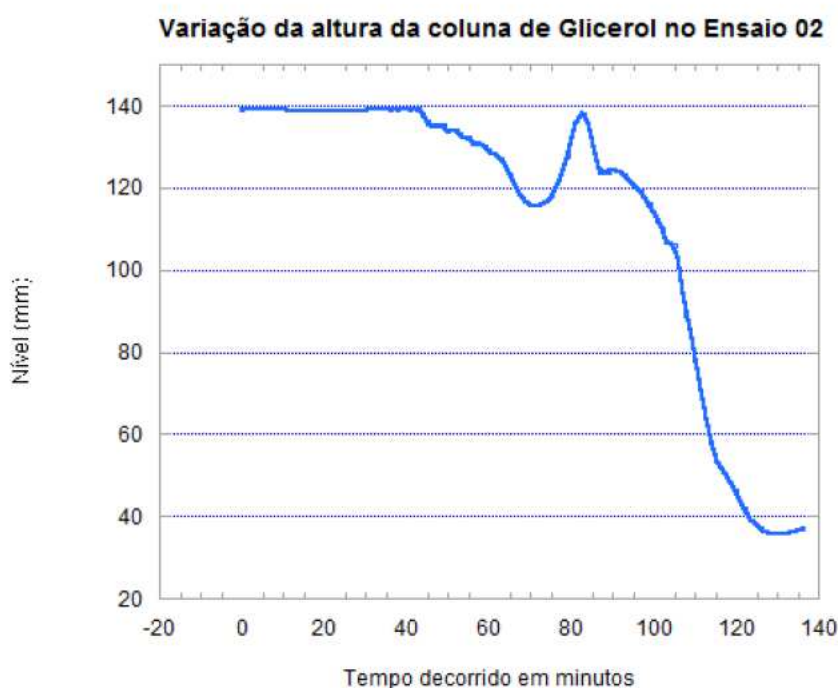


Fonte: elaborado pelo autor.

Constatou-se uma instabilidade nas temperaturas indicadas pelo termopar 4 entre os minutos 110 e 140, apresentando sucessivos crescimentos e decaimentos. Este comportamento pode ser explicado por uma possível ocorrência de condensação da mistura gasosa que, quando em contato com o trocador de calor, precipitava, resultando em uma queda da temperatura da zona próxima ao termopar 4. Após certo momento, ao ser restabelecido essas condições de operação, com sucessivo aumento da temperatura, isso retornava a ocorrer.

A partir de uma análise da curva de temperatura do termopar 3, nota-se que este indicava uma temperatura de 280 °C em 105 minutos. Porém, aos 126 minutos este já alcança temperaturas da ordem de 920 °C. Ainda, na figura seguinte, observa-se que, no minuto 105, o glicerol atingia uma cota de 107 mm, enquanto que no minuto 126 este valor caiu para 42 mm, podendo-se notar que houve consumo de glicerol. Mais do que isso, através da equiparação destes resultados, é possível concluir que os limites da zona de reação respeitam uma relação de distância entre si e o nível de óleo, de modo que a frente de chama mantém-se a uma distância constante da superfície do substrato, o que resultou em aumento da temperatura do termopar 3 devido à crescente aproximação entre este e a zona de combustão.

Gráfico 5 – Variação do nível de óleo do ensaio 2



Fonte: elaborado pelo autor.

De regressão (r^2) deste ensaio era de 1,15 mm/min, o que corresponderia a uma taxa média de consumo de glicerol de 192 g/h (vide Apêndice B), operando-se com ar comprimido a 10 l/min, o que resulta em uma razão de equivalência (Φ) de aproximadamente 1,5. A temperatura de exaustão dos gases, indicada pelo termopar 7, se manteve em torno de 60 °C, o que sugere um bom reaproveitamento da energia química do combustível graças ao leito poroso. Já o termopar #6, que realizava a leitura da temperatura da água de saída do trocador de calor, assinalava valores próximos de 30 °C.

Ensaio 4

O ensaio 4 apresenta como objetivos: i) verificar o comportamento da frente de chama; ii) atingir o regime permanente da combustão; iii) realizar amostragem dos gases da exaustão para análise por cromatografia gasosa. Destes objetivos, destacam-se os dois últimos, uma vez que nos ensaios anteriores houve uma tentativa de estes serem efetuados, obtendo-se porém pouco sucesso.

Conhecido os procedimentos de operação para efetivação da combustão, atingiu-se o regime permanente do processo. Ao realizar-se a coleta, o combustível que alimentava a reação apresentava uma taxa de regressão da coluna de óleo (r') igual a 0,84 mm/min, o que correspondia a uma vazão mássica de 140 g/h, com o rotâmetro de ar comprimido operando a 7 l/min, o que caracterizava uma mistura ar-combustível com $\Phi = 1,5$. Neste momento, os termopares 3 e 4 indicavam temperaturas de 675 °C e 712 °C, respectivamente. Ainda, os gases de exaustão estavam a 56 °C. Obtendo-se êxito na amostragem dos gases produzidos pela combustão, o procedimento foi finalizado.

O resultado da análise mostrou que, de toda a mistura de gás coletada, 4,7% correspondia a O₂, 5,6% a CO₂ e 76,59% a N₂. Ainda, uma parcela da amostra era composta por gases com potencial químico aproveitável, dos quais os seguintes apresentaram concentrações substanciais: H₂ (1%), CO (0,7%), C₂H₄ (0,3%), C₃H₆ (0,09%) e C₃H₈ (0,03%) (vide Apêndice A).

4.2.4 Análise termodinâmica

Tendo-se como base os parâmetros e resultados originados pelo ensaio 4, foi realizado um balanço de energia do reator considerando-se os diferentes fenômenos de transferência de energia ocorrentes no sistema quando este atingiu a condição de regime permanente. De forma sucinta, a expressão a seguir determina os fluxos de entrada e saída de energia do reator:

$$Q_{\text{químico}} = Q_{\text{exch}} + Q_{\text{paredes}} + Q_{\text{formado}} + Q_{\text{escape}} \quad (8)$$

O termo “Q_{químico}” (W) compreende a energia contida nos reagentes que alimentam a reação. Neste ensaio, o fluxo de massa de glicerol que se direcionava à frente de

chama equivalia a 140 g/h. Assim, sabendo-se que o PCI do glicerol é igual a 16.000 kJ/kmol, determinou-se que $Q_{\text{químico}} = 622 \text{ W}$.

Durante a amostragem, foram aferidas as temperaturas da câmara de combustão pelos termopares instalados ao longo do reator. Assumindo-se que a temperatura medida por cada termopar seria a temperatura média de uma determinada seção da câmara, foi possível determinar as perdas de calor do sistema pelas paredes do reator através da determinação de um circuito térmico equivalente (vide Apêndice C). Considerando-se a temperatura do meio (T_{∞}) igual a 298 K, calculou-se as perdas de calor na seção 1 (q_1), em W:

$$q_1 = R_{\text{total}} \cdot l_1 \cdot (T_1 - T_{\infty}) \rightarrow q_1 = 1,258 \cdot 0,1 \cdot (472 - 298) \therefore q_1 = 21,8892 \text{ W} \quad (9)$$

onde T_1 está em K, e l_1 é o comprimento da seção 1, em m.

De forma análoga, foram calculadas as perdas nas demais seções do reator, determinando um valor total de $Q_{\text{paredes}} = 296,25 \text{ W}$, o que corresponde a 47,63% de toda energia química disponibilizada à reação como se pode ver no Quadro 1:

Quadro 1 – Perdas de calor nas seções do reator

Termopar	Temperatura (K)	Seção (m)	Perdas de calor (W)
Termopar 1	472	0,1	21,8892
Termopar 2	507	0,06	15,77532
Termopar 3	975	0,125	106,45825
Termopar 4	1012	0,125	112,2765
Termopar 5	650	0,09	39,85344

Fonte: elaborado pelo autor.

Para determinar o calor extraído pelo trocador de calor instalado na parte superior do reator (Q_{exch}), foi necessário medir-se as temperaturas de entrada e de saída da água circulante no seu interior, bem como sua vazão. No momento da coleta, as temperaturas de entrada e de saída eram de, respectivamente, 298 e 303 K, com a água a uma vazão de $\dot{m}_{\text{trocador}} = 0,013 \text{ kg/s}$. Assim, considerando-se o calor específico da água igual a 4,187 kJ/kg.K, tem-se que:

$$Q_{\text{exch}} = 0,013 \cdot 4,18 \cdot (303 - 298) \rightarrow Q_{\text{exch}} = 272,15 \text{ W} \quad (10)$$

O calor extraído pelo trocador era da ordem de 272,15 W, o que corresponde a 43,74% de toda energia injetada pelo combustível. De fato, esta é uma parcela muito grande de energia fornecida, a qual foi simplesmente despejada, de modo que o sistema de extração exercia somente um papel de segurança e proteção do equipamento. Entretanto, em projetos práticos a nível comercial, esta energia seria utilizada em outros processos ou seria reaplicada na reação, garantindo assim maior rendimento ao processo.

Conhecendo-se os PCI dos respectivos compostos, foi possível determinar a energia química total (Q_{formado}) contida nos produtos da oxidação do glicerol (vide Apêndice D), que foi equivalente a 72,54 W, representando um aproveitamento de 11,66% da energia química disponibilizada à reação, como pode ser conferido no Quadro 2.

Quadro 2 – Cálculo da energia química formada durante ensaio 4

Composto	ρ (kg/m ³)	% v/v	\dot{m} (kg/s)	PCI (kJ/kg) ¹	$q_{\text{químico}}$ (W)
H ₂	0,0899	0,96	1,51883E-07	119950	18,2184
C ₂ H ₄	1,1780	0,26	5,3901E-07	48220	25,9911
C ₃ H ₆	1,8100	0,09	2,86681E-07	47780	13,6976
C ₃ H ₈	1,5600	0,03	8,23615E-08	46360	3,81828
CO	0,9670	0,64	1,08914E-06	9933	10,8185

Fonte: elaborado pelo autor.

O calor exaurido pela exaustão dos gases (Q_{escape}) foi determinado através do cálculo de variação de entalpia entre os produtos e dos reagentes. No momento da coleta da amostra, a temperatura dos gases estava em 56 °C. Conhecendo-se sua composição por meio da cromatografia, bem como a entalpia específica de cada composto, determinou-se uma taxa de 0,116 W liberados ao meio ambiente, o que corresponde a 0,0186% da energia total disponibilizada pelos reagentes, como se observa no Quadro 3.

Quadro 3 – Cálculo do calor perdido pela exaustão dos gases

(continua).

Composto	ρ (kg/m ³) ¹	% v/v	\dot{m} (kg/s)	c_p (kJ/kg.K) ¹	q_{escape} (W)
H ₂	0,0899	0,96	1,51883E-07	14,32	0,067423925
C ₂ H ₄	1,1780	0,26	5,39010E-07	1,53	0,025565257
C ₃ H ₆	1,8100	0,09	2,86681E-07	1,50	0,013330684
C ₃ H ₈	1,5600	0,03	8,23615E-08	1,67	0,004263855

¹ Lide, D. R **CRC Handbook of Chemistry and Physics** 84 ed, CRC Press, 2004.

Quadro 4 – Cálculo do calor perdido pela exaustão dos gases (conclusão).

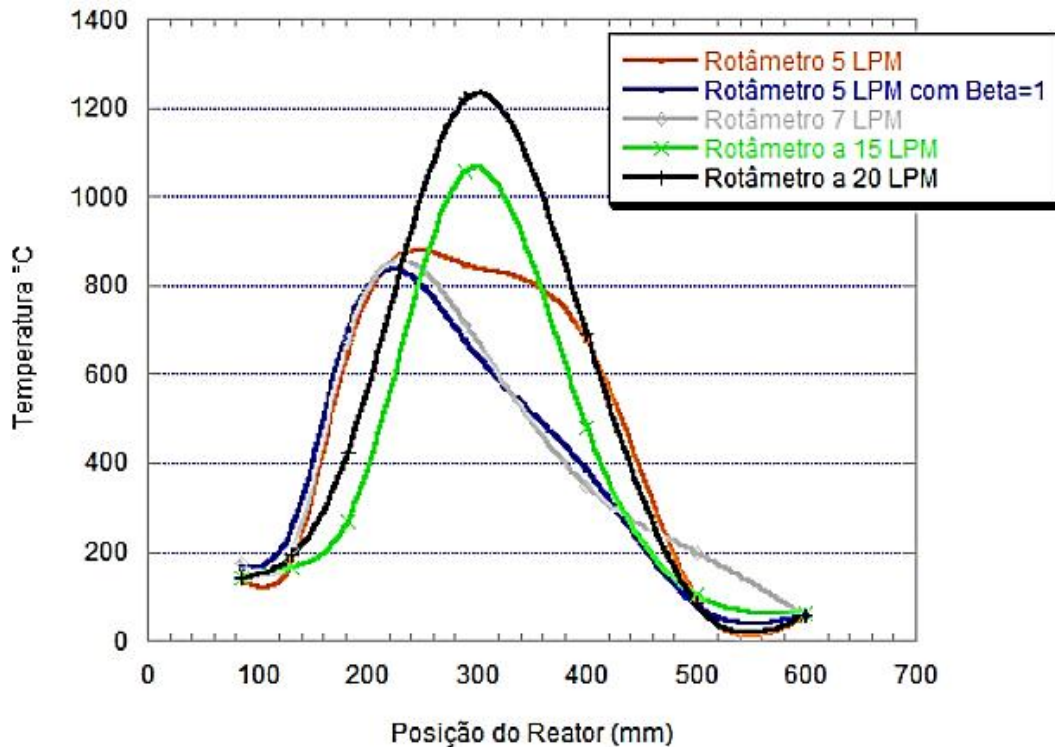
Composto	ρ (kg/m ³) ²	% v/v	\dot{m} (kg/s)	Δh_i^2 (kJ/kmol)	MM ² (kg/kmol)	Q_{escape} (W)
CO	1,1449	0,70	1,41041E-04	0,928	28,01	4,67282E-05
CO ₂	1,7989	5,60	1,77286E-05	1,206	44,01	0,048581328
N ₂	1,1449	76,59	0,000154319	0,928	28,01	0,511273033
O ₂	1,3080	4,70	1,08189E-05	0,938	32	0,031712966

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.5 Discussão dos resultados

Um dos fenômenos importantes notados com os ensaios diz respeito à movimentação da chama ao longo da câmara de combustão. Através de uma análise das curvas de distribuição de temperatura para diferentes vazões de ar injetadas no processo, apresentadas no Gráfico 6, é possível observar que a chama possui um padrão de comportamento que depende da temperatura da combustão. Uma maior disponibilidade de oxigênio devido ao aumento na vazão de ar induz uma intensificação do processo, elevando assim sua temperatura.

Gráfico 6 – Perfis de Temperatura obtidos para distintas vazões de ar na reação



Fonte: elaborado pelo autor.

² Moran, M. J.; Shapiro, H. N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics** NTC, 7 ed, 2013.

A medida que a temperatura se eleva, a frente de chama tende a se deslocar para uma posição mais central do reator, formando um perfil de temperatura parabólico, cujo pico passa a ficar mais afastado da porção líquida no interior do reator, que compreende ao combustível armazenado na câmara de combustão. Entretanto, é necessário um estudo mais aprofundado da posição da frente de chama considerando-se outros parâmetros que possam ter influência neste fenômeno, como velocidade de escoamento dos gases, razão de equivalência e velocidade de evaporação do combustível.

Outro fenômeno importante diz respeito à velocidade superficial de escoamento dos gases, as quais foram de 0,22 e 0,29 m/s para os ensaios 2 e 4, respectivamente. (vide Apêndice E). De acordo com Sousa (2009), este parâmetro deve estar entre 0,2 e 0,3 m/s para que os ensaios sejam realizados em condições adequadas de regime de escoamento da combustão de gases, sendo possível concluir que o processo ocorreu de forma estável.

Um inconveniente percebido diz respeito à deposição de carbono na superfície dos componentes presentes na câmara, resultante da combustão incompleta dos reagentes, formando partículas de carbono não queimado que se incrustou em toda superfície interna do queimador, fato este observado durante uma manutenção do aparato. O fator mais importante diz respeito à segurança de operação. A deposição de carbono na cerâmica isolante que envolvia a resistência elétrica e nas esferas de alumina tornou o sistema um condutor de eletricidade, fazendo com que a corrente elétrica da resistência pudesse migrar através da cerâmica e das esferas do leito poroso, chegando então ao corpo do reator. Isto foi constatado através de um teste de condutividade feita com um multímetro. As esferas cerâmicas que não tinham sido usadas no reator não conduziam eletricidade, ao passo que as utilizadas no reator, com deposição de carbono, apresentavam condutividade. Graças a esta constatação, foram tomadas medidas suplementares de precaução durante os ensaios, havendo sempre a checagem da condutividade elétrica do reator, o qual era posto em operação somente depois de confirmado que o sistema apresentava não condutividade elétrica. Além disso, estes depósitos de carbono prejudicam os fenômenos de transferência térmica por condução das esferas de alumina, o que afeta negativamente no rendimento do aparato, diminui a eficiência de troca de calor entre a câmara e o trocador de calor, além de poder provocar aumento das emissões de gases como NO_x e CO.

Por fim, a constatação de hidrogênio e monóxido de carbono corroboram a ocorrência da gaseificação do glicerol. Entretanto, as concentrações destes compostos nas amostras foi menor do que o esperado, o que mostra necessidade de novos testes, que devem ser realizados sob condições de processo melhor controladas. A saber, analisando-se os

resultados dos estudos de Striugas (2009) para a razão de equivalência utilizada neste ensaio, era esperado se obter uma concentração de 10% (base volumétrica) de H₂ nos efluentes gasosos. Nesta questão, aponta-se alguns agravantes na operação, que podem ter afetado tais resultados, tais como: alimentação de ar para a reação variável, devido à oscilações no fornecimento de ar ocorrentes no compressor; inexperiência dos operadores acerca das questões práticas de execução dos testes, dentre outros fatores.

4.3 Ensaio da pirólise do glicerol

Embora a oxidação parcial do glicerol tenha sido realizada com sucesso, questionamentos a respeito dos compostos que alimentavam a zona de reação ainda eram levantados. Visto que há um gradiente de temperatura no interior do reator, o que se pressupõe é que ocorre um craqueamento gradual da molécula de glicerol a medida que esta se aproxima da frente de chama. Para executar esta investigação, foi desenvolvido, em parceria com Leitão (2014), um método simplificado destinado à realização da pirólise do glicerol.

4.3.1 Aparato experimental

Montou-se uma bancada de teste que consistia em um reservatório cilíndrico de aço, com 160 mm de comprimento e 210 mm de diâmetro interno, o qual foi preenchido por um leito poroso, de modo a simular as condições de reação do reator de pirólise. O reservatório foi acomodado sobre um forno elétrico, o qual era responsável pelo aquecimento do glicerol até sua evaporação. Para minimizar as perdas de calor para o meio externo, este reservatório foi envolvido por uma camada de lã de vidro (Kawool®), havendo também uma cobertura final de papel alumínio, responsável por conter o isolante térmico e também reduzir as perdas de calor por radiação. Tal aparato pode ser observado a seguir:

Figura 18 – Foto do aparato utilizado para a pirólise do glicerol



Fonte: elaborada pelo autor.

Em sua extremidade superior, há 3 orifícios, dos quais um era destinado ao acoplamento de uma tubulação de cobre, por onde seria realizada a exaustão dos gases e vapores formados, sendo promovida por uma bomba a vácuo instalada no final da linha de exaustão. Um segundo orifício era responsável por comportar um termopar, o qual faria a medição da temperatura interna. O terceiro orifício era destinado à coleta de gases para análise. Neste, foi inserida uma conexão NPT-anilha adaptada, em cuja entrada foi acomodado um pequeno elemento de borracha, o qual impediria a passagem dos gases formados no interior do reservatório. A realização da coleta se deu por uma seringa, que perfurava esta peça de borracha, permitindo o acesso ao meio reacional e a consequente coleta dos gases. Cabe frisar que este procedimento foi realizado de forma manual, sem auxílio de algum instrumento de controle ou automação para extração da amostra.. Nota-se que, após a coleta, a retirada da seringa não afetava a estanqueidade do aparato, uma vez que o utensílio de borracha apresentava o fechamento praticamente total do furo feito pela seringa e, como não ocorriam grandes pressões no interior do reservatório, vazamentos de gás por esta abertura inexisteram.

Após coleta dos gases, interrompeu-se o aquecimento do sistema e removia-se a extremidade superior, para intensificar o resfriamento do leito, configurando então o fim do ensaio. Após se atingir temperaturas da ordem de 150 °C, o sistema foi deixado, com as indicações de segurança, para se resfriar de forma espontânea. É importante salientar que esse ensaio foi realizado em ambiente aberto, reduzindo riscos relacionados à emissão de gases durante a operação.

Em seguida, as amostras foram direcionadas ao NPL, laboratório membro do GPSA, o qual fica sediado na Universidade Federal do Ceará, para realização de cromatografias dos produtos gasosos, empregando-se o método de Detector de Ionização de Chama (FID), sendo também realizadas cromatografias dos produtos líquidos, com o auxílio de um cromatógrafo Shimadzu Varian CP-3800 (vide APÊNDICE G).

4.3.2 Resultados e discussão

Os resultados apresentados a seguir correspondem às composições sugeridas pela análise de cromatografia das cinco amostras captadas durante o teste de pirólise do glicerol, com aquecimento ocorrente somente no primeiro estágio do reator:

Quadro 5 – Composição dos gases de exaustão com o tempo e temperatura de aquecimento

Amostra	Tempo (min)	Temperatura (K)	X _{CO2}	X _{iso-C4H10}	X _{iso-C5H12}
1	95	524	0,357883	0,450762	0,19135
2	100	533	0,078737	0,692400	0,228862
3	105	534	0,081318	0,731549	0,187133
4	110	541	0,081318	0,731549	0,187133
5	115	547	0,171777	0,648854	0,17937

Fonte: elaborado pelo autor.

Em primeira instância, observou-se uma baixa variação do nível de glicerol presente no reator, durante toda a operação. Isto indica que a evaporação de um pequeno volume de glicerol acarreta na formação de quantidades consideráveis de vapor.

No que tange os resultados da cromatografia, pode-se levantar algumas suposições interessantes. Primeiramente, a presença de compostos diferentes do glicerol, os quais se encontram em grande quantidade, indicam que, mesmo a temperaturas não tão elevadas, uma tendência maior na decomposição deste substrato em outros compostos em detrimento da formação de glicerol na fase vapor. Entretanto, constatou-se a presença de traços de glicerol na mistura de gases. Além disso, pode-se supor que a maioria destes produtos intermediários corresponde a hidrocarbonetos. Entretanto, não foram detectados traços de hidrogênio nas amostras. Isto sinaliza que são exigidas temperaturas maiores para se obter esta substância. Ainda, o dióxido de carbono, também presente nos resultados, pode ser consequência de uma reação entre moléculas de monóxido de carbono. Por sua vez, o CO formado pode ser explicado por uma outra reação intermediária, paralela às responsáveis pela formação dos hidrocarbonetos. Finalmente, também havia presença de traços de água na

composição dos gases, o que aponta um forte indício da ocorrência de desidratação da molécula de glicerol ou dos compostos intermediários.

Os resultados indicam presença de iso-butano e iso-pentano na mistura gasosa, ao passo que a literatura afirma que, dentre as reações paralelas à pirólise do glicerol, as responsáveis pela produção da hidroxiacetona e da acroleína são majoritárias (Lin, 2013), compostos estes não detectados nas amostras recolhidas. Uma possível explicação para isto remete ao fato de tais compostos terem condensado ao atingir a superfície o topo do aparato. É sabido, por exemplo, que a acroleína se apresenta na fase líquida, quando submetida às condições normais de temperatura e pressão, o que poderia justificar o fato de ela não ter sido detectada pelas análises cromatográficas. Entretanto, o cromatograma da amostra líquida indicou presença somente de água e glicerol na mistura (vide Apêndice G). Apesar disso, Valliyappan (2008) concluiu, em seus estudos, a formação de hidrocarbonetos como compostos primários do processo, constatando a presença de CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_6 , além de CO_2 e gás de síntese. Isto indica que, apesar da disparidade entre as composições dos produtos, os resultados obtidos são válidos, visto a grande complexidade da decomposição do glicerol devido à ocorrência de inúmeras reações paralelas à gaseificação pirolítica. Nota-se que os compostos detectados pela cromatografia possuem cadeias carbônicas maiores que a do próprio glicerol, revelando uma provável polimerização das moléculas do reagente. Khulbe et al. (2012 apud Leitão, 2014) afirma que a alumina atua como forte doador de elétrons, o que poderia ter causado esta polimerização. De um modo geral, a realização de novos ensaios experimentais, envolvendo a pirólise do glicerol, se mostra importante, os quais devem ser conduzidos sob condições de processo controladas e com um acervo mais completo de dispositivos e acessórios.

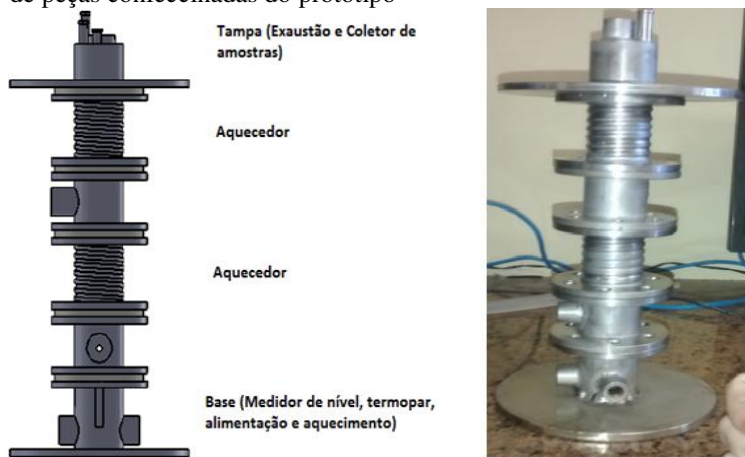
4.4 Protótipo de reator de pirólise

Devido à formação de um gradiente de temperatura ao longo do reator, supõe-se que haja formação de compostos químicos distintos em diferentes níveis da câmara de reação, ocasionados por um estágio inicial ou evoluído de uma cadeia de reações que compreende à decomposição do glicerol. Portanto, em uma ação colaborativa com Leitão (2014) desenvolveu-se um protótipo com três diferentes zonas de aquecimento, o qual possibilita a realização de estudos avançados da decomposição térmica do glicerol ou mesmo de outras matérias-primas líquidas oriundas da biomassa.

4.4.1 Projeto conceitual e desenvolvimento do Reator Poroso de Pirólise

Concebeu-se um reator de núcleo de aço, com diâmetro interno de 32,6 mm e comprimento total de 278 mm, dividido em 6 estágios, como pode ser visto na Figura 20. Além disso, o reator foi preenchido com leito poroso constituído por esferas de alumina (Al_2O_3) com diâmetro de aproximadamente 5,5 mm.

Figura 19 – (a) Desenho esquemático do reator de pirólise; (b) Foto de peças confeccionadas do protótipo



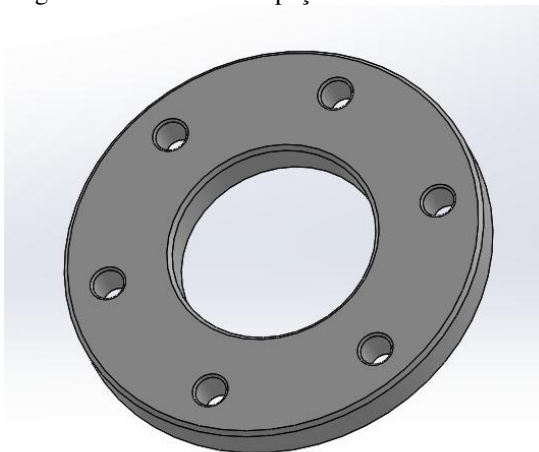
Fonte: Leitão (2014).

Devido ao reator ser composto por vários módulos, foi-se necessário acoplar dois flanges de 80 mm de diâmetro a cada um deles, os quais devem ser unidos por parafusos que transpassam dois flanges em sequência, sendo fixados por porcas encontradas no outro lado da conexão, no flange seguinte. Destaca-se que na base do reator soldou-se um flange de 140 mm de diâmetro, conferindo ao protótipo maior estabilidade mecânica, impedindo assim acidentes devido a eventuais tombamentos. Também foi soldado outro flange de 140 mm no estágio 6, aonde no volume delimitado por esses dois flanges deve-se fazer o preenchimento com manta isolante Kaowool®.

Foi instalado um disco cerâmico entre cada módulo do reator para conferir ao protótipo bom isolamento térmico nas regiões de união dos flanges, vedação e, principalmente, estanqueidade elétrica durante os procedimentos de teste, visto que seu aquecimento se dá através de resistências elétricas, as quais estavam em contato direto com o núcleo metálico do protótipo. Esta peça foi construída em zircônia magnésia (CEH 6640), pela empresa Engecer, sendo este material escolhido por possuir propriedades como: i) baixo coeficiente de condutividade térmica; ii) coeficiente de dilatação térmica semelhante ao do

aço; e iii) robustez mecânica (vide Anexo B). Devido às altas cargas que os discos cerâmicos sofrem, por causa da fixação entre os flanges que envolvem cada um deles, haveria risco de ocorrerem pontos de alta pressão neles, o que poderia quebrá-los. Para tanto, estas peças foram envolvidas por uma folha de cobre, que auxiliaria na distribuição da carga sobre os discos, acomodando-os sob os flanges de forma a não trazer danos a estes componentes.

Figura 20 – Desenho da peça cerâmica isolante



Fonte: elaborada pelo autor.

Procedimentos padronizados de operação do reator

Na base do reator, que compreende ao estágio 1, realiza-se a inserção de biomassa, proveniente de um reservatório e que ocorre por gravidade, e a injeção de ar para a reforma por oxidação parcial, o qual é alimentado através de um compressor. Neste estágio também são feitas as medições de temperatura, utilizando-se um termopar, e do nível de óleo contido no interior do leito, mediante um tubo de vidro que se conecta diretamente com o interior do reator, os quais interagem como vasos comunicantes. Ademais, nessa zona ocorre a primeira etapa do aquecimento do processo, mediante um forno elétrico sobre o qual o reator fica apoiado, atingindo uma temperatura de 290 °C e evaporando o glicerol. O controle do fornecimento de calor para a reação no estágio 1 é feito mudando-se a posição de um potenciômetro presente no forno elétrico. Ademais, embora este aparato tenha sido concebido primordialmente para a realização da pirólise do glicerol, ele também pode ser utilizado para se realizar ensaios dos diferentes tipos de reforma de combustíveis. Assim no estágio 1 há outro orifício, no qual se pode conectar um sistema de alimentação de ar à reação (vide Anexo C).

Nos estágios 3 e 5 ocorrem as segunda e terceira etapa de aquecimento, por meio de resistências elétricas, devendo-se atingir temperaturas da ordem de 550 e 800 °C, respectivamente, dando então continuidade ao craqueamento térmico do glicerol. Nesses estágios, o controle do fornecimento de calor é efetuado variando-se a tensão aplicada às resistências elétricas por meio de um autotransformador (Varivolt). Por sua vez, a potência elétrica fornecida por este dispositivo é medida utilizando-se dois multímetros, onde um afere a corrente circulante nas resistências elétricas e o outro verifica a tensão elétrica entre os terminais do autotransformador.

Nos estágios 2, 4 e 6 são efetuadas as coletas de amostra de gases oriundos da reação e medição de temperatura, aonde se utiliza um adaptador em forma de “Tê” que permitisse a instalação dos instrumentos que realizam esses procedimentos em um mesmo ponto do reator. No estágio 6, também é instalada a exaustão de gases, através de uma tubulação que se conecta diretamente a um exaustor instalado no laboratório. Ainda no topo do reator há o outro ponto de conexão, destinado à outra extremidade do medidor de nível.

Figura 21 – Foto do reator de pirólise com tubulações para coleta de gases



Fonte: elaborada pelo autor.

4.5 Desenvolvimento de bomba de óleo de fluxo contínuo

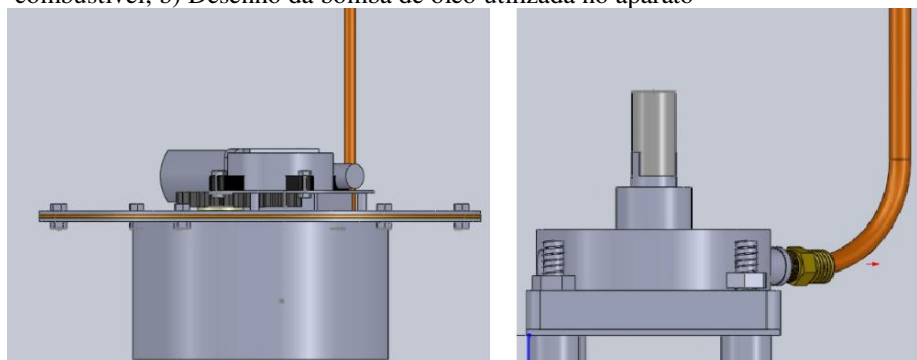
Um dos inconvenientes encontrados durante a operação do reator de combustão de glicerol tratava-se da forma como o substrato era inserido no leito. Isto sucedia por meio de uma bomba do tipo diafragma, a qual fornecia o óleo intermitentemente, em forma de pulsos,

os quais apresentavam grande variabilidade de volume, sendo incompatível em procedimentos que devam ocorrer em regime estacionário e de forma estável.

Portanto, foi desenvolvida uma bomba de óleo que pudesse operar com um fluxo contínuo e preciso, evitando-se variações consideráveis da vazão de alimentação do glicerol. Primeiramente, foi realizado um projeto prévio, levando-se em consideração componentes que pudessem ser adquiridos comercialmente, dispensando seus desenvolvimento e fabricação.

Assim, foi idealizado um aparato formado por uma bomba de óleo automotiva – que se instala no cárter do motor – que seria acionado por meio de um motor elétrico de corrente contínua – designado primordialmente para a abertura e fechamento dos para-brisas laterais de veículos automotores –, havendo o acoplamento entre os eixos do motor elétrico e da bomba de óleo. Este conjunto foi montado, por meio de parafusos, em um reservatório metálico cilíndrico, o qual armazenaria combustível.

Figura 22 – a) Desenho esquemático do aparato para fornecimento contínuo de combustível; b) Desenho da bomba de óleo utilizada no aparato



Fonte: elaborada pelo autor.

O motor elétrico tem faixa de operação entre 0 e 12 V em corrente contínua, de modo que uma maior tensão nos seus terminais acarretará em maior potência e, conseqüentemente, maior rotação de seu eixo. Isto implica que há uma relação direta entre a tensão e a vazão de óleo fornecida pela bomba. O reservatório construído é feito em aço, o qual guarda a bomba de óleo em seu interior, ficando esta submersa no glicerol armazenado.

Apesar de ser possível se trabalhar com diferentes rotações, não ocorrem tensões mecânicas significativas nos componentes do dispositivo, mesmo para maiores velocidades, poupando os materiais de sofrer fadigas mecânicas.

Ao se construir o dispositivo, um visualizado de nível de óleo foi adicionado ao reservatório, sendo possível monitorar o nível de óleo em seu interior. Por trabalhar submersa

no óleo, é importante que o nível de óleo nunca atinja níveis baixos, de modo a manter sempre todo o corpo da bomba abaixo da superfície do combustível.

Figura 23 – Foto do aparato de bombeamento de óleo depois de montado



Fonte: elaborada pelo autor.

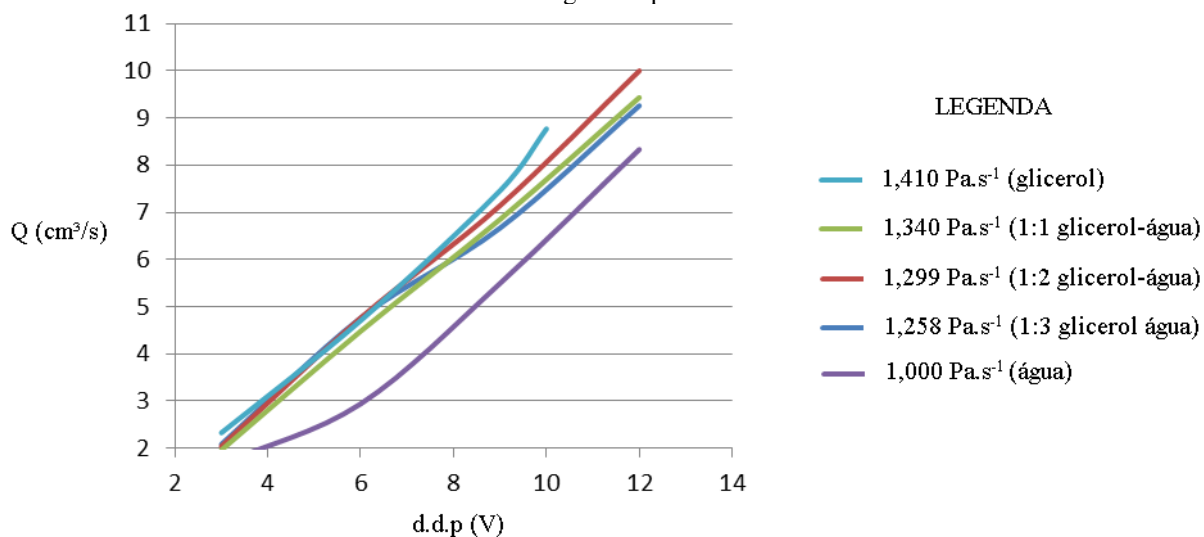
Para determinar a vazão de combustível fornecida por ela a partir de determinado valor de tensão aplicada nos seus terminais, este aparato foi submetido a testes de desempenho, sendo aplicados fluidos com viscosidades variando entre $1,41 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ (glicerol) e $1,00 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ (água), os quais consistiam em glicerina, água e três misturas diferentes de água e glicerol, as quais possuiriam proporções mássicas glicerol-água de 1:1, 1:2 e 1:3. Tais procedimentos foram realizados com a finalidade de se conhecer o comportamento da bomba, permitindo sua aplicação para outros fluidos – combustíveis ou não –, além de possibilitar seu uso em processos de reforma a vapor ou autotérmica, nos quais se aplica água ou uma mistura de água e combustível, respectivamente.

Assim, foram traçadas 5 curvas diferentes em um gráfico de tensão x vazão, trabalhando-se na faixa de diferenças de potencial admitida pela bomba: de 0 a 12 V, como pode ser visto no Gráfico 7.

Observa-se que, na maioria dos casos, as vazões mínimas correspondiam a $2 \text{ cm}^3/\text{s}$, as quais ocorreram sob tensões de aproximadamente 3 V. Isto sugere que tensões elétricas menores não são suficientes para gerar um torque no eixo da bomba suficiente para vencer o atrito em suas engrenagens e as forças viscosas oferecidas pelo fluido, de modo que o rotor não realizava nenhum movimento. Ainda, a menor vazão alcançada nos testes foi de $0,369 \text{ cm}^3/\text{s}$, com glicerol puro. Este comportamento foi esperado, visto que a viscosidade de

um fluido age como uma resistência ao movimento e de forma diretamente proporcional, ou seja, quanto maior a viscosidade, maior será essa resistência.

Gráfico 7 – Curvas de tensão x vazão da bomba de glicerol para diferentes viscosidades

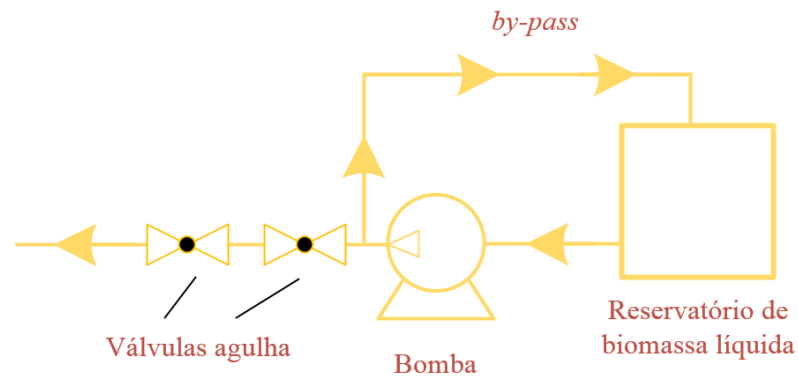


Fonte: elaborado pelo autor.

Um resultado satisfatório deste teste foi a confirmação de uma relação aproximadamente linear entre a tensão elétrica e a vazão, o que facilita consideravelmente a estimativa de um valor de vazão para determinada d.d.p. aplicada. Ainda, com estas curvas é possível que se realize uma interpolação para obterem-se valores de vazão para fluidos com uma viscosidade diferente desta, desde que esta viscosidade esteja compreendida nesta faixa estudada.

Embora estes ensaios tenham trazidos resultados satisfatórios, a aplicação desta bomba não se mostrou adequada, pois estes processos exigem utilização de vazões extremamente baixas – da ordem de 2 ml/min -, as quais não podem ser alcançadas por este artefato. Uma forma de contornar isso seria através da utilização de válvulas agulha, as quais estariam configuradas com a menor abertura possível, o que aumentaria consideravelmente as perdas de carga da bomba, reduzindo a vazão do combustível. De modo a refinar o controle de vazão da bomba, sugere-se a realização de um *by-pass* de retroalimentação, onde parte do fluido escoado, na saída da bomba, retorna ao reservatório, procedimento este comumente empregado na indústria. Porém, mostra-se necessário, de antemão, a realização de novos testes da bomba com estes dispositivos, para se confirmar a sua efetividade. Tal esquema pode ser visto na figura seguinte:

Figura 24 – Esquema de equipagem da bomba com dispositivos de refinamento da vazão



Fonte: elaborada pelo autor.

Foi observada também a oxidação de parte dos componentes da bomba, provavelmente devido à utilização de água em alguns dos testes. Para evitar esta corrosão, sugere-se os seguintes procedimentos: a) utilização de peças de *teflon* no aparato para evitar estas avarias; b) limpeza especial da bomba ao final dos testes, promovendo a circulação de óleo diesel em seu interior, de modo a eliminar a umidade e c) utilização de dispersantes de água para proteger as peças metálicas da corrosão.

4.6 Estudo computacional da decomposição térmica e da gaseificação do glicerol

Nesta parte do trabalho, foi acompanhado um estudo computacional realizado por Leitão (2014), no qual são investigados os processos de reforma do glicerol. Aqui, são apresentados uma síntese da metodologia utilizada e os resultados obtidos com as simulações da pirólise e da oxidação parcial para uma posterior análise comparativa com os resultados dos ensaios experimentais.

A metodologia utilizada para esta modelagem foi baseada na premissa de que, no estado de equilíbrio, a energia livre de Gibbs assume seu valor mínimo. Conforme Leitão (2014), autores como Chen et al. (2010), Cangbinu et al. (2009) e Authayanun et al. (2010) utilizaram este método, apresentando resultados satisfatórios. Assim, em um sistema a temperatura T e pressão P , esta variável pode ser quantificada, em termos da energia livre de Gibbs, como:

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = 0 \quad (11)$$

onde G representa a energia livre de Gibbs, em J, e n_i e μ_i representam, respectivamente, o potencial químico, em J/mol, e a quantidade do componente i , em mol.

Sendo realizadas as substituições dos termos apresentados pela equação 12, calculando-se a primeira derivada da equação 11 e aplicando-se os multiplicadores de Lagrange, obtém-se a equação 13, sendo possível se obter os valores de μ_i que satisfaçam as condições de minimização da energia livre de Gibbs, como segue:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij}n_i = b_j, \quad j=1,2,\dots,M \quad (12)$$

$$G' = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N a_{ij}n_i - b_j \right) \quad (13)$$

onde a_{ij} correspondem à quantidade de átomos do elemento j presentes em um mol do composto i , e b_j representa a quantidade de matéria do elemento j que está alimentando a reação, em mols.

Utilizando o software *Aspentech*, foram implementadas as rotinas de cálculo para resolver as equações. O *software* dispõe de uma vasta biblioteca de dados termodinâmicos de diferentes compostos químicos, os quais foram empregados nessa modelagem. Entretanto, alguns compostos ocorrentes nas reações intermediárias não constam no banco de dados do programa, tais como a hidroxiacetona, o gliceraldeído e o acetaldeído. Assim, suas propriedades termodinâmicas foram estimadas através da metodologia de contribuição dos grupos, sendo utilizados dados conhecidos dos elementos constituintes desses compostos. O Quadro 5 seguinte exemplifica estas estimativas:

Para se definir as concentrações dos produtos que serão gerados, foram implementadas as equações químicas, enunciadas no modelo proposto por Lin (2013), que descrevem o processo de reforma do glicerol (vide Apêndice G).

Quadro 6 – Estimativa de variáveis termodinâmicas

Pure Component					
Component: GLYCERDA		Formula: MISSING			
Estimated pure component parameters					
PropertyName	Parameter	Estimated value	Units	Method	
NORMAL BOILING POINT	TB	500,62	K	JOBACK	
CRITICAL TEMPERATURE	TC	668,712137	K	JOBACK	
CRITICAL PRESSURE	PC	6503642,04	N/SQM	JOBACK	
CRITICAL PRESSURE	PC	5505661,44	N/SQM	GANI	
CRITICAL VOLUME	VC	0,2525	CUM/KMOL	JOBACK	
CRITICAL COMPRES.FAC	ZC	0,29535991		DEFINITI	
IDEAL GAS CP AT 300 K		105065,5	J/KMOL-K	JOBACK	
AT 500 K		145148,5	J/KMOL-K	JOBACK	
AT 1000 K		202761	J/KMOL-K	JOBACK	
STD. HT.OF FORMATION	DHFORM	-500570000	J/KMOL	JOBACK	

Fonte: Leitão (2014).

Implementadas as condições iniciais do sistema, bem como as estimativas das propriedades termodinâmicas dos compostos em estudo e as equações das reações químicas, foi encontrada a composição dos produtos da reação, como mostra o Quadro 6. Embora haja a presença de muitos compostos no resultado da simulação, grande parte deles possui concentração negligenciável, como se pode observar em seguida:

Quadro 7 – Output gerado pelo *AspenPlus* com as composições no equilíbrio

Material		
Vol. % Curves Wt. % Curves Petro. Curves Poly. Curves		
Display: Streams	Format: GEN_E	Stream Table
	2	
Mole Frac		
GLYCERDA	TRACE	
3-HYDROX	TRACE	
DYHYDROX	TRACE	
PYUVALD	183 PPB	
GLYCEROL	TRACE	
GLYCOL	TRACE	
C2H4O-01	TRACE	
C2H4O-02	0,250	
ASPHEN	130 PPB	

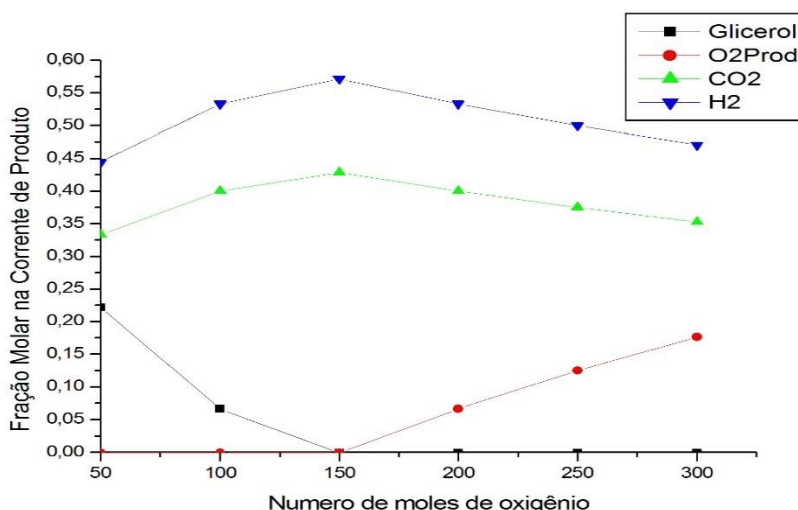
Fonte: Leitão (2014).

Resultados das simulações e discussão

Oxidação Parcial

Para o modelamento da oxidação parcial do glicerol, a temperatura, a pressão do sistema e a alimentação de glicerol foram pré-definidas em, respectivamente, 700 K, 1 atm e 100 mol $C_3H_8O_3/h$. Foi feito modelamento trabalhando-se com uma faixa de alimentação de oxigênio de 50 a 300 mol/h.

Gráfico 8 – Composição da corrente de produto para a Oxidação Parcial do Glicerol



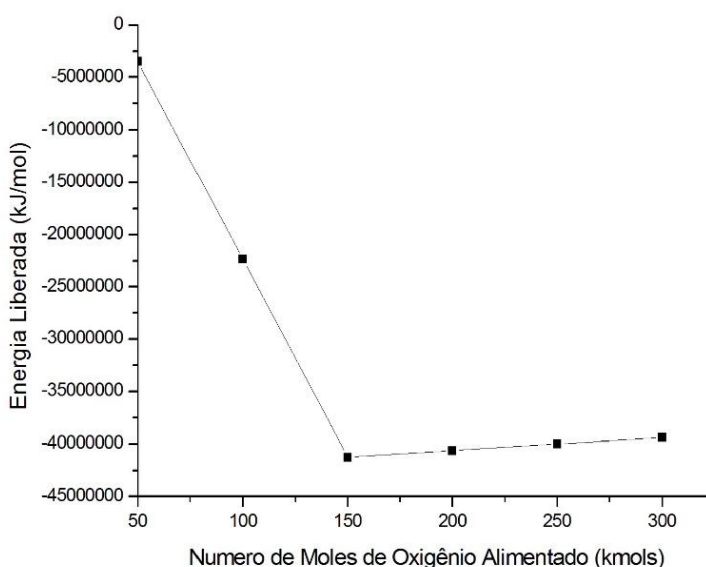
Fonte: Leitão (2014)

Observa-se, no Gráfico 8, ausência de oxigênio remanescente para uma alimentação de oxigênio menor ou igual a 150 mol/h. Ademais, a concentração de dióxido de carbono apresenta um pico para esta quantidade de oxigênio injetado. Ainda, há uma redução constante da concentração de glicerol remanescente nos produtos para maiores quantidades de oxidante aplicadas, sendo este totalmente consumido para vazões molares maiores que 150 mol O_2/h . Assim, esses resultados indicam que esta é a condição de estequiometria da reação, na qual ocorreria, teoricamente, a combustão completa do glicerol.

Para condições de mistura pobre, a produção total de dióxido de carbono deveria ser mantida constante para uma mesma quantidade de combustível empregada. Entretanto, a concentração de CO_2 passa a diminuir conforme se aumenta a quantidade de oxidante empregado. Tal fenômeno explica-se pela diluição dos produtos devido à presença de oxigênio remanescente.

Ainda considerando-se a condição de mistura rica, a concentração de hidrogênio apresenta aumento à medida que se incrementa a quantidade de ar na reação até ser atingida a condição estequiométrica. Conforme Striugas (2009), a produção de hidrogênio é progressivamente inibida com o aumento da quantidade de oxigênio no processo de oxidação parcial, o que indica existência de inconsistências nesse modelo, sendo necessário que se realize uma reavaliação destes estudos.

Gráfico 9 – Energia requerida para o processo de oxidação parcial do glicerol em função do número de moles de oxigênio adicionado



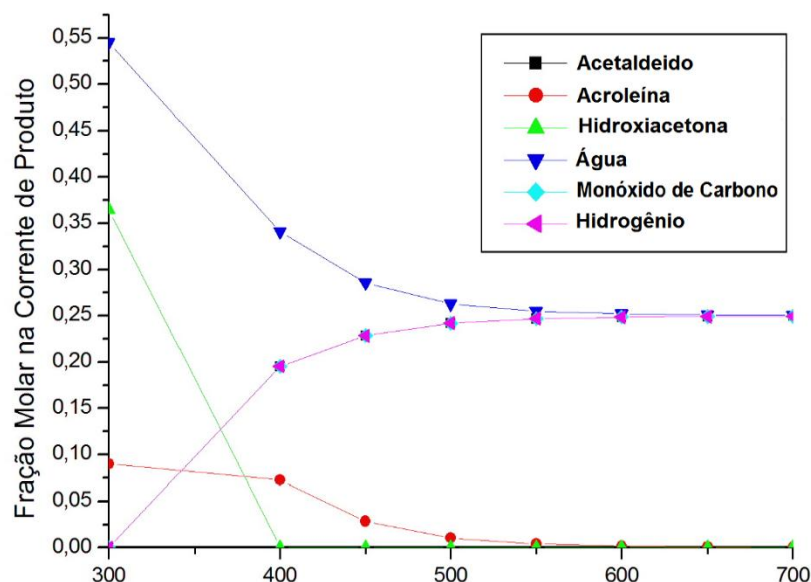
Fonte: Leitão (2014)

A partir do Gráfico 9, é possível afirmar que a energia liberada é dependente da quantidade de oxigênio aplicada à reação. Por ser um processo exotérmico, a oxidação parcial do glicerol liberará mais energia a medida que ela se aproxima da condição estequiométrica, onde há a combustão completa. Para condições de mistura rica, a produção de hidrogênio é favorecida. Entretanto, devido à menor produção de calor, o processo pode se tornar instável devido às baixas temperaturas. Assim, é preferível se trabalhar em uma condição de autossuficiência energética, onde há produção considerável de hidrogênio e liberação suficiente de calor pelo processo, capaz de manter a reação ocorrendo.

Pirólise

Calculou-se a composição dos produtos da pirólise do glicerol na condição de equilíbrio, para uma faixa de temperatura entre 300-700°C, a pressão atmosférica e alimentação de glicerol a uma taxa de 100 mols $C_3H_8O_3/h$. Através desta análise, é possível se determinar as rotas favorecidas para uma dada temperatura em um ambiente não catalítico. Os resultados, mostrados pelo Gráfico 10, correlacionam a fração molar de um dado componente na corrente de produto com a temperatura. Observa-se que, dentre os compostos formados, a acroleína e hidroxiacetona são produzidos em maior quantidade para temperaturas na faixa de 300 a 350 °C, ficando em conformidade com os mecanismos de reação propostos por Lin (2013).

Gráfico 10 – Composição do produto pela temperatura na condição de equilíbrio para a pirólise do glicerol a pressão de 1 bar



Fonte: Leitão (2014)

Todavia, sua produção é gradualmente reduzida, sendo estes compostos totalmente extintos a temperaturas superiores a 650 °C. Enquanto isso, a produção de gás de síntese sofre aumento conforme incremento da temperatura, se estabelecendo a uma fração molar de 25% na corrente de produto para temperaturas superiores a 600 °C. Ocorre, pois, uma competição entre a desidratação e a gaseificação pirolítica da molécula de glicerol, sendo esta favorecida com o aumento da temperatura, enquanto aquela é negativamente afetada. Tal afirmação é corroborada analisando-se a concentração de água nos produtos, proveniente primordialmente da desidratação do glicerol, a qual sofre redução gradual até atingir valores da ordem de 25%, se estabilizando. Finalmente, é

observado também que a temperatura é o parâmetro determinante quanto à seletividade da produção de gás de síntese ou de outros compostos originados da degradação térmica do glicerol.

4.7 Análise comparativa entre resultados experimentais e simulados

Neste tópico, é apresentada uma confrontação sucinta entre os resultados obtidos pelos ensaios experimentais e pelos modelos computacionais propostos por Leitão (2014). Ainda, tais resultados foram avaliados tendo-se as conclusões de estudos de outros autores como referência.

Oxidação parcial

No ensaio experimental, o processo ocorreu a uma temperatura da ordem de 712 °C (985 K), vazão de ar a 7 l/min e taxa de alimentação de glicerol a 140 g/h, o que corresponde a trabalhar com $\Phi = 1,5$. Ainda, de acordo com a cromatografia, a corrente de saída apresentou composição de 0,96% de H₂, 0,64% de CO, 4,7% de O₂ e 5,6% de CO₂.

No estudo computacional da oxidação de glicerol, foi utilizado o oxigênio como agente oxidante, ao invés de ar, sendo o processo mantido a 700 K. Portanto, foi considerado o resultado da simulação que aplicava a mesma quantidade de oxigênio do ensaio experimental. Uma razão de equivalência de 1,5 corresponde a trabalhar com 11,29 moles de ar e, conseqüentemente, 2,37 moles de O₂ para cada mol de glicerol. Seguindo essa relação, uma alimentação de 100 mol C₃H₈O₃/hora significa se trabalhar com uma vazão de 237 mol O₂/hora, estimando-se assim, através de interpolações das curvas, concentrações de H₂, O₂ e CO₂ de, 50,65%, 11,20% e 38,90 % e respectivamente, como se pode observar no Quadro 7.

Quadro 8 – Comparação entre as concentrações de produtos da oxidação parcial

Composto	Concentração (% n/n)	
	Ensaio experimental	Estudo computacional
H ₂	0,96	50,65
CO	0,64	-
O ₂	4,70	11,20
CO ₂	5,60	38,90

Fonte: elaborado pelo autor.

De um modo geral, a presença de nitrogênio no processo influencia consideravelmente o balanço de energia do sistema, pois o calor liberado pela reação será distribuído também para este composto inerte. Neste aspecto, os estudos foram realizados considerando-se diferentes condições de temperatura. Tal disparidade de parâmetros tem grande influência nos resultados, visto que o processo de oxidação parcial tem a temperatura como fator determinante no que diz respeito aos compostos produzidos na reação.

Avaliando-se dados fornecidos por Striugas (2009), é apontado que a concentração de H_2 na corrente dos produtos, para a mesma condição de razão de equivalência, são inferiores a 10% (v/v), o que é um valor muito distante do obtido na simulação. Outrossim, tal disparidade pode ser notada nos resultados experimentais, os quais indicam um teor inferior a 1% (base molar) de hidrogênio.

Os resultados apresentam diferenças significativas quanto às concentrações dos produtos gasosos. Pode-se presumir que a grande concentração de hidrogênio, enunciadas pelo modelo teórico, é resultado de uma simulação com condições ótimas de processo. A presença de aleatoriedades e maior complexidade das reações reais acarretam em grande variação entre o as quantidades esperadas e reais dos compostos produzidos, mostrando a necessidade de se considerar outros fatores na simulação computacional. Porém, a realização de uma checagem global deste modelo se mostra necessária. Do mesmo modo, a baixa concentração de hidrogênio sinalizada pelos resultados experimentais pode ser explicada pelas imperfeições dos ensaios.

Pirólise

No ensaio experimental, foi mantida uma temperatura de operação na faixa de 524 – 547 K, havendo a formação de gases com composição desconhecida, cujo fluxo não pôde ser determinado. Já na simulação, obtiveram-se resultados da composição do efluente gasoso para diferentes condições de temperatura, numa faixa de 573 – 973 K, com alimentação de glicerol mantida a uma vazão de 100 mol/h.

Como se pode observar no Gráfico 10, a simulação indica formação de monóxido de carbono e hidrogênio, cujas frações molares crescem com o aumento da temperatura, havendo também produção de acetaldeído, acroleína, hidroxiacetona e água, os quais são afetados negativamente com o aumento da temperatura.

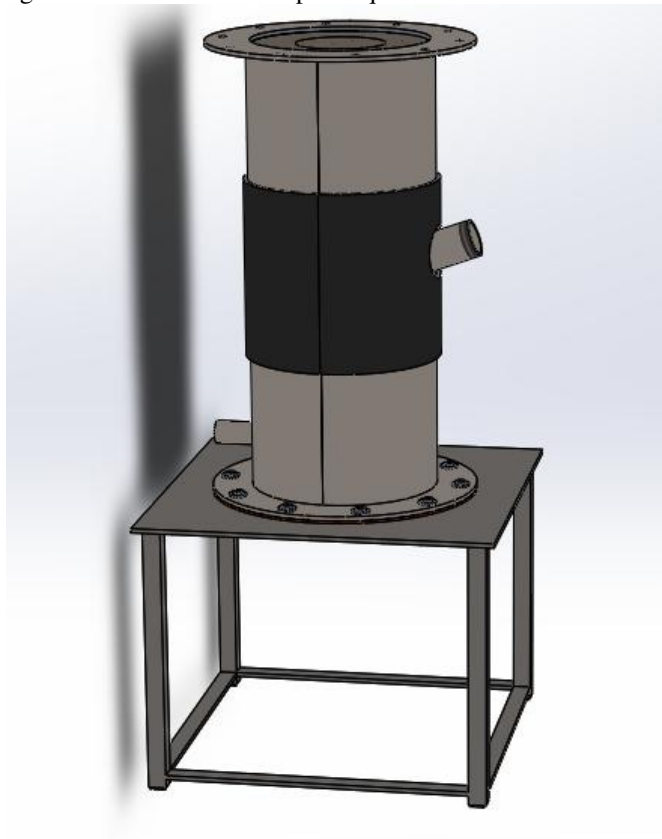
No entanto, no ensaio experimental somente houve formação de dióxido de carbono, iso-butano e iso-pentano, como mostra o Quadro 4, embora a presença de outros compostos, como os presentes no resultado da simulação, fosse esperada.

5 PROJETO CONCEPTIVO DE PROTÓTIPO DE QUEIMADOR POROSO COM IGNIÇÃO LANÇA-CHAMAS

5.1 Características gerais

A estrutura elementar do reator é caracterizada por um tubo cilíndrico de aço com 500 mm de comprimento e 200 mm de diâmetro interno. Este tubo envolve uma porção mais interna do corpo, a qual é formada por material refratário, tendo uma cavidade com diâmetro interno de 100 mm, que corresponde à câmara de reação, conferindo ao reator, portanto, uma razão L/D igual a 5. Escolheu-se aplicar o refratário com a intenção de simular a combustão ocorrente nas cadeiras comerciais empregadas atualmente, além de este promover um bom isolamento térmico ao sistema, reduzindo as perdas de calor para o meio externo. Será instalada também uma camisa de aço, ilustrada na Figura 26, contornando o tubo que compõe o reator, responsável por minimizar fadigas mecânicas sofridas por este componente, decorrentes da dilatação térmica dos materiais constituintes do dispositivo. Para intensificar o isolamento térmico, toda a área lateral do reator será envolvida por várias camadas de Kaowool®.

Figura 25 – Desenho do corpo do queimador

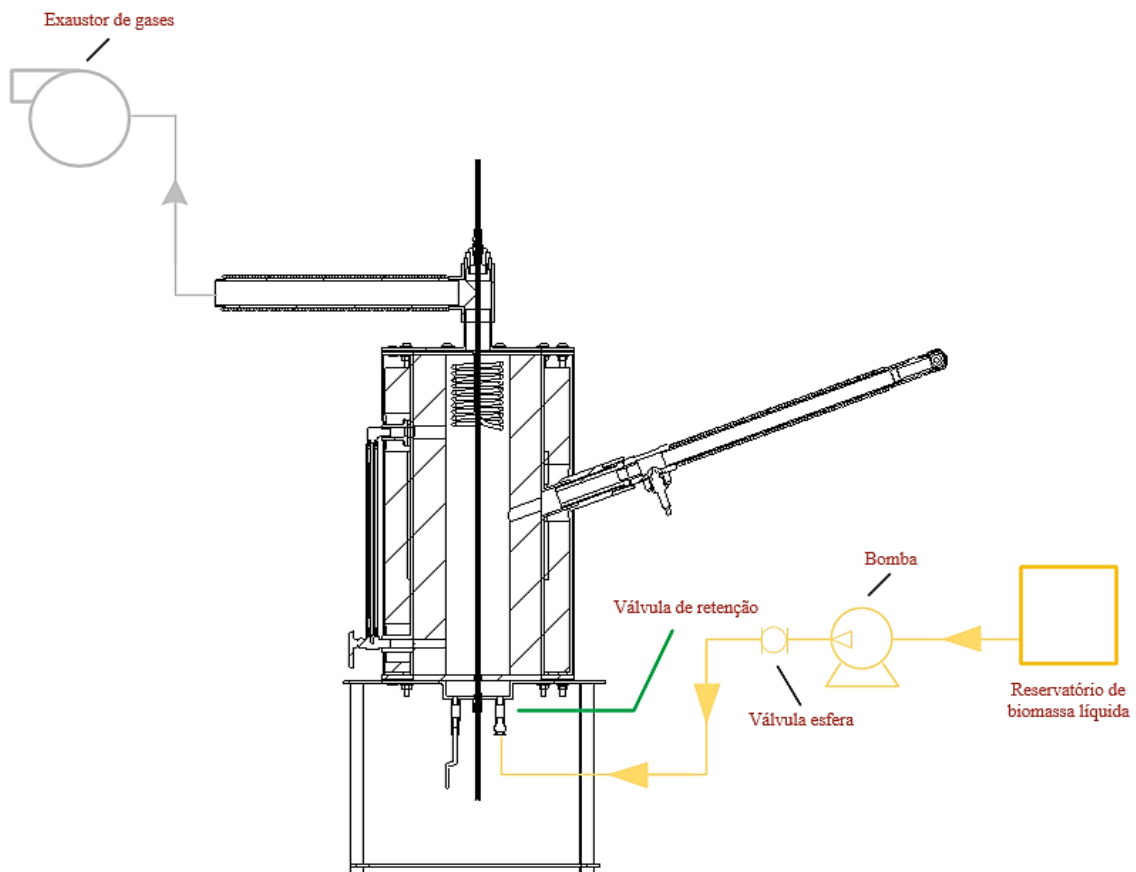


Fonte: elaborada pelo autor.

Por fim, o aparato terá um invólucro confinando todos estes componentes, o qual consiste em uma fina chapa curvada de aço, possuindo os orifícios necessários para a instalação de todos os instrumentos e acessórios no reator. O interior do reator será preenchido com esferas de alumina de aproximadamente 5,5 mm de diâmetro, constituindo o leito poroso da câmara de reação.

A alimentação da biomassa líquida será realizada pelo inferior do reator, sendo sua injeção realizada através de uma bomba. Para evitar que o óleo presente na câmara retorne à linha de alimentação de combustível, será empregada uma válvula de retenção. A Figura 27 permite uma visualização global da alimentação de biomassa, como também da expulsão dos produtos gasosos do interior do reator, a qual será feita com auxílio de um exaustor de gases instalado em uma tubulação encontrada no topo do protótipo.

Figura 26 – Diagrama representativo do fornecimento de biomassa líquida para o reator e da exaustão dos gases

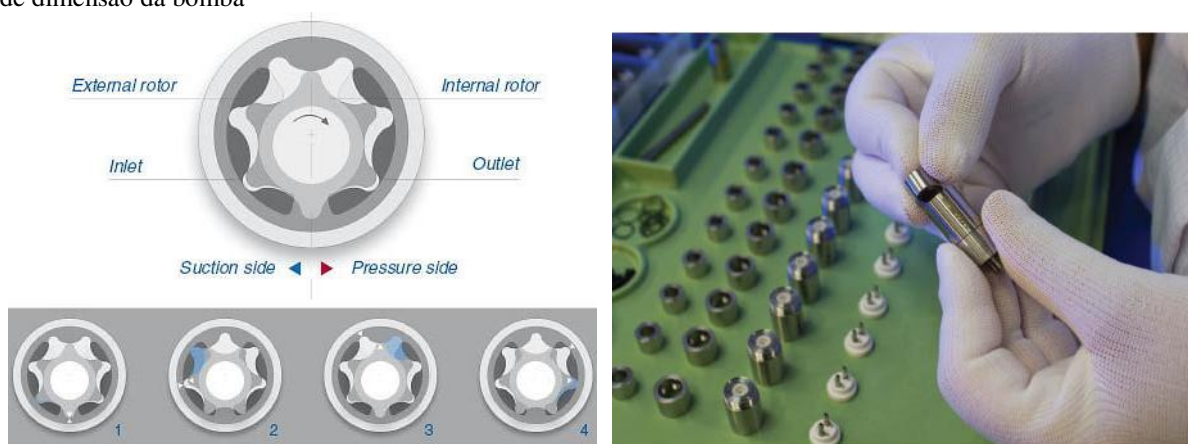


Fonte: elaborada pelo autor.

O dispositivo de bombeamento de biomassa a ser aplicado no protótipo é uma questão crucial de projeto. Devido à necessidade de se trabalhar com baixas vazões do

combustível – da ordem de 2 ml/min – , fato constatado através da realização dos ensaios da oxidação parcial do glicerol, uma pesquisa de diferentes tipos de bomba foi conduzida. Um dispositivo encontrado, adequado para este uso, trata-se da bomba de engrenagem micro anular. Como exemplo, o fabricante HNP Mikrosysteme apresenta um catálogo detalhado de um série de bombas com aplicações distintas, havendo modelos que operam com fluidos com viscosidade semelhantes à dos combustíveis líquido, à baixíssimas vazões – até 1,5 $\mu\text{l}/\text{min}$ – (vide Anexo E), possuindo também pequenas dimensões. As figuras a seguir ilustram tal aparato:

Figura 27 – a) Esquema de funcionamento da bomba de engrenagem micro anular; b) Representação da noção de dimensão da bomba

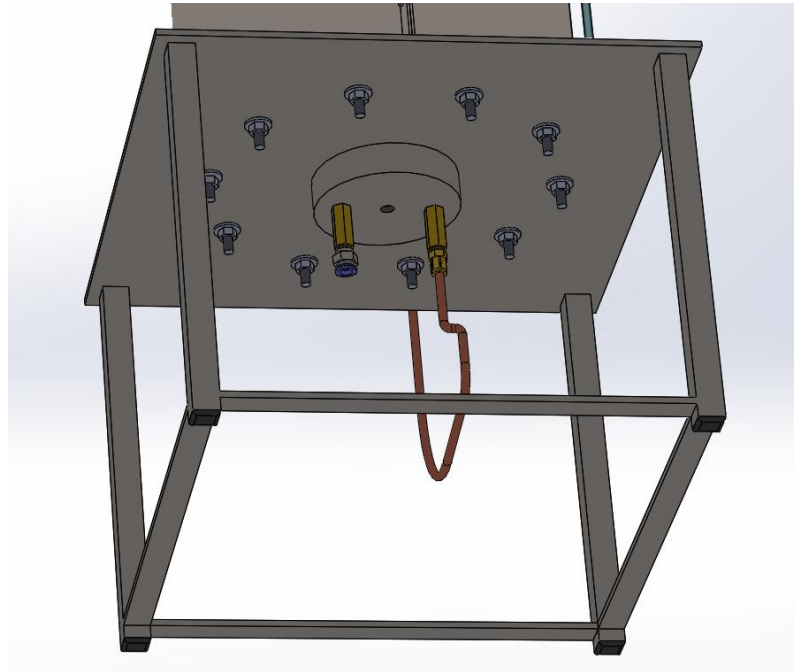


Fonte: <https://www.degruyter.com/view/j/gps.ahead-of-print/gps-2014-0053/gps-2014-0053.xml>.

Contudo, é proposto, como dispositivo alternativo para bombeamento da biomassa, a bomba concebida pelo autor deste trabalho, utilizando-se o esquema para restrição da vazão descrito na seção 4.5, o que ampliaria o caráter inovador deste projeto, fazendo-se necessário, porém, realização de novos testes de desempenho.

O acoplamento dos sistemas de exaustão e resfriamento será feito em um flange de 150 mm de diâmetro, os quais também são encarregados de limitar o leito poroso e os reagentes e produtos no interior do reator, evitando vazamentos ao meio externo. Dever-se-á instalar uma grade metálica no flange superior, antes da tubulação dos gases, a fim de conter as esferas cerâmicas que venham a ser expelidas devido à micro-explosões ocorrentes na câmara. Já os sistemas de alimentação de combustível e ar serão acoplados em um silo com 20 mm de altura na região inferior do reator. A fim de conferir maior estanqueidade ao sistema, será empregada uma vedação de silicone resistente a altas temperaturas entre estes acoplamentos. Para conferir estabilidade a todo o protótipo, será instalada uma base metálica de 400 mm de lado, fixada por meio de um flange inferior, que permitirá que o silo fique exposto, sendo possível ligar as linhas de ar e combustível às válvulas de retenção instaladas nesse ponto.

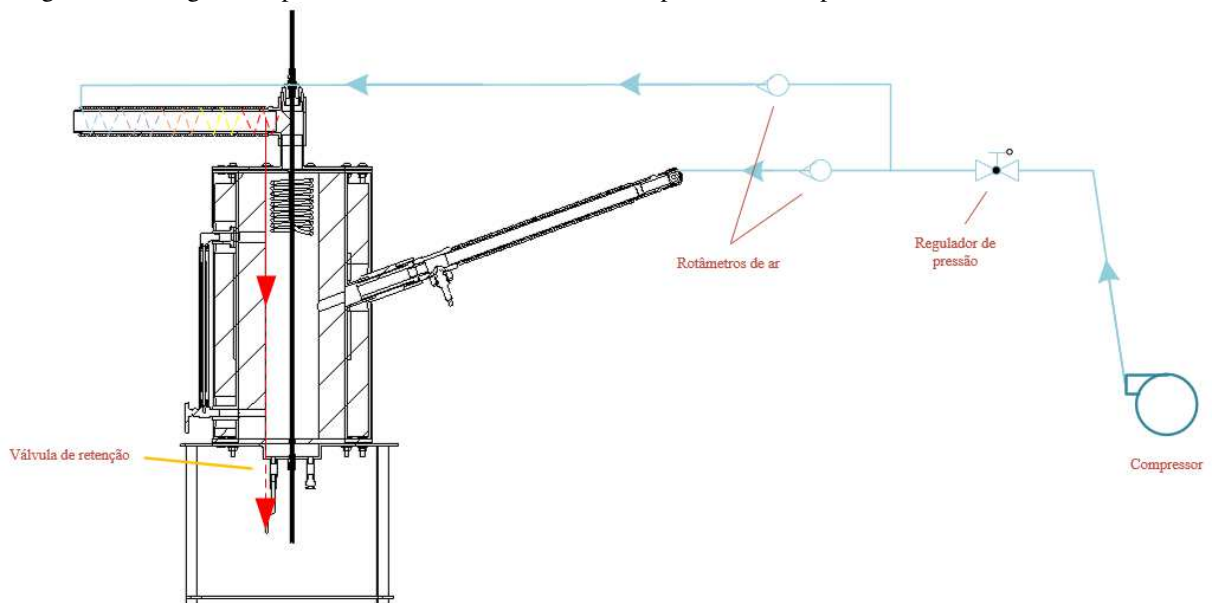
Figura 28 – Desenho exibindo base do reator



Fonte: elaborada pelo autor.

Para o fornecimento de ar da reação, será utilizado um compressor, em conjunto com um regulador de pressão e um rotâmetro, que realizam controle do fluxo de ar. Uma válvula de retenção é usada na entrada do reator, evitando que a biomassa entre na tubulação (Figura 30).

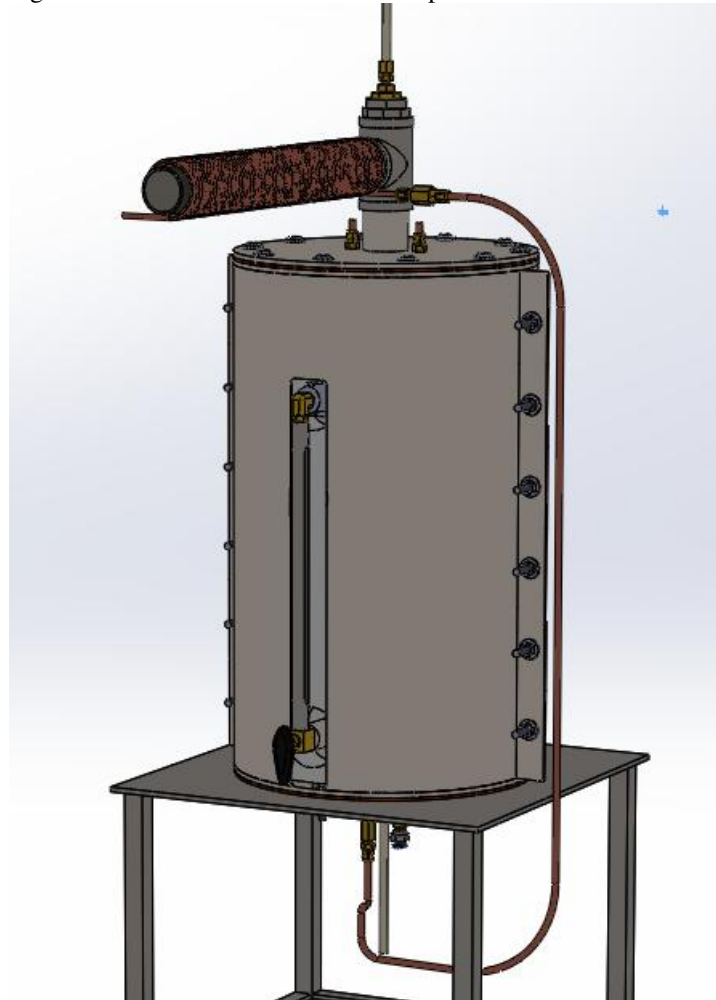
Figura 29 – Diagrama representativo do fornecimento de ar para o reator e para o SILC



Fonte: elaborada pelo autor.

Também se propõe uma forma de recuperação de calor, em que um trecho da linha de alimentação de ar, o qual consistirá de um tubo de cobre, envolverá parte da tubulação por onde percorrem os gases da exaustão. Isto promoverá uma troca de calor entre os produtos da reação, aquecendo o ar que alimenta a combustão e resgatando parte do calor que seria despejado ao meio externo, aumentando assim a energia disponível para prosseguimento do processo. Este aparato pode ser melhor entendido observando-se a Figura 31.

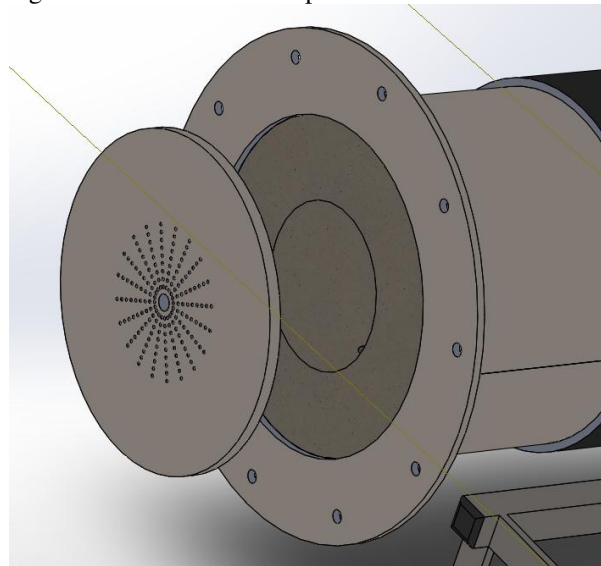
Figura 30 – Desenho detalhado do recuperador de calor



Fonte: elaborada pelo autor.

Outra melhoria proposta para este protótipo trata-se da utilização de uma chapa metálica repletas de orifícios na base do reator, a montante da alimentação de ar e combustível. A presença desta peça promoverá uma maior mistura do ar com o óleo injetado no reator, melhorando as condições de combustão ocorrentes na câmara. Também, esta peça evitará que as esferas do leito poroso obstruam a entrada de ar e óleo combustível.

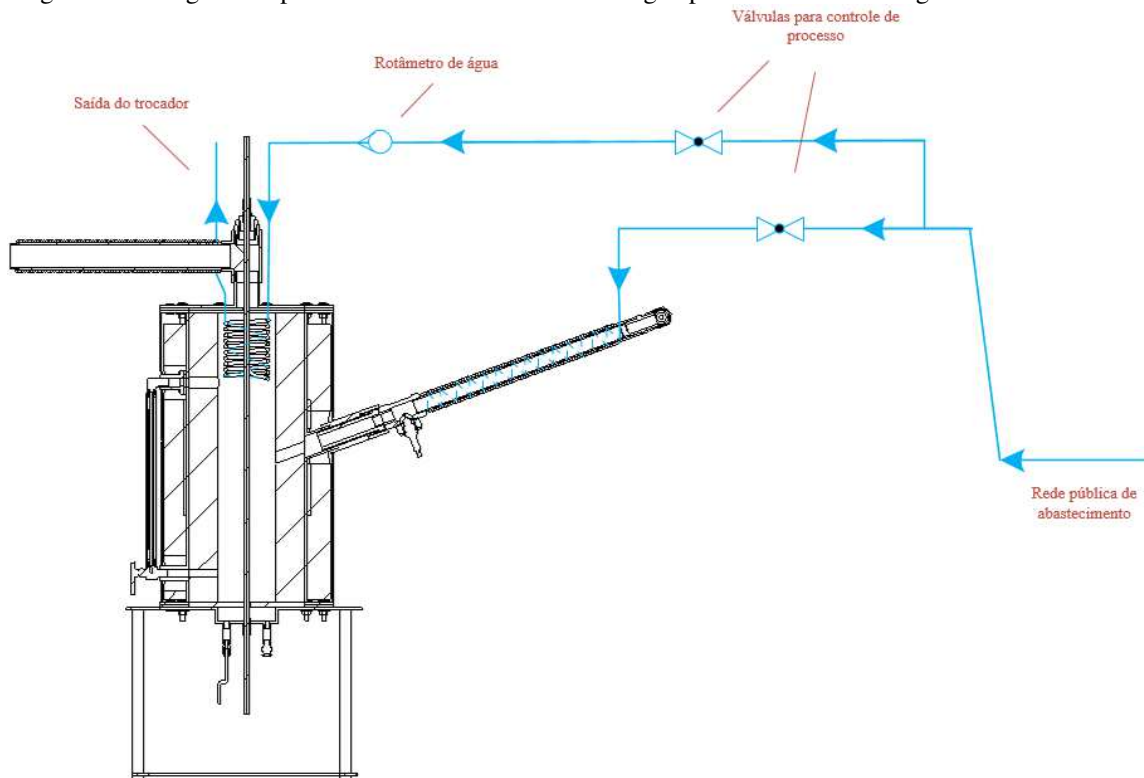
Figura 31 – Desenho da chapa metálica com orifícios



Fonte: elaborada pelo autor.

Devido às altas temperaturas ocorrentes no processo de gaseificação, a utilização de um arrefecedor é necessária, com o qual se controla as temperaturas em uma faixa de segurança e se mantém a frente de chama em uma posição mais central do reator, evitando que esta se desloque para as extremidades da câmara. A Figura 33 explana como será feito o resfriamento.

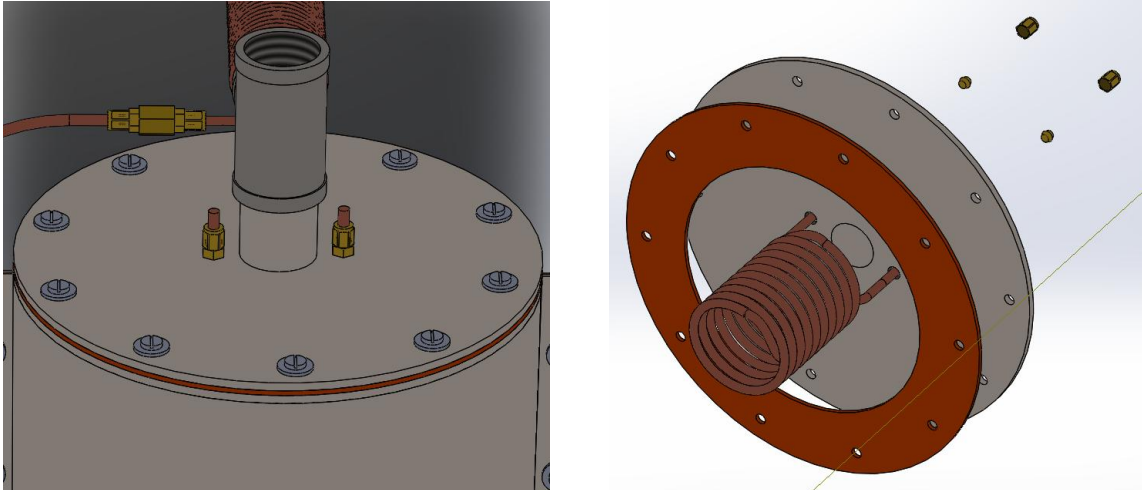
Figura 32 – Diagrama representativo do fornecimento de água para resfriamento do gaseificador



Fonte: elaborada pelo autor.

O arrefecimento será realizado com o auxílio de um tubo de cobre, como ilustrado na figura 34, por onde percorre água, instalado na região superior do reator. Por sua vez, o controle do fluxo de água é feito através de um rotâmetro. Cabe ressaltar que, enquanto este aparelho resfria a extremidade do reator, a coluna líquida de biomassa inserida na câmara desempenha o mesmo papel na extremidade inferior, agindo como um sumidouro de calor.

Figura 33 – a) Desenho do flange superior; b) Desenho com detalhamento do trocador de calor

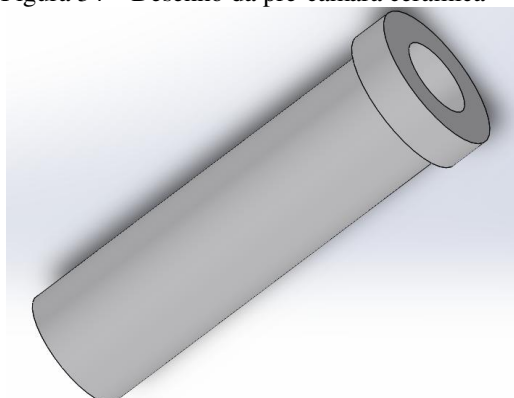


Fonte: elaboradas pelo autor.

5.2 Implementação do SILC

Conforme as conclusões dos estudos de Aguiar (2010) (vide seção 3.2.1), idealizou-se uma pré-câmara de combustão constituída por um tubo cerâmico de $\frac{3}{4}$ pol. de diâmetro interno e 115 mm de comprimento, conferindo uma razão L/D igual a 6 ao aparato, ilustrado pela Figura 35. Esta peça é acoplada por um conjunto de conexões que se prendem por rosqueamento nas paredes metálicas do reator, em sua região central, disposta ao lado oposto do visualizador de nível.

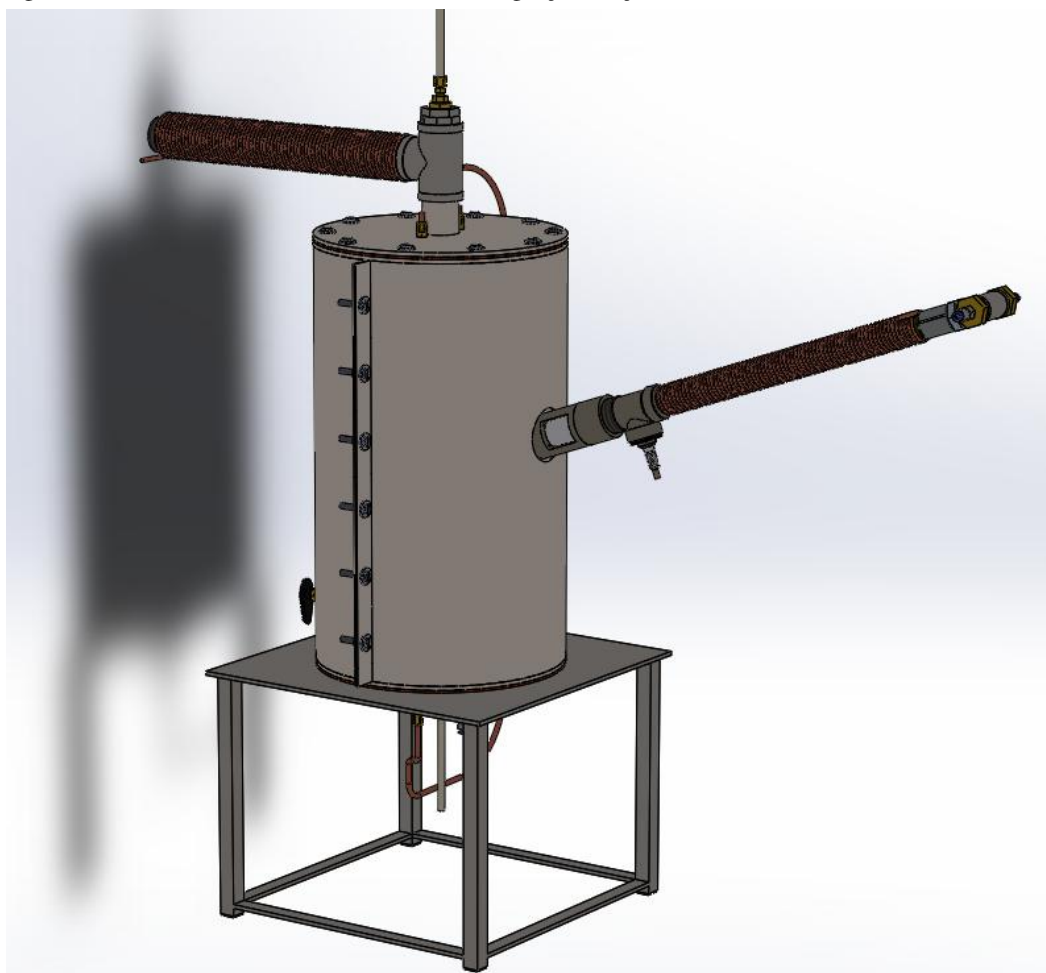
Figura 34 – Desenho da pré-câmara cerâmica



Fonte: elaborada pelo autor.

Para evitar que as esferas de alumina obstruam a pré-câmara de combustão, o tubo cerâmico fica posicionado de forma oblíqua em relação ao eixo principal do reator, possuindo inclinação de 45°, como se pode ver na Figura 36. Ainda, esta configuração do sistema de ignição auxilia no aquecimento não somente da região onde se encontrará a onda de combustão, mas também da região mais inferior da câmara principal, onde estará acumulado o óleo combustível injetado. Uma peça cilíndrica de aço envolverá o tubo cerâmico, protegendo-o contra choques mecânicos.

Figura 35 – Desenho do reator com sistema de ignição lança-chamas

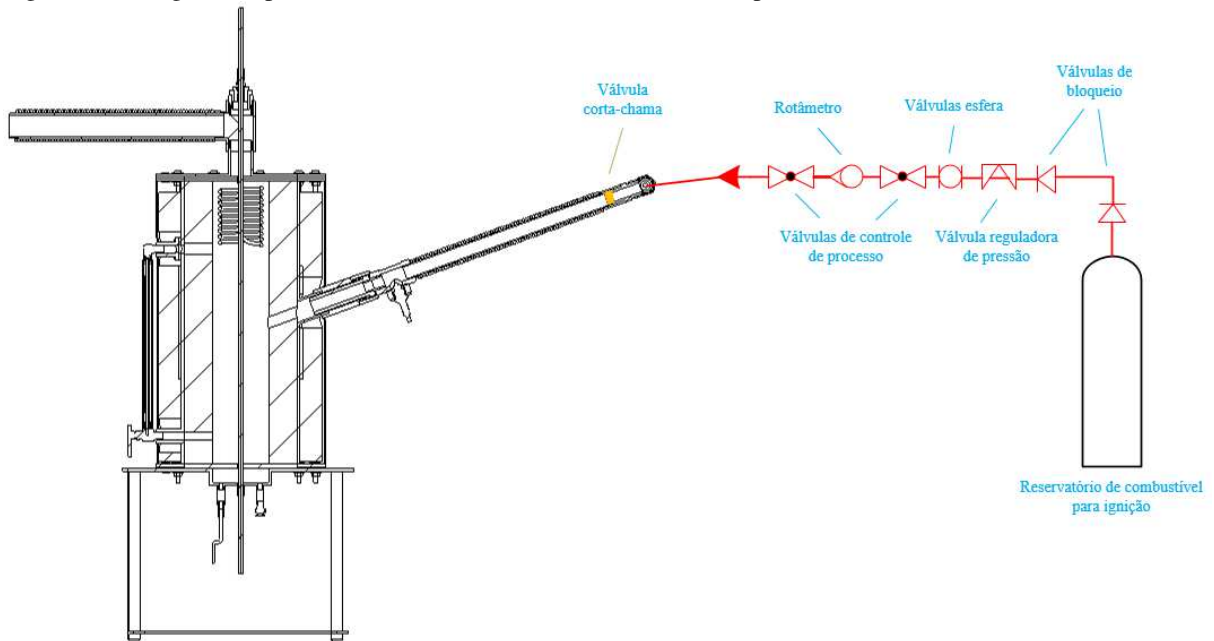


Fonte: elaborada pelo autor.

A pré-câmara de combustão é alimentada por uma mistura ar-combustível através de uma conexão do tipo “Tê”, havendo fornecimento de gás natural por uma tubulação que parte de um cilindro que armazena o combustível de ignição, sendo o fluxo de gás controlado por um conjunto de válvulas, como se pode ver na Figura 37. Tais válvulas garantem,

principalmente, regulação da pressão, controle da vazão e continuidade ou interrupção do fornecimento de gás.

Figura 36 – Diagrama representativo do fornecimento de combustível para o SILC

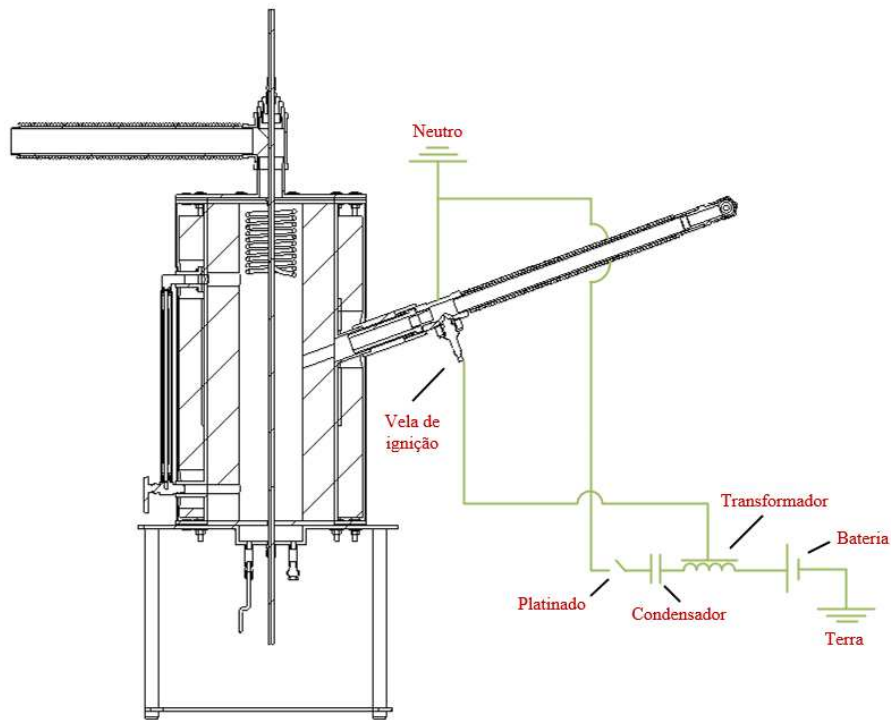


Fonte: elaborada pelo autor.

A alimentação de ar do SILC é realizada através de um compressor de ar, o qual é utilizado também para a gaseificação da biomassa líquida, havendo uma bifurcação da tubulação de ar para cada, onde uma linha é inserida na câmara de reação principal e a outra é direcionada à pré-câmara do aquecedor, sendo realizado o controle da vazão de ar com o auxílio de um rotâmetro de ar (vide Figura 30).

Através de um esquema elétrico, realiza-se o centelhamento da vela, com fornecimento de energia elétrica realiza por uma bateria. A bateria é responsável por energizar um condensador, no período em que um sistema de chaveamento (platinado) se encontra aberto. Ao fechar, ocorre o descarregamento do condensador, gerando uma variação de potencial elétrico no bobinamento primário de um transformador, conseqüentemente gerando um campo magnético nos seus enrolamentos. Por conseguinte, uma tensão de alta magnitude é induzida no bobinamento secundário, a qual provoca a geração de uma centelha pela vela. A Figura 38 exemplifica este circuito.

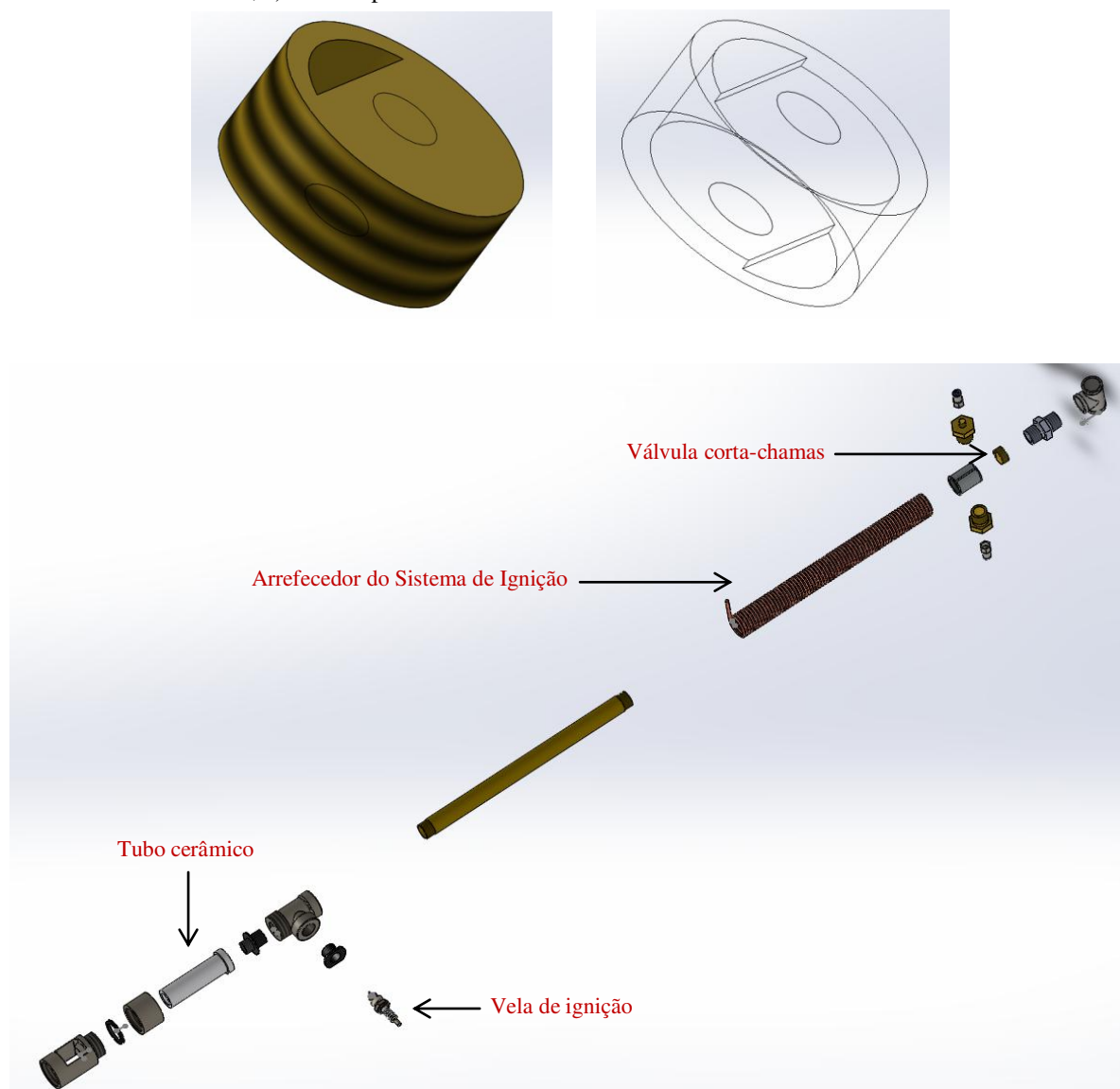
Figura 37 – Diagrama representativo da ignição elétrica do SILC



Fonte: elaborada pelo autor

Um dos riscos existentes relacionados a este sistema consiste no deslocamento da chama no sentido contrário do escoamento do combustível de ignição, se direcionando ao reservatório de gás, o que pode provocar uma explosão. Tal fenômeno pode ocorrer devido à uma alta temperatura da chama na pré-câmara, ou por uma condição de mistura ar-combustível rica. Para evitar este inconveniente, será instalado um trocador de calor em volta da tubulação de gás, que compreende a um tubo de cobre em espiral que envolve um trecho da linha de gás, por onde circula água como fluido de resfriamento, cuja vazão será fixada e definida com o auxílio de um rotâmetro para água. O fornecimento de água é similar ao realizado para o trocador de calor instalado na parte superior do queimador (vide Figura 33). Uma outra medida a ser tomada para contornar este problema trata-se da utilização de uma válvula corta-chama, que consiste em um pequeno tubo com duas seções transversais, nas duas extremidades, possuindo orifícios de menor área, os quais levarão ao apagamento da chama caso esta se desloque no sentido do reservatório de gás. Tais acessórios podem ser vistos na figura a seguir:

Figura 38 – a) Desenho esquemático da válvula corta-chama; b) Representação em estrutura de arame da válvula corta-chama; c) Vista explodida do SILC.



Fonte: elaboradas pelo autor.

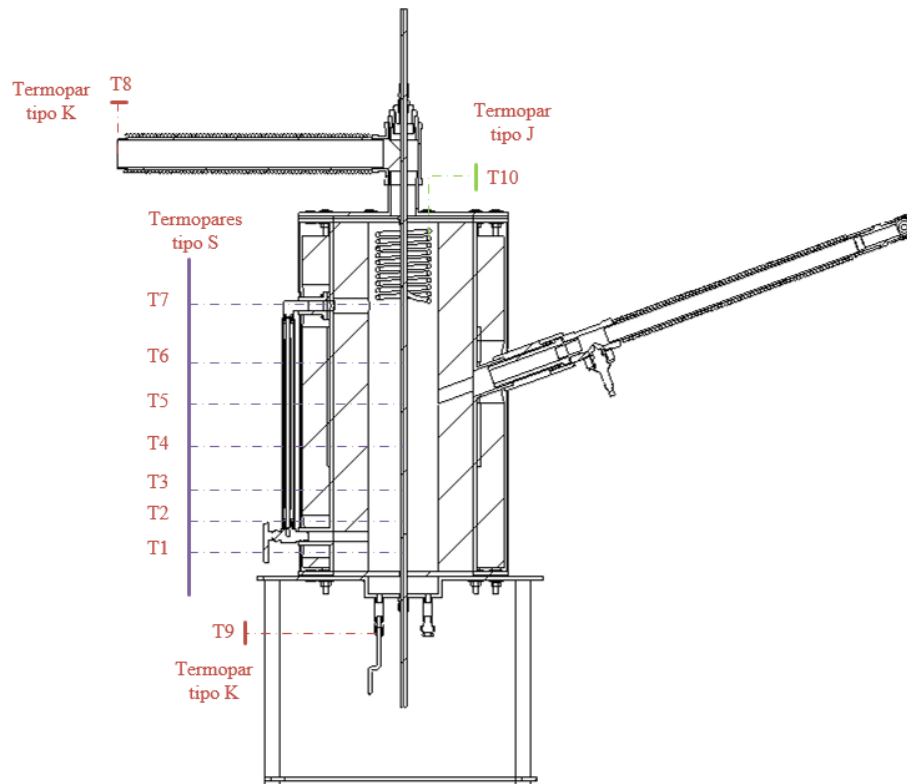
5.3 Instrumentos de monitoramento e controle

Por ser inviável a visualização direta da câmara do reator, é necessário que se utilize instrumentos que permitam uma análise ou observação dos parâmetros da reação, bem como uma previsão do comportamento na chama, para que seja possível maior controle do processo, uma maior eficiência, bem como uma maior segurança de operação.

Termopar

A aferição dos dados de temperatura será possível através da utilização de diferentes tipos de termopares em todo o sistema. Tais medições são necessárias para se conhecer as condições termodinâmicas do processo, sendo possível realizar um balanço de energia para se determinar os fluxos de calor, entrando ou saindo do sistema. Ainda, a este monitoramento possui outras funções para diferentes regiões do protótipo. Para medição da temperatura ao longo da câmara de reação, serão inseridos 7 fios de termopar tipo S, constituídos por uma junção bimetálica de liga Platina/Platina-Ródio, os quais transpassarão todo o comprimento do reator. A junção bimetálica de cada fio de termopar gera uma tensão elétrica graças ao aumento da temperatura percebida pelo sensor, sendo necessário que este ponto do dispositivo esteja disposto de modo a coincidir com a cota na qual se deseja realizar a medição. Para conferir segurança contra eventuais choques ou estresses mecânicos aos fios metálicos, os mesmos são inseridos em uma peça cilíndrica de cerâmica com alta condutividade térmica, a qual possui orifícios axiais que transpassam todo seu comprimento, responsáveis por alojar estes sensores (vide Anexo F). O diagrama apresentado a seguir ilustra o posicionamento de todos os termopares a serem utilizados no aparato.

Figura 39 – Diagrama representativo dos pontos de instalação dos termopares

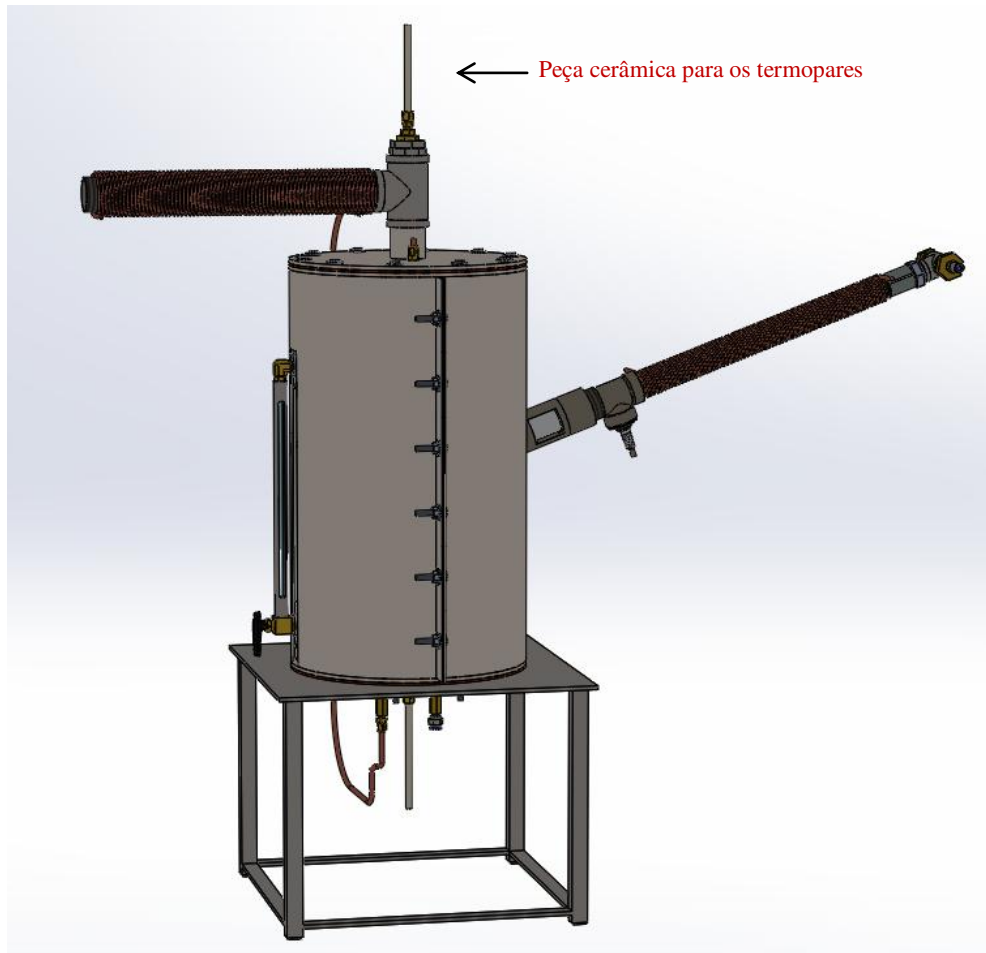


Fonte: elaborada pelo autor.

Estes termopares possuem funções específicas, apresentadas a seguir:

- a) T1 – Monitoramento da temperatura da biomassa líquida inserida no leito;
- b) T2 – Monitoramento da temperatura da interface líquido-gás, para constatação da ocorrência de evaporação do substrato;
- c) T3 – Monitoramento da temperatura dos vapores e gases que alimentam a zona de reação;
- d) T4, T5 e T6 – Observância das condições de aquecimento oferecidas pela chama-piloto; monitoramento da temperatura da zona de reação e da movimentação da frente de chama;
- e) T7 – Monitoramento da temperatura dos gases oriundos da gaseificação da biomassa, antes de serem resfriados pelo arrefecedor de cobre.

Figura 40 – Desenho do reator com a peça cerâmica para os termopares tipo S



Fonte: elaborada pelo autor.

Serão instalados termopares tipo K de liga Níquel/Cromo para medição das temperaturas dos gases liberados pela exaustão, após estes sofrerem resfriamento pelo recuperador de calor (T8) e do ar que alimenta a reação (T9). Os fios das junções bimetálicas que os compõem são envolvidos por uma bainha, conferindo ao aparelho maior rigidez e segurança.

A temperatura da água na saída do arrefecedor é aferida com o uso de um termopar tipo J (T10), sendo seu emprego necessário para se ter um nível de segurança na operação do reator a partir do controle da quantidade de água circulante, evitando-se perdas exageradas de calor por excesso de injeção de água ou possíveis superaquecimentos da câmara de reação e do tubo de cobre, aumentando-se então a vazão de água para resfriar o reator nestes casos emergenciais.

Sistema de aquisição de dados

Devido ao grande número de parâmetros de temperatura fornecidos pelos instrumentos de controle, faz-se necessário o uso de um sistema computacional automatizado dedicado à coleta e processamento destes dados em tempo real. Neste quesito, o LACER dispõe de um aparato completo destinado à realização destas tarefas, com os seguintes componentes:

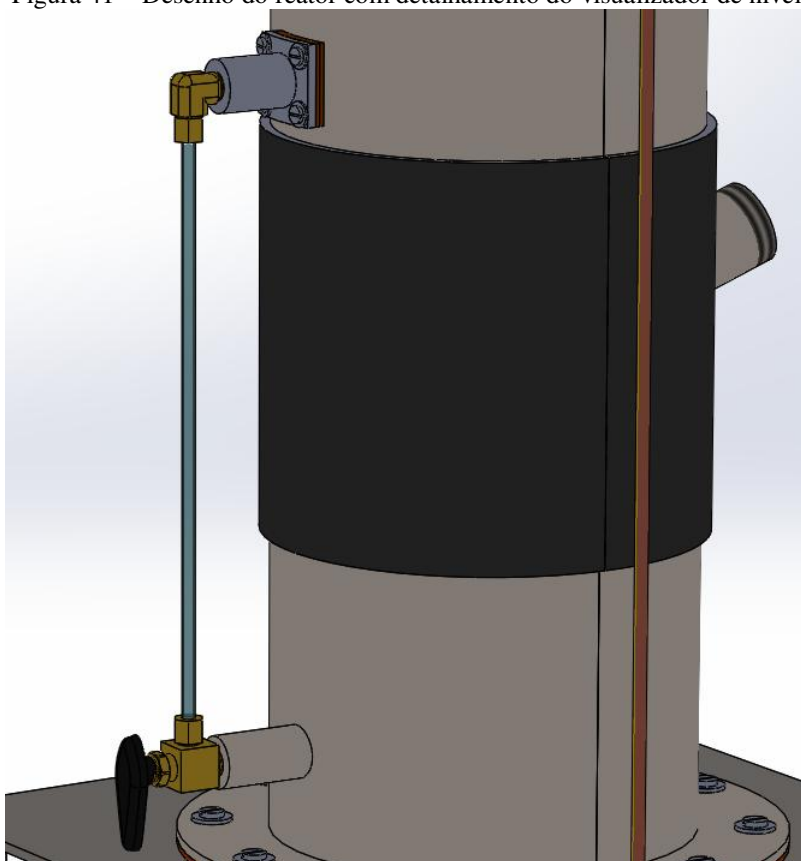
- a) Condicionador de sinais, responsável pela amplificação do sinal elétrico, filtragem dos ruídos e compensação da junção fria dos fios de termopar (*National Instruments CFP 2020*);
- b) Sensores e módulos para aquisição dos parâmetros de temperatura (módulos *National Instruments CFP-TC-120*);
- c) Módulos específicos para o condicionamento de sinais dos fios de termopar (*National Instruments Compact Field*);
- d) *Software* dedicado ao processamento dos dados, com interface entre *hardware* e usuário (*National Instruments LabView*).

Visualizador de nível

O visualizador de nível proposto para este gaseificador é composto por um cotovelo de 90°, uma válvula globo de 90°, duas uniões NPT macho de ¼” por anilha de ¼”, dois O’rings de 6 mm de diâmetro interno e um tubo de vidro graduado de 300 mm de

comprimento, 1/2" de diâmetro externo e espessura da parede de 1,5 mm. Destes componentes, vale-se destacar os O'rings e a válvula globo. Os primeiros servem para vedar o acoplamento entre o tubo e as uniões, evitando-se o vazamento do óleo presente no leito. Além disso, não promovem risco de quebrar o vidro quando se expandem, no momento de sua compressão, diferentemente das anilhas convencionais de latão. Já a válvula deverá ser utilizada como instrumento de segurança em casos emergenciais, de modo que se interrompa a comunicação entre a câmara e o tubo de vidro ou o meio externo, considerando-se que o visualizador tenha sido quebrado durante a operação. Uma vista panorâmica do visualizador de nível pode ser visto na Figura 42.

Figura 41 – Desenho do reator com detalhamento do visualizador de nível

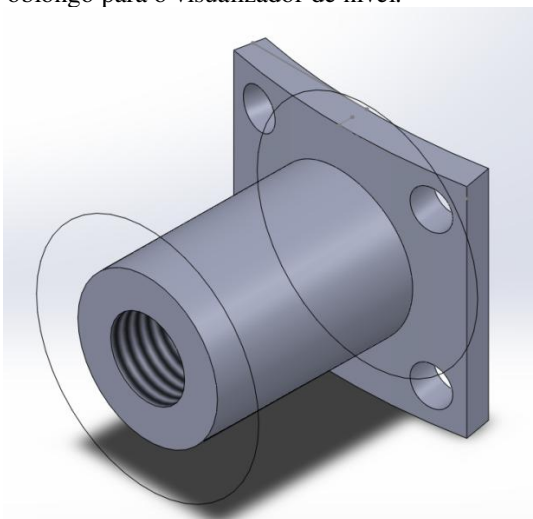


Fonte: elaborada pelo autor.

Um dos problemas encontrados no protótipo desenvolvido por Rafael (2012) era a forma como o visualizador de nível era montado. Fazia-se uso de dois cotovelos de 90° que se conectavam no corpo do reator por rosqueamento, aos quais era conectado o tubo de vidro por meio de uma série de conexões. O problema disso ocorria ao se rosquear os cotovelos, pois o tubo não permitia esse movimento das peças. Para contornar esse problema, foi idealizada uma diferente

forma de acoplamento, que consiste em uma chapa curvada com um furo oblongo. Tal peça, ilustrada pela Figura 43, consiste em uma chapa de aço curvada, possuindo um furo central com rosca NPT ¼ e 4 furos menores. Essa chapa, na qual já foi rosqueado um cotovelo, é fixada por quatro parafusos ao corpo do reator. Dessa forma, é possível fazer um encaixe entre o cotovelo e o tubo de forma longitudinal. Para conferir estanqueidade a essa montagem, será utilizada uma lâmina de silicone resistente a altas temperaturas, a qual se encontrará entre o corpo e a chapa curvada.

Figura 42 – Desenho do adaptador com furo oblongo para o visualizador de nível.



Fonte: elaborada pelo autor.

Além disso, será instalado um tubo de aço para proteção do visualizador, o qual possuirá dois rasgos antepostos, permitindo a visualização do nível da coluna líquida. O visualizador estará envolto por essa proteção, evitando danos por choques mecânicos e prevenindo acidentes, no caso de ocorrerem micro-explosões no interior do reator, as quais quebrariam o vidro, disparando estilhaços que poderiam atingir pessoas ou objetos nas proximidades (vide Anexo F).

6 CONCLUSÕES

A partir dos testes de oxidação parcial do glicerol no interstício de uma matriz porosa, foi possível definir procedimentos de operação imprescindíveis para a realização de testes de desempenho de um gaseificador poroso, permitindo se examinar outros aspectos importantes, como a propagação da frente de chama, o perfil de distribuição de temperatura na câmara de combustão e a obtenção de parâmetros de processo que garantam condições de autossustentação e estabilização da reação. Destaca-se a importância destes ensaios para a determinação dos procedimentos de operação do reator, enfatizando-se o *start up*, o prosseguimento do processo com monitoramento de parâmetros, a coleta de gases e a finalização do ensaio. Através das análises cromatográficas, constataram-se traços de hidrogênio e monóxido de carbono na composição dos produtos gasosos, corroborando a viabilidade da gaseificação do glicerol através do emprego da Combustão de Filtração.

A partir dos ensaios preliminares da pirólise do glicerol, constatou-se a presença de gases formados pelo craqueamento térmico deste substrato, havendo predominância de monóxido de carbono, iso-butano e iso-pentano, sendo confirmado que os reagentes que alimentam a frente de chama, na verdade, são compostos intermediários originados da decomposição térmica.

Foi concebido um protótipo de reator específico para a pirólise do glicerol, o qual apresenta, como principal característica, a realização do aquecimento do substrato em etapas delimitadas, permitindo uma análise extensiva dos produtos da decomposição térmica não somente do glicerol, mas também de diferentes biomassas líquidas em diferentes estágios de aquecimento.

A análise dos modelos propostos por Leitão (2014) permitiu um maior entendimento a respeito da oxidação parcial e pirólise do glicerol, contribuindo com a investigação dos produtos formados nestes processos. Ainda, foi possível realizar uma avaliação comparativa dos resultados das simulações e dos ensaios experimentais. Entretanto, mostra-se necessário a checagem destas simulações, devido a discordâncias encontradas nas composições dos produtos, sobretudo no estudo da oxidação parcial.

A partir das investigações conduzidas, foi possível idealizar um protótipo otimizado destinado à gaseificação de biocombustíveis líquidos, no qual se aplica a CF. Foi proposta a utilização de novos acessórios ao aparato, os quais proporcionarão melhorias operacionais ao sistema, destacando-se a implementação do SILC, que reduzirá consideravelmente o tempo de aquecimento do leito. Tal projeto poderá ser utilizado pelo LACER para realização de um projeto construtivo detalhado e confecção deste protótipo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Basicamente, este trabalho apresentou como objetivo principal o projeto conceutivo de um protótipo de reator que emprega as tecnologias de Combustão por Filtração e Ignição Lança-Chamas, mostrando os diversos dispositivos e acessórios a serem empregados no aparato. Assim, é feita ao Laboratório de Combustão e Energias Renováveis, como proposta, a confecção do protótipo e a realização de testes de desempenho, que se mostram como um tema muito promissor para uma pesquisa futura, a qual tem grande potencial para contribuir para o desenvolvimento de um modelo em escala comercial de um gaseificador de leito poroso com ignição através de chama-piloto.

Foram realizados ensaios preliminares da pirólise do glicerol, os quais retornaram resultados díspares aos fornecidos pela literatura. Em contrapartida, um protótipo de reator de pirólise, o qual permite a realização da decomposição térmica do substrato em estágios, foi apresentado neste trabalho. Tal aparato, apesar de construído, não foi submetido a testes de desempenho. Têm-se, então, como proposta de estudos futuros, a execução de ensaios experimentais avançados da pirólise de biomassa líquida deste protótipo, os quais certamente retornarão resultados interessantes.

Embora seja necessária uma checagem das considerações tomadas nas simulações computacionais da reforma do glicerol, este método retornou resultados interessantes. Sua revisão permitiria se mostra como uma grande contribuição à comunidade científica para a investigação da reforma do glicerol, bem como de outros substratos.

Ainda, foi mostrado, neste trabalho, a concepção e realização de testes preliminares de uma bomba destinada à biomassa líquida, a qual promete oferecer grande melhoria na execução dos testes, uma vez que os ensaios relatados neste trabalho tenham sido realizados em batelada. Assim, a continuação da investigação de parâmetros da bomba se configura como um assunto interessante no que diz respeito à equipagem de reatores destinados à biomassa com um dispositivo que permita a realização dos processos em regime contínuo, a qual se mostra como uma alternativa para a instrumentalização do protótipo concebido neste trabalho, substanciando o caráter pioneiro deste projeto conceutivo.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, I. B. C. **Aquecedor Poroso com Sistema de Ignição Lança-Chamas aplicado ao Gás Natural e ao Biogás** 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2010.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica - **Atlas de Energia Elétrica do Brasil** 3 ed., Brasília, ANEEL, 2008, 236 p.
- ANTAL JR, M. J. et al. **Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, *Elsevier*, v. 8, p. 291 - 303, 1985.
- ARBEX, M. A. et al. **Queima de Biomassa e Efeitos Sobre a Saúde**. Jornal Brasileiro de Pneumologia, v. 30, n. 2, p. 158 - 175, 2004.
- BABKIN, V. S. **Filtration combustion of gases, present state of affairs and prospects**. International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 65, n. 2, p. 335 - 344, 1993.
- 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** 17th Seventh International Conference on Energy for a Clean Environment, Clean Air, Lisboa, Portugal, 2003.
- BARCELLOS, W. M.; SAVELIEV, A. V.; KENNEDY, L. A. **A Combustão em meios porosos de fluxo recíproco aplicada ao desenvolvimento de caldeira de vapor de baixa emissão e alta eficiência** I Seminário da Rede Gás Energia Tecnologia e Desenvolvimento, Petrobrás, Brasil, 2006.
- BINGUE, J. P. et al. **Hydrogen sulfide Filtration Combustion: Comparison of Theory and Experiments**. Experimental Thermal and Fluid Science, *Elsevier*, v. 26, p. 409-415. jun. 2002.
- BINGUE, J. P. **Filtration Combustion of Methane and Hydrogen Sulfide in Inert Porous Media: Theory and Experiments** 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) University of Chicago Illinois, 2003.
- CAMELO, A. R. S. **Combustão do biogás e do natural com elevadas concentrações de H₂S e CO₂ em caldeira de queimador poroso** 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2012.
- CHAUDHARI, S. T.; BHAKSHI, N. N. **Steam gasification of chars and bio-oil**. Report to Bioenergy Development Program Renewable Energy Branch, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa, Canadá, p. 396 - 436. fev. 2002.
- COELHO, S. T. et al. **Implantação e Testes de Utilização de Óleo Vegetal como Combustível para Diesel Geradores em Comunidades Isoladas da Amazônia** 5º Encontro de Energia no Meio Rural, 2004, 9 p.

COELHO, S. T.; MONTEIRO, M. B.; KARNIOL, M. R. **Atlas de Bioenergia do Brasil** Rio de Janeiro, Centro Nacional de Referência em Biomassa - CENBIO, 66p, 2012.

CONTARIN, F. **Porous medium reciprocal flow burner with heat extraction** 2001. p. 160. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Graduate College of the University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois, 2001.

CONTARIN, F. et al. **A Porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchangers** Summer Heat Transfer Conference. American Society of Mechanical Engineering. paper no. HT2003-47098, 2003.

FEITOSA, J. D. M. **Aplicação da Tecnologia de Leito Fluidizado em Projeto de Caldeira de Vapor**. 2015. 97 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2015.

HOFFMANN, J. G. et al. **Experimental study on Combustion in Porous Media with a Reciprocating Flow System** Combustion and Flame, *Elsevier*, v. 111, ed. 2, p. 32-46. out. 1997.

INCROPERA, F.P. et al. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer** John Wiley & Sons, 6 ed, 2006.

KAVIANY, M. **Principles of Heat Transfer in Porous Media**. *Springer-Verlag*, ed. 2, 1995.

KENNEDY, L. A.; FRIDMAN, A. A.; SAVELIEV, A. V. **Superadiabatic combustion in porous media: Wave Propagation, Instabilities, New Type of Chemical Reactor**. International Journal of Fluid Mechanics Research, *Begell*, v.22, ed. 2, p. 1-26. jan. 1995.

KENNEDY, L. A.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A., **Transient filtration Combustion** Proceedings of Mediterranean Combustion Symposium, Antalya, Turkey., p. 105-139. 1999.

KHULBE, K. C.; KUMAR, A., MANN, R.S. **Electron Accepting and Donating Sites in Silica-Alumina**. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. *Springer*, v. 19, n. 3-4, p. 317-320, dez. 1982.

KIRTAY, E. **Recent advances in production of hydrogen from biomass**. *Elsevier*, n. 52, p. 1778 - 1789, 2011.

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel** Blucher, e. 1, 352 p, São Paulo, 2006.

LÁSCIO, M. A.; BARRETO, E. J. F. **Energia e Desenvolvimento Sustentável para a Amazônia Rural Brasileira: Eletrificação de Comunidades Isoladas**. 1 ed, Kaco Gráfica e Editora LTDA, 192 p, 2009.

LEITÃO, J. I. R. **Estudo do Processo de Decomposição Térmica do Glicerol**. 2014. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2014.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics** 84 ed, CRC Press, 2004.

LIN, I. C. **Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas.** International Journey of Hydrogen Energy. *Elsevier*, n. 38, p 2678 - 2700, 2013.

MATTEI, L **Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, Situação Atual e Desafios** XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 13 p, Rio Branco, Acre, jul. 2008.

MEHER, L. C.; SAR, D. V.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification:** a review. *Elsevier*, n. 10, p. 248-268, 2004.

MENEGHETTI, S.P.; MENEGHETTI M. R. BRITO, Y. C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel** Revista virtual de Química, v. 5, n. 1, 2013.

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, Penang, Malaysia, 2008.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H.N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**, NTC, 7 ed, 2013.

MME - Ministério de Minas e Energia - **Plano Nacional de Energia 2030:** Geração Termelétrica - Biomassa. 3 ed., Brasília, MME, 250 p, 2007.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica:** novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

OSAKI, M., BATALHA, M. O. **Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio** Organizações Rurais & Agroindustriais, Lavras, v. 13, n. 2, p. 227-242, 2011.

PARENTE, R. B. **Desenvolvimento de Reator Poroso de Gaseificação de Biomassa Líquida por Oxidação Parcial Aplicado ao Glicerol** 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2012.

PETERSON, C et al. **Optimization of a Batch Type Ethyl Ester Process** United States Department of Agriculture, Cooperative State Research Service, n 303, nov. 1996.

RIVALDI, J. D. et al. **Glicerol de Biodiesel:** Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. *Biotechnology, Ciência e Desenvolvimento*, n. 37, p. 44-51, 2007.

SOUZA, L. C. E. O. **Estudo Teórico-Experimental De Uma Caldeira De Queimador Poroso Recíproco Aplicada Ao Biogás** 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2009.

STEIN, Y. S.; ANTAL JR, M. J.; JONES JR, M. **A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, *Elsevier*, v. 4, e. 4, p. 283-296, 1983.

STRIŪGAS, N. et al **Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heat generation.** *Energetika*, n. 3, p. 5-12, jun. 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. Z. **70º Aniversário do Biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** *Quim. Nova*. v. 30, n. 8, p. 2068-2071, set. 2007.
SVOBODA, K. et al. **Pretreatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification.** *Fuel Processing Technology, Elsevier*, v. 90, n. 5, p. 629-635, 2009.

TEIXEIRIA, P. A. L. **Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência.** 2012. 233 f. Dissertação (Doutorado em Energia em Energia e Bioenergia) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, jul. 2012.

VALDMAN, A. **Sistema de Automação para Monitoramento Online de Gases Residuais e Diagnóstico de uma Caldeira Operada com Misturas Diesel/Biodiesel** 2010. 171 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, ago. 2010, p. 37-42.

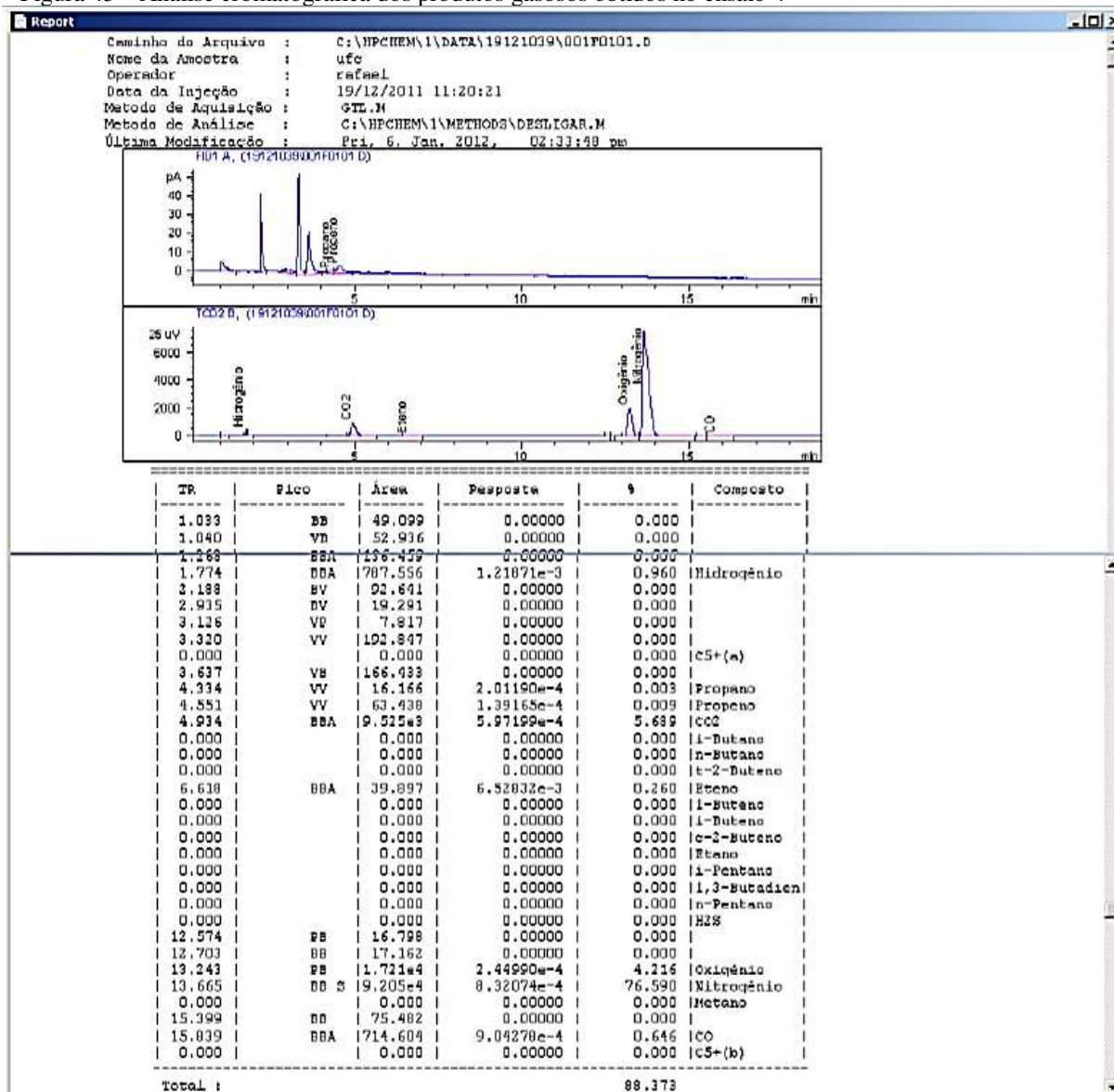
VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI A. K. **Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas.** *Elsevier*, p. 4476-4483, out. 2007.

WANG, W. **Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production** *Fuel Process Technology*, n. 91, *Elsevier*, p 1401 - 1408, mai. 2010.

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

APÊNDICE A – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS DA OXIDAÇÃO PARCIAL.

Figura 43 – Análise cromatográfica dos produtos gasosos obtidos no ensaio 4



Fonte: elaborada pelo autor.

APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA TAXA DE ALIMENTAÇÃO DE GLICEROL NA OXIDAÇÃO PARCIAL

Primeiramente, estabeleceu-se uma relação entre o volume de glicerol no interior do reator e a altura da coluna de óleo, em ml/mm (Ω):

$$\Omega = \frac{\Delta V_{\text{óleo}}}{\Delta L_{\text{óleo}}} \quad (x)$$

onde $\Delta V_{\text{óleo}}$ é a diferença entre os volumes inicial e final na proveta, em ml e $\Delta L_{\text{óleo}}$ é a diferença entre as cotas inicial e final no visualizador de nível, em mm.

A partir de ensaios experimentais, obteve-se o valor médio de Ω igual a 2,5 ml/mm. Em seguida, é estabelecida uma relação de massa de glicerol por comprimento do reator (α) com a densidade do glicerol, como segue:

$$\alpha = \Omega \cdot \rho_{\text{glicerol}} \quad (14)$$

Tendo-se o coeficiente de dilatação volumétrica (γ) de $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, estima-se uma relação de volume do glicerol a 25 °C (V_1) e a 290 °C (V_2), sendo possível calcular a densidade do glicerol para 290 °C (ρ_2), em g/ml, a partir de sua densidade a 25 °C (ρ_1), de 1,12985 g/ml como segue:

$$V_2 = V_1(1 + \gamma \cdot \Delta T) \rightarrow V_2 = V_1 \cdot [1 + 0,00049 \cdot (290 - 25)] \therefore \frac{V_2}{V_1} = 1,12985 \quad (15)$$

$$\rho_2 \cdot V_2 = \rho_1 \cdot V_1 \rightarrow \rho_2 = \rho_1 \cdot \frac{V_1}{V_2} \rightarrow \rho_2 = \frac{1,261}{1,12985} \therefore \rho_2 = 1,116 \text{ g/ml} \quad (16)$$

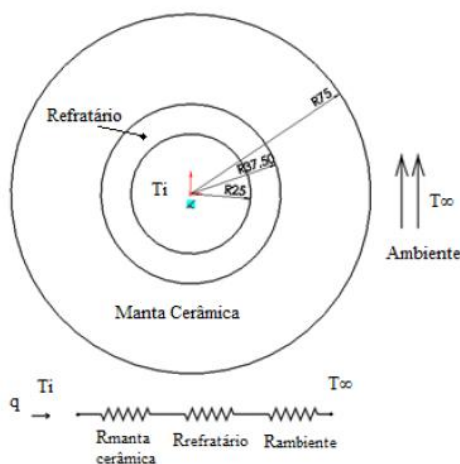
Determinou-se um valor médio de $\alpha = 2,75 \text{ g/mm}$. Considerando-se que há somente fluxo de massa de combustível saindo do volume de controle, estima-se a taxa de alimentação de glicerol (m_s) a partir da taxa de regressão da coluna líquida no reator (r'), em mm/min:

$$m_s = r' \cdot \alpha \quad (17)$$

APÊNDICE C – ENERGIA PERDIDA PELAS PAREDES DO REATOR

Determinação das perdas de calor pelas paredes a partir de cálculos de transferência de calor pelos componentes do corpo do reator:

Figura 44 – Desenho esquemático do circuito térmico equivalente do reator.



Fonte: elaborada pelo autor.

onde:

- a) $r_{\text{manta}} = 75 \text{ mm}$ e $k_{\text{manta}} = 0,3 \text{ W/m.K}$;
- b) $r_{\text{refratário}} = 37,5 \text{ mm}$ e $k_{\text{refratário}} = 0,3 \text{ W/m.K}$;
- c) $r_{\text{interno}} = 25 \text{ mm}$;
- d) $h_{\text{ambiente}} = 10 \text{ W/m}^2.\text{K}^3$

$$R_{\text{manta}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{manta}}}{(\ln r_{\text{manta}} - \ln r_{\text{refratário}})} \quad (18)$$

$$R_{\text{refratário}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{refratário}}}{(\ln r_{\text{refratário}} - \ln r_{\text{interno}})} \quad (19)$$

$$R_{\text{ambiente}} = 2 \cdot \pi \cdot r_{\text{manta}} \cdot h_{\text{ambiente}} \quad (20)$$

Determinação, da resistência térmica total por comprimento do reator:

$$\frac{1}{R_{\text{total}}} = \sum \frac{1}{R_i} \rightarrow R_{\text{total}} = 1,258 \text{ m.K/W} \quad (21)$$

³ INCROPERA, F.P. et al. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer** John Wiley & Sons, 6 ed, 2006.

APÊNDICE D – ENERGIA QUÍMICA CONTIDA NOS PRODUTOS DA OXIDAÇÃO E CALOR EXAURIDO PELA EXAUSTÃO DE GASES

Para uma vazão de ar (V'_{ar}) de 7 l/min, e uma densidade do ar (ρ_{ar}) igual a 1,2928 g/l, calcula-se a vazão mássica de ar correspondente (m_{ar}), em g/h:

$$m_{\text{ar}} = V'_{\text{ar}} \cdot \rho_{\text{ar}} \rightarrow m_{\text{ar}} = 7 \cdot 1,2928 \therefore m_{\text{ar}} = 9,0496 \text{ g/min ou } 542,976 \text{ g/h} \quad (22)$$

Para uma alimentação de glicerol de 140 g /h, e sabendo-se que a massa dos reagentes é igual a massa dos produtos, tem-se uma vazão mássica total de 0,682 kg/h. Para se estimar a vazão volumétrica dos produtos (V'_{produtos}), utilizou-se a equação geral dos gases perfeitos, sendo considerada a constante universal dos gases perfeitos, em base mássica, específica para o ar (R) igual a 287,0530 J/kg.K. Assim, para uma pressão atmosférica (P) igual a 101,325 kPa e temperatura dos gases de escape igual a 56 °C (329 K), obtém-se:

$$V'_{\text{produtos}} = \frac{m_{\text{ar}} \cdot R \cdot T}{P} \rightarrow V'_{\text{produtos}} = \frac{0,682 \cdot 287,053 \cdot 329}{101,325 \cdot 10^3} \therefore V'_{\text{produtos}} = 635,661 \text{ /h ou } 10,59 \text{ LPM} \quad (23)$$

Conhecendo-se as concentrações volumétricas (%v), o PCI e a densidade dos produtos (ρ_{produtos}), estima-se a energia química de cada composto formado ($q_{\text{químico}}$):

$$q_{\text{químico}} = V'_{\text{ar}} \cdot \rho_{\text{produtos}} \cdot \%v \cdot \text{PCI} \quad (24)$$

Sendo conhecidos o calor específico a pressão constante (c_p) ou as diferenças entre as entalpias específicas em base molar de cada composto (Δh_i) para as temperaturas inicial e final do processo, e a massa molar (MM) de cada componente, calcula-se a parcela de calor perdido pela exaustão de cada componente da mistura gasosa (q_{escape}), para uma variação de temperatura de ΔT :

$$q_{\text{escape}} = V'_{\text{ar}} \cdot \rho_{\text{produtos}} \cdot \%v \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (25)$$

$$q_{\text{escape}} = \frac{V'_{\text{ar}} \cdot \rho_{\text{produtos}} \cdot \%v}{\text{MM}} \cdot \Delta h_i \quad (26)$$

APÊNDICE E – CÁLCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DE ESCOAMENTO DOS GASES

Sabendo-se que o fluxo de gás percorria uma seção circular (A_{int}) que correspondia ao raio interno do reator, de 0,025 m, o qual era parcialmente ocupado por um leito poroso com $\varepsilon = 0,4$, calcula-se a área da seção interna efetiva (A_{ef}), como segue:

$$A_{ef} = A_{int} \cdot \varepsilon = \pi \cdot (0,025)^2 \cdot 0,4 \rightarrow A_{ef} = 7,854 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (27)$$

onde A_{ef} e A_{int} estão em m^2 .

A partir do valor de vazão volumétrica dos produtos ($V'_{produtos}$), obtido na seção anterior, calcula-se a velocidade de escoamento dos gases de exaustão para o ensaio 4 (v), em m/s:

$$v = \frac{V'_{produtos}}{A_{ef}} = \frac{1,765 \cdot 10^{-4}}{7,854 \cdot 10^{-4}} \therefore v = 0,22 \text{ m/s} \quad (28)$$

De forma análoga, a velocidade superficial do escoamento foi determinada para o ensaio 2, considerando que a densidade do vapor de glicerol foi a mesma em todos os testes.

Quadro 9 – Parâmetros fluidodinâmicos dos ensaios

Ensaio	vazão de combustível (g/h)	Φ	vazão de ar (l/min)	velocidade da mistura (m/s)
2	192	1,5	10	0,29
4	140	1,5	7	0,22

Fonte: elaborado pelo autor.

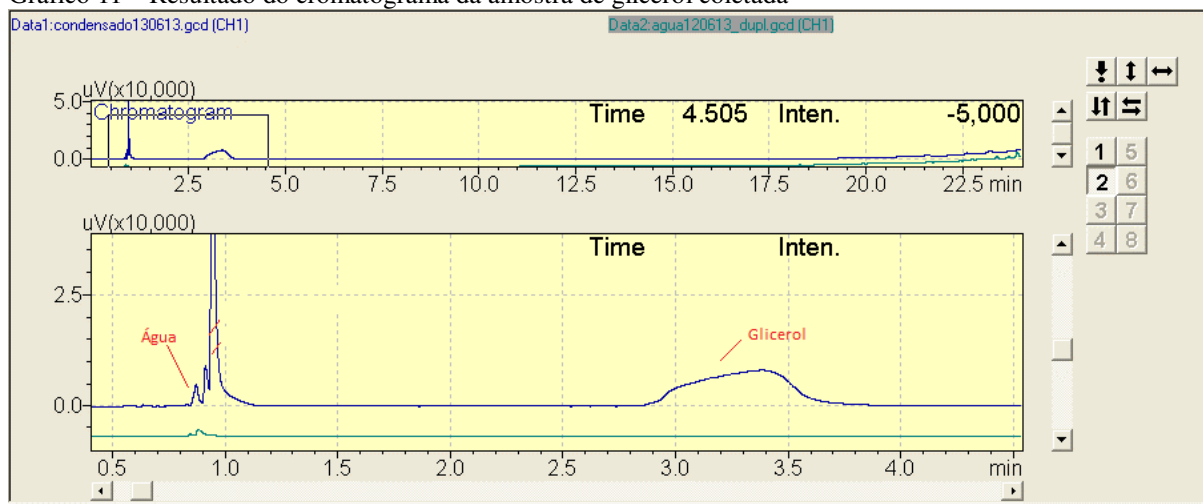
APÊNDICE F – ANÁLISE DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

Figura 45 – Detalhes técnicos do método de cromatografia gasosa por FID

[Injection Port SPLIT]			
Injection Mode	:	Split	
Temperature	:	275,0 C	
Carrier Gas	:	N2/Air	
Flow Control Mode	:	Pressure	
Pressure	:	193,0 kPa	
Total Flow	:	147,1 mL/min	
Column Flow	:	3,16 mL/min	
Linear Velocity	:	58,9 cm/sec	
Purge Flow	:	3,0 mL/min	
Split Ratio	:	44,6	
High Pressure Injection	:	OFF	
Carrier Gas Saver	:	OFF	
Splitter Hold	:	OFF	
[Column Oven]			
Initial Temperature	:	70,0 C	
Equilibration Time	:	1,0 min	
=Column Oven Temperature Program=			
Total Program Time	:	24,00 min	
	Rate(C/min)	Temperature(C)	Hold Time(min)
	-----	70,0	0,00
1	5,0	80,0	0,50
2	5,0	90,0	1,00
3	10,0	110,0	1,00
4	15,0	120,0	1,00
5	20,0	150,0	2,00
6	15,0	200,0	1,00
7	20,0	250,0	1,00
8	20,0	300,0	0,00
[Column Information]			
Column Name	:	db-1	
Serial Number	:	us4848745h	
Film Thickness	:	0,25 um	
Column Length	:	30,0 m	
Inner Diameter	:	0,25 mm ID	
Column Max Temp	:	350 C	
Installation Date	:	2005/08/21	
[Detector Channel 1 FID1]			
Temperature	:	300,0 C	
Signal Acquire	:	Yes	
Sampling Rate	:	40 msec	
Stop Time	:	24,00 min	
Delay Time	:	0,00 min	
Subtract Detector	:	None	
Makeup Gas	:	N2/Air	
Makeup Flow	:	30,0 mL/min	
H2 Flow	:	40,0 mL/min	
Air Flow	:	400,0 mL/min	
[Peak Integration Parameters - Channel 1]			
Width	:	3 sec	Slope : 1000 uV/min
Drift	:	0 uV/min	T.DBL : 1000 min

Fonte: elaborada pelo autor.

Gráfico 11 – Resultado do cromatograma da amostra de glicerol coletada

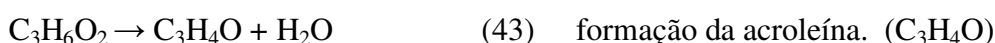
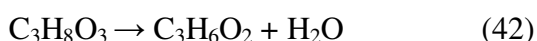
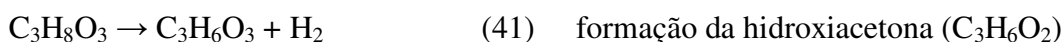


Fonte: elaborado pelo autor.

APÊNDICE G – REAÇÕES OCORRENTES NA REFORMA DO GLICEROL

Reações principais do processo de Pirólise do glicerol

Desidrogenação do glicerol para a formação da hidroxiacetona ($C_3H_6O_2$) e a dupla desidratação do glicerol para a formação da acroleína:



Desidrogenação do glicerol para a formação dos isômeros gliceraldeído e dihidroxiacetona ($C_3H_6O_3$):

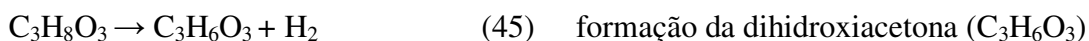
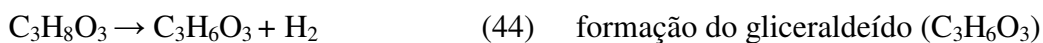
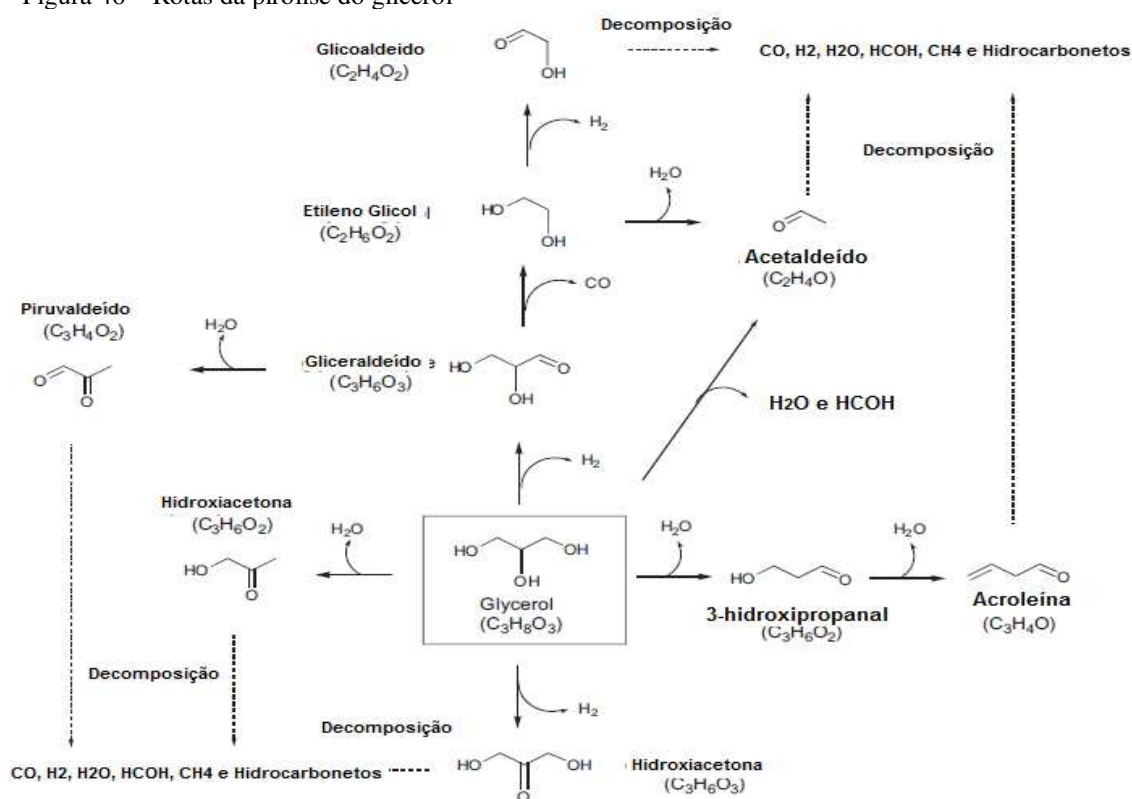


Figura 46 – Rotas da pirólise do glicerol

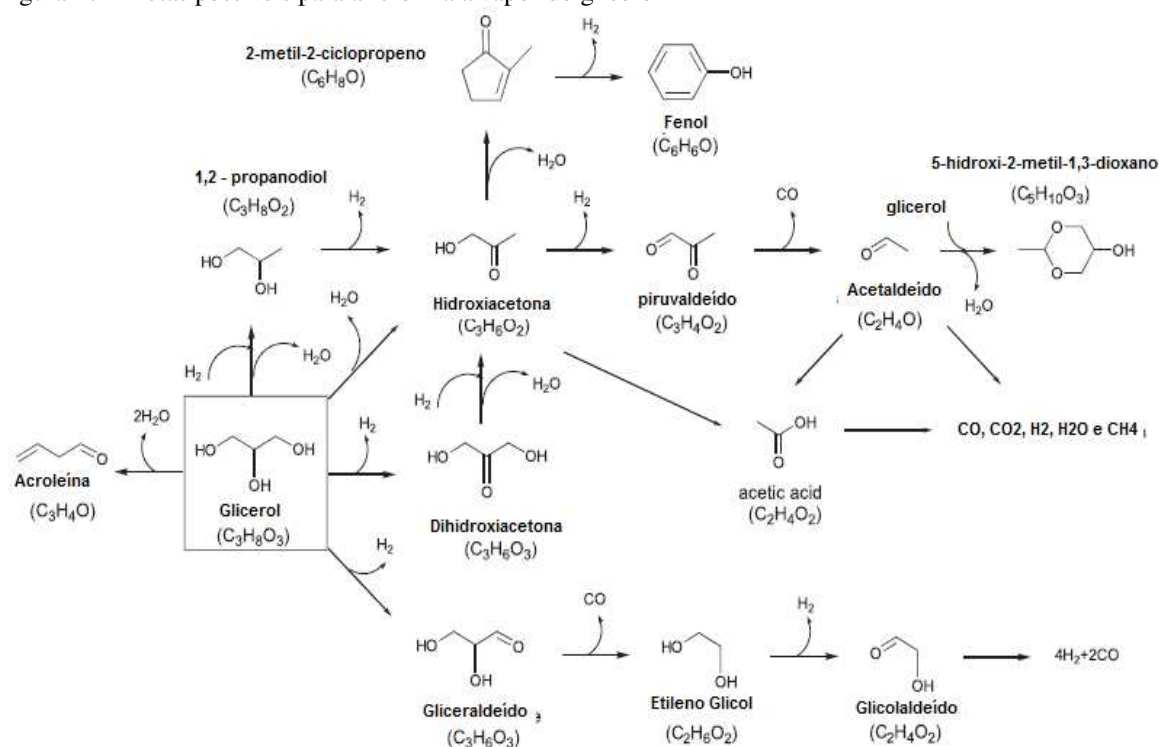


Fonte: Lin (2013)

Reações principais do processo de Reforma a Vapor do glicerol



Figura 47 – Rotas possíveis para a reforma a vapor do glicerol



Fonte: Lin (2013)

Reações principais do processo de Reforma Autotérmica do glicerol

Reforma a Vapor:



Oxidação do glicerol:



Metanação:



Reforma do Metano:



Water-gas shift:



Formação do Carbono:



ANEXO A – COMPONENTES DO REATOR DE OXIDAÇÃO PARCIAL

Figura 48 – foto do flange inferior do reator válvulas de retenção para fornecimento de reagentes do processo



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 49 – Foto do flange superior do reator de oxidação parcial com tubulação do trocador de calor



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 50 – Foto da resistência utilizada no reator de oxidação parcial envolvida por cerâmicas isolantes



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 51 – Foto do corpo do reator de oxidação parcial com termopares inseridos em seu comprimento



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 52 – foto do sistema de desumidificação das amostras para análise cromatográfica



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 53 – foto da bomba de vácuo para coleta de amostras



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 54 – Foto dos rotâmetros, bombas e termômetros utilizados para monitorar a operação



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 55 – Foto com detalhamento do indicador de nível instalado no corpo do reator de oxidação parcial



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 56 – Foto de termopar utilizado nos testes.



Fonte: elaborada pelo autor.

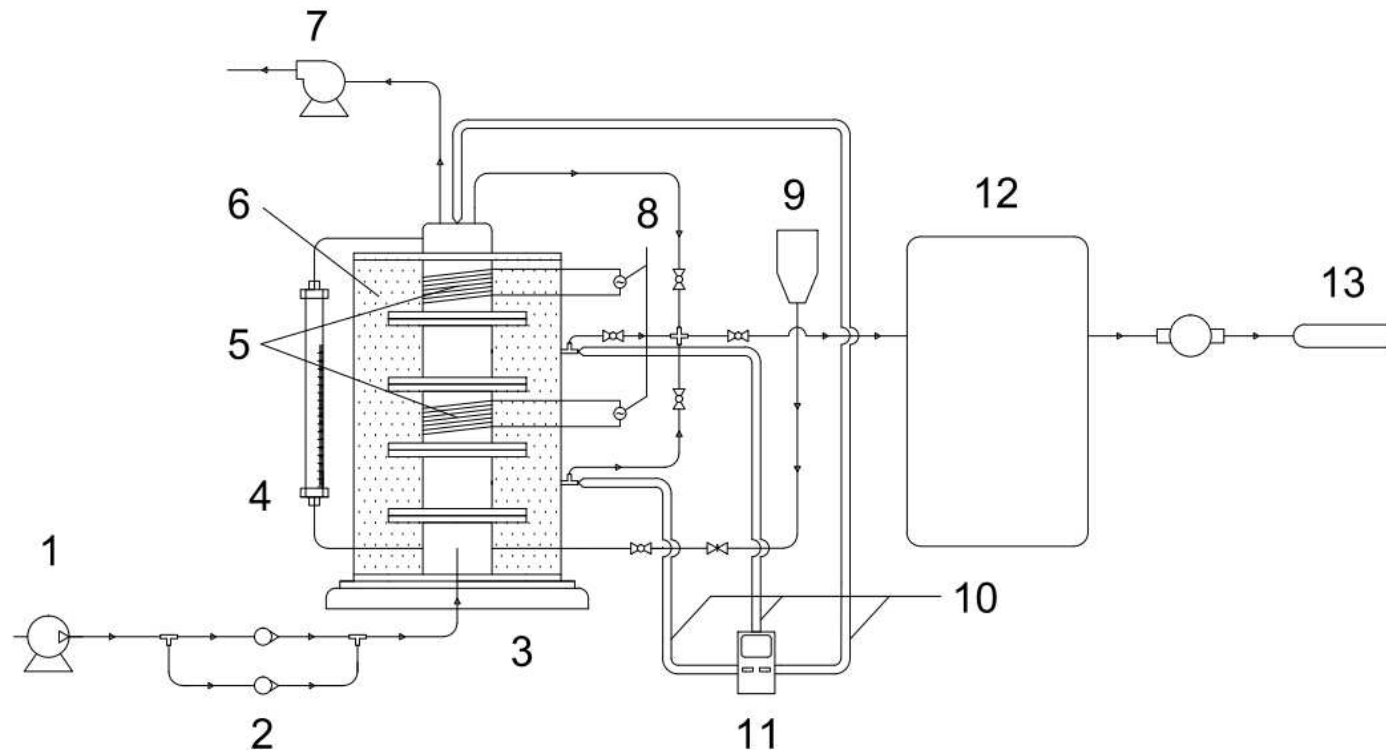
ANEXO B – CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DAS PRINCIPAIS CERÂMICAS PRODUZIDAS PELA ENGECER

PROPRIEDADE	CEH 5020	CEH 5040	CEH 5059	CEH 5080	CEH 6640	CEH 6645
Composição Química Principal	Al ₂ O ₃ > 99,0% MgO < 0,8%	Al ₂ O ₃ > 95,0% SiO ₂ < 3,5%	Al ₂ O ₃ > 94,0% Cr ₂ O ₃ < 1,5%	Al ₂ O ₃ > 68,0% ZrO ₂ > 20%	ZrO ₂ > 95,0% MgO < 4,0%	ZrO ₂ > 94,0% Y ₂ O ₃ < 6,0%
Cor Predominante	Branca	Branca	Rósea	Branca/Amarela	Amarela	Branca
Tamanho de Grão Primário Médio (D₅₀)	0,7 a 0,9 µm	2,3 a 2,9 µm	2,0 a 2,9 µm	0,8 a 1,2 µm	0,5 a 1,0 µm	0,5 a 1,0 µm
Densidade (g/cm³)	3,80 a 3,90	3,60 a 3,75	3,70 a 3,80	3,95 a 4,20	5,55 a 5,70	5,70 a 5,90
Porosidade Aberta	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Condutividade Térmica (20°C)	35 W/m.K	24 W/m.K	16 W/m.K	23 W/m.K	2 W/m.K	2 W/m.K
Coefficiente de Expansão Térmica Linear (25 a 1000°C)	8,3 x 10 ⁻⁶ /°C	8,2 x 10 ⁻⁶ /°C	8,1 x 10 ⁻⁶ /°C	8,1 x 10 ⁻⁶ /°C	10,0 x 10 ⁻⁶ /°C	10,4 x 10 ⁻⁶ /°C
Temperatura Máxima de Uso Recomendada	1500°C	1100°C	1400°C	1600°C	1000°C	1200°C
Resistência a Ataque Ácido	excelente	excelente	regular	boa	boa	regular
Resistência a Ataque Alcalino	boa	boa	boa	boa	excelente	boa
Dureza Rockwell (Carga de 45N)	78	70	68	82	76	83
Resistência à Compressão (25°C)	2600 MPa	2000 MPa	2400 MPa	2400 MPa	1700 MPa	> 2000 MPa
Resistência à Flexão (25°C)	350 MPa	300 MPa	300 MPa	400 a 700 MPa	500 MPa	900 MPa
Resistividade (1000°C)	10 ⁷ Ω.m	10 ⁷ Ω.m	10 ⁴ Ω.m	-	-	-
Rigidez Dielétrica	20 kV/mm	20 kV/mm	14 kV/mm	-	2 - 10 kV/mm	-
Constante Dielétrica (1 GHz)	8,2	8,2	9,0	-	-	-

Fonte: http://engecer.com.br/UploadControl/Arquivos/tabela_de_propriedades_PTBR.pdf.

Legenda: CEH 5020 – Alumina CEH 5040 – Mulita; CEH 5059 – Alumina Cromo
 CEH 5080 – Alumina Zircônia CEH 6640 – Zircônia Magnésia CEH 6645 – Zircônia Ytria

ANEXO C – DIAGRAMA UNIFILAR DO PROTÓTIPO DE REATOR DE PIRÓLISE



- 1 - Alimentação de ar
- 2 - Rotâmetros
- 3 - Forno elétrico aquecedor
- 4 - Visualizador de nível de óleo
- 5 - Resistências elétricas
- 6 - Isolamento térmico
- 7 - Fontes de tensão variável

- 8 - Fontes de tensão variável
- 9 - Reservatório de óleo
- 10 - Extensões de termopar
- 11 - Leitura e aquisição dos dados de temperatura
- 12 - Desumidificador
- 13 - Cilindro para coleta de gases

Fonte: elaborado pelo autor.

ANEXO D – CATÁLOGO PARCIAL DOS MODELOS DE BOMBAS DE ENGRENAGEM MICROANULAR DA HNP M

performance data micro annular gear pumps · mzr®

High performance pump series
The high performance pump series is well suited for **challenging dosing tasks** requiring high precision, a middle pressure range, high temperatures and viscosities ranging from 0.3 to 1,000,000 mPas. The pump has a double-sided bearing system and is driven by a powerful DC-servo motor with integrated control. With a large choice of additional modules such as the fluidic seal module, heating module, heat insulation module or gear modules, the high performance pumps are especially recommended for mechanical and plant engineering. Depending on the pump size, standardized connectors 1/4"-28 UNF, 1/8" NPT or 3/8" NPT are offered.

Hermetic inert pump series
The hermetic and chemically inert series is almost **universally suitable for aggressive liquids** and therefore an innovation in pumping technology. Rotors and functional elements made from nickel-based tungsten carbide or ceramics like zirconia and alumina lend the pumps high chemical resistance and outstanding wear-resistance. With shaft and bearing material of hot isostatic pressed silicon carbide (SiC) and the housing components of alloy C.22 (2.4602), the pumps can be used with demanding oxidizing and reducing liquids, acids, bases and solvents. The pumps are designed hermetically and driven by a torsion-proof NdFeB magnetic coupling.

Ex-version
The high performance series pumps as well as the hermetic inert series pumps can be equipped with drives which have Ex-approval for **use in areas with potential explosion risk** or UL/CSA certification. The approval of the pumps is in compliance with ATEX according to the EU Directive 94/9/EC.

Technical Data

	V _g [μl]	Flow rate range [ml/min]	Min. dosage amount [μl]**	Differential pressure [bar]**	Viscosity [mPas]
mzr-2505	1.5	0.0015 - 9	0.25	30	0.3 - 25,000
mzr-2905	3	0.003 - 18	0.5	30	0.3 - 50,000
mzr-4005	6	0.006 - 36	1	50	0.3 - 25,000
mzr-4605	12	0.012 - 72	2	50	0.3 - 50,000
mzr-6305	24	0.024 - 144	15	40	0.3 - 25,000
mzr-7205	48	0.048 - 288	30	40	0.3 - 1,000,000*
mzr-11508	192	0.19 - 1152	100	100	0.3 - 150,000
mzr-6355	24	0.024 - 144	15	40	0.3 - 1000
mzr-7255	48	0.048 - 288	30	40	0.3 - 1000
mzr-11558	192	0.19 - 1152	100	60	0.3 - 1000
mzr-2509X2 Ex	1.5	0.0015 - 6	0.25	5	0.3 - 5000
mzr-2909X2 Ex	3	0.003 - 12	0.5	5	0.3 - 5000
mzr-4609X2 Ex	12	0.012 - 48	2	10	0.3 - 5000
mzr-6309X2 Ex	24	0.024 - 96	15	15	0.3 - 5000
mzr-7209X2 Ex	48	0.048 - 192	30	30	0.3 - 5000
mzr-11507 Ex	192	0.19 - 1152	100	80	0.3 - 5000

	V _g [μl]	Flow rate range [ml/min]
mzr-2505	1.5	0.0015 - 9
mzr-2905	3	0.003 - 18
mzr-4005	6	0.006 - 36

Fonte: https://www.hnp-mikrosysteme.de/fileadmin/downloads/en/technical_information/technical_data.pdf.

**ANEXO E – COMPONENTES DO PROTÓTIPO DE QUEIMADOR
CONCEPCIONADO**

Quadro 10 – Descrição dos componentes do protótipo queimador (continua).

Nº do Item	Descrição	Quantidade
1	Refratário	1
2	O'Ring 7 mm	2
3	Parafuso 5mm	4
4	Válvula cotovelo 1/4	1
5	Porca p/ anilha 1/4	2
6	Cotovelo 1/4	1
7	Nível de vidro	1
8	Corpo cilíndrico em aço	1
9	Peça oblonga	1
10	Camisa do reator	2
11	Gatilho fêmea para tubo 1/4	2
12	Niple 3/4 NPT	1
13	Niple redução 3/4 NPT x 1/4 NPT	2
14	Tê 3/4 NPT fêmea	2
15	Jogo de Conexões T 1 1/4 para acoplamento da pré câmara	1
16	Tubulação de cobre 1/4"	1
17	Válvula corta-chamas	1
18	Vela de automóvel	1
19	Arruela para acoplamento da cerâmica	1
20	Luva 3/4 NPT	1
21	Bucha Redução para rosquear vela no sistema	1
22	Bucha redução 1 1/4 NPT M x 1 NPT F	1
23	Bucha Redução de 1 M x 3/4 F	1
24	Bucha redução 3/4 M x 1/4 F	
25	Conexão 3/4 NPT M x anilha 1/4	1
26	Tê 1 1/4 F para exaustão	1
27	Flange (soldado no reator)	2
28	Flange (acoplamento por parafusos)	1
29	Suporte em aço para o aparato (com silo embutido)	1
30	Cerâmica para os termopares	1
31	Silicone termoresistente	1
32	Conexão NPT 1/8 M x anilha 8 mm	2
33	Anilha 5/16	2
34	Porca para tubo de 5/16	2

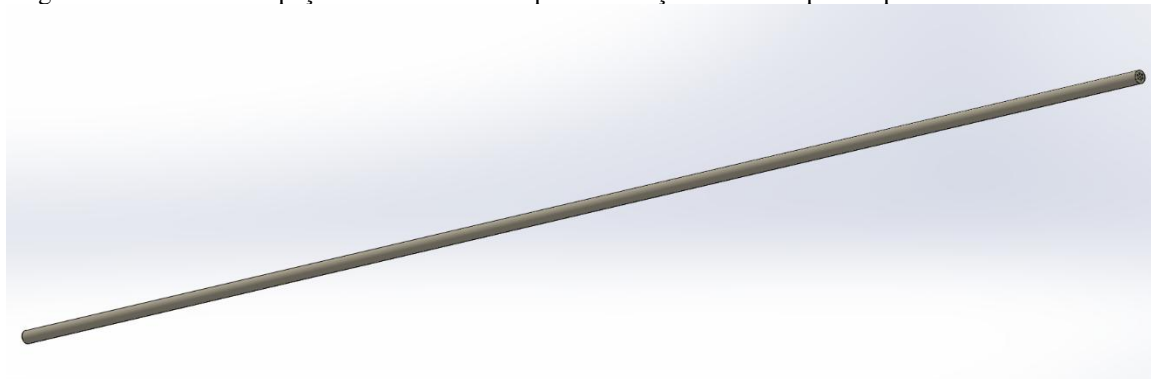
Quadro 9 – Descrição dos componentes do protótipo queimador (conclusão).

Nº do Item	Descrição	Quantidade
35	Conexão NPT 1/8 M x anilha 8 mm	2
36	Anilha 5/16	2
37	Porca para tubo de 5/16	2
38	Invólucro externo (dividido)	2
39	Anilha 1/4"	5
40	Porca para tubo de 1/4"	5
41	Conexão NPT 1/8 M x anilha 1/4"	5
42	Fibra de vidro (Kaowool)	1
43	Parafuso de 8 mm	32
44	Arruela para parafuso de 8 mm	64
45	Porca para parafuso de 8 mm	32
46	Tubo de aço rasgado (proteção do nível)	1
	TOTAL DE ITENS	201

Fonte: elaborado pelo autor.

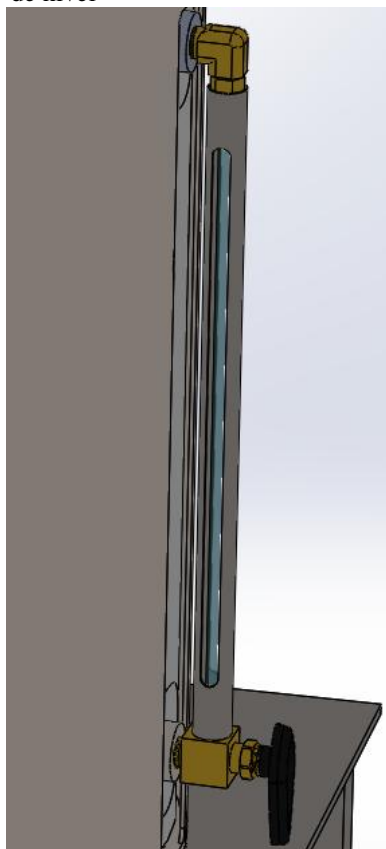
ANEXO F – IMAGEM DE COMPONENTES DO PROTÓTIPO DE QUEIMADOR CONCEPCIONADO

Figura 57 – Desenho da peça cerâmica utilizada para instalação dos termopares tipo S



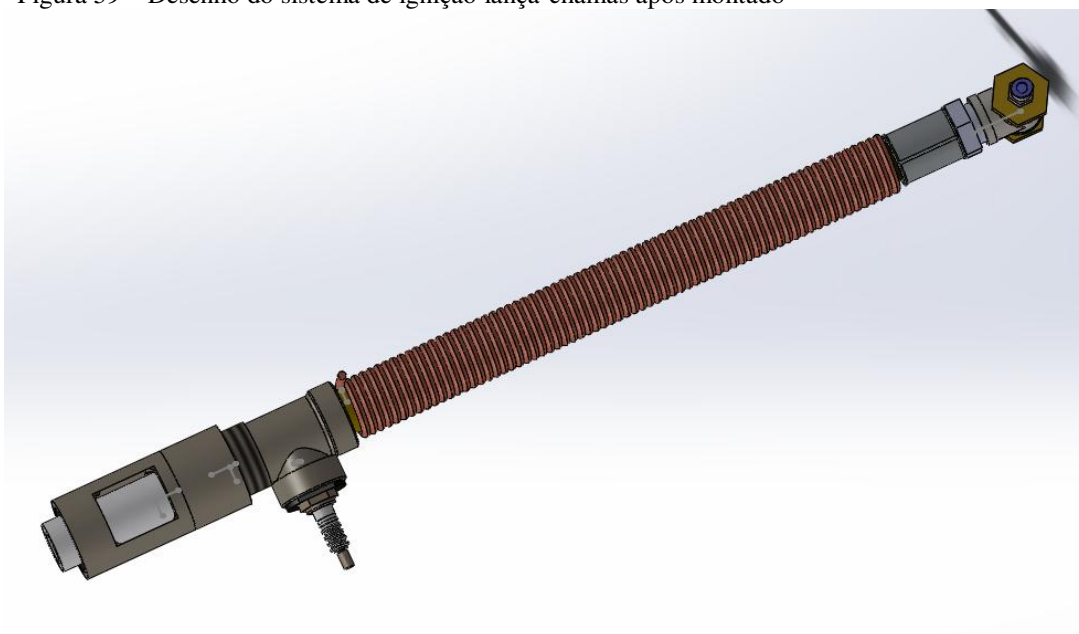
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 58 – Desenho do tubo de aço para proteção do visualizador de nível



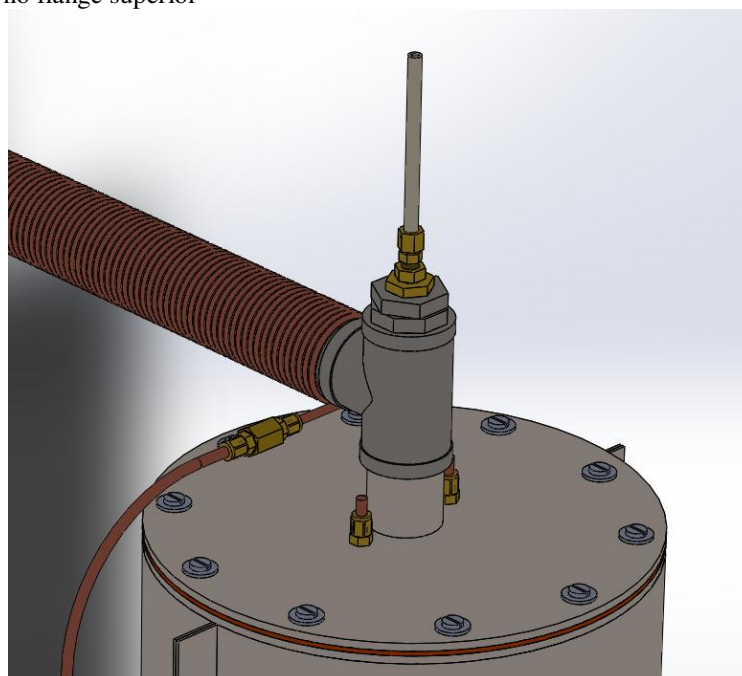
Fonte: elaborada pelo autor

Figura 59 – Desenho do sistema de ignição lança-chamas após montado



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 60 – Desenho do protótipo com detalhamento dos acessórios no flange superior



Fonte: elaborada pelo autor

**ANEXO G – MÍDIA COM ETAPAS DE MONTAGEM DO PROTÓTIPO DE
GASEIFICADOR POROSO PARA BIOMASSA LÍQUIDA⁴**

⁴ Os vídeos mostrando a montagem também podem ser solicitados pelo endereço eletrônico:
iago.lins@hotmail.com