



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

**JOÃO IGOR DA ROCHA LEITÃO**

**ESTUDO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO GLICEROL**

**FORTALEZA**

**2014**

JOÃO IGOR DA ROCHA LEITÃO

ESTUDO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO GLICEROL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos  
(UFC)

FORTALEZA

2014

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)

---

- L548e    Leitão, João Igor da Rocha.  
          Estudo do processo de decomposição térmica do glicerol / João Igor da Rocha Leitão. – 2014.  
          86 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Fortaleza, 2014.  
          Orientação: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos .
1. Gaseificação. 2. Glicerol. 3. Leito Poroso. 4. Gás de Síntese. 5. Biodiesel. I. Título.

CDD 388

---

JOÃO IGOR DA ROCHA LEITÃO

ESTUDO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA  
DO GLICEROL

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

Aprovada em 11/03/2014

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. Dr. João José Hiluy Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus pela oportunidade e a capacitação para desenvolver este trabalho e pela sua eterna misericórdia.

Pelos meus maravilhosos pais, João Pinheiro Leitão e Maria Ivelise Leitão, por todo apoio que um filho pode desejar e à minha irmã Ivna Cristina Leitão.

Ao meu orientador , Dr. William Barcellos, pelo padrão de excelência e profissionalismo que o mesmo tem mostrado nesses dois anos de curso.

Às pessoas que me ajudaram em todo esse projeto, Pedro Henrique Dias e Iago Lins Cavalcanti, agradeço por todo empenho e competência.

À oficina Polaris, pelo excelente trabalho na confecção das peças que tornaram este projeto possível. Agradeço principalmente aos prezados senhores Joacir Nunes, Igor Fialho, Igor Nunes e Yuri Flora pela competência e profissionalismo.

Aos meus colegas de mestrado que ingressaram comigo no curso de Pós-Graduação.

Aos meus amigos extremamente competentes que estão à frente da Secretaria da Pós-Graduação que sempre se dispõem em me ajudar, Valdir Matos e Juliana Arruda.

A equipe de professores da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFC.

Ao meu colega e amigo que proporcionou excepcional ajuda e apoio para o desenvolvimento deste trabalho, Caio de Souza Braga.

Aos meus colegas de graduação que me proporcionaram apoio para a confecção deste trabalho: Ivens da Costa, Daniel Vasconcelos, João Carlos Farias Otoni, Bruno Ramon Batista, Vitor Luis Oliveira e Ana Beatriz Gentil.

“Os céus declaram a glória de Deus e o firmamento anuncia a obra das suas mãos.”  
Salmos 19:1

## RESUMO

A produção de biodiesel tem crescido para atender as demandas dos sistemas de transportes e geração de energia, sendo cada dia maior. Em geral, nesse processo de produção, o glicerol é o principal resíduo gerado, resultante da reação de transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais utilizadas. Neste trabalho, é proposta uma alternativa de gaseificação para realização da decomposição térmica do glicerol, visando a produção de gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) e de outras substâncias que possuam maior valor agregado, a partir da tecnologia de combustão em leito poroso, o qual é constituído de esferas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para agir como um meio recirculador de calor, impedindo a liberação da energia pela exaustão de gases. O leito poroso responde bem à decomposição térmica do glicerol por conseguir manter a temperatura elevada e uniforme em todo o corpo do reator, evitando assim a geração de produtos tóxicos, a exemplo da acroleína ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ), que se forma em temperaturas por volta de  $280^\circ\text{C}$ . O meio formado pelas partículas de alumina cria um ambiente no qual os mecanismos de troca de calor por condução e convecção são otimizados devido à presença do leito poroso, o qual impede a formação de zonas frias, que eventualmente podem levar à formação desses elementos tóxicos. O foco dessa pesquisa é a investigação do mecanismo de decomposição térmica do glicerol na produção de gás de síntese e outras substâncias de interesse econômico. Para a realização deste trabalho, foram utilizados o software *AspenTech*® e um reator de decomposição térmica, construído com características próprias de modo a realizar a gaseificação de biomassa. Este aparato experimental consiste de um reator de gaseificação com múltiplos estágios de aquecimento, apoiado por uma modelagem simplificada, realizada para cada nível de temperatura ao longo do corpo do reator.

**Palavras-chave:** Gaseificação, glicerol, leito poroso, gás de síntese e biodiesel.

## ABSTRACT

Biodiesel production has grown to supply demands from the transport and power generation systems increasing steadily. In general, in this production process, the glycerol is the main waste, resulting from the transesterification of vegetable oils or animal fats utilized. In this paper, a gasification alternative for thermal decomposition of glycerol is proposed, aiming the production of synthesis gas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) and other substances that have higher added value, based on the porous bed combustion technology, which is constituted of alumina spheres ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in order to act as a heat recirculating medium, preventing the energy release by gas exhaustion. The porous bed responds well to thermal decomposition of glycerol to achieve maintaining high and uniform temperature throughout the body of the reactor, avoiding the production of toxic products, such as acrolein ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ), which is formed at temperatures around  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . The medium formed by alumina particles creates an environment in which the mechanisms of heat transfer by conduction and convection are optimized due to the presence of the porous bed, which prevents the formation of cold zones that can eventually lead to the formation of these toxic elements. The focus of this research is the investigation of the mechanism of thermal decomposition of glycerol in the production of syngas and other substances of economic interest. For this work, the *AspenTech* software was utilized as well as a thermal decomposition reactor, built with characteristics proper to perform the gasification of biomass. This experimental apparatus consists of a gasification reactor with multiple heating stages, supported by a simplified modeling, performed for each temperature level throughout the body of the reactor.

**Keywords:** Gasification, glycerol, porous bed of biodiesel and synthesis gas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Vias para o aproveitamento de biomassa para a produção de H <sub>2</sub> .	3
Figura 2	Representação da gaseificação de biomassa.	8
Figura 3	Principais utilizações do glicerol.	11
Figura 4	Esquema para pirólise do glicerol.	14
Figura 5	Esquema da oxidação parcial do glicerol	16
Figura 6	Rotas para a produção de hidrogênio utilizando a reforma a vapor	19
Figura 7	Reforma Autotérmica.	20
Figura 8	Aparato experimental montado por STRIŪGAS (2009)	22
Figura 9	Concentração de produtos em função da razão de equivalência na oxidação parcial do glicerol.	23
Figura 10	Concentração de produtos em função da razão de equivalência na reforma autotérmica do glicerol.	23
Figura 11	Aparato experimental montado por Chen <i>et al.</i> , (2011).	25
Figura 12	Comportamento dos produtos com (a) temperatura, (b) pressão e (c) quantidade de água alimentada ao processo.	26
Figura 13	Aparato experimental montado por Valliyappan <i>et al.</i> ,(2007)	28
Figura 14	Efeito da temperatura sobre o produto durante a pirólise do glicerol para uma vazão de alimentação de 50 mL/min.	29
Figura 15	Variação da composição com a vazão de alimentação	30
Figura 16	Esquema de componentes do reator	32
Figura 17	Perfil de Temperatura dentro do reator poroso construído por Benevides (2012)	33
Figura 18	Altura do medidor de nível.	33
Figura 19	(a) – Projeto realizado no <i>SolidWork®s</i> e (b) Reator construído	37
Figura 20	Esquema de Funcionamento de um reator de biomassa.	43
Figura 21	Composição da corrente de saída em função da razão de equivalência ( $\phi$ ), resultado gerado no EES	45

Figura 22	Rotas da pirólise do glicerol	46
Figura 23	Rotas possíveis para a reforma a vapor do glicerol	49
Figura 24	Reator de Equilíbrio utilizado pelo <i>AspenTech</i> ®.	51
Figura 25	Estimativa de variáveis termodinâmica	52
Figura 26	Reações Implementadas no <i>AspenTech</i> ®	53
Figura 27	<i>Output</i> gerado pelo <i>AspenPlus</i> com as composições no equilíbrio.	53
Figura 28	Composição do produto pela temperatura na condição de equilíbrio para a pirólise do glicerol a pressão de 1 bar.	54
Figura 29	Composição da corrente de produto para a Reforma a Vapor do Glicerol.	55
Figura 30	Energia requerida para o processo de reforma a vapor do glicerol em função do número de moles de água adicionado;	56
Figura 31	Composição da corrente de produto para a Oxidação Parcial do Glicerol	57
Figura 32	Energia requerida para o processo de reforma a vapor do glicerol em função do número de moles de oxidante adicionado;	58
Figura 33	Composição da corrente de produto para a Reforma Autotérmica do Glicerol	59
Figura 34	Energia requerida para o processo de reforma autotérmica do glicerol em função do número de moles de oxigênio adicionados.	59
Figura 35	Reator modificado	61
Figura 36	Tensão aplicada nos terminais vs vazão de saída para a bomba de fluido de alta viscosidade a vazão constante.	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades do glicerol ( $C_3H_8O_3$ )...	2
Tabela 2	Efeito da temperatura na composição da pirolise do glicerol para uma vazão de alimentação de 50 mL/min.....	29
Tabela 3	Efeito do diâmetro da partícula com a granulometria e tipo de partícula utilizada.	30
Tabela 4	Composição dos gases de exaustão com o tempo e a temperatura de aquecimento.	62

## NOMECLATURA

$\Phi$	Razão de equivalência
$\Delta H^\circ$	Entalpia de formação (kJ/mol)
$y$	quantidade de combustível alimentado (mols)
a, b, c, d e f	coeficientes estequiométricos
$\Delta G$	Energia Livre de Gibbs (kJ/mol)
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio
$K_p$	Constante de Equilíbrio (pressões parciais)
$n_i$	concentração molar do componente “i”;
$\mu_i$	potencial químico do componente “i”;
$C_p$	Calor específico (J/kg-K)
$h$	Entalpia (kJ/kg)
$Q$	Calor liberado ou absorvido (kJ)
$m$	Fração Mássica
$\Delta T$	Intervalo de Temperatura (K)
$dx$	Comprimento infinitesimal do reator

## SIGLAS

ANP	Agencia Nacional do Petróleo
CO	Monóxido de Carbono
CF	Combustão por Filtração
CMP	Combustão em Meios Porosos
<i>EES</i>	Enginnering Equation Solve
HC	Hidrocarbonetos não queimados
HCT	Hidrocarbonetos Totais
LACER	Laboratório em Combustão de Energias Renováveis
MT	Material Particulado
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
SO <sub>x</sub>	Óxidos de Enxofre
W.G.S.	<i>Water gas-shift</i>
WGFR	Razão água glicerol

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	<b>6</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivo Específico</b>	<b>6</b>
<b>3.</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>7</b>
<b>3.1</b>	<b>Combustão em Meios Porosos</b>	<b>7</b>
<b>3.2</b>	<b>Gaseificação do Glicerol</b>	<b>9</b>
<b>3.3</b>	<b>Reações de decomposição do glicerol</b>	<b>13</b>
3.3.1	<i>Pirólise</i>	13
3.3.2	<i>Oxidação Parcial</i>	15
3.3.3	<i>Reforma a Vapor</i>	16
3.3.4	<i>Conversão Autotérmica</i>	19
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
<b>4.1</b>	<b>Estudos de Striugas (2009)</b>	<b>21</b>
<b>4.2</b>	<b>Estudos de Chen <i>et al.</i>, (2011)</b>	<b>24</b>
<b>4.3</b>	<b>Estudos de Valliyappan <i>et al.</i>, 2007</b>	<b>27</b>
<b>4.4</b>	<b>Estudos de Benevides (2012)</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>34</b>
<b>5.1</b>	<b>Aparato Experimental</b>	<b>34</b>
5.1.2	<i>Instrumentos de monitoramento e controle</i>	34
5.1.3	<i>Termopar tipo K</i>	36
5.1.4	<i>Bomba de alimentação de glicerol</i>	36
5.1.5	<i>Rotâmetros</i>	37
<b>5.2</b>	<b>Modelamento e Simulação do Processo</b>	<b>38</b>
<b>5.2.1</b>	<b><i>Estudo Analítico do Processos</i></b>	<b>54</b>
<b>5.2.2</b>	<b><i>Balanco de Energia</i></b>	<b>42</b>
<b>5.2.3</b>	<b><i>Modelagem do Processo</i></b>	<b>43</b>
5.2.3.1	<i>Aspentech®</i>	43
5.2.3.1	<i>EES</i>	44
<b>5.3</b>	<b>Mecanismo de Decomposição Térmica de Biomassa</b>	<b>45</b>
5.3.1	<i>Pirólise</i>	45
5.3.2	<i>Reforma a Vapor</i>	47
5.3.3	<i>Reforma Autotérmica</i>	50
<b>6</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>51</b>

<b>6.1</b>	<b>Resultados da simulação</b>	51
6.1.1	<i>Resultados do AspenTech® para a Pirólise</i>	54
6.1.2	<i>Resultados do AspenTech® para a Reforma a Vapor</i>	55
6.1.3	<i>Resultados do AspenTech® para a Oxidação Parcial</i>	57
6.1.4	<i>Resultados do AspenTech® para a Reforma Autotérmica</i>	58
<b>6.2</b>	<b>Projeto do Reator de Gaseificação de Biomassa</b>	60
6.2.1	<b>Projeto Construtivo</b>	60
6.2.2	<b>Procedimento de Operação</b>	61
6.3	<b>Bomba de Glicerol</b>	63
7	<b>CONCLUSÕES</b>	64
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	65
	<b>REFERÊNCIAS</b>	67
	<b>ANEXOS</b>	71

## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade moderna vive em uma extrema dependência do petróleo e de seus derivados, tanto como matéria prima como fonte de energia para diversos outros fins. Como esperado, as reservas de petróleo, que são finitas e requerem um elevado tempo (avaliado em milhares de anos) para a formação, devido à decomposição natural da matéria orgânica, tendem a se tornarem cada vez mais escassas com a exploração e o uso inadvertidos. Além disso, a utilização dos combustíveis derivados de combustíveis fósseis tem resultado em impactos ambientais devido à exaustão de diversos gases poluentes, os quais são também muito nocivos à saúde do homem. Mota *et al.*, (2009) tem ressaltado a limitação da capacidade do planeta em absorver esse gases oriundos da combustão dos derivados de petróleo. Por essa razão, existe a necessidade de investir em tecnologias que sejam capazes de explorar as fontes de energias renováveis e que produzam menos poluentes.

Nesse contexto, o biodiesel surgiu como uma alternativa aparentemente viável. Este tem sido obtido pela transesterificação (por rota metílica ou etílica) de gordura animal ou óleo vegetal. Devido ao alto teor de oxigênio, a combustão controlada do biodiesel tem resultado em baixa produção de material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HCT) e ausência de óxidos de enxofre (SOx). Maturana *et al.*,(2006) afirma que as emissões de particulados podem ser reduzidas em 78% em massa, o HCT em 77,5% e em 80,4% o de CO. Assim, a utilização do biodiesel tem se apresentado como uma idéia válida no contexto atual, inclusive favorecendo a agricultura familiar.

Historicamente, após a crise do petróleo de 1974, que elevou seu preço em 400%, (Ipea, 2010) houve um mobilização da sociedade no sentido de se descobrir novas fontes de energia, sempre atentando para as alternativas econômicas e ambientais e para a utilização de recursos renováveis, ajudando assim a promover o desenvolvimento do biodiesel. Por outro lado, o preço do óleo diesel do petróleo é inferior ao do biodiesel e, por isso, tem-se buscado novas alternativas para o produtor de biodiesel aumentar sua margem de lucro no processo de produção, para torná-lo competitivo no mercado.

Através de um levantamento histórico, verifica-se que a utilização de óleos vegetais ou gorduras animais como fonte de energia é algo que teve início no final do século XIX, quando Rudolph Diesel usou petróleo cru e óleo de amendoim no seu protótipo de motor de combustão interna. Entretanto, a utilização de óleos vegetais e gorduras animais como fonte de energia perdeu força devido à grande abundância de petróleo no início do século XX. Atualmente, pelo fato da demanda de combustível ter tomado proporções consideráveis, com a simultânea minimização das reservas de petróleo e aumento dos custos

de exploração, tem havido uma tendência natural em se aumentar a oferta de combustíveis renováveis e, neste contexto, o biodiesel tem se tornado uma alternativa atraente. Por esse motivo, a produção de biodiesel tem aumentado, chegando ao valor de 29,7 milhões de toneladas em todo o mundo. Em escala nacional, a produção de biodiesel deve aumentar devido à lei 11.097/2005, sendo mandatória desde 2008 a adição de 2% de biodiesel ao diesel petroquímico e 5% a partir de 2013 e leis semelhantes serão aplicadas em outros países da América do Sul (Maturana, 2008).

Contudo, estudos realizados afirmam que cerca de 10% (em massa) da produção de biodiesel gera glicerol como resíduo (Striugas, 2009). O glicerol é aproveitado como matéria prima em diversas indústrias, tais como as de tabaco (12%), cosméticos (13%), higiene bucal (20%), alimentícia (23%), explosivos (1%), conservantes (2%), aldeídos (3%), plásticos (8%) e goma de mascar (18%). No entanto, o glicerol obtido da transesterificação de triglicerídeos com álcool catalisado por bases fortes apresenta impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual que lhe conferem baixo custo e limita a sua utilização (Ooi et al., 2004). O glicerol é conhecido como o tri-álcool em sua forma pura ( $C_3H_8O_3$ ), enquanto que a glicerina, que é vendida comercialmente, é o glicerol contaminado, sendo a água o contaminante mais usual. A Tabela 1 lista alguma das propriedades do glicerol.

Tabela 1 – Propriedades do glicerol ( $C_3H_8O_3$ )

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
Peso Molecular	92.0938 g/mol	Fase (25°C)	Líquido
Ponto de Bolha	20°C	Ponto de Bolha	182°C
Densidade	1.25 g/cm <sup>3</sup>	Solubilidade	Miscível em Água
Pressão de Vapor	0.9998 mmHg	Viscosidade Dinâmica	0.934 Pa.s
Tensão Superficial	0.0648 N/m	Velocidade do Som	6854 km/h
Índice de Refração	1.474	Calor Calorífica Específica	2.377 j/(gK)
Calor Específico de Vaporização	0.667 kJ/g	Calor Específico de Combustão	18.06 kJ/g
Temperatura Crítica	850 K	Pressão Crítica	7.5 Mpa
Ponto Flash	160°C	Ponto de Autoignição	370°C

Fonte – Wolfram Alpha

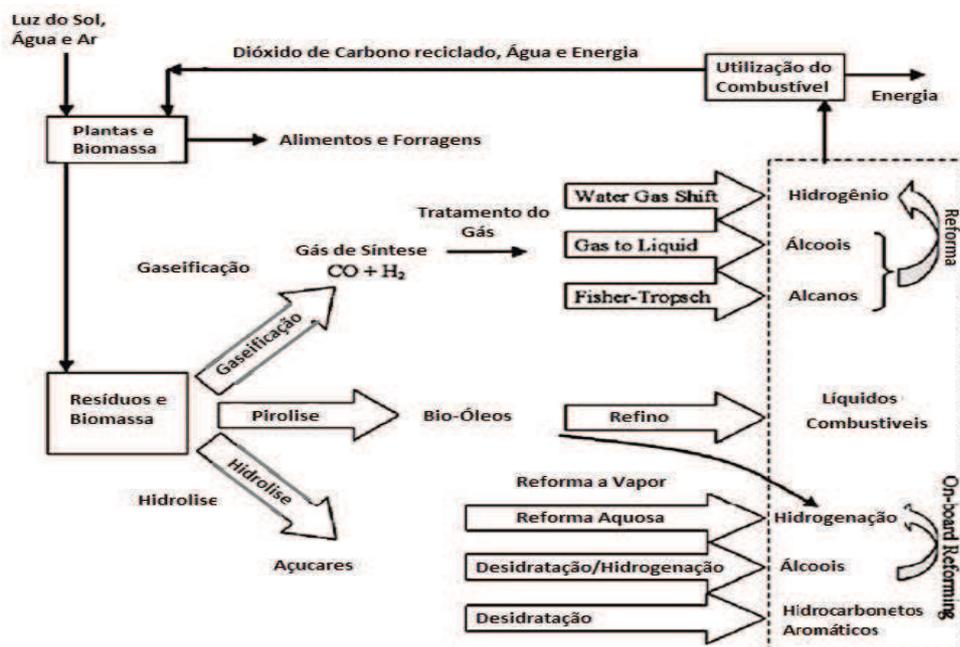
Deve ser ressaltado, no entanto, que o grande gargalo da produção de biodiesel é a grande quantidade de resíduos gerada, sendo então necessário propor um método economicamente e ecologicamente viável para o seu destino final. Observa-se que o glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) possui um elevado valor de entalpia de combustão (-1662 kJ/mol) e é uma matéria prima com potencial para a produção de gás de síntese ( $CO + H_2$ ). Entretanto, a combustão do glicerol gera um composto altamente tóxico chamado acroleína ( $C_3H_4O$ ), formado a partir da

dupla desidratação do glicerol em temperaturas em torno de 280°C (Striugas, 2009). Existe a necessidade de operar o meio reacional a temperaturas mais elevadas para inibir a produção dessas substâncias tóxicas, de modo a trabalhar com misturas ricas e pobres sem danificar o equipamento.

Respondendo a essa problemática, optou-se por utilizar o meio poroso para a combustão dessa biomassa líquida. A Combustão em Meios Porosos (CMP), também conhecida como Combustão de Filtração, é um processo não convencional que ocorre quando um meio poroso inerte (ou reativo) preenche a câmara de reação. Neste trabalho, foram utilizadas esferas de alumina ( $Al_2O_3$ ) inertes que serve de recheio do reator, sendo que a combustão ocorre nos interstícios desse meio poroso, propiciando altas temperaturas no leito com uma frente de chama homogênea. A CMP otimiza as trocas térmicas pelos mecanismos de transferência de calor condutivo e convectivo, promovendo a recirculação de calor no interior do leito e tendo a possibilidade de operar em uma ampla faixa de razão de equivalência.

Os métodos disponíveis para a produção de hidrogênio são divididos em duas categorias: termoquímicos e biológicos. De maneira térmica, a biomassa é gaseificada e posteriormente é utilizada uma reação de deslocamento *water-gas shift* para aumentar o volume de hidrogênio no produto gasoso. O grande gargalo desse tipo de processo é que a combustão de biomassa gera resíduos tais como o alcatrão que pode contaminar o leito poroso e oferecer riscos ambientais. Kirtay (2011) esquematizou as principais vias para o aproveitamento de biomassa, a Figura 1 mostra esta tendência.

Figura 1: Vias para o aproveitamento de biomassa para a produção de  $H_2$



Utilizando biomassa como matéria prima para a produção de hidrogênio, a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada na atmosfera é reduzida, já que o carbono liberado foi previamente absorvido da atmosfera e fixado pelas plantas através da fotossíntese para o crescimento de plantas (Kirtay, 2011), diferentemente dos combustíveis fósseis que liberam carbono que estão confinados no subsolo da terra. Observa-se que, a partir do gás de síntese proveniente da gaseificação da biomassa, é possível a sua utilização em uma gama de processos (*Water Gas Shift, Gas to Liquid e Fisher-Tropsch*) para a produção de hidrogênio, alcoóis ou alcanos de cadeia curta. Esse fato é animador já que pode oferecer flexibilidade para a unidade que processa o gás de síntese, focando em um determinado produto dependendo da demanda do mesmo no mercado.

O método termocatalítico de decomposição do gás natural é o mais utilizado para a produção de hidrogênio e oferece vantagens e desvantagens quando comparado com a produção de hidrogênio que se dá a partir da biomassa. Kirtay (2009) enumerou alguns desses pontos.

Vantagens:

- O uso de biomassa reduz a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>);
- A utilização de resíduos agrícolas incentiva e aumenta o valor da produção;
- A substituição de combustíveis fósseis por combustíveis de biomassa sustentável;
- A redução dos custos de se livrar de resíduos sólidos urbanos;

Limitações/desvantagens:

- Disponibilidade sazonal e altos custos de manuseio;
- Formação de alcatrão e outros resíduos devido à combustão incompleta;
- Limitações do processo: corrosão, resistência à pressão e ao envelhecimento do hidrogênio;

A utilização de biomassa é uma alternativa plausível de modo a suavizar problemas ambientais, entretanto, a sua utilização sofre de alguns empecilhos. Em trabalhos anteriores nos quais foi realizada a combustão de biomassa em leito poroso observou-se a formação de compostos de carbono sobre as partículas de alumina (Benevides, 2011). Esse resíduo indesejado é nocivo ao processo já que o mesmo obstrui os poros das esferas de alumina dificultando o transporte de energia nos interstícios do leito poroso.

Uma das características dos combustíveis derivados de biomassa é o elevado teor de oxigênio que reduz a produção de poluentes (Cordoba, 2011) e é sabido que em altas temperaturas a combustão se aproxima de ser uma combustão completa inibindo a produção de alguns poluentes típicos de combustão incompleta. Como discutido anteriormente, a combustão em leito poroso é uma alternativa viável para contornar dificuldades operacionais típicas no processo de combustão, tais como a emissão de poluentes, que é diminuída substancialmente com a elevação da temperatura.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a realização do projeto de um reator que utiliza a tecnologia de combustão por filtração (CF) a partir do recheio com esferas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), aonde são inseridas resistências elétricas no corpo do reator como método de aquecimento. Este estudo também possui como finalidade propor um mecanismo para a reação de decomposição térmica com o objetivo de inibir a produção de substâncias tóxicas (acroleína) e melhorar a qualidade e quantidade do produto.

### 2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos que serão abordados durante a confecção desse trabalho, pode-se destacar:

- Construção de um reator que simule a Combustão por Filtração (CF) do glicerol;
- Estudo do mecanismo de pirólise do glicerol em função da razão de equivalência e outros parâmetros operacionais do reator;
- Projetar e construir uma bomba que forneça baixas vazões, boa precisão e que opere com fluidos de alta viscosidade;
- Utilizar o *software AspenTech* para a simulação das metodologias de decomposição térmica.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Combustão em Meios Porosos

Quando a combustão ocorre nos interstícios do leito poroso é chamada de combustão em meios porosos, também chamada de Combustão em Meio Poroso por Filtração. É utilizada alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como leito poroso inerte neste trabalho. Este material foi escolhido para essa função por possuir um ponto de fusão de  $2050^\circ\text{C}$ , resistindo assim a altas temperaturas, além de se saber que ele pode formar um meio que possibilita elevadas trocas térmicas entre o meio poroso e a mistura ar-combustível, possibilitando a queima de misturas ultra pobres e ultra ricas devido à recirculação de calor.

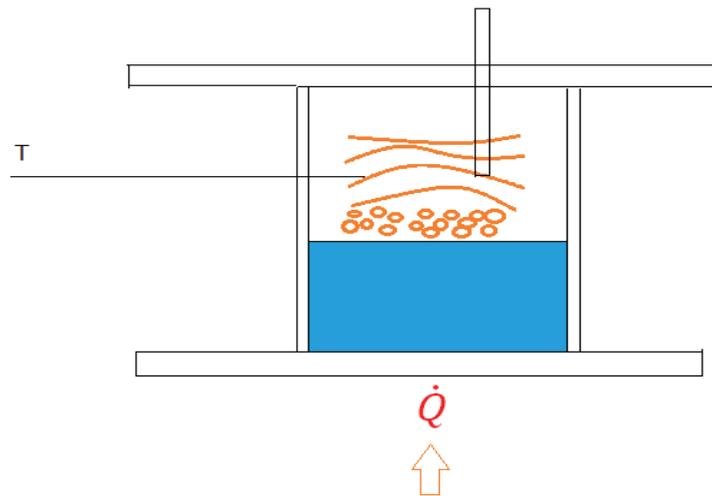
Esta tecnologia é uma alternativa para a diminuição da emissão de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e monóxido de carbono (CO) (Kennedy, *et al.*, 1995). Sabe-se que a legislação ambiental se mostra cada vez mais rígida em relação aos poluentes provenientes da combustão. Altas temperaturas favorecem a formação de compostos nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ) enquanto que baixas temperaturas levam à produção de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não queimados (HC). O leito poroso é uma alternativa para minimizar ambas as limitações simultaneamente já que o leito absorve calor da frente de chama diminuindo a temperatura média da zona de reação.

A combustão por filtração consegue atingir um perfil de temperaturas bem distribuído devido às altas taxas de transferência de calor que ocorrem entre os interstícios do leito poroso. Pode-se citar o fenômeno da convecção e da radiação como os mecanismos de trocas térmicas otimizados (Benevides, 2012). Consegue-se atingir temperaturas na faixa de  $1200^\circ\text{C}$  utilizando um reator de leito poroso, o que é extremamente conveniente para a combustão de biomassa líquida, já que a conversão de hidrogênio é proporcional à temperatura. Ressalta-se o fato de que, por volta de  $280^\circ\text{C}$ , a decomposição do glicerol leva a formação de acroleína ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ) (Striugas, 2009). Foram realizados estudos da homogeneidade da temperatura no interior do berço poroso, concluindo-se que a temperatura no interior do leito é homogênea devido às elevadas taxas de transporte de calor e a recirculação de energia dentro do leito. É interessante trabalhar nessas condições já que pontos de estagnação, com temperaturas inferiores ao restante do leito, podem levar à formação de tóxicos e resíduos da combustão incompleta (resíduos sólidos de carbono) que pode levar a danos ao equipamento.

O aquecimento de uma dada massa de glicerol, na ausência de oxidante, gera uma mistura de gases com composição desconhecidas, podendo ser até mesmo glicerol na forma de vapor. Estes gases, quando aquecidos, são consumidos por uma frente de chama localizada

acima da interface líquido-vapor, que efetivamente consome os vapores provenientes do combustível líquido. As esferas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) agem de modo a uniformizar a temperatura no interior do leito reacional e promover um alto grau de mistura. A representação deste fenômeno é mostrada pela Figura 2 onde a frente de chama é representada por curvas de cor laranja.

Figura 2 – Representação da gaseificação de biomassa.



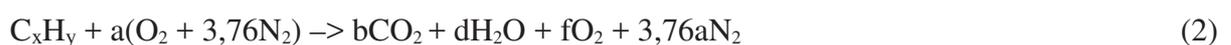
Quando se trabalha com a combustão é pertinente introduzir o conceito de razão de equivalência :

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

Câmaras de combustão convencionais só conseguem trabalhar em uma estreita faixa de operação. Caso o valor da razão de equivalência seja muito alto ou muito baixo, existe o risco da chama se extinguir e, além disso, quando o valor é muito baixo existe a possibilidade de ocorrer explosão no equipamento. Tais problemas operacionais são evitados quando a câmara é recheada com um leito poroso. O reator pode ser operado em amplas faixas de razão de equivalência sem colocar em risco o equipamento e a qualidade da chama. Os benefícios desse meio poroso, que preenche a câmara de combustão (total ou parcialmente), podem ser resumidos ao fato de promover a operação com misturas ar-combustível muito além dos limites de inflamabilidade.

A qualidade da corrente de produto é fortemente influenciada pelo valor da razão de equivalência. Para a combustão de um hidrocarboneto de fórmula  $\text{C}_x\text{H}_y$ , tem-se que:

-  $\phi < 1$  (queima pobre) – O oxidante (ar) está em excesso e combustível ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) é o reagente limitante;



-  $\phi > 1$  (queima rica) – O oxidante (ar) é o limitante e combustível ( $C_xH_y$ ) é o reagente em excesso;



-  $\phi = 1$  (queima estequiométrica) – as quantidades de ar e combustíveis estequiométricas são utilizadas.

Dependendo da razão de equivalência, no qual o reator é operado, os produtos são diferenciados. Quando a queima é pobre, o oxigênio em excesso reage com o combustível gerando principalmente dióxido de carbono e água. Quando a condição é de queima rica, o oxigênio, que é o reagente limitante do processo, não é suficiente para oxidar todo o combustível, logo são formados monóxido de carbono e hidrogênio que são produtos da decomposição térmica do combustível.

Para queimas estequiométricas, a corrente de produtos se aproxima da queima completa do combustível. É sabido que, nessas condições ou em misturas levemente ricas, (na ordem de 2%) são atingidas as maiores temperaturas possíveis. Quando a mistura é pobre há grande quantidade de nitrogênio, que vem misturado com o oxidante absorvendo energia da chama de combustão. Quando a mistura é rica, muito combustível deixa de ser oxidado devido à falta de oxidante na mistura. Logo em condições controladas visando altas temperaturas misturas estequiométricas devem ser utilizadas no caso de queimadores convencionais.

A principal função do leito poroso é a recirculação de calor para dentro do leito para viabilizar a utilização de misturas com valores de  $\phi$  maiores que os convencionais. A energia que seria desperdiçada na exaustão retorna ao leito poroso participando da reação. O elevado grau de não equilíbrio alcançado devido à recirculação de calor favorece elevados gradientes de temperatura que, por sua vez, favorecem as trocas térmicas no interior do leito, levando ao desaparecimento de zonas frias.

### 3.2 Gaseificação do Glicerol

Diversos processos agroindustriais utilizam matérias primas que depois de processadas geram resíduos, biomassa (frase vazia), com grande quantidade de carbono em sua composição. Estes produtos com potencial para geração de energia (frase vazia). Geralmente a biomassa é simplesmente descartada sem nenhum pré-tratamento ou aproveitamento, representando um risco ambiental e uma forma de geração de lucro

desperdiçada. Logo o reaproveitamento da biomassa é uma alternativa para reduzir passivos ambientais e para geração extra de renda ao processo.

A gaseificação da biomassa é uma alternativa para a produção de hidrogênio de forma renovável, em substituição da reforma a vapor do metano proveniente da indústria petroquímica. A gaseificação pode ser entendida como a combustão da biomassa com quantidades de oxidante abaixo da estequiométrica. Este processo se destaca pelas temperaturas atingidas e pelas altas conversões que apontam uma rota viável para a produção de hidrogênio em altas proporções.

A gaseificação, que é análoga à oxidação parcial, pode ser realizada com a presença ou ausência de catalisador (Ahmed *et al.*, 2006). Portanto libera grandes montantes de energia. A gaseificação é utilizada como forma de partida de algumas reações mais complexas como a reforma autotérmica. Combustíveis com alto teor de oxigênio resultam em uma baixa produção de poluentes que, por sua vez, contaminam o meio no qual a reação é processada. O glicerol possui alta quantidade de oxigênio em sua composição (52%). A disponibilidade elevada e o alto poder calorífico (1655,4 kJ/mol) torna-o um excelente combustível para ser utilizado na gaseificação ou em outras metodologias de decomposição térmica.

Kırtay (2010) observou o potencial da produção de hidrogênio a partir de biomassa de maneira sustentável, já que a rota convencional para a produção de hidrogênio é utilizando a reforma a vapor de hidrocarbonetos, reduzindo assim a quantidade líquida de dióxido de carbono liberado na atmosfera. O hidrogênio pode ser produzido a partir de biomassa, mas essa tecnologia necessita ser desenvolvida para ser competitiva com os métodos convencionais de produção.

A biomassa tradicionalmente utilizada pela humanidade desde os tempos primitivos, atualmente representa cerca de 7-11% da produção de energia do mundo (Balat, 2009). Essa utilização tende a se modernizar e se tornar competitiva com outros métodos convencionais de energia e atender um número maior de pessoas. Kırtay (2010) enumera alguns motivos pelos quais a biomassa ganhará força e será uma matéria prima atrativa nos próximos anos:

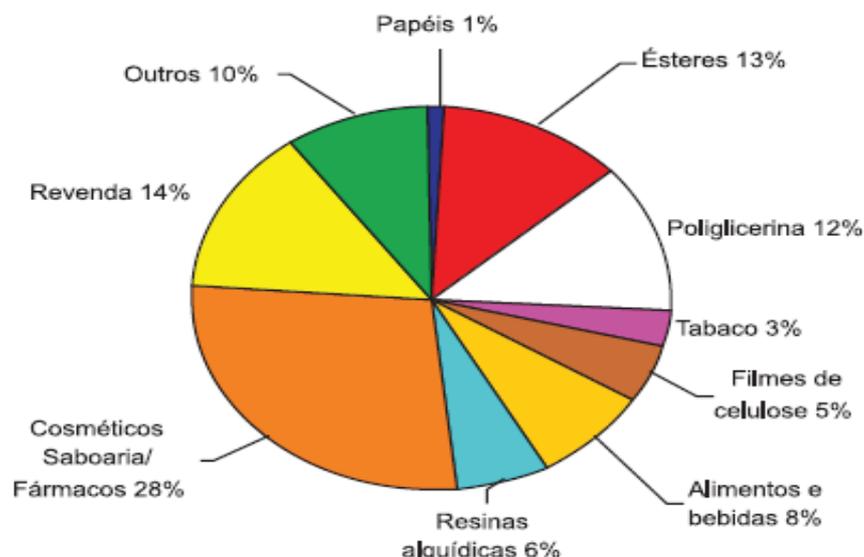
- Recurso renovável que pode ser desenvolvido de maneira sustentável;
- Ambientalmente correta por reduzir drasticamente a produção de dióxido de carbono e nenhuma emissão de produtos sulfonados.
- Alternativa econômica, partindo da hipótese de que o preço dos combustíveis fósseis poderá aumentar no futuro.

O foco deste trabalho é a biomassa líquida proveniente da produção do biodiesel (transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais). O Brasil, como pioneiro na tecnologia dos biocombustíveis e por possuir uma grande variedade e quantidade de matérias primas para a produção do biodiesel, vem aumentando a sua produção.

A utilização do glicerol como biomassa chama atenção devido à produção de biodiesel que está crescendo, a respeito da lei 11097/2005 que obriga a adição de biodiesel ao diesel do petróleo. Essa lei se tornou mais rígida, obrigando a adição de 5% de biodiesel ao diesel do petróleo (ANP, 2007). Dados afirmam que até 2010 a produção de biodiesel irá passar de 83 para 330 milhões L/ano (MME, 2007). O alto volume de biodiesel produzido revela a problemática do excesso de glicerol estocado, que é o subproduto gerado que corresponde a aproximadamente 10% do valor total.

O glicerol possui diversas aplicações na indústria, destacando-se no setor de alimentos, aditivos, cosméticos, papel, tintas etc. Contudo, devido às impurezas provenientes do processo de transesterificação (alcoóis, ácidos graxos e ésteres), a sua utilização é bastante limitada. Para a purificação do glicerol é necessária uma destilação, um processo bastante oneroso e, por isso, economicamente inviável e, além disso, a rota convencional de produção a partir do metabolismo de bactérias já é um processo bastante difundido. Mota et al., (2009) através da Figura 3 mostra os principais setores que utilizam o glicerol como materia prima.

Figura 3– principais utilizações do glicerol.



Fonte: Mota et al. (2009)

A comunidade científica vem somando esforços de modo a aproveitar o glicerol e utilizá-lo em grandes escalas. Sabe-se que uma gama de compostos complexos é formada como intermediários no processo de craqueamento térmico do glicerol. Lin (2013) afirma que

acetaldeído, gliceraldeído, hidroxiacetona, acroleína e dihidroxiacetona são os principais intermediários para o processo de pirólise do glicerol. Os intermediários, geralmente na fase líquida da corrente de produto, podem ser aproveitados para outras aplicações. Entretanto, a produção de gás de síntese é comprometida por ser o produto final. Valliyappan *et al.* (2007) afirmam que a produção de hidrocarbonetos durante a pirólise é competitiva com a produção de gás de síntese em baixas temperaturas e que, em tempos de residência curtos, a seletividade do metano aumenta e a de gás de síntese diminui, podendo concluir que os parâmetros de operação do reator tem ampla influência na qualidade dos intermediários formados.

Pompeo *et al.* (2010) se dedicaram ao estudo da reforma autotérmica do glicerol de modo a inferir a influencia dos catalisadores de Pt/SiO<sub>2</sub> e Ni/SiO<sub>2</sub> no processo de reforma a vapor. Os autores concluíram que são duas as principais rotas no qual o glicerol é craqueado. A primeira ocorre seguida de uma desidratação gerando H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> como produtos finais e a outra parte de uma desidrogenação gerando apenas gás de síntese como produto final. Em princípio, o correto uso dos catalisadores e da temperatura de operação vai determinar a seletividade de um dado produto.

Striugas (2009) conseguiu criar um ambiente autossustentável energeticamente para a produção de gás de síntese, utilizando o método catalítico e a metodologia da reforma autotérmica para a gaseificação da biomassa. Todos os trabalhos discutidos até aqui levam à formação de um dado produto a partir da decomposição térmica do glicerol. Intermediários diferentes são produzidos a partir da utilização de um dado catalisador e parâmetros operacionais diferentes.

Durante o processo de gaseificação de biomassa muitos compostos podem ser formados, dificultando o seu estudo. Chen *et al.* (2010) realizaram a reforma autotérmica do glicerol utilizando um aquecedor convencional para promover a sua decomposição térmica. Os autores listaram todos os possíveis compostos que podem ser formados neste procedimento, dentre eles:

- Compostos com um carbono: monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, metanol e metanal;
- Compostos com dois carbonos: etileno, etano, etanal e etanol;
- Compostos com três carbonos: propano, propanal e propanona;
- água, hidrogênio, oxigênio, coque e glicerol vapor;

Entretanto, a maior parte dos compostos citados está em uma concentração menor do que 10<sup>-6</sup> e podem ser negligenciados, restando apenas sete compostos mais expressivos

(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>). O resultado apresentado por Chen *et al.* (2010) auxilia para a simplificação do problema proposto. Sabe-se que a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) é competitiva com a produção de metano na reforma a vapor do glicerol.

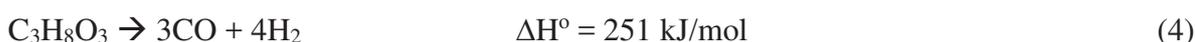
Valliyappan *et al.* (2008) chama a atenção para a produção de acroleína quando a temperatura é inferior a 650°C e o tempo de residência não é suficientemente grande para a decomposição térmica do glicerol. Benevides (2012), durante seus experimentos, observou a deposição de coque sobre as esferas. Tal contaminante é um empecilho para as trocas térmicas no interior do leito. A tecnologia da combustão por filtração (CF) para a decomposição térmica de biomassa líquida é promissora devido às características inovadoras. Entretanto, ainda assim é necessário um maior desenvolvimento para contornar problemas operacionais que podem ocorrer.

### 3.3 – Reações de decomposição do glicerol

Diversas metodologias de decomposição térmica de biomassa são conhecidas para a produção de gás de síntese. O processo convencional de produção de gás de síntese é a reforma a vapor de hidrocarbonetos, método já bastante consagrado que atinge elevadas conversões (75%). Entretanto, ele tem sido utilizado a partir de combustíveis fósseis. A ideia central deste trabalho é utilizar uma fonte de carbono que anteriormente foi absorvida pela atmosfera, como a biomassa, que não aumenta a quantidade líquida de monóxido e dióxido de carbonos causadores dos problemas climáticos mais expressivos.

#### 3.3.1 – Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de um combustível sem a presença de oxigênio. Assim é possível produzir produtos líquidos, sólidos e gasosos dependendo da maneira que a mesma é utilizada. A equação (4) representa a pirólise do glicerol.



Valliyappan *et al.* (2007) estudaram a pirólise do glicerol e concluiu que, em baixas temperaturas e pequenos tempos de residência, acroleína e acetaldeído são os produtos predominantes da reação. Sabe-se também que a produção de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura e que, dependendo da velocidade de aquecimento, o produto tem características particulares.

A pirólise é classificada de três maneiras distintas (Panwar *et al.*, 2012):

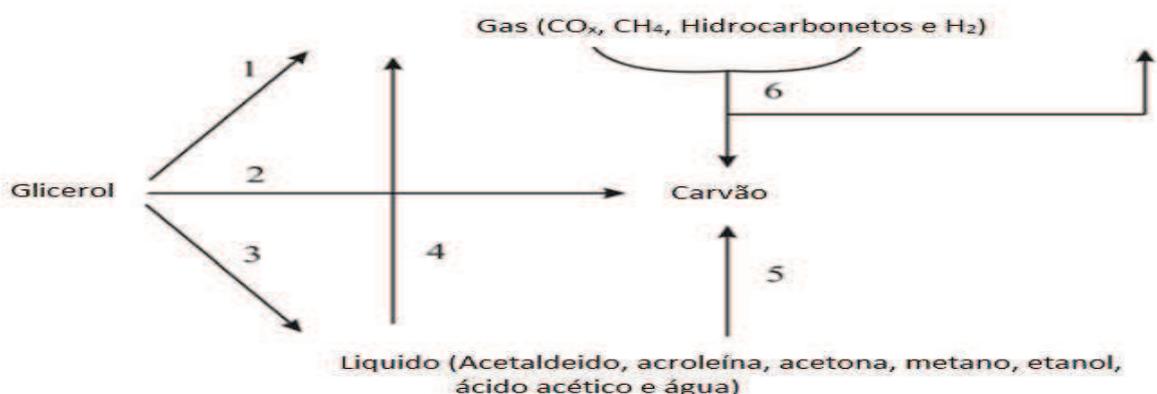
- Pirólise lenta: é utilizada tradicionalmente em fornos de carvão vegetal para a produção de carvão. Utiliza baixos tempos de residência e temperaturas na faixa de 550-950K.
- Pirólise rápida: a biomassa passa pelo processo de aquecimento a temperaturas elevadas na faixa de (577-977 K). O rendimento deste processo gira em torno de 60-75% e os principais produtos são óleos líquidos e carvão sólido.
- Pirólise flash: utilizada tradicionalmente em compostos provenientes do petróleo. O rendimento deste processo é de até 70% e a temperatura de operação situa-se na faixa de 777-1027 K. Os principais produtos da reação de pirólise flash são compostos gasosos.

A pirólise é um processo extremamente endotérmico. Observa-se que existem reações paralelas à decomposição térmica, esquematizadas pelas equações 5, 6 e 7. A desidratação e a desidrogenação são as mais expressivas:



As reações de desidratação devem ser evitadas devido à produção de acroleína, por se tratar de um composto extremamente tóxico. Observa-se que estas reações absorvem calor do meio inibindo a pirólise. Um esquema das rotas de pirólise do glicerol foi adaptado por Lin (2013) e mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema para pirólise do glicerol.



Reações 1, 2 e 3 são devidas a desidratação

Reações 4,5 e 6 são devidas a um craqueamento térmico

Fonte: Lin (2013)

A Figura 4 mostra a grande quantidade de produtos e a variedade de parâmetros a serem trabalhados na decomposição térmica do glicerol. Para este trabalho, onde o produto gasoso é o mais desejado, existe a necessidade da diminuição da quantidade de coque formado durante o processo para diminuir a necessidade de manutenção no equipamento. É preferível o aquecimento do leito até uma temperatura na qual a decomposição térmica do glicerol se inicie (400-600°C), para começar a alimentação do combustível. Se houver o aquecimento progressivo do glicerol até a temperatura de decomposição, produtos indesejados podem ser formados.

### 3.3.2 Oxidação Parcial

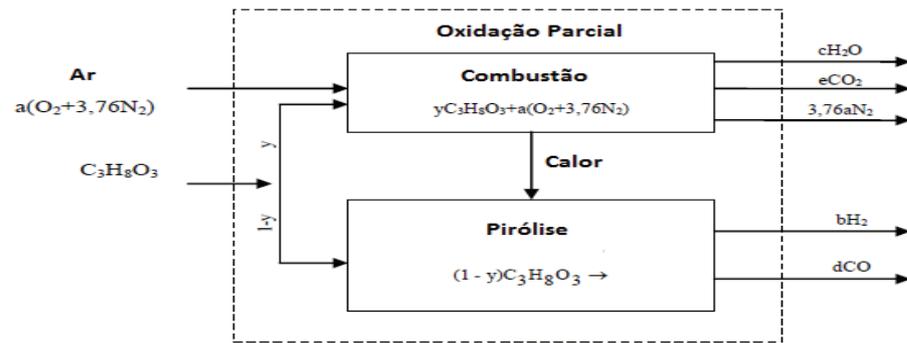
A reação de oxidação parcial ocorre quando a quantidade de oxidante (ar) é insuficiente para a oxidação total do combustível. A reação é exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) e o saldo energético reacional é função forte da quantidade de oxidante adicionado à reação. A equação de oxidação parcial do glicerol é dada por:



Após o *start-up* da reação, que é feito aquecendo-se o leito até a temperatura de ignição do combustível, é possível manter o processo sem a necessidade de uma fonte externa de calor partindo do ponto de flamabilidade do combustível. Para isso deve-se alimentar a reação com uma quantidade de oxidante suficiente para que ocorra a combustão completa do glicerol e esse processo forneça uma quantidade suficiente de calor para romper as ligações do glicerol que não foram consumidas na etapa anterior. Observa-se a presença de produtos que evidenciam a oxidação completa ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ) e incompleta ( $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) na corrente de produto.

Quanto maior a quantidade de oxigênio alimentado na reação de oxidação parcial mais exotérmica a reação se comporta e mais perto da condição de sustentabilidade energética a reação se aproxima. Entretanto, a produção de gás de síntese é inibida. Striugas (2009) representa esse comportamento através do esquema mostrado pela Figura 5.

Figura 5 – Esquema da oxidação parcial do glicerol.



Fonte: Striugas (2009)

A Figura 5 mostra que uma parte do combustível é utilizada para fornecer energia ao meio reacional ( $y$ ) produzindo  $H_2O$  e  $CO_2$  e a outra parte do combustível ( $1-y$ ) é decomposta termicamente através da energia produzida anteriormente no leito e o gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ) é produzido nesta etapa. Deve-se controlar a quantidade de oxigênio adicionado ao sistema de modo que este não esteja em excesso, evitando que todo o combustível a  $H_2O$  e  $CO_2$ , e esteja em uma quantidade mínima que também que leve a extinção da reação.

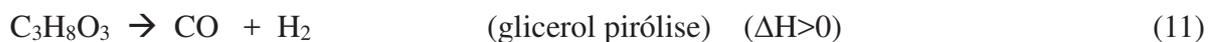
A oxidação parcial já é utilizada para a produção de gás síntese. Como reagentes são utilizados álcoois e hidrocarbonetos. Devido a sua natureza exotérmica e espontânea é possível tornar o processo compacto utilizando apenas uma câmara de reação onde as reações ocorrem simultaneamente sem, contudo, haver a necessidade de uma fonte externa de calor. Essas características apontadas anteriormente tornam a oxidação parcial uma metodologia válida para a produção de hidrogênio em grandes escalas. Entretanto, existe um grande empecilho a esta tecnologia devido à formação de coque no leito reacional, impedindo as trocas térmicas que podem provocar danos ao equipamento. Logo, um processo que contorne esse empecilho se torna necessário.

### 3.3.3 Reforma a Vapor

Para a ocorrência da reforma a vapor são necessárias temperaturas na faixa de  $750-800^\circ C$  e a presença de um catalisador (geralmente níquel). O vapor de água reage com o reagente, geralmente hidrocarbonetos, promovendo a quebra da ligação e gerando principalmente  $CO$  e  $H_2$ . A equação (9) representa este fenômeno.



Diferentemente da oxidação parcial, a reforma a vapor é uma reação endotérmica, logo, necessita de uma fonte externa de energia, caso contrário a mesma não irá acontecer. Apesar de ser uma reação energeticamente deficiente, pode alcançar altas conversões, superiores até mesmo a oxidação parcial. Experimentalmente Chen *et al.*, (2010) conseguiram alcançar uma produção de 6,2 moles de hidrogênio por cada mol de glicerol alimentado no reator. A reforma a vapor é a combinação de duas equações, sendo estas a pirólise do glicerol (reação primária) e a *water-gas shift* (reação secundária) ocorrendo simultaneamente no mesmo meio reacional, (equação 10 e 11).



O monóxido de carbono produzido na pirólise do glicerol é utilizado na reação W.G.S. de modo a concentrar a corrente de hidrogênio. É sabido que a reação W.G.S. é exotérmica, liberando -42 kJ/mol no leito onde ocorre a reação. Para a realização da reforma a vapor geralmente é utilizado um catalisador de Ir/CeO<sub>2</sub>, Ytria/Zirconia etc. Os mesmos sofrem com a decomposição de coque na superfície catalítica tornando os sítios ativos inativos. Uma maneira de contornar essa problemática é a adição de água, que favorece a reação a seguir e que, por sua vez, consegue remover o coque da superfície do catalisador.



Devido às altas conversões e à possibilidade de eliminar o coque da superfície do catalisador, a reforma a vapor é vista como uma das mais consagradas rotas para a produção de hidrogênio a partir de um combustível qualquer. Entretanto, devido à sua natureza endotérmica, a mesma necessita ser acoplada com outra reação para contornar essa problemática.

Chen *et al.* (2011) afirmam que a reforma a vapor de compostos oxigenados é bem menos energética do que a reforma de um hidrocarboneto possuindo uma cadeia com o mesmo número de carbonos. Por exemplo, a reforma a vapor do propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) tem  $\Delta G^{\circ}_{823\text{K}} = 2,2 \text{ kJ/mol}$  ( $K_{\text{eq}} = 0,73$ ) e para o glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)  $\Delta G^{\circ}_{823\text{K}} = -309,3 \text{ kJ/mol}$  ( $K_{\text{eq}} = 4,2 \times 10^{19}$ ). Para a reforma a vapor as reações que o autor afirma serem pertinentes para o estudo são:



As reações cujas combinadas geram a reforma a vapor do glicerol.



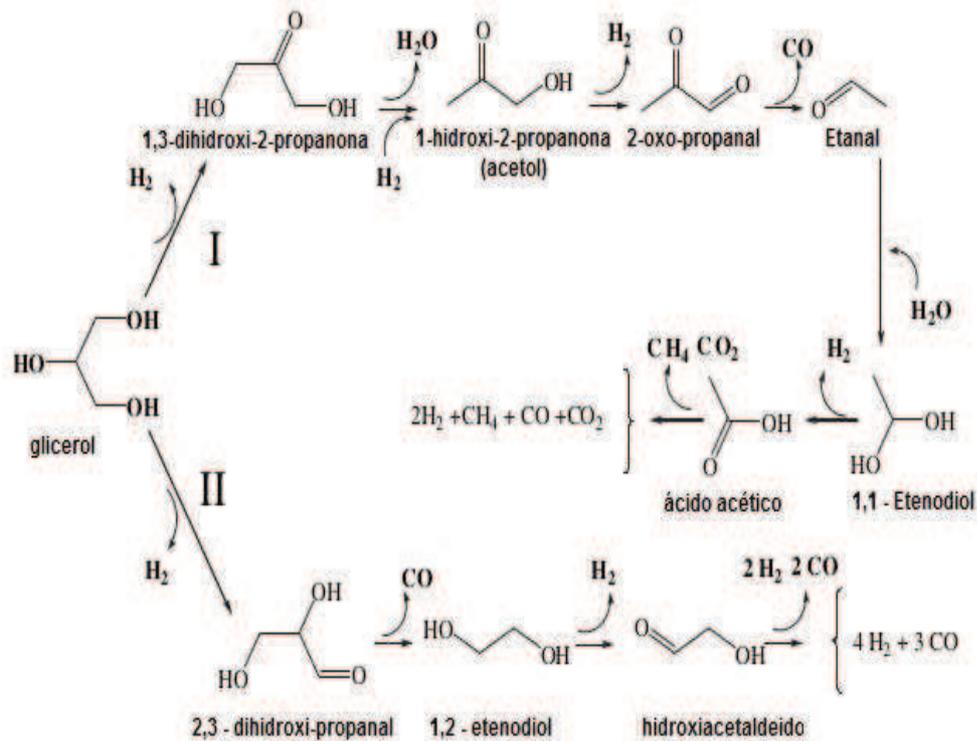
Outras reações acompanham a reforma a vapor do glicerol, como mostrado abaixo:



Note que a adição de água no sistema reacional é uma excelente alternativa para remover o coque ( $\text{C}(\text{s})$ ) que se forma na superfície do catalisador. Todas as reações apresentadas acima são de equilíbrio, logo, é interessante trabalhar na reversibilidade do sistema de modo que as reações paralelas não consumam o hidrogênio e nem formem compostos de carbono sólido que contaminam o leito. Pompeo *et al.*, (2010) esquematizou as duas principais rotas da reforma a vapor do glicerol na Figura 6.

O primeiro passo envolve a desidrogenação que leva a formação de 1,3 – dihidroxi – 2 – propeno (MM = 90 kg/kmol) ou 2,3 dihidroxi-propanal (MM = 90 kg/kmol). A rota I mostrado na Figura 6 mostra que, após a desidrogenação, ocorre uma desidratação seguida da quebra de uma ligação C-C. Com quebras seguidas de ligação C-C o produto final gerado contém CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Já a Rota II não envolve desidratação, mas somente quebras de ligação C-C consecutivas levando a formação de H<sub>2</sub> e CO apenas. Pompeo *et al.*, (2010) afirma que, a uma temperatura em torno de 450°C, a rota I é favorecida enquanto que em temperaturas elevadas a rota II ocorre com mais vigor.

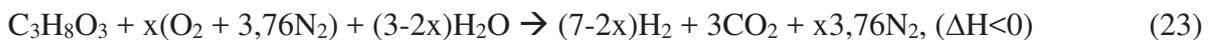
**Figura 6** – Rotas para a produção de hidrogênio utilizando a reforma a vapor.



Fonte: Pompeo *et al.* (2010)

### 3.3.4 Conversão Autotérmica do Glicerol

Devido à alta conversão da reforma a vapor e à sustentabilidade energética da oxidação parcial, surge a necessidade de acoplar os dois processos em uma única câmara de reação. A reforma autotérmica, que é o resultado de ambos os processos ocorrendo de maneira simultânea, foi descrita por Lin (2013) e é dada pela equação (23).



Note que a reação é exotérmica ( $\Delta\text{H}<0$ ) e, apesar de não ser explicitado na equação acima, existe a reação *water-gas shift* ocorrendo em paralelo, de modo a aumentar a conversão do processo. De início ocorre a combustão com o calor proveniente dessa etapa. O vapor é aquecido e é promovida a pirólise da biomassa. O maior desafio desse processo é alcançar uma quantidade ideal de oxigênio que irá alimentar as reações subsequentes, pois, se houver uma quantidade de oxigênio acima da ideal, os principais produtos serão CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e a produção de gás síntese será inibida. Por outro lado, se a quantidade de oxigênio for inferior a ideal para o processo, não haverá uma quantidade de calor suficiente para promover a pirólise da biomassa e a reação irá se extinguir. Sempre é aconselhável trabalhar em uma

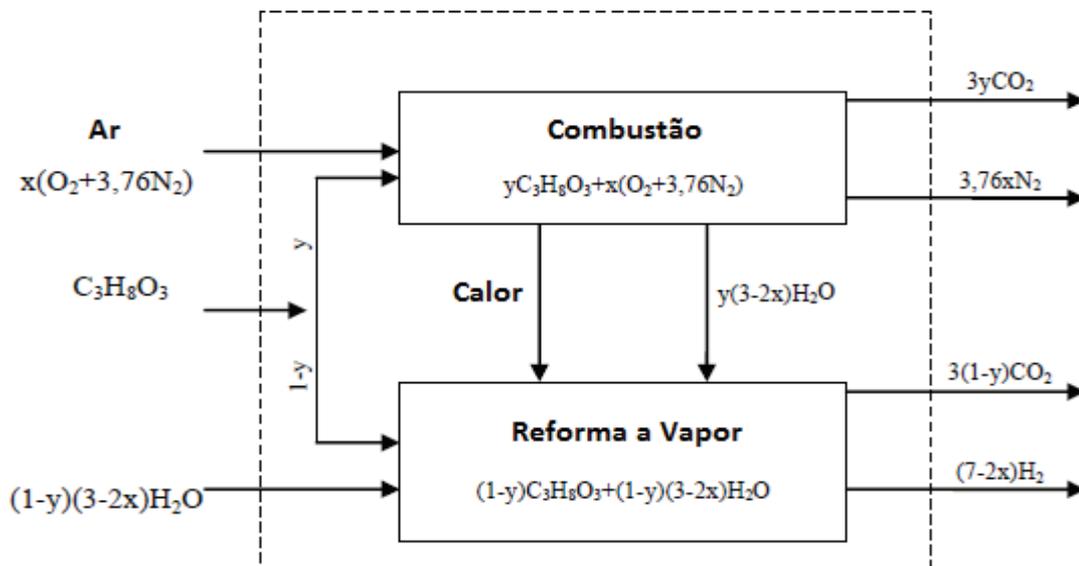
quantidade ideal de ar-combustível para que a reação não tenha um fim devido à falta de calor dentro do leito e para que a produção de gás síntese não seja inibida.

A alimentação adequada de quantidades de oxidante e glicerol pode criar condições satisfatórias de degradação térmica sem que haja a necessidade de fontes externas de calor. A primeira etapa é a oxidação total, que consome todo o oxigênio disponível, sendo esta uma reação bastante exotérmica, produzindo dióxido de carbono e água. A equação (24) é mostrada abaixo:



O calor produzido pela equação mostrada acima é então utilizado para a reforma a vapor e/ou pirólise dependendo da disponibilidade de água na reação. A Figura 7, proposta por Striugas (2009), mostra os estágios da reforma autotérmica:

**Figura 7-** Reforma Autotérmica.



Fonte: Striugas (2009)

A reação *water gas-shift* ocorre paralelamente à reforma autotérmica de modo a concentrar a corrente de hidrogênio. A corrente de produto proveniente da reforma autotérmica pode chegar a uma conversão de até 80% (em massa) de hidrogênio. O balanço energético geral do processo é dado por:

$$[\Delta H]_{\text{conversão autotérmica}} = [\Delta H]_{\text{oxidação parcial}} + [\Delta H]_{\text{reforma a vapor}} \quad (25)$$

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De modo a servir como apoio ao trabalho desenvolvido, foi realizada uma vasta pesquisa bibliográfica para auxiliar o estudo da decomposição térmica da biomassa. Sabendo os passos dados pela comunidade científica na área da gaseificação de biomassa é possível organizar um trabalho inovador que contribua significativamente para a criação de novas tecnologias para o aproveitamento do glicerol, utilizando-o em diversas aplicações.

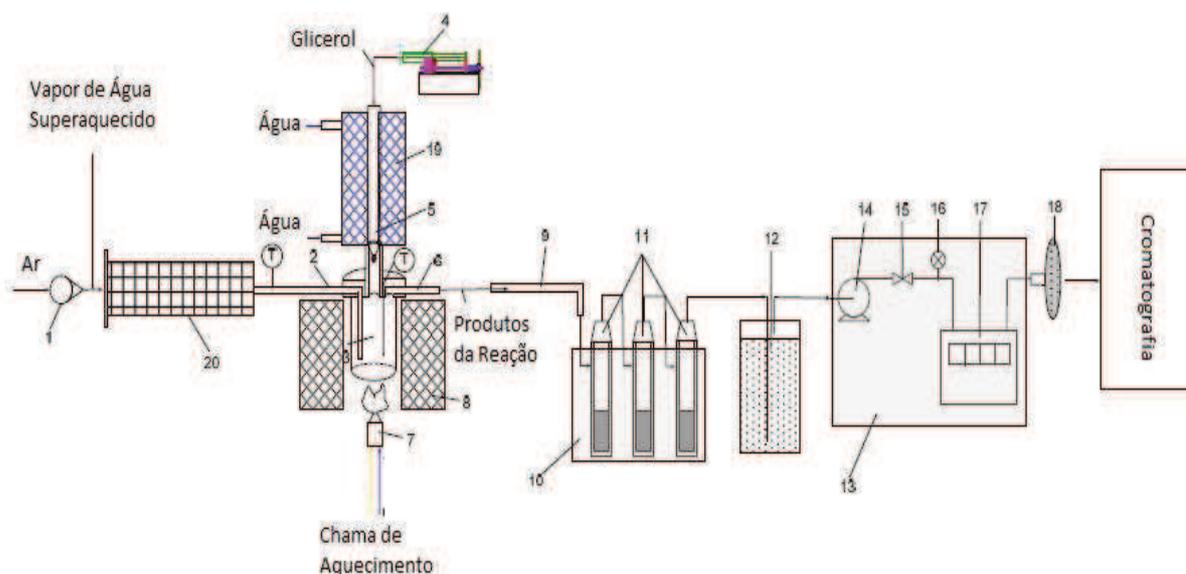
### 4.1 Estudos de Nerijus Striugas (2009)

Striugas (2009) montou um sistema para a decomposição térmica do glicerol, onde a reação de oxidação parcial ocorre de maneira paralela com a reforma a vapor. Ao acoplamento das mesmas, realizado em uma mesma câmara reacional, dá-se o nome de reforma autotérmica, que fornece alta conversão de biomassa em gás de síntese ( $H_2 + CO$ ).

O autor estudou a decomposição do glicerol em um reator com 20 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento em aço inoxidável e resistente a altas temperaturas. O reator é aquecido quando é colocado em uma câmara de aquecimento de petróleo liquefeito com aquecimento a gás. Estima-se que a faixa de temperatura esteja entre  $920 \pm 37^\circ C$ . Para acompanhar essas temperaturas foi utilizado termopares do tipo K (Ni-Cr). Esse tipo de bancada pode utilizar várias composições diferentes para operar, pois é interessante o projeto de um equipamento que funcione em uma ampla taxa de operação. A Figura 8 mostra o aparato operacional montado no trabalho de Striugas (2009).

1 - rotâmetro, 2 - ar bocal de abastecimento, 3 - câmara de reação 4 - uma bomba de seringa, 5 - dosagem de glicerol, 6 - Conector de produtos de reação, 7 - queimador de gás, 8 - câmara de aquecimento 9 - arrefecimento com a água na sonda de entrada de gás, 10 - refrigerador Peltje, 11 - capacitores de vidro; 12 - amortecedor de gel de sílica; 13 - Aspiradores, 14 - bomba de diafragma, 15 - regulador de fluxo com um rotâmetro, 16 - termômetro digital 17 - Medidor volumétrico, 18 - saco de gás "Tedlar"; 19 - A água de refrigeração da câmara 20 - ar aquecido vapor de água da câmara de mistura

Figura 8 – Aparato experimental montado por STRIUGAS (2009).

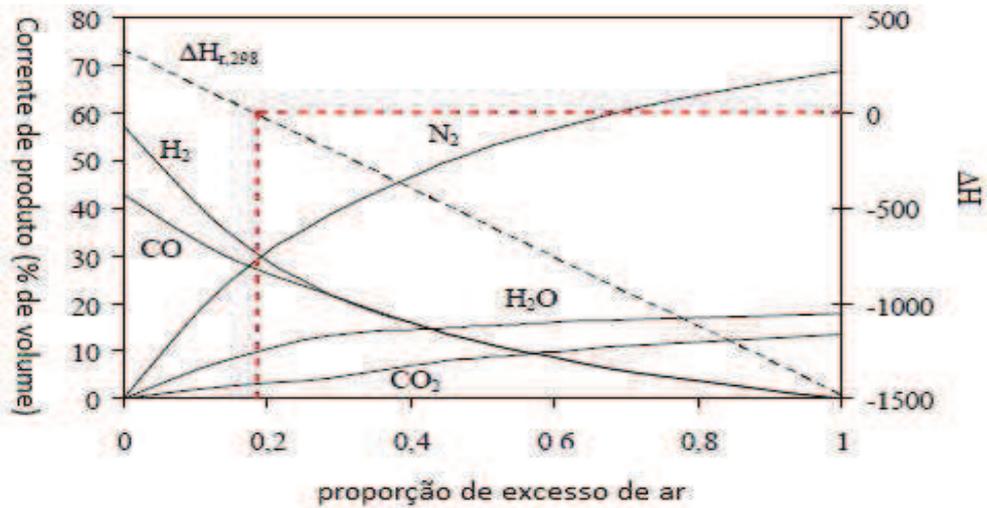


Fonte: Striugas (2009)

Por ser uma reação exotérmica, a reação ocorre de maneira completa, sendo o glicerol completamente oxidado produzindo dióxido de carbono, água e calor. O calor proveniente da oxidação completa oxida a outra parte do glicerol que não foi oxidado previamente decompondo o mesmo a CO e H<sub>2</sub>. A Figura 10 mostra a corrente de produto (em % de volume) pela proporção de ar em excesso para a oxidação parcial do glicerol. Quando a proporção de ar é próxima de um (1) a quantidade de gás síntese (CO + H<sub>2</sub>) na corrente de produto é mínima, entretanto a reação é extremamente exotérmica. E quando a proporção de ar em excesso é próxima de zero (0) a quantidade de hidrogênio e monóxido de carbono tende a valores máximos, entretanto, a reação se comporta de maneira endotérmica. A partir desta análise é possível encontrar a condição autossustentável energeticamente, na qual o processo não exige uma fonte externa de calor para ocorrer após o *start-up* inicial. Na condição autossustentável, o calor produzido pela combustão do glicerol é absorvido para a decomposição térmica. Esta condição é satisfeita utilizando uma quantidade pré-determinada de oxidante, quantidade essa que não consuma todo o combustível de modo a produzir somente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e que não leve a extinção da chama.

A relação sustentável energeticamente foi encontrada por Striugas (2009). Graficamente esse ponto é encontrado quando a entalpia da reação ( $\Delta H_r$ ) é igual à zero. A Figura 9 mostra a dependência do calor de reação com a proporção de ar em excesso.

Figura 9– Concentração de produtos em função da razão de equivalência na oxidação parcial do glicerol;

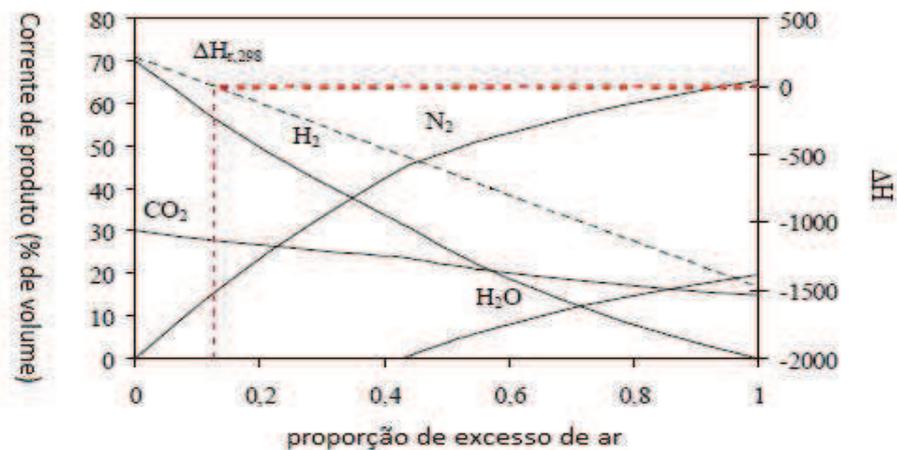


Fonte: Striugas (2009)

Para a oxidação parcial do glicerol, quando a alimentação de ar em excesso chega a 0,186 obtém-se o calor de reação igual à zero. Esse valor é interessante já que é o menor quantidade possível de excesso de ar que permite que a reação seja autossustentável, ou seja, sem a necessidade de uma fonte externa de calor. Nesse ponto a concentração de hidrogênio nos produtos chega a 31%.

A reforma autotérmica do glicerol, que é a oxidação parcial ocorrendo de maneira paralela com a reforma a vapor, se diferencia pela presença de catalisador, geralmente níquel, e uma quantidade de água é adicionada ao meio reacional. Para a conversão autotérmica, a composição dos produtos pela proporção de ar em excesso é dada pela Figura 10.

Figura 10– Concentração de produtos em função da razão de equivalência na reforma autotérmica do glicerol;



Fonte: Striugas (2009)

Observa-se que, quando a razão de ar em excesso chega a 0,127, o calor de reação da reação é igual à zero. Da mesma maneira que a oxidação parcial ocorre nesse ponto, as reações paralelas se interagem de forma a garantir a autossuficiência de energia no sistema. Nesse ponto a concentração de hidrogênio na corrente de produto é 57% (valor bem superior a oxidação parcial ocorrendo de maneira isolada). Esse fato pode ser explicado pela reação *Water-gas shift* ocorrendo durante o processo de modo de aumentar a concentração de hidrogênio na corrente de produto.

Os estudos de Striugas (2009) são bastante satisfatórios, pois fornecem valores animadores de produção de gás de síntese de maneira autossustentável. Entretanto, o autor poderia ter tido resultados mais interessantes apenas utilizando o leito poroso como meio de recirculação de calor.

#### 4.2 – Estudos de Chen *et al.* (2011)

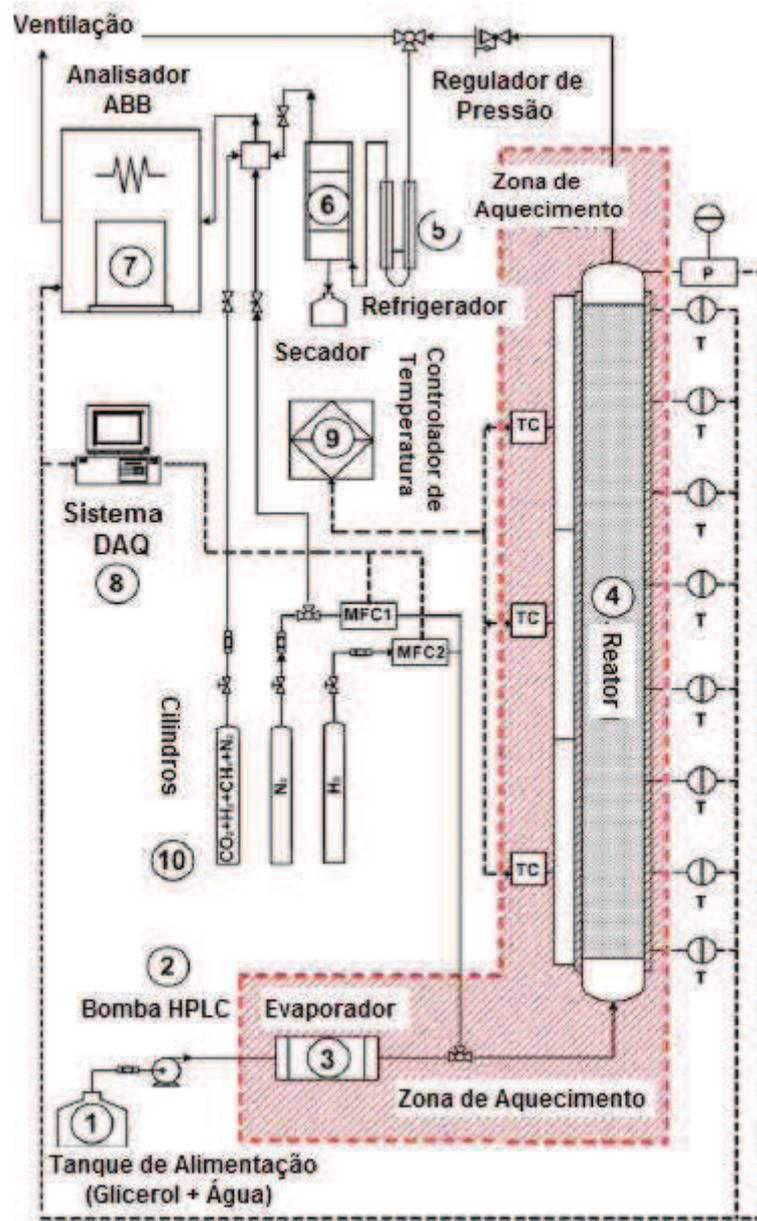
Chen *et al.* (2011) propuseram a utilização da reforma a vapor para a produção de hidrogênio a partir do glicerol proveniente do biodiesel que corresponde 10% da massa alimentada ao processo. O autor cita várias metodologias para o aproveitamento do glicerol, tais como: bio-conversão utilizando enzimas, reforma autotérmica com catalisador de Rh, decomposição térmica e reforma a vapor. Dentre elas a reforma a vapor chama muito atenção devido o fato de 1 mol de glicerol poder produzir até 7 mols de hidrogênio, estequiometricamente, como mostra a equação (26).



Experimentalmente Chen *et al.* (2011) conseguiram produzir em laboratório 6,2 mols de hidrogênio por cada mol de glicerol alimentado utilizando a reforma a vapor, que é um valor muito alto de conversão. Entretanto, a reação exige uma quantidade de energia razoavelmente elevada 128 kJ/mol. De modo a estudar o processo e as variáveis significativas para o mesmo, Chen *et al.* (2011) realizaram o estudo experimental e empírico do processo e comparou o modelo montado utilizando a metodologia da minimização da energia livre de Gibbs (G) com os dados gerados em laboratório.

Chen *et al.* (2011) montaram o aparato experimental mostrado pela Figura 11 que consiste em: (1) um tanque de alimentação contendo água e glicerol, (2) bomba HPLC, (3) evaporador, (4) leito catalítico, (5) cooler, (6) secador, (7) analisadores de gases, (8) sistema de aquisição de dados, (9) sistema de controle de temperatura e (10) exaustor de gases.

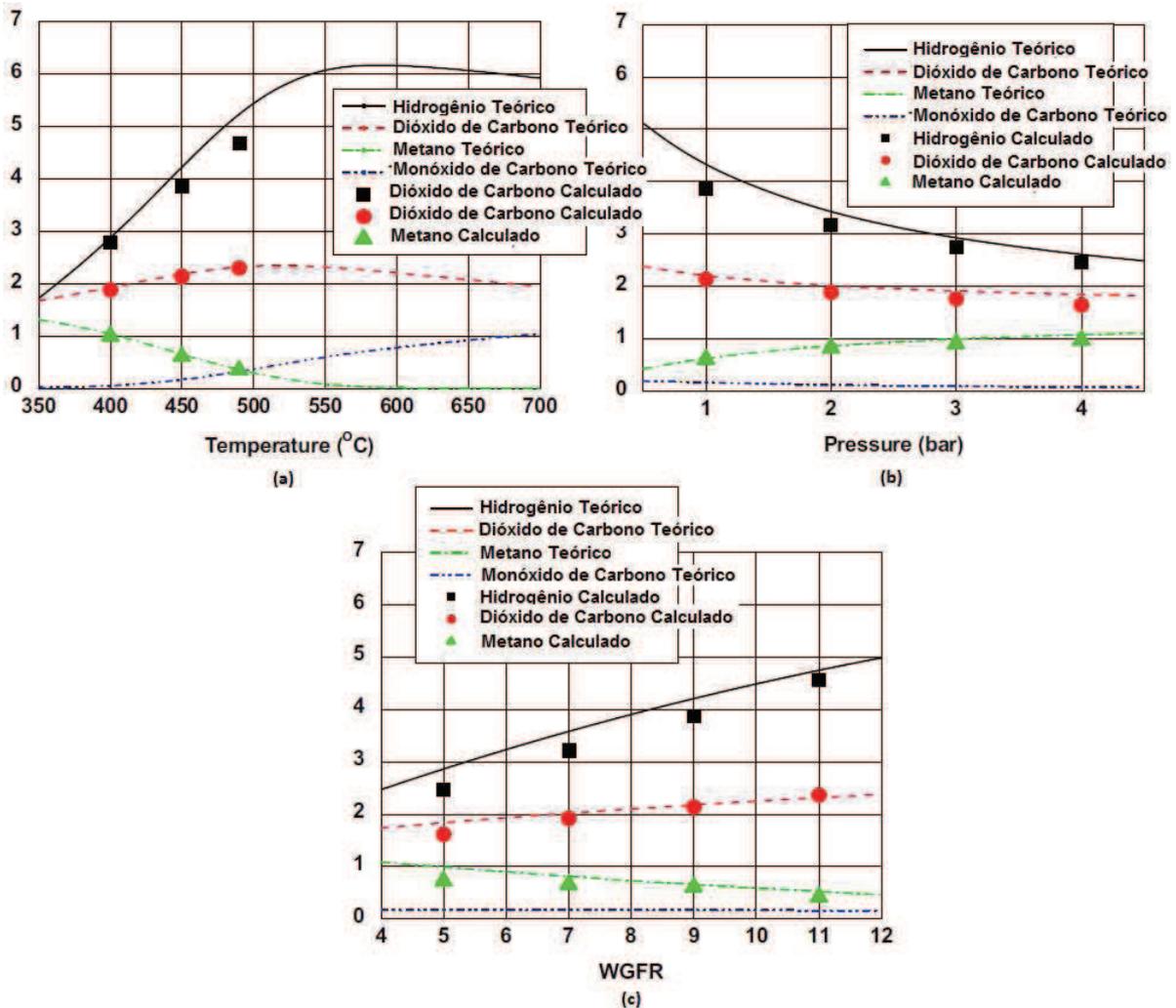
Figura 11 – Aparato experimental montado por Chen *et al.*, (2011).



Fonte: Chen *et al.*, (2011)

Montado o sistema, Chen *et al.* (2011) estudaram a dependência da temperatura, da pressão, da razão de água por glicerol em massa (WGFR) alimentados e da razão de oxigênio por gás inerte (FI). Os resultados experimentais foram confrontados com os resultados empíricos e mostrados graficamente. A Figura 12 mostra a variação da produção de gás de síntese com a variação destes parâmetros, onde o gráfico (a) representa a variação da temperatura, (b) a variação da pressão e (c) a variação da razão de água alimentada no processo.

Figura 12 – Comportamento dos produtos com (a) temperatura, (b) pressão e (c) quantidade de água alimentada ao processo.



Fonte: Chen *et al.*, (2011)

A Figura 12 (a) mostra a variação da composição dos produtos com a temperatura para uma condição fixa de pressão (1 bar), WGFR (9:1) e FI (1:4). Chega-se a conclusão que o número de mols de hidrogênio e dióxido de carbono aumenta com um acréscimo da temperatura até um ponto excelente onde estes valores começam a decrescer. Observa-se que a produção de metano é competitiva com a produção de gás de síntese. Tem-se que a temperatura excelente para a reforma do glicerol nestas condições é de aproximadamente 580°C, fornecendo um total de 6,2 moles de hidrogênio por mol de glicerol alimentado.

A Figura 12 (b) representa a variação de pressão para condições fixas de temperatura (450°C), WGFR (9:1) e FI(1:4). Com um aumento da pressão o número de moles de hidrogênio e dióxido de carbono decresce e o metano, o maior competitivo, aumenta. Observa-se que a influência da pressão sobre a produção de monóxido de carbono é negligenciável. Percebe-se que a conversão do glicerol decresce ligeiramente com o aumento da pressão.

A Figura 12 (c) estuda a variação da alimentação de água para condições fixas de temperatura (450°C), pressão (1 bar) e FI (1). Os resultados medidos e mostrados graficamente mostram que o número de moles de hidrogênio e dióxido de carbono aumentam com a quantidade de água alimentada (WGFR), enquanto o principal produto competitivo, metano, diminui.:

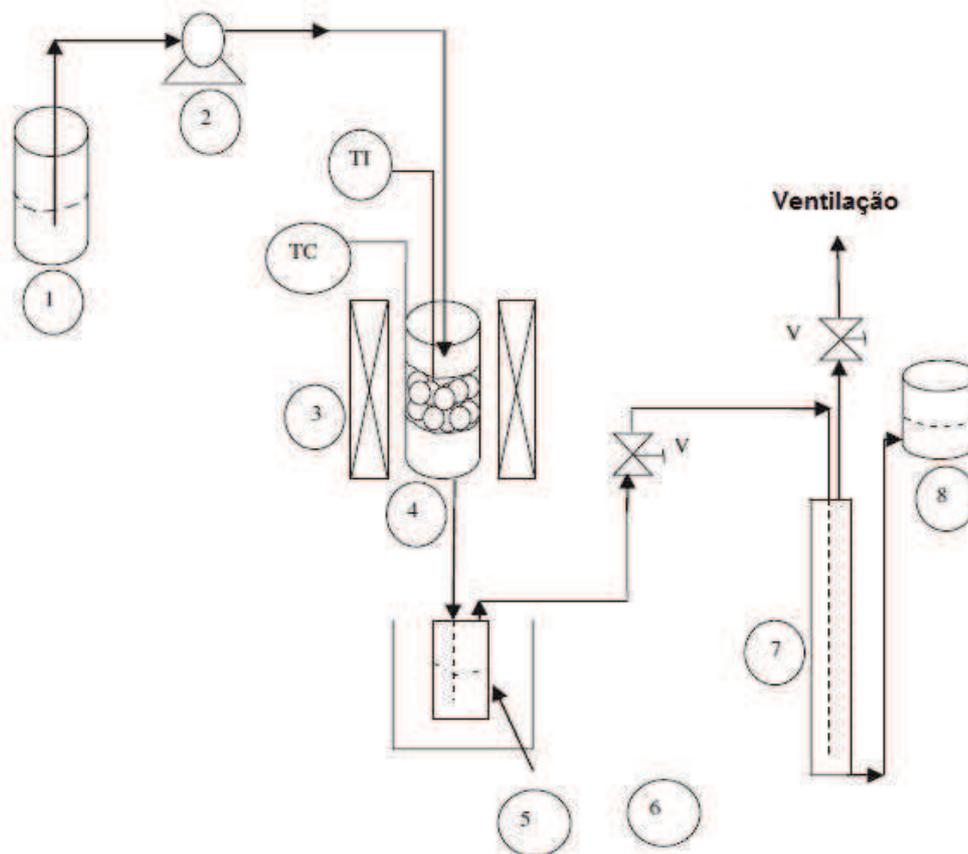
### 4.3 Estudos de Valliyappan *et al.* (2007)

Valliyappan *et al.*(2007) propuseram a utilização do glicerol para produção de hidrogênio utilizando a pirólise. A partir desse método, conseguiu produzir 4 mols de hidrogênio a partir de 1 mol de glicerol, teoricamente. O glicerol também tem potencial para a produção de outras matérias primas, tais como, 1,3-propanodiol, poligliceróis e poliuretanos. Valliyappan *et al.*(2007) apontam que em estudos anteriores foi atingido cerca de 92,3 % de conversão do glicerol em gás de síntese para temperaturas em torno de 700°C.

Para baixas temperaturas e curtos tempos de residência, acroleína e acetaldeído são os produtos mais favorecidos quando a temperatura é elevada e o gás de síntese é o maior constituinte do produto. Com essas informações, Valliyappan *et al.*(2007) propuseram estudar mais a fundo a pirólise do glicerol para inferir a influência dos parâmetros operacionais na qualidade e na quantidade do produto.

Havendo escassez de estudos sistemáticos para o estudo do efeito dos parâmetros de operação, Valliyappan *et al.*(2007) investigaram as condições de processo de decomposição térmica do glicerol na ausência de oxigênio utilizando diversos leitos inertes e diversas granulometrias. Um reator de 500 mm de comprimento e 10,5 mm de diâmetro interno recheado com um material poroso inerte foi utilizado. O aparato experimental montado para a realização deste trabalho e os equipamentos que formam o mesmo é mostrado na Figura 13.

Figura 13 – aparato experimental montado por Valliyappan *et al.*,(2007)



Fonte: Valliyappan *et al.* (2007)

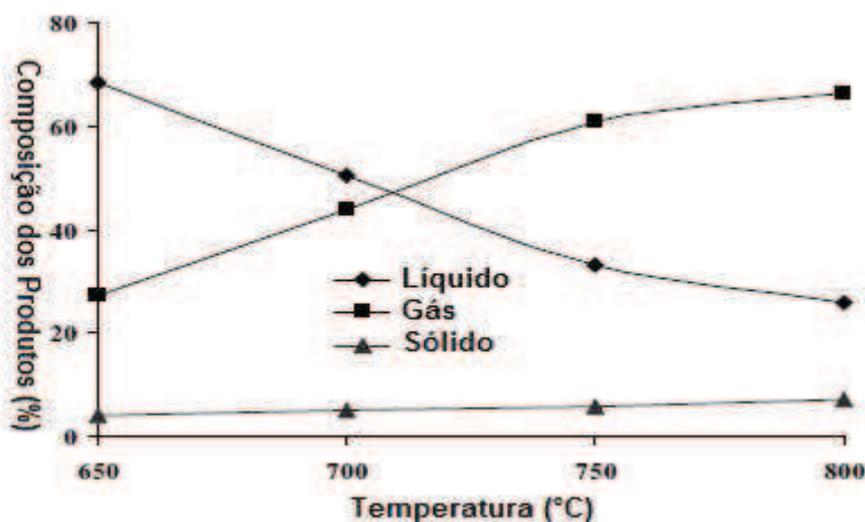
Onde: 1 – reservatório de reagente; 2- bomba analítica LDC; 3 – forno elétrico; 4 – reator de leito fixo; 5 – banho de gelo; 6 – coletor de líquido; 7 – coletor de gás; 8 – solução de salmoura; 9 – cilindro de nitrogênio; 10 – medidor de fluxo; V – válvula; P – regulagem de pressão; CV – controlador de vazão; TC – controlador de temperatura; IT – indicador de temperatura.

A partir do sistema mostrado pela Figura 13, o efeito da composição do produto com a temperatura foi estudado. A Tabela 2 mostra a composição dos produtos e a Figura 14 mostra o estado de agregação dos produtos da pirólise em uma faixa de temperatura que compreende à faixa de 650°C a 800°C. Uma vazão de alimentação de 50 mL/min foi utilizada. Com um aumento da temperatura a partir de 650°C, observou-se que o rendimento do gás e do carvão aumentou significativamente e com isso houve a diminuição do produto líquido devido ao craqueamento do combustível a temperaturas elevadas.

A Tabela 2 mostra que, aumentando a temperatura de 650°C para 800°C, a produção de H<sub>2</sub> passa de 17 para 46,8% de mols na corrente do produto, enquanto o monóxido de carbono passou e 54 para 44,9% apenas. Pode-se concluir, analisando a composição dos produtos, que os hidrocarbonetos são competitivos com a produção de gás de síntese e que a

elevação da temperatura favorece a produção de gás de síntese e o consumo de hidrocarbonetos.

Figura 14– Efeito da temperatura sobre o produto durante a pirólise do glicerol para uma vazão de alimentação de 50 mL/min.



Fonte: Valliyappan *et al.*(2007)

Tabela 2 – Efeito da temperatura na composição da pirólise do glicerol para uma vazão de alimentação de 50 mL/min.

Componentes (%mols)	Temperatura (°C)			
	650	700	750	800
H <sub>2</sub>	17.0	22.1	27.7	48.6
CO	54.0	50.0	45.7	44.9
CO <sub>2</sub>	0.2	0.0	1.1	1.0
CH <sub>4</sub>	14.2	14.5	14.1	3.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10.1	9.6	9.1	2.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.2	2.0	1.5	0.1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.4	1.7	0.8	0.1
H <sub>2</sub> + CO	71.0	72.1	73.4	93.5

Fonte: Valliyappan *et al.*(2007)

O efeito do tamanho da partícula na composição dos produtos foi analisada utilizando uma vazão de alimentação de 50 mL/min, a uma temperatura de 800°C e partículas de diversos tipos (quartzo, carboneto de silício e areia) e diâmetro (0,15-4 mm). Os resultados obtidos com a variação do material constituinte do meio foram organizados e apresentados na Tabela 3. Percebe-se que a diminuição do diâmetro da partícula leva a um aumento do rendimento na produção dos produtos gasosos e de coque, levando a uma diminuição da

produção de líquidos. Conclui-se que partícula com menor diâmetro dos materiais de embalagem melhorada aumenta a transferência de calor e com isso a conversão de líquidos para gases.

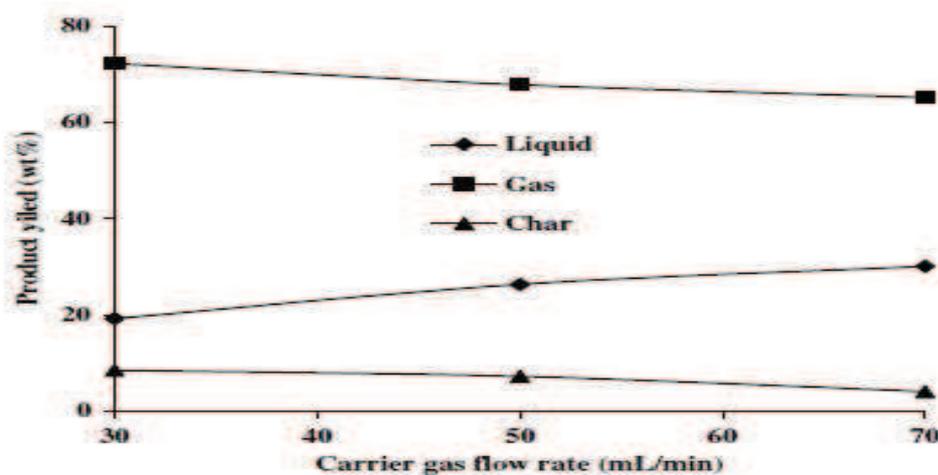
Tabela 3– Efeito do diâmetro da partícula com a granulometria e tipo de partícula utilizada.

	Partícula de Quartzo tamanho (mm)			Carbonato de Sílica tamanho (mm)				Partícula de Areia tamanho (mm)		
	0.21-0.35	0.6-0.71	3.0-4.0	0.15	0.21	0.71	1.0	0.20-0.35	0.6-0.71	1.0-1.15
Gás (%massa)	71.2	67.7	66.6	77.6	76.3	75.2	73.0	71.9	70.9	68.0
Líquido (%massa)	20.6	24.4	26.1	16.0	20.0	21.2	23.0	21.9	24.8	28.1
Sólido (%massa)	8.2	7.9	7.3	6.4	3.7	3.6	4.0	6.2	4.3	3.9
Volume (L/g)	1.32	1.19	1.15	1.28	1.23	1.2	1.18	1.22	1.21	1.11
Poder Calorífico (MJ/m <sup>3</sup> )	13.9	14.17	13.7	13.5	17.7	18.3	18.5	15.1	15.1	17.1

Fonte: Valliyappan *et al.*(2007)

Valliyappan *et al.*(2007) estudaram a influência do gás de arraste durante a pirolise do glicerol. Os resultados são mostrados graficamente pela Figura 15. Com um aumento da vazão de alimentação de 30 para 70 mL/min, a produção de gás e coque diminui e a de líquido aumenta. Conclui-se que quando o tempo de residência diminui de 4.1 a 1.8 segundos o glicerol não tem tempo o suficiente para ser convertido em gás de síntese.

Figura 15 – Variação da composição com a vazão de alimentação



Fonte: Valliyappan *et al.*(2007)

#### 4.4 Estudos de Benevides (2012)

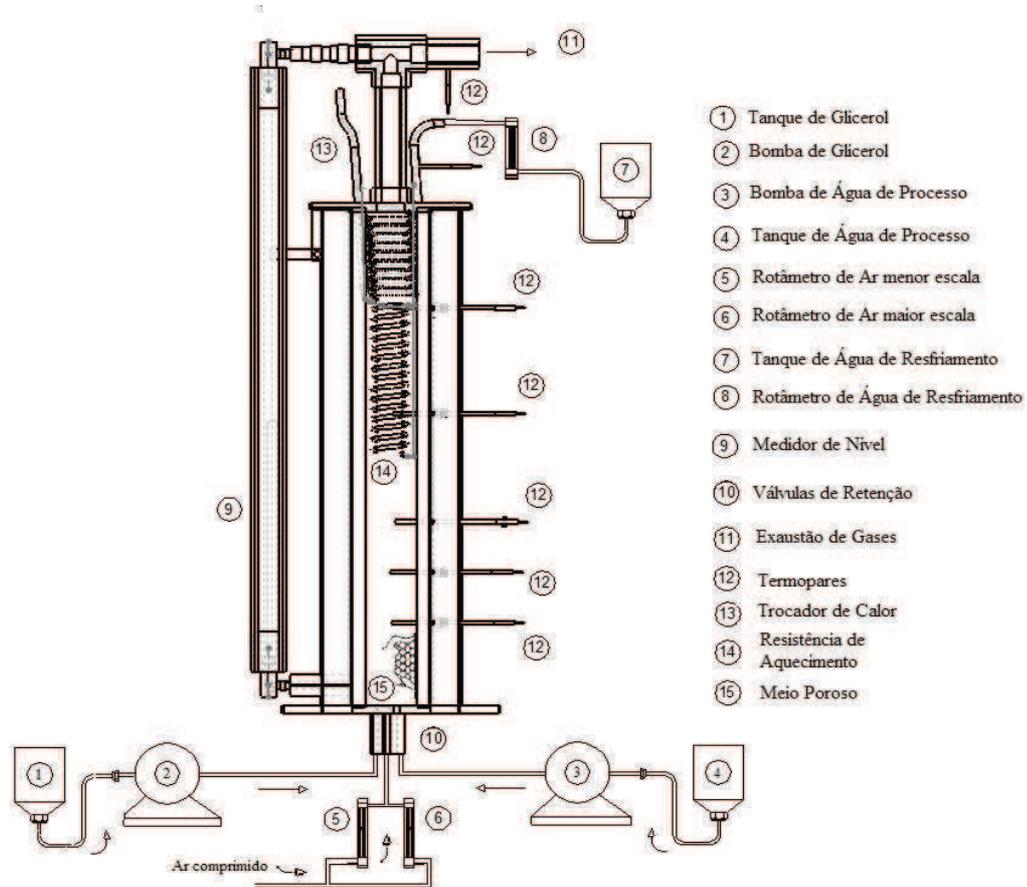
Benevides (2012) realizou o desenvolvimento de um reator poroso de gaseificação por reforma (RPGR), com o objetivo de promover a decomposição térmica do combustível em leito poroso constituído de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) frente às condições de processo. De modo a reduzir as variáveis estudadas foi utilizado glicerol com 99,95% de pureza.

O reator foi construído com um tubo de aço de 3", com 75 mm de diâmetro interno, 3 mm de espessura e 500 mm de comprimento. O isolante térmico utilizado neste projeto foi um tipo especial de cimento, resistente a elevadas temperaturas, resultando em uma parede de espessura de 12,5 mm. O reator foi construído sobre uma base de aço para fornecer sustentação e instrumentos de monitoramento de processo foram instalados em todo o corpo do reator. O corpo do reator foi preenchido com esferas de alumina de diâmetro de 5,5 mm constituindo um leito com porosidade de 40%. Uma flange de 200 mm de diâmetro e 7 mm de espessura foi soldada para unir o tubo de aço a extremidade inferior do reator.

Um trocador de calor foi instalado na parte superior da câmara para extrair calor e promover o controle de temperatura, assim evitando fraturas devidas ao equipamento. Uma resistência constituída de uma liga de Fe, Cr e Al foi inserida no leito para promover o aquecimento do berço poroso. Quanto ao monitoramento da temperatura, foram instalados cinco termopares do tipo K no comprimento do reator. O reator construído por Benevides (2012) e seus componentes é representado pela Figura 16.

Utilizando uma bomba de combustível, o leito foi alimentado com glicerol até uma cota de 77 mm e aquecido progressivamente utilizando uma resistência elétrica de aquecimento. A temperatura foi monitorada utilizando termopares instalados no corpo do reator como mostrado na Figura 16. O perfil de temperatura medidos pelos termopares 3 e 4 são mostrados pela Figura 17, onde o termopar 3 monitora a temperatura acima da interface líquido-gás e o termopar número 4 foi instalado na zona mais próxima da zona de reação.

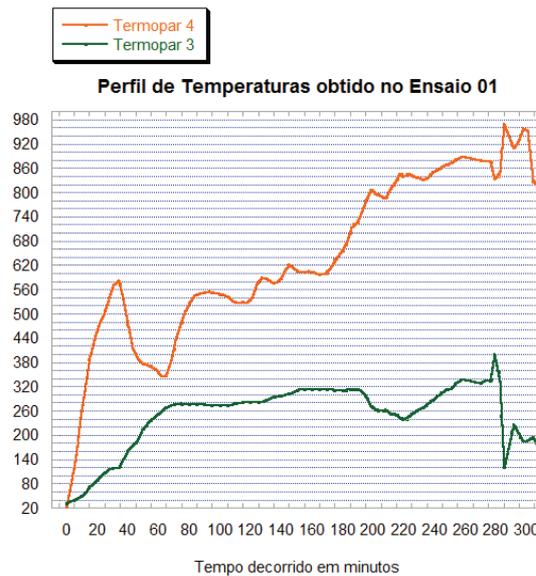
Figura 16- Esquema de componentes do reator



Fonte: Benevides (2012)

O perfil de temperatura mostrado pelo termopar número 4 na Figura 17 mostra a elevação brusca na temperatura até o tempo de 35 min e, após desse ponto, a inclinação do gráfico muda indicando que o processo de dissipação do calor foi iniciado, levando a condições mais homogêneas de distribuição de temperatura. Quando o tempo é de 70 min de aquecimento a Figura 17 mostra uma elevação de temperatura mostrada pelo termopar número 4 e o termopar número 3 se mantém constante por volta de 290°C, temperatura em que ocorre a evaporação do combustível.

Figura 17 – Perfil de Temperatura dentro do reator poroso construído por Benevides (2012).



Fonte: Benevides (2012)

Benevides (2012), além de monitorar a temperatura na interface líquido-vapor e na zona de reação, acompanhou a variação da coluna de combustível com o tempo de aquecimento. A Figura 18 relaciona a altura da coluna de líquido com o tempo de aquecimento. É observado que houve o aumento da coluna de líquido do instante inicial até os 200 minutos, indicando a dilatação do glicerol. Por volta dos 220 minutos de operação foi observado que a coluna de líquido iniciou uma queda, indicando o início da gaseificação.

Nesta operação a corrente de ar que alimenta o reator é de, inicialmente, 1 LPM sendo aumentada conforme a regularidade do comportamento apresentado pelo reator. A vazão de alimentação de combustível para este ensaio foi adotada como sendo igual à taxa de evaporação. Logo, a vazão mássica de combustível utilizada neste experimento foi de 165 g/h de glicerol, isto quando o sistema atingiu o regime permanente.

Figura 18 – Altura do medidor de nível.



Fonte: Benevides (2012)

## 5. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho tornou-se necessária a construção de um protótipo de reator de vários estágios que conseguisse representar satisfatoriamente a decomposição térmica da biomassa em várias composições de alimentação e faixas de temperatura. Depois de gerados os resultados, foram descritos modelos matemáticos utilizando as equações de decomposição térmica da biomassa, e posteriormente os mesmos serão resolvidos utilizando o software EES (*Engineering Equation Solver*) e ASPEN PLUS (*AspenTech*).

### 5.1 Aparato Experimental

Para um estudo do comportamento da biomassa frente à decomposição térmica da mesma foi necessário a construção de um reator que representasse fielmente o fenômeno. Assim, um protótipo foi construído, e mostrado na Figura 19.

Figura 19– (a) – Projeto realizado no *SolidWorks* e (b) Reator construído.



Fonte: Próprio Autor

O reator mostrado pela Figura 19 é alimentado pelas entradas na base (glicerol, água e oxidante). A mistura é então aquecida pela chapa aquecedora no qual o reator se encontra apoiado.

Todo o corpo do reator é preenchido com partículas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de modo a otimizar a transferência de calor, eliminando assim eventuais zonas frias que podem gerar produtos indesejados, além de evitar que todo o calor seja eliminado pela exaustão,

favorecendo a recirculação de calor. O leito poroso age de modo a permitir a operação com misturas ultra-ricas e ultra-pobres de modo a trazer flexibilidade ao processo.

Após o pré-aquecimento do glicerol até valores de temperaturas, que vão além da temperatura de ebulição (290°C) no primeiro estágio do reator, o produto que compreende ao glicerol vapor e produtos da decomposição térmica do mesmo são aquecidos por uma resistência elétrica de 880 Watts instalada no aquecedor do glicerol. O funcionamento do reator é simples. Porém muitos dados podem ser recolhidos deste procedimento. A biomassa é aquecida em três etapas diferentes (base e duas etapas de aquecimento) e a temperatura é monitorada através dos termopares instalados entre os aquecedores. A amostragem é feita através de tubos instalados na tampa que retiram as amostras em alturas diferentes no corpo do reator referente às zonas de aquecimento.

O aquecimento foi realizado através de resistências de 880 W que envolvem os aquecedores, aonde os rasgos onde as mesmas serão alocadas pode ser vistas na Figura 19. Uma peça de *Kaowool*® foi construída e alocada entre os carretéis para evitar choques elétricos provenientes da corrente proveniente da resistência.

Variando a temperatura de aquecimento, utilizando o *Variac*, é possível aquecer a biomassa em vários estágios e analisar o produto de cada estágio. Utilizando esta metodologia é possível analisar a decomposição térmica do glicerol e os produtos do aquecimento dos compostos formados nas etapas anteriores. Esse simples e compacto reator oferece a flexibilidade de se trabalhar com as metodologias de decomposição térmica de biomassa citadas até aqui, somente variando o reagente alimentado.

1. Glicerol → Pirólise;
2. Glicerol + água → Reforma a vapor;
3. Glicerol + oxigênio (quantidade abaixo da estequiométrica) → Oxidação parcial;
4. Glicerol + oxigênio + água → Reforma autotérmica;

De início o leito será aquecido até que a temperatura seja superior a 290°C para dar início à alimentação do reagente. Depois que o sistema reacional estiver aquecido, a alimentação se inicia e a vazão é ajustada de modo que a taxa de consumo seja igual à taxa de alimentação do reagente.

### **5.1.2 Instrumentos de monitoramento e controle**

Para o correto estudo do processo, torna-se necessário o controle das variáveis envolvidas (tempo de residência, vazão de alimentação, temperatura, pressão etc). É

necessária a correta utilização dos equipamentos de controle para uma correta análise do processo e consistência dos dados. Os equipamentos mais significativos utilizados para a realização deste experimento são listados a seguir.

### **5.1.3 Termopar tipo K**

O termopar tipo K foi escolhido para a realização deste teste por conseguir operar em elevadas temperaturas, até 1200°C, que é suficiente para a aplicação proposta neste trabalho. O termopar tipo K é formado por uma liga do tipo níquel-cromo e um total de três unidades dos mesmos foram instaladas nas regiões imediatamente próximas a zona de aquecimento para ter um acompanhamento da temperatura na frente de chama da reação.

Espera-se que o leito poroso possa homogeneizar a temperatura no interior do reator e que variações bruscas de temperatura só possam ser observadas na altura do reator. Os termopares foram instalados de modo a monitorar a temperatura em função da altura do reator e que seja possível monitorar o movimento da zona de chama com um conjunto de parâmetros entrada fornecido pelo operador.

### **5.1.4 Projeto da Bomba de Glicerol**

Em projetos anteriores envolvendo combustão em leito poroso houve uma dificuldade em relação à bomba que impulsiona o glicerol para dentro do reator. Geralmente bombas do tipo diafragma são utilizadas para esse fim, mas, pelo fato da mesma não fornecer vazão constante e bombear o fluido através de pulsos, esse modelo de bomba não se torna operacionalmente viável para essa aplicação. Logo, surge a necessidade do projeto de uma bomba que possa fornecer vazão constante e com precisão para bombear glicerol, que tem a viscosidade relativamente alta (1,410 Pa.s a 20°C).

Para contornar esse problema a equipe do LACER (Laboratório de Combustão em Energias Renováveis) adaptou a bomba de óleo do motor de vidro elétrico de um reservatório, aonde o motor que gira o eixo da bomba é um motor elétrico do vidro da porta esquerda de um automóvel. A Figura 20 mostra a bomba de combustível construída neste trabalho e utilizando o *SolidWorks*®.

Figura 20 – Projeto da bomba.



Fonte: Próprio Autor

O motor acoplado ao eixo da bomba pode operar utilizando uma tensão entre 0 e 12V. Dependendo da voltagem aplicada no motor o mesmo irá fornecer uma rotação diferente e assim uma vazão diferente é bombeada. O reservatório foi feito de alumínio, que é um metal que não é atacado pelo glicerol, e para essa aplicação as tensões mecânicas não serão tão intensas a ponto de provocar fadigas mecânicas no material. Observa-se na foto da esquerda que um medidor de nível foi construído de modo a monitorar a vazão do combustível no interior do dispositivo. Como a bomba fica submersa no fluido de operação, é interessante que esse nível não fique muito baixo de modo a comprometer o funcionamento da mesma.

Esse projeto de bomba mostrou-se satisfatório para operar com água e com glicerol e ser capaz de fornecer vazões constantes e baixas dependendo da potência aplicada nos terminais do motor que gira o eixo da mesma. Houve uma preocupação em utilizar materiais que reduzissem o preço de confecção da mesma, conferindo a ela um diferencial positivo comparado com as outras oferecidas pelo mercado. Entretanto, a corrosão foi um empecilho encontrado no projeto já que, após um tempo de operação, as engrenagens perdem a aderência, sendo necessário um tratamento nas mesmas. Projetos futuro podem utilizar engrenagens e eixos feitos de *teflon* ou outros materiais que não sofram corrosão de modo a otimizar o projeto.

### 5.1.5 Rotâmetros

Para a realização deste experimento foi necessário o controle da vazão de alimentação dos substratos envolvidos no teste (glicerol, solução de glicerol e água e oxidante). Assim foi utilizado um conjunto de rotâmetros que medissem uma faixa de operação adequada. Cujas especificações são descritas a seguir:

i)

Medidor de Vazão tipo Rotâmetro.

Aplicação: ar e gases compatíveis.

Faixa de medição: 0.5 – 5 SCFH - Ar.

Classe de exatidão:  $\pm 5\%$  fundo da escala.

ii)

Medidor de Vazão tipo Rotâmetro.

Aplicação ar e gases compatíveis.

Faixa de medição: 4 a 50 SCFH / 2 a 23 LPM - Ar.

Classe de exatidão:  $\pm 3\%$  fundo da escala.

iii)

Medidor de Vazão tipo Rotâmetro.

Aplicação: ar e gases compatíveis.

Faixa de medição: 4 a 50 SCFH / 2 a 23 LPM - Ar.

Classe de exatidão:  $\pm 3\%$  fundo da escala.

iv)

Medidor de Vazão tipo Rotâmetro.

Aplicação: ar e gases compatíveis.

Faixa de medição: 10 – 100 SCFH / 5 a 50 LPM - Ar.

Classe de exatidão:  $\pm 3\%$  fundo da escala.

v)

Medidor de Vazão tipo Rotâmetro.

Aplicação: ar e gases compatíveis.

Faixa de medição: 0,06 – 0,76 LPM 1 – 12 GPH – Água.

Classe de exatidão:  $\pm 3\%$  fundo da escala.

## **5.2 Modelagem e Simulação do Processo**

Houve a necessidade de propor um modelo que representasse o processo frente a sua complexidade, utilizando as equações de decomposição térmica, sendo possível desempenhar satisfatoriamente o fenômeno estudado. A metodologia utilizada por um

considerável número de autores - Chen *et al.*(2010), Changbinu *et al.*(2009), Authayanun *et al.* (2010) - para este fim foi a da minimização da energia livre de Gibbs (G), que mostra um procedimento com resultados satisfatórios. O *software* utiliza os *Multiplicadores de Lagrange* para encontrar o estado de mínima energia livre disponível. Chen *et al.* (2010) mostraram a metodologia de cálculo utilizando os Multiplicadores de Lagrange da seguinte forma:

A energia livre de Gibbs atinge o seu mínimo no estado de equilíbrio. Esta variável é função da temperatura (T), da pressão (P) e do número de moles (n). Para um sistema hipotético com temperatura e pressão constante o estado de equilíbrio ( $\Delta G=0$ ) pode ser representado como:

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = 0 \quad (27)$$

Onde:

$n_i$  = concentração molar do componente “i”;

$\mu_i$  = potencial químico do componente “i”;

O próximo passo é encontrar  $n_i$  e  $\mu_i$  de modo que a função G seja minimizada, para este fim faz-se uso do parâmetro  $a_{ji}$  ( $j$  se refere ao tipo de átomo e  $i$  a espécie) e  $b_j$  (onde  $j$  se refere ao tipo de átomo alimentado). Realizando essa substituição chega-se a:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (28)$$

Utilizando os multiplicadores de Lagrange, calculando a primeira derivada e utilizando a regra da cadeia, tem-se que:

$$G' = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left( \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i - b_j \right) \quad (29)$$

Aplicando os multiplicadores de Lagrange na equação (29) é possível encontrar os valores de “ $n_i$ ” que minimizam a função. O método apresentando anteriormente exige uma rotina de cálculo computacional para a sua resolução, devido à complexidade das equações envolvidas. Para isto, o simulador de processos *AspenPlus*® foi utilizado, mostrando-se satisfatório para este fim.

### 5.2.1 Estudo Analítico do Processo

O objetivo desta análise é tentar alcançar elementos que possam ajudar a acrescentar informações sobre os mecanismos de reação importantes, resultantes da cinética química envolvida neste processo. Dados da literatura e experimentos em laboratório foram realizados de modo a coletar informações sobre as reações intermediárias que possam participar do processo.

Sabe-se que a reação de gaseificação age de modo a vaporizar o glicerol, ocorrendo a temperaturas por volta de 540 K. Entretanto, não se tem clareza se a frente de chama é alimentada por glicerol na forma vapor ou por produtos formados da decomposição térmica do glicerol. Com base nas equações a seguir (30) e (31) (Lin, 2013), a energia suficiente para se ocorrer a pirólise completa do glicerol é muito mais elevada do que aquela necessária para a mudança de fase do combustível.



Valliyappan (2007) afirma que a decomposição térmica do glicerol para a produção de gás de síntese ocorre de forma eficaz a temperaturas superiores a 950 K e, em temperaturas abaixo destas, a produção de gases com alto poder calorífico (hidrocarbonetos de cadeia curta) é favorecida. Logo, para a investigação deste fenômeno foi construído o reator proposto na metodologia que, a partir dele, tornou-se possível identificar os compostos intermediários que são liberados quando o glicerol é aquecido/vaporizado pela frente de chama.

O sistema proposto foi composto de vários carretéis, que juntos formaram o reator, mostrado pela Figura 19. O mesmo foi preenchido de esferas de alumina ( $Al_2O_3$  e glicerol líquido). O dispositivo é aquecido eletricamente em sua base e em outros pontos estratégicos, a fim de fornecer calor para o glicerol de modo a verificar a mudança de estado e/ou a degradação térmica. No topo do reator foram feitos três orifícios para a realização da coleta de amostras em alturas diferentes, que implicaram em temperaturas diferentes. Termopares foram instalados em cada estágio de aquecimento para acompanhar a composição do produto com a temperatura.

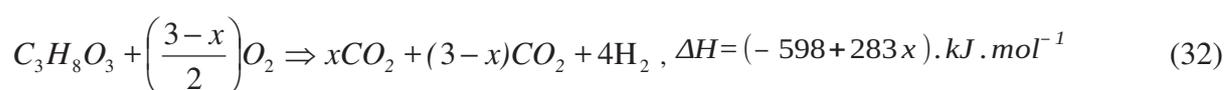
Inicialmente o glicerol foi aquecido até a temperatura de ebulição (540 K) e as amostras foram posteriormente retiradas e conduzidas para a cromatografia. Basicamente, o sistema proposto é composto de um reservatório termicamente isolado e preenchido com glicerol líquido e esferas de alumina. O aparato é eletricamente aquecido em sua base, a fim

de fornecer calor ao, glicerol para se verificar se há degradação térmica ou apenas mudança de estado (de líquido para vapor). Neste reservatório, três orifícios foram feitos para instalar ostermopar, o tubo de escape e o tubo para se coletar amostras de gases da reação.

O glicerol foi gradualmente aquecido até atingir a temperatura de ebulição (cerca de 540 K) e neste momento os gases sobre a superfície líquida foram sugados por uma bomba de vácuo para remover os resíduos gasosos compostos de glicerol misturados com o ar, o que poderia contaminar as amostras e, conseqüentemente, prejudicar as análises cromatográficas. Depois, algumas amostras de gás foram obtidas a partir de um ponto perto da superfície líquida e conduzidas para cromatografia. Resultados restritos têm apontado que, após a mudança de fase, ocorre a formação de compostos intermediários, tais como hidrocarbonetos, (iso-propano e iso-butano), além de vapor de glicerol e uma quantidade de acroleína.

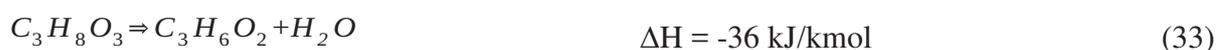
Com base neste estudo complementar através desta pequena configuração, é possível concluir que o processo é muito mais complexo que o esperado. Devido ao fato de o mecanismo reacional conter reações que produzem compostos intermediários, além da oxidação do combustível, percebe-se que o processo é bem mais amplo do que o mesmo defendido por muitos autores. É interessante ressaltar que a cinética da oxidação da biomassa é complicada e muito pouco estudada. Agora se sabe que o número de espécies envolvidas aumentou consideravelmente, conferindo ao processo uma maior complexidade.

Neste contexto, algumas propostas têm surgido sobre a oxidação do glicerol. Lin (2013) sugeriu um mecanismo global para explicar a oxidação parcial de glicerol, representado pela equação (32), onde  $x$  está em função do número de moles de oxigênio adicionados:



A equação mostrada em (32) relaciona o número de moles de oxigênio com o  $\Delta H$  da reação. Observa-se que a adição de moles de oxigênio favorece a liberação de energia no leito reacional.

É essencial o controle dos parâmetros do processo, pois à desidratação do glicerol produz um tóxico chamado acroleína ( $C_3H_4O$ ), e a sua produção é inibida a temperaturas em torno de 970 K (Wang, 2010). Este fenômeno é representado pelas equações (33) e (34), e o valor da energia envolvida na soma das duas desidratações é fornecido.



Devido à variedade de produtos envolvidos, é coerente realizar uma análise cromatográfica dos produtos da reação de decomposição térmica para inferir as rotas favorecidas a uma dada temperatura. Partindo da metodologia de decomposição mais simples conhecida, a pirólise, é possível obter uma gama de produtos e rotas que originem diferentes produtos.

### 5.2.2 Balanço de Energia

A fim de compreender melhor o funcionamento do reator, um estado de equilíbrio de energia deve ser considerado, levando em conta a condição de regime permanente. A operação de oxidação do glicerol deve ocorrer sem mudanças significativas no nível do glicerol que é colocado no fundo do reator. Neste instante, a taxa de alimentação é semelhante à taxa de vaporização da superfície do líquido na zona de reação, ou seja, toda a energia fornecida pela frente de chama por radiação e condução (através das esferas de alumina) é transferida para a superfície do líquido, fazendo com que a vaporização do glicerol nas primeiras camadas do líquido libere calor latente no sentido oposto ao calor sensível recebido a partir da frente de chama. O processo de oxidação do glicerol ocorre porque o ar é fornecido ao reator em uma taxa pré-determinada. A Equação (35) criada por Lin (2013) representa a equação global que mostra as possibilidades de operação no reator.



Independentemente do tipo de reação, as variáveis do balanço de energia são sempre as mesmas. Em princípio, a fonte de energia original do processo é o calor fornecido a partir da zona de reação (entalpia de reação), que é liberada da reação de oxidação parcial ou total do combustível. Da energia disponível, parte é cedida ao leito pela vaporização do glicerol e parte se perde pela exaustão de gases. O balanço de energia geral do processo é dado pelas equações (36), (37) e (38).

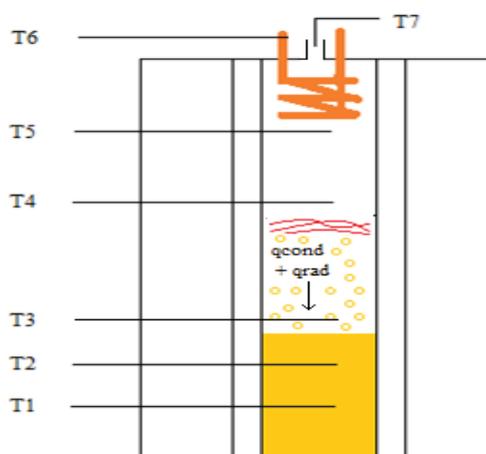
$$\dot{Q}_{Glycerol} = \dot{m}_{Glycerol} \cdot \Delta H_{Combustion(Glycerol)} \quad (36)$$

$$\dot{Q}_{products} = \sum (\dot{m}_i \cdot h_i)_{products} \quad (37)$$

$$\dot{Q}_{Wall} = \int_0^{100} \dot{q}_{top-section} \cdot dx + \int_{100}^{400} \dot{q}_{reaction-zone} \cdot dx + \int_{400}^{500} \dot{q}_{bottom-section} \cdot dx \quad (38)$$

Para o balanço de energia, a entalpia de reação e o calor latente considerados para os cálculos é de respectivamente  $-1655,4$  kJ/mol e  $89,69$  kJ/mol. Assim, o  $Q_{\text{glicerol}}$  representa o total de calor liberado na oxidação do glicerol,  $Q_{\text{latente}}$  o total de calor absorvido para a oxidação do glicerol,  $Q_{\text{produtos}}$  o total de calor desperdiçado pela exaustão e  $Q_{\text{parede}}$  o total de energia perdida pela parede. O fenômeno modelado pelas equações apresentadas nesta sessão é representado pela Figura 20 que mostra o esquema de funcionamento de um reator de gaseificação de biomassa.

Figura 20 – Esquema de Funcionamento de um reator de biomassa.



### 5.2.3 Modelagem do processo

Devido à complexidade das equações envolvidas e ao número de compostos intermediários formados, torna-se necessário um *software* que consiga representar satisfatoriamente o sistema proposto. Como já discutido anteriormente, a condição de equilíbrio químico é uma alternativa para uma simulação satisfatória do processo. A metodologia implementada e utilizada pelo software é a de minimização da energia livre e Gibbs (G), aonde os multiplicadores de Lagrange são utilizados como método numérico. A sessão 4.2 deste mesmo trabalho mostra a rotina de cálculo empregada pelo solve *AspenPlus*® para a realização desta rotina de cálculo. A seguir é realizado um breve comentário das ferramentas computacionais empregadas para o modelamento do processo.

#### 5.2.3.1 AspenTech®

A *AspenTech*® é a fornecedora de *softwares* de otimização de processo. Aumentar a capacidade do processo, melhorias das margens de lucro, redução de custos e tornar o processo mais eficiente energeticamente são as principais objetivos dos usuários dos

softwares da *AspenTech*® (*AspenTech Company – About – AspenTech*). O *AspenTech*® é um software de código fechado que permite a simulação de processos a partir de uma condição inicial declarada pelo operador. Utilizando esta ferramenta, que já possui uma biblioteca termodinâmica e fluidodinâmica implementada, é possível prever o comportamento das correntes de saída para uma dada condição pré-estabelecida. Para uma condição pré-estabelecida, a metodologia empregada é a minimização da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e o método numérico que o *solve* utiliza é o *Multiplicador de Lagrange*.

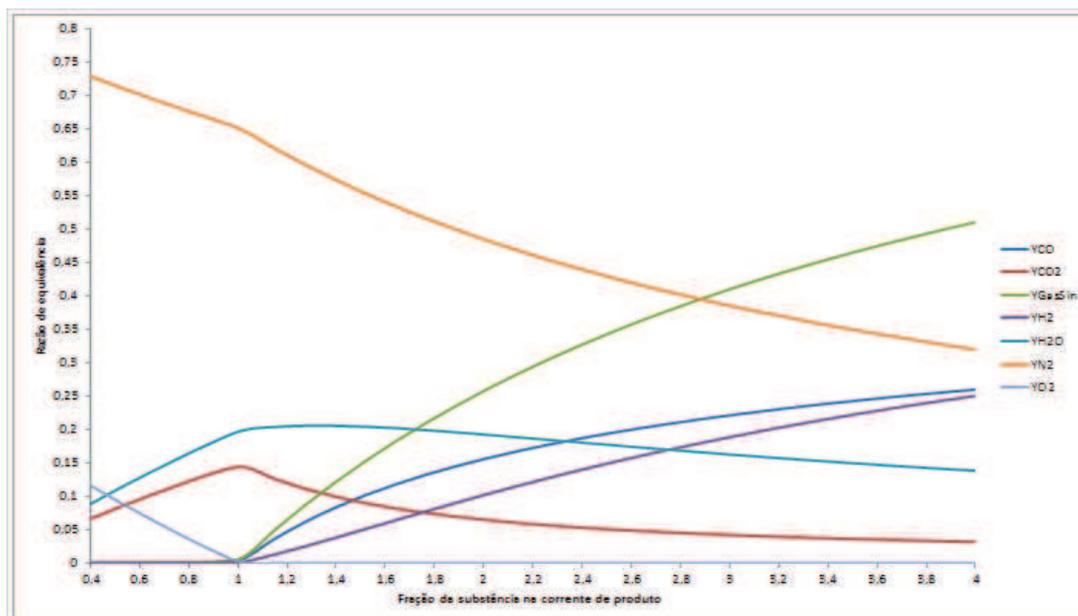
### 5.2.3.2 EES

O *EES* (*Engineering Equation Solve*) é um software que pode resolver milhares de equações algébricas não lineares acopladas a equações diferenciais. O *software* também é utilizado para modelar equações diferenciais e integrais, fazer otimização, fornecer análise de incertezas, executar regressões lineares e não lineares, converter unidades, verificar consistência de unidades e gerar gráficos com qualidade ([fchart.com/ees](http://fchart.com/ees)). O *EES* se torna atraente pela interface extremamente simples de ser utilizada e dispor de uma excelente biblioteca termodinâmica e fluidodinâmica fornecida a uma infinidade de substâncias. Tais dados são utilizados na resolução de equações.

Utilizando o *EES* foi escrito um código fonte, mostrado a seguir, para a simulação do equilíbrio químico da oxidação parcial do glicerol em função da razão de equivalência ( $\Theta$ ). A composição dos produtos é gerada em função da razão de equivalência em uma faixa de 0,4 a 4, que compreende misturas pobres e ricas, respectivamente. Percebeu-se que a mistura não pode ser enriquecida mais do que este valor devido ao limite de inflamabilidade do combustível, o que poderia ser resolvida com a adição do leito poroso. O ar foi admitido como 71% de nitrogênio e 29% de oxigênio e a entalpia de combustão do glicerol de -1662 kJ/mol e a temperatura de chama adiabática é de 2000 K.

O código montado e disponível nos anexos deste trabalho fornece um total de 7 variáveis e 7 incógnitas como comentadas anteriormente. O mesmo irá resolver o sistema de equações variando a razão de equivalência em um intervalo de 0,4 a 4 e gerar a composição das correntes de produto em função desses valores declarados pelo operador. O resultado obtido para a oxidação parcial do glicerol neste intervalo é mostrado pela Figura 21.

Figura 21 – Composição da corrente de saída em função da razão de equivalência ( $\Phi$ ), resultado gerado no EES.



Fonte: Próprio Autor

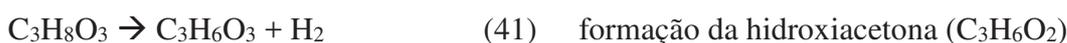
O resultado é coerente com o previsto. Para misturas pobres ( $\phi < 1$ ), o produto predominante é  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto que para misturas ricas ( $\phi > 1$ ) a produção de gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) é favorecida. Apesar de apresentar resultados coerentes, este modelo não traz uma complexidade de parâmetros que consiga representar fielmente o modelo.

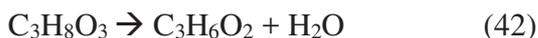
### 5.3. Mecanismo de Decomposição Térmica de Biomassa.

#### 5.3.1 Pirólise

O processo de pirólise leva à formação de líquidos, gases, sólidos e produtos contendo composições desconhecidas. A literatura aponta acroleína, acetaldeído e formaldeído como os maiores intermediários (Lin, 2013). Entretanto, a influência da temperatura no processo para a produção dos mesmos é desconhecida. Sabe-se que o mecanismo geral da pirólise do glicerol envolve craqueamento, desidrogenação e desidratação da biomassa. Lin (2013), estudando os trabalhos de Paine *et al.* (2007) e Reinnard *et al.* (2009), montou um esquema global para a pirólise do glicerol envolvendo todos os mecanismos possíveis. A Figura 22 mostra o esquema montado por Lin (2013) com todas as possíveis rotas de decomposição térmica do glicerol. Segue abaixo as possíveis reações que ocorrem durante a decomposição térmica da biomassa.

- i. Desidrogenação do glicerol para a formação da hidroxiacetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ) e a dupla desidratação do glicerol para a formação da acroleína.

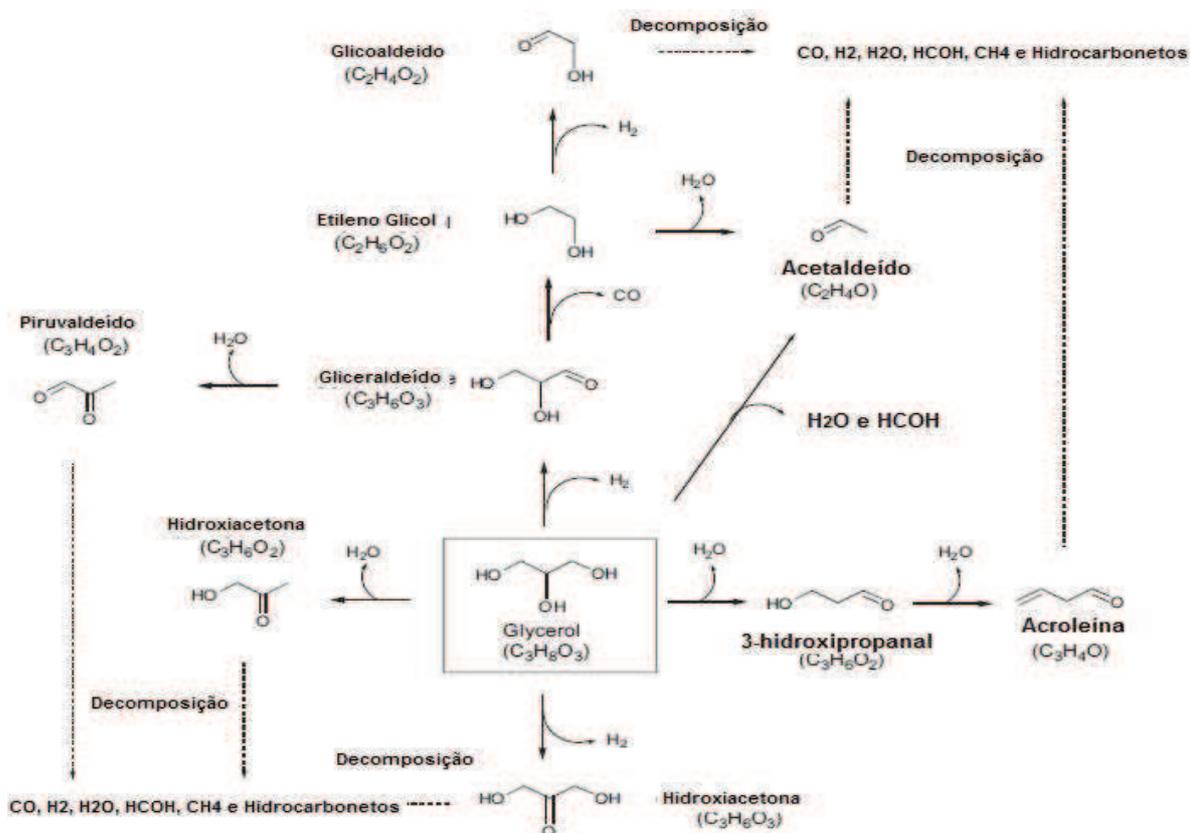




ii. Desidrogenação do glicerol para a formação de isômeros gliceraldeído e dihidroxiacetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ).



Figura 22 – Rotas da pirólise do glicerol.



Fonte: Lin (2013)

A Figura 22 mostra todas as possíveis rotas de decomposição térmica do glicerol envolvidas na pirólise. Observa-se que uma grande quantidade de substâncias são envolvidas no processo. Os mecanismos predominantes na decomposição térmica formam pares de isômeros, a desidratação forma a hidroxiacetona e o 3-hidroxiopropanal, enquanto que a desidrogenação forma o gliceraldeído e a hidroxiacetona. Estes compostos são bastante instáveis levando a decomposição dos mesmos em substâncias mais simples e com menor energia.

Ainda são desconhecidas as condições de operação que favorecem a seletividade de uma substância em particular. Entretanto, a temperatura de operação e a presença de

catalisador são os parâmetros mais fortes que determinam a composição do produto. É preferível utilizar temperaturas elevadas visando se obter substâncias mais simples, tais como metano e o gás hidrogênio, além de inibir a produção de substâncias instáveis e muitas vezes tóxicas. A decomposição do glicerol em substâncias simples pode ser alcançada por qualquer uma das rotas mostradas pela Figura 22, desde que a temperatura seja satisfatoriamente elevada e o tempo de residência das moléculas no reator seja satisfatório.

Para um estudo mais detalhado do esquema reacional mostrado pela Figura 23, é necessário montar um gráfico que relacione  $K_p$  com a temperatura das reações envolvidas. Este procedimento dará base para inferir a rota de decomposição mais favorecida para uma dada temperatura. Realizando este procedimento, o qual está apresentado adiante, observa-se que os resultados de Lin (2013) estavam de acordo com o esperado, apontando a acroleína, acetaldeído e formaldeído como os maiores intermediários formados no processo.

A utilização de um catalisador seria a chave para a seletividade para uma das quatro rotas principais da decomposição térmica, pois a partir de um dado catalisador seria possível favorecer uma rota em particular. Entretanto, o conhecimento da influência do catalisador nesse processo é escasso segundo a literatura. Quando a pirólise é realizada a temperaturas por volta de 973 K, algo em torno de 90% em massa do produto corresponde a gás de síntese,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  (Lin 2013). O principal empecilho da pirólise da biomassa é a formação de coque sobre o leito catalítico ou inerte formado na decomposição térmica. Muitas propostas são apresentadas para contornar essa problemática, tais como a queima de gás natural sobre a superfície afetada ou a utilização do *fluid catalytic cracking* (FCC). Entretanto, é interessante uma alternativa que não leve a parada da unidade de produção devido à necessidade de manutenção. Neste contexto propõe-se a adição de água para favorecer a reação, a qual está mostrada abaixo.



Observa-se que a adição de água consome o carbono sólido depositado na superfície do catalisador além de liberar dois mols de hidrogênio na corrente de produto. Sabendo disto, opta-se pela adição de água para concentrar a corrente de hidrogênio, além de remover o carbono sólido que pode causar danos ao equipamento. Neste contexto, surge a reforma a vapor como metodologia de decomposição térmica.

### 5.3.2 Reforma a Vapor

A reforma a vapor, comumente utilizada para a produção de hidrogênio a partir de gás natural, utilizando catalisador de níquel, já é um processo bastante consagrado. Entretanto, a reforma a vapor do glicerol é um processo menos explorado com pouca eficiência energética, por requerer uma quantidade de energia menor, por ser oxigenado, quando comparado ao propano (Chen *et al.*, 2011). Além de requerer menos energia do que os hidrocarbonetos, sabe-se que combustíveis oxigenados levam a diminuição da produção de particulados totais que eventualmente obstruem os sítios ativos dos catalisadores.

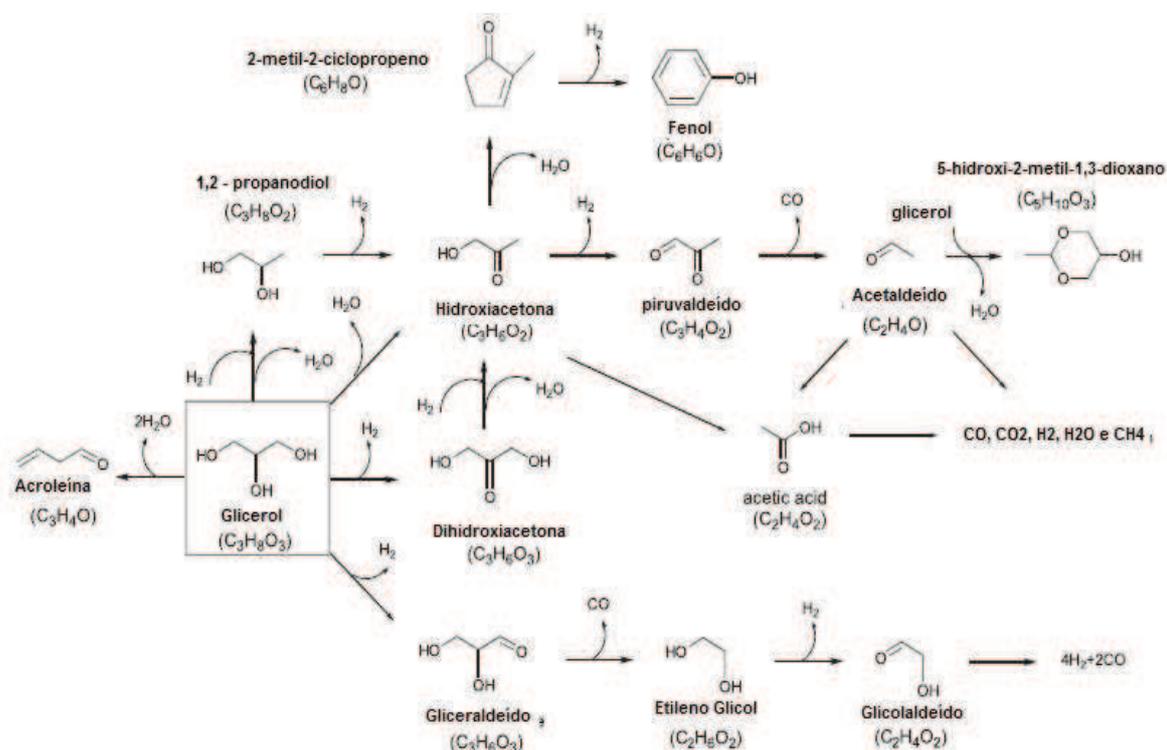
Cheng *et al.* (2012) dedicaram-se a estudar a reforma a vapor do glicerol. O autor explica que, pelo fato da reforma a vapor do glicerol produzir 7 mols de hidrogênio a partir de 1 mol de glicerol, teoricamente, ela torna-se um processo atraente. Czernik *et al.* (2002), que estudaram a reforma a vapor do glicerol utilizando níquel como catalisador, conseguiram obter 70% de conversão em massa, e afirmaram que o valor de 95% pode ser atingido em condições controladas. Além disso, o autor encontrou metano como subproduto da reforma a vapor. Durante a operação, outros subprodutos são produzidos, além do metano, que eventualmente vêm a obstruir os poros do catalisador. A ocorrência deste fenômeno é degradante ao processo pelo risco da perda da capacidade catalítica do catalisador e por levar a dispendiosos custos de manutenção. A adição de água no leito catalítico pode favorecer uma gama de reações das quais é típica a reforma a vapor, além da pirolise e da reação *water gas-shift*. As principais reações envolvidas são listadas abaixo:



A adição de água promove a ocorrência das reações (50) e (51) que são meios de restaurar o catalisador devido à deposição do  $\text{C}_{(s)}$  depositado sobre os sítios. A reforma a vapor do glicerol passa, principalmente, por desidrogenação e desidratação simples e/ou duplas para a formação da hidroxiaçetone e do acetaldeído como principais intermediários. Lin (2013) afirma que a desidratação do glicerol é a primeira a passar para o mecanismo de reforma. O

mesmo autor levantou dados e esquematizou as rotas para a reforma a vapor do glicerol como mostrado na Figura 23.

**Figura 23** – Rotas possíveis para a reforma a vapor do glicerol.



Fonte: Lin (2013)

O estudo do mecanismo proposto na Figura 25 é extremamente complexo devido à instabilidade e à natureza dos compostos intermediários formados. Já Pompeo *et al.* (2010) estudaram a reforma a vapor do glicerol utilizando catalisadores de Ni e Pt suportado por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com temperaturas variando entre 350°C e 450°. Utilizando estes catalisadores e variando a temperatura entre 350 e 450°C, Pompeo *et al.* (2010) encontraram 1,3-dihidroxi-2-propanona, 1-hidroxi-2-propanona, 2-oxopropanal, 2,3-di-hidroxi-propanal, 1,2-etanodiol, hidroxi-acetaldeído e acetaldeído como maiores intermediários. A partir dos resultados obtidos com o auxílio de um cromatógrafos, os autores concluíram que independentemente do catalisador utilizado, sendo de Pt ou Ni, o mecanismo de reação pode ser explicado através das rotas mostradas pela Figura 6. A rota I retrata a desidratação de biomassa e a rota II a desidrogenação, que são as rotas predominantes para os principais catalisadores utilizados. Valliyappan *et a.*, (2007) afirmam que a diminuição da temperatura favorece o aumento do poder calorífico (produção de hidrocarbonetos) na corrente de produto. Logo, pode-se concluir que, a baixas temperaturas, a rota I que gera a produção de hidrocarbonetos é favorecida.

### 5.3.3 Reforma Autotérmica

Como já discutido, a reforma autotérmica é o acoplamento da oxidação parcial com a reforma a vapor, visando-se atingir elevadas conversões e sustentar o processo energeticamente. A reforma autotérmica é um processo tipicamente catalítico, e os catalisadores mais citados para esta aplicação são os de platina e de níquel. A reforma autotérmica tem uma grande capacidade energética por aproveitar a capacidade calorífica do combustível para a produção de gás de síntese. Entretanto, devido à sua complexidade, a correta utilização desta vem se tornando um desafio. Rennard *et al.* (2010) realizaram a reforma autotérmica do glicerol utilizando diversos catalisadores, tais como Rh-Ce/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes concluíram que o tempo de operação médio dos catalisadores, antes da formação do coque que obstruía os sítios ativos do catalisador, girava em torno de 400 horas. Após este período de tempo, a unidade necessitava ser parada para se realizar a restauração do catalisador, levando à diminuição da produção e ao aumento dos custos operacionais.

A reforma autotérmica faz uso de uma única câmara de reação. O reagente é alimentado e pré-aquecido, de modo a favorecer a ocorrência da reação. O procedimento descrito minimiza a produção de compostos que eventualmente podem levar danos ao catalisador. Uma alternativa seria aquecer o leito a uma temperatura superior à temperatura de ignição do combustível, evitando a produção de compostos intermediários, ocorrendo uma decomposição térmica mais efetiva e obtendo-se os produtos de interesse.

Wang *et al.* (2009) realizaram a modelagem da reforma autotérmica do glicerol, utilizando o método da minimização da energia livre de Gibbs, e listaram uma série de reações que são as mais prováveis de ocorrerem durante a reforma.

Reforma a Vapor.



Oxidação do glicerol.



Metanação



Reforma do Metano



Water-gas shift



Formação do Carbono



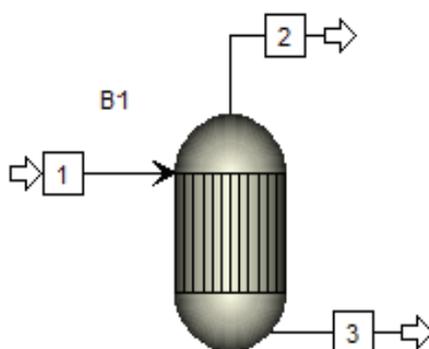
Estas reações apresentadas acima expõem os possíveis produtos finais do craqueamento térmico do glicerol utilizando a reforma autotérmica como rota térmica. Entretanto, a literatura disponível não informa claramente os compostos intermediários formados durante a reforma a vapor do glicerol. Devido ao grau de complexidade e às variáveis envolvidas, o fenômeno necessita de mais estudo para a sua compreensão.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 Resultados da Simulação

Empregando-se o *software AspenTech®*, foi utilizado um reator de equilíbrio que utiliza a metodologia da redução da energia livre de Gibbs (G), já comentada neste trabalho, e os multiplicadores de Lagrange como método numérico para a resolução das equações. O reator de Gibbs é representado pela Figura 24 no *flowsheet* do *AspenTech®*.

Figura 24 – Reator de Equilíbrio utilizado pelo *AspenTech*.

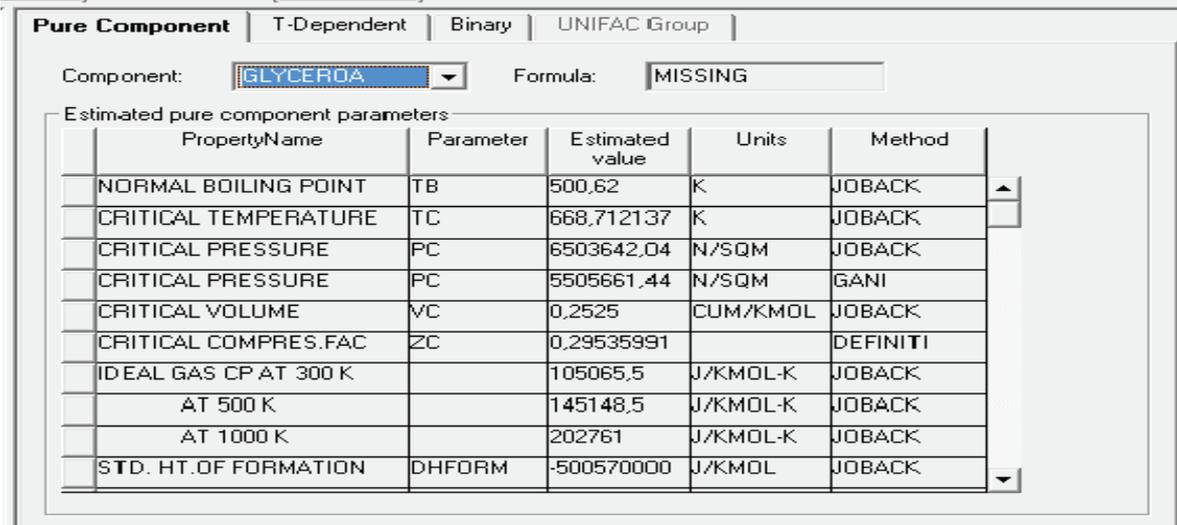


Utilizando a metodologia da minimização da energia livre de Gibbs, foi simulado o mecanismo de decomposição térmica do glicerol proposto por Lin (2013), o qual foi explicitado na Figura 24. Variando a temperatura na faixa de operação tipicamente utilizada na pirólise e mencionada na literatura de 400 – 800 K (Valliyappan *et al.*, 2008), a composição dos principais intermediários propostos é aferida e assim as principais rotas de

decomposição são analisadas. A Figura 24 mostra a corrente n° 1, que corresponde à alimentação, ou seja, o glicerol sendo alimentado a 25°C e a 100 mols/hr, que foi a base de cálculo escolhida para este procedimento. As correntes n° 2 e 3 representam a corrente de vapor e líquido respectivamente, e suas composições são fornecidas pelo próprio *software*.

Durante modelamento do problema, houve a dificuldade em estimar parâmetros termodinâmicos de substâncias que a biblioteca do *software* não possuía, tais como a hidroxiacetona, acetaldeído e o gliceraldeído. Para contornar este problema, foi utilizada a metodologia da contribuição dos grupos que estima os parâmetros termodinâmicos a partir dos grupos que formam a substância. Esta técnica torna possível estimar os principais dados termodinâmicos para uma dada substância, conhecendo apenas a estrutura molecular da mesma. A Figura 25 mostra um exemplo de estimativa termodinâmica e seus respectivos valores.

Figura 25 – Estimativa de variáveis termodinâmicas



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

Após as estimativas dos parâmetros termodinâmicos dos compostos que entram na modelagem do mecanismo, o próximo passo se dá em declarar essas reações no *software*. Cada seta representada na Figura 22 no modelo proposto por Lin (2013) representa uma equação que deverá constar no *solve* do programa. Abaixo segue as equações setadas pelo operador no momento da implementação do código mostrada pela Figura 26.

Figura 26 – Reações Implementadas no AspenTech®.

Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Temp. approach	GLYCEROL <-> 3-HYDROX + WATER
2	Temp. approach	3-HYDROX <-> ACRROLEIN + WATER
3	Temp. approach	GLYCEROL <-> GLYCERDA + H2
4	Temp. approach	GLYCERDA <-> GLYCOL + CO
5	Temp. approach	GLYCOL <-> C2H4O-01 + H2
6	Temp. approach	GLYCOL <-> C2H4O-02 + WATER
7	Temp. approach	GLYCEROL <-> C2H4O-02 + WATER + METHANAL
8	Temp. approach	GLYCERDA <-> FYUVALD + WATER
9	Temp. approach	GLYCEROL <-> C3H6O-01 + WATER
10	Temp. approach	GLYCEROL <-> DYHYDROX + H2

O *solve* do *software* é utilizado para o cálculo da energia livre de *Gibbs* para cada reação e os seus valores serão minimizados para o cálculo das composições no equilíbrio. Estimadas as propriedades e montadas as reações, o *solve* fornece as composições de equilíbrio para a pressão atmosférica a uma temperatura fixada pelo operador. Após gerado os resultados, observa-se que muitos compostos geram apenas traços e suas composições são negligenciáveis. A Figura 27 mostra um exemplo de *output* gerado. Observa-se que muitos compostos possuem uma composição negligenciável.

Figura 27 – *Output* gerado pelo AspenPlus com as composições no equilíbrio.

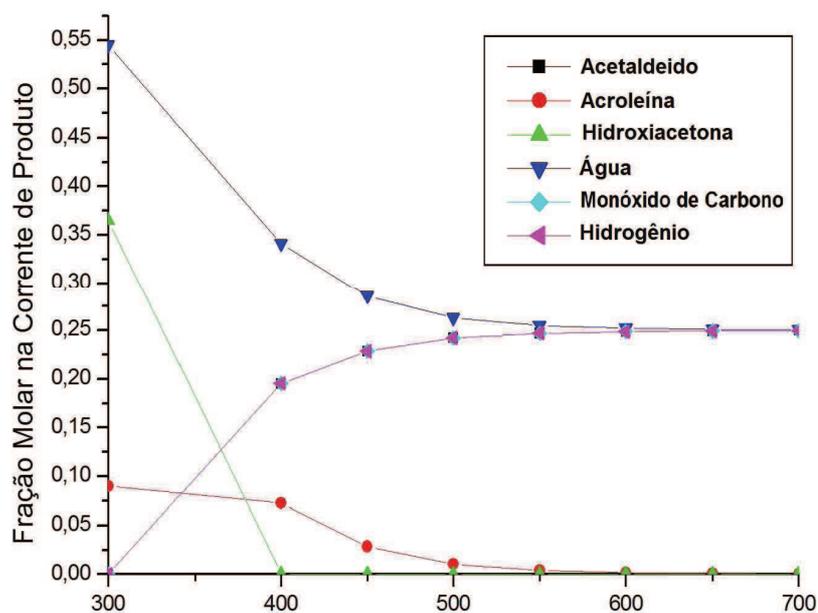
Component	Mole Fraction
GLYCERDA	TRACE
3-HYDROX	TRACE
DYHYDROX	TRACE
FYUVALD	183 PPB
GLYCEROL	TRACE
GLYCOL	TRACE
C2H4O-01	TRACE
C2H4O-02	0.250
ACRROLEIN	170 PPB

Utilizada esta metodologia, é possível calcular a composição dos produtos para dadas condições pré-determinadas de temperatura e vazão de alimentação dos reagentes. Realizada esta metodologia para as reações de pirólise, reforma a vapor, oxidação parcial e a reforma autotérmica, é possível analisar as curvas de produção para determinadas condições.

### 6.1.1 Resultados do *AspenTech*® para a Pirólise

Foram simuladas as composições no equilíbrio para a pirólise do glicerol em uma ampla faixa de temperatura entre 300-700°C, em condições de alimentação constante (100 mols/hora de glicerol) e a pressão atmosférica. Com este estudo, é possível aferir quais são as rotas favorecidas para uma dada temperatura em um ambiente não catalítico. Os resultados, os quais foram gerados pelo *AspenPlus* e plotados utilizando a licença acadêmica do *Origin 6*, são mostrados pela Figura 28, que correlacionam a fração molar de um dado componente na corrente de produto com a temperatura. Após uma primeira análise, observa-se que, dos intermediários, apenas o acetaldeído, a acroleína e o hidroxiacetona são produzidos em maior quantidade. Este resultado está de acordo com o autor que propôs o mecanismo (Lin, 2013). A Figura 28 mostra o resultado obtido a partir da simulação para a pirólise do glicerol utilizando o *software AspenTech*®.

Figura 28 – Composição do produto pela temperatura na condição de equilíbrio para a pirólise do glicerol a pressão de 1 bar.



Fonte: Próprio Autor

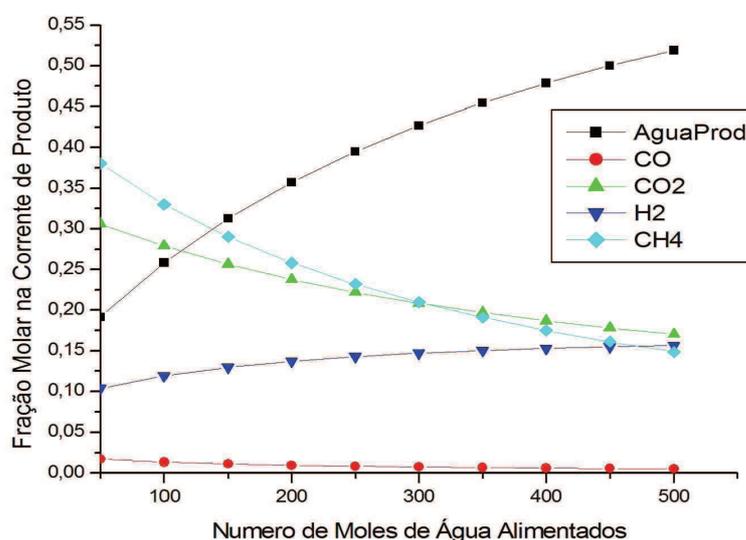
Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, já que a produção de gás de síntese (hidrogênio + monóxido de carbono) aumenta com a temperatura até se estabilizar, por volta de uma fração molar de 25% na corrente de produto. O pico de produção de acroleína se dá por volta de 553°C, como mostra a Figura 30, e a sua produção é inibida com o aumento da temperatura. A produção de água, devido à desidratação do combustível, diminui com a elevação da temperatura, e o craqueamento da molécula de glicerol ocorre preferencialmente inibindo a produção da acroleína e favorecendo a produção de gás de síntese. Observa-se que, neste caso, a produção de gás de síntese é competitiva com a desidratação do combustível. Analisando a Figura 28, chega-se a conclusão de que a temperatura é o parâmetro mais forte para determinar a seletividade da produção do gás de síntese e da acroleína.

### 6.1.2 Resultados do *AspenTech*® para a Reforma a Vapor

Para a reforma a vapor do glicerol, foi utilizada a condição já encontrada pela literatura e utilizada em reatores que utilizam este processo a 700 K e 1 atm. Fixadas as condições de operação e de alimentação de glicerol (100 mols/hora de glicerol), a alimentação de água é variada em condições que estão abaixo (menor que 300 mols/hora) ou acima (maior que 300 mols/hora) da condição estequiométrica. Utilizando esta metodologia, é possível estudar a composição do produto para condições otimizadas de temperatura e pressão.

A Figura 29 mostra o resultado obtido da simulação utilizando o *software AspenTech*® para a reforma a vapor do glicerol.

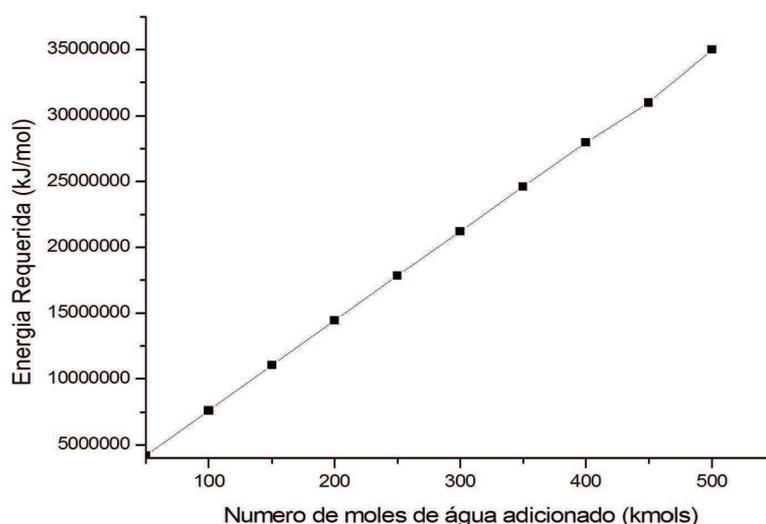
**Figura 29** – Composição da corrente de produto para a Reforma a Vapor do Glicerol.



Observa-se que, com o aumento da quantidade de água adicionada ao sistema, a produção de metano decresce, favorecendo a produção de hidrogênio, como mostra a Equação (54). Apesar da Figura 29 não deixar claro que a produção de hidrogênio aumenta drasticamente com a quantidade de água adicionada ao sistema, o resultado não é perceptível na figura devido ao fato da água adicionada ao sistema diluir a corrente de produto e a curva de produção de hidrogênio se comportar de maneira suave. Pode-se observar que a adição de água diminui drasticamente a produção de monóxido de carbono. Tal fato pode ser explicado pela reação *water gas-shift* ocorrendo no leito reacional de modo a consumir o monóxido de carbono e concentrar a corrente de hidrogênio como mostra a equação (10).

A reforma a vapor é um processo tipicamente endotérmica, requerendo altos *inputs* energéticos. Sabendo disto, a Figura 30 foi criada de modo a correlacionar a energia requerida com o número de moles de água adicionado. Observa-se que a relação é linear, mostrando que quanto maior a quantidade de água, maior a necessidade energética. Este resultado é de fácil compreensão, já que é sabido que, de início, é necessário realizar a vaporização da molécula de água e que a quantidade de calor fornecido é proporcional à massa de água adicionada ao sistema.

Figura 30 – Energia requerida para o processo de reforma a vapor do glicerol em função do número de moles de água adicionado;



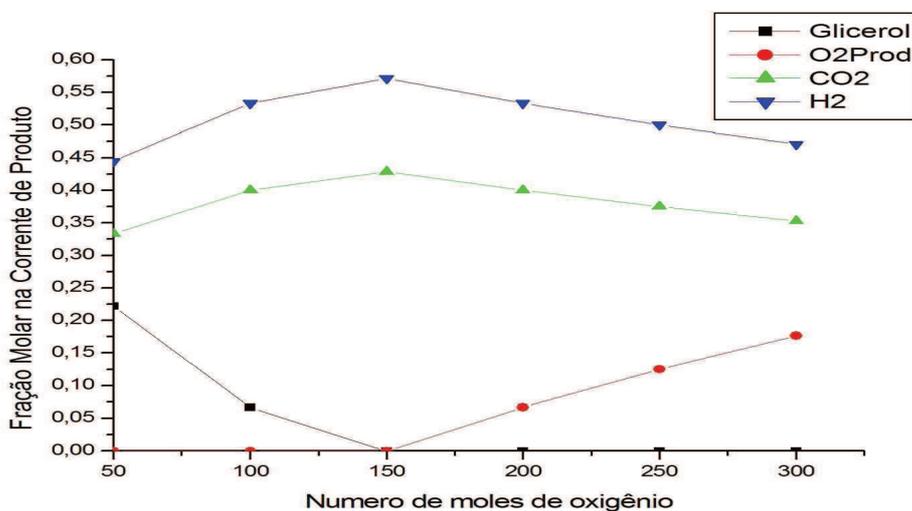
Fonte: Próprio Autor

### 6.1.3 Resultados do AspenTech para a Oxidação Parcial

A metodologia aplicada a esse estudo da oxidação parcial segue a condição comumente utilizada (temperatura de 700 K e pressão de 1 atm). Alimentando uma quantidade fixa de glicerol (100 mols/hora), a quantidade de oxidante foi variada em uma ampla faixa de alimentação (50-300 mols de O<sub>2</sub>) e, com isto, a corrente de produto e o calor requerido foram analisados.

A Figura 31 mostra os resultados obtidos utilizando o AspenTech® para a oxidação parcial do glicerol, onde a fração da corrente de saída com o número de moles de oxigênio adicionados são relacionados. A figura mostra que, para pequenas quantidades de oxigênio, a produção de hidrogênio chegou aos seus maiores valores e observa-se que não houve oxidante o suficiente para consumir todo o glicerol. Com grandes quantidades de oxigênio, todo o glicerol é consumido, havendo uma mínima produção de hidrogênio e uma predominância de dióxido de carbono e água no produto. Para grandes quantidades de oxidante, a combustão se processa aproximando-se de uma combustão completa, originando dióxido de carbono e água. Para pequenas quantidades de oxidante, a gaseificação é predominante produzindo principalmente monóxido de carbono e gás hidrogênio.

Figura 31 – Composição da corrente de produto para a Oxidação Parcial do Glicerol.

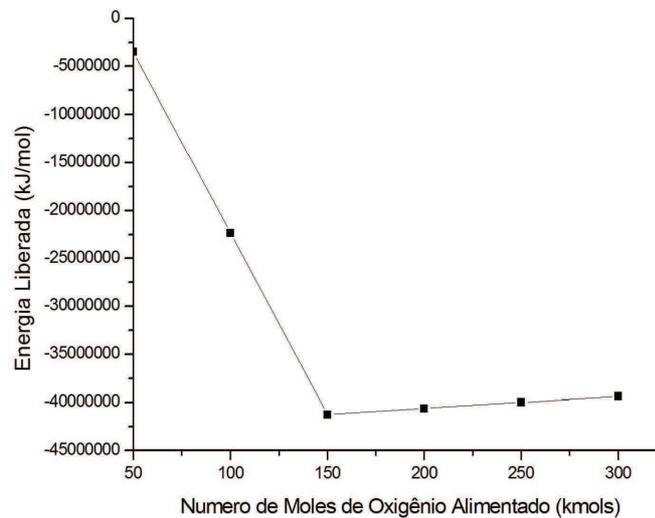


Fonte: Próprio Autor

Observa-se também que o saldo energético é função forte da quantidade de oxigênio alimentada. A quantidade de oxigênio alimentada favorece a liberação de calor no leito, entretanto a produção de gás de síntese é inibida. Quando a quantidade de oxigênio é limitada, a produção de gás de síntese é maximizada. Entretanto, ocorre o risco da reação

extinguir-se devido à deficiência energética. A Figura 32 representa este comportamento discutido acima.

Figura 32– Energia requerida para o processo de reforma a vapor do glicerol em função do número de moles de oxidante adicionado.



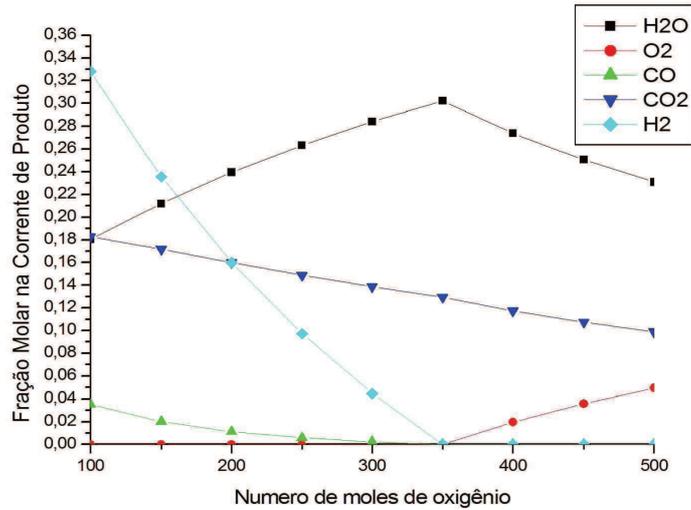
Fonte: Próprio Autor

A Figura 32 mostra um ponto de inflexão no ponto da mistura estequiométrica alimentando o sistema. Neste ponto, a tendência muda, pois a reação que antes requeria energia passa a liberá-la. Assim é preferível trabalhar em condições de mistura rica, ou seja, combustível em excesso e oxidante limitante visando à autossuficiência energética e à produção de gás hidrogênio.

#### 6.1.4 Resultados do AspenTech® para a Reforma Autotérmica

De posse dos resultados consistentes para as metodologias de decomposição térmica de biomassa propostas, optou-se por acoplar todas elas em uma única câmara de reação, dando origem à reforma autotérmica. O sistema mais complexo de decomposição térmica apresentado neste trabalho conta com a sustentabilidade energética característica da oxidação parcial e das elevadas frações de hidrogênio proveniente da reforma a vapor em um único sistema acoplado. O estudo do comportamento da corrente de produto foi realizado mantendo a vazão de água em condições estequiométricas e variando o número de moles do oxidante de 100 a 500 kmol/hr. Os resultados dessa simulação utilizando os AspenTech® e os dados pré-determinados para a reforma autotérmica são mostrados pela Figura 33.

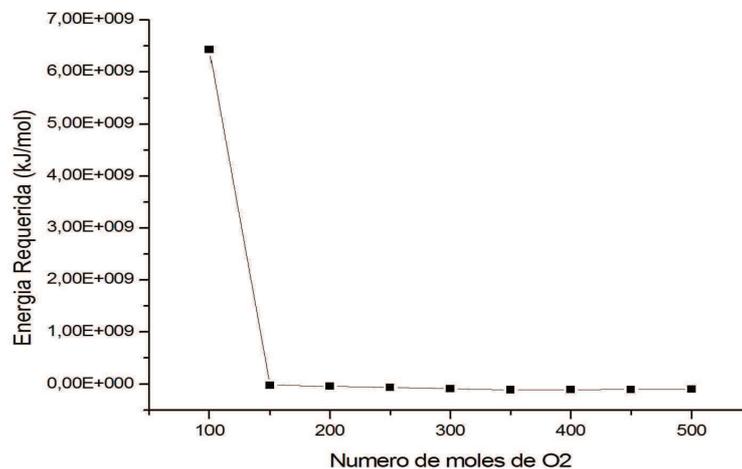
Figura 33 – Composição da corrente de produto para a Reforma Autotérmica do Glicerol.



Fonte: Próprio Autor

Como já foi discutido, a corrente de hidrogênio aumenta com o empobrecimento da alimentação de oxidante. Na reforma autotérmica, percebe-se que a concentração de monóxido é consumida até valores próximos à zero com o aumento da quantidade de água produzida no sistema, um comportamento típico da reação *W.G.S.* já comentada. Observa-se que o ponto de inflexão da passagem do comportamento da mistura de rica para pobre é facilmente observada na Figura 34. O ponto onde a reação passa a liberar energia ao invés de absorver é identificado como 150 kmol/hr de oxigênio. O ponto de mudança de comportamento do gráfico é o ponto ótimo para a operação, já que simultaneamente privilegia a autossuficiência energética e a produção de hidrogênio. Esta análise é extremamente conveniente quando se trabalha com a reforma autotérmica.

Figura 34– Energia requerida para o processo de reforma autotérmica do glicerol em função do número de moles de oxigênio adicionados.



Fonte: Próprio Autor

## 6.2 – Projeto do Reator de Gaseificação de Biomassa

### 6.2.1 *Projeto Construtivo*

O reator construído neste trabalho visa contemplar algumas características úteis a sua operação, quando se trabalha com gaseificação de biomassa. O reator construído tem como funcionalidades:

- Monitorar a temperatura no comprimento do reator;
- Monitorar o nível de biomassa no interior do reator;
- Coletar amostras na frente de chama e em outras regiões do leito;
- Homogeneizar a temperatura no interior do leito para evitar zonas de estagnação;
- Aquecer o leito uniformemente e de maneira progressiva;
- Exaurir os gases da combustão de maneira a garantir segurança para o operador;
- Isolar termicamente e eletricamente o aparato experimental do meio externo;
- Construir um protótipo compacto e de fácil manutenção;
- Controlar as vazões de alimentação facilmente.

Após construído, o reator necessitou de algumas modificações de modo a contornar algumas dificuldades de projeto encontradas. Tornou-se necessário assim mudar o projeto do reator original. A Figura 35 mostra o reator modificado. De modo a tornar a sua operação possível, foram realizados os seguintes ajustes e adaptações para a sua correta utilização.

- i. Construção de um tubo comunicante que liga o primeiro ao último carretel do reator de modo a tornar o nível visível ao operador;
- ii. Adaptação de isolantes construídos de *Kaowool*® entre os carretéis;
- iii. Construção de anilhas, as quais possuem um orifício de 1/16” no centro, que evitem a passagem de gases;
- iv. Utilização de uma bomba para succionar a amostra com uma dada pressão que evite a contaminação da mesma.
- v. Utilização da manta de vidro, *Kaowool*®, para a fixação da resistência em mola na parede do reator para um aquecimento satisfatório;

O reator foi modificado com as sugestões propostas, para que fosse possível a ocorrência da gaseificação de biomassa. Após esses empecilhos, tornou-se possível a operação do reator. A Figura 35 mostra o reator modificado com todas as alterações à sua correta operação. Observa-se que houve uma dificuldade espacial em alocar as coletas de amostra e os termopares no flange do reator, além da complicação em se fixar a resistência no carretel de aquecimento. Pela elevada amperagem, de até 4 amperes, a resistência escolhida foi de aço e, devido à natureza do material, a sua fixação na flange foi de difícil realização. Observa-se na Figura 35 que a manta de vidro foi utilizado para a fixação e isolamento da resistência no carretel, como também foi aplicada para a separação dos carreteis, prevenindo assim choques elétricos.

Figura 35 – Reator modificado.



Fonte: Próprio Autor

### 6.2.2 *Procedimento de Operação*

Foi realizada a gaseificação da biomassa, utilizando o primeiro estágio de aquecimento, e posteriormente realizou-se a análise do produto na interface sólido e líquido. A faixa de temperatura no qual a massa foi aquecida foi limitada pela capacidade da resistência aquecedora de 524 – 547 K. O aquecimento na base do reator gera uma mistura de gases com composição desconhecida, que posteriormente vão ser consumidas em uma frente de chama que se localiza acima da interface de líquido. Neste estágio, a temperatura na interface de aquecimento foi monitorada. Realizou-se a coleta de amostras de gases no ponto acima da

região onde se concentram as esferas de alumina. As amostras foram levadas para a cromatografia.

Foram coletadas as amostras no instante em que a temperatura estava variando muito lentamente com o tempo de aquecimento, ou seja, uma situação de regime quase permanente. Observou-se que a quantidade de glicerol variou muito pouco ao longo do tempo de aquecimento, concluindo-se que a produção de vapor é muito grande com o tempo de aquecimento para cada mol de combustível. A composição dos gases que foram coletados na exaustão do estágio de aquecimento é mostrada pela Tabela 4.

Tabela 4 – Composição dos gases de exaustão com o tempo e temperatura de aquecimento.

Amostra	Tempo(min)	Temperatura (K)	X <sub>CO2</sub>	X <sub>iso-C4H10</sub>	X <sub>iso-C5H12</sub>
1	95	524	0,357883	0,450762	0,19135
2	100	533	0,078737	0,69240	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

Valliyappan *et al.*(2007) afirmaram que, em baixas temperaturas, hidrocarbonetos são formados, sendo esses os principais concorrentes com a produção de hidrogênio. Pode-se observar que compostos intermediários, tais como estes listados, são os principais intermediários para a produção de hidrogênio. Observa-se que, na composição de produtos não existe glicerol na fase vapor, sabe-se que o ponto de bolha do glicerol é 455 K, logo, o glicerol preferencialmente se decompõe antes de mudar de fase. Analisado estes resultados pode-se chegar a conclusões interessantes sobre o estudo deste fenômeno.

- i. O glicerol preferencialmente se decompõe em hidrocarbonetos ao invés de mudar para a fase vapor;
- ii. Hidrocarbonetos são os principais produtos intermediários para a produção de gás de síntese;
- iii. O craqueamento da biomassa líquida em hidrogênio tem início a temperaturas elevadas;
- iv. A presença das esferas de alumina pode explicar a polimerização dos produtos da decomposição térmica do glicerol em moléculas com cadeia carbônica elevada, superiores a do próprio glicerol. A literatura aponta a alumina como um forte doador de

elétrons (Khulbe *et al.*, 2012). Este fato pode explicar a ocorrência da polimerização das cadeias carbônicas em cadeias maiores;

- v. A produção de dióxido de carbono nestas condições aponta uma produção anterior de monóxido de carbono proveniente de uma reação paralela à formação dos hidrocarbonetos.

Tais hidrocarbonetos formados através da gaseificação de biomassa representam os principais intermediários para a produção de gás de síntese. Em processos análogos, a temperaturas mais elevadas ocorre uma reação de decomposição posterior à produção de hidrocarbonetos, que leva à produção de hidrogênio e hidrocarbonetos de cadeia curta. Lin (2013) afirma que os principais intermediários para a produção de hidrogênio a partir da pirólise são a acroleína e o gliceraldeído. Como estes não foram detectados pelo cromatógrafo, sugere-se que esses componentes concentram-se na corrente líquida e sabe-se que os mesmos possuem um odor extremamente desagradável e são muitas vezes tóxico.

### 6.3 Bomba de Glicerol

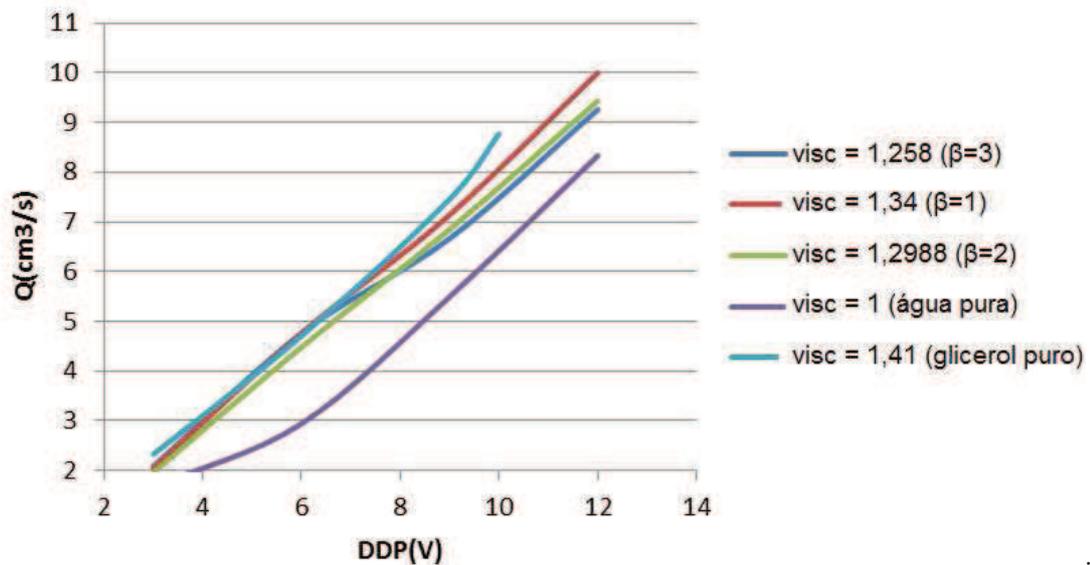
A bomba de combustível construída neste trabalho fornece um escoamento contínuo, com pequenas vazões e utilizando fluidos de alta viscosidade. Mostra-se como uma alternativa à utilização das bombas de deslocamento positivo, as quais não são indicadas nestes casos. A bomba desenvolvida para esta aplicação passou por uma série de testes com uma série de fluidos com viscosidade variando de  $1,41 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$  (glicerol) a  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$  (água). O teste consistiu em aplicar uma tensão entre os terminais, variando-se assim a rotação no eixo do motor que transmite o torque para o eixo da bomba.

Usando esta metodologia, é possível controlar a vazão de um dado fluido com uma viscosidade própria variando-se apenas a d.d.p. entre os terminais. Sabe-se que o motor acoplado no eixo da bomba muda o sentido de rotação alterando a ligação nos terminais. Este fato traz comodidade para o operador, oferecendo uma maior liberdade na montagem da bomba. Mudando o sentido da rotação do motor, a bomba pode succionar o fluido ao invés de impulsionar o mesmo, abrindo a possibilidade para projetos de outros equipamentos a partir do projeto original.

A Figura 38 mostra os dados obtidos experimentalmente, que relacionam a d.d.p. (V) aplicada aos terminais com a vazão ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) de saída da bomba, isto para fluidos com viscosidade variável de  $1,41$  a  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ . Os fluidos com as viscosidades apresentadas na Figura

36 foram obtidos diluindo o glicerol com água em misturas que apresentam 1, 2 e 3 partes de água, em massa, para valores de  $\beta$  igual a 1, 2 e 3 respectivamente.

Figura 36 – Tensão aplicada nos terminais vs vazão de saída para a bomba de fluido de alta viscosidade a vazão constante.



Próprio Autor

Analisando as curvas representadas pela Figura 36, observa-se que a maioria das curvas começam a uma vazão de aproximadamente 2 mL/s e a uma tensão de aproximadamente 3 volts. Para valores inferiores a esses, as folgas das engrenagens da bomba não permitem que o fluido escoe sendo necessário aumentar a rotação para que o fluido seja bombeado. A menor vazão alcançada foi com o glicerol puro operando a uma tensão de 0,7 V, que atingiu a vazão de 0,3690 mL/s. O resultado alcançado foi esperado, já que fluidos de alta viscosidade oferecem maior resistência ao escoamento. Apesar do protótipo da bomba de óleo ter funcionado satisfatoriamente, melhorias no projeto são necessárias já que vazões menores que as alcançadas são muitas vezes solicitadas e o projeto, quando operado com água, sofreu com a corrosão comprometendo as partes móveis. Sugere-se então a construção de engrenagens de *teflon* ou outro material que evite o desgaste do material.

## 7. CONCLUSÕES

Existem poucos trabalhos sobre a gaseificação do glicerol, resultados já conhecidos pela literatura foram encontrados, tais como a formação de hidrocarbonetos

anteriores à formação de gás de síntese e a formação de uma corrente líquida com substâncias tóxicas.

Algumas dificuldades encontradas na realização do trabalho foram devido à escassez de informações referentes à gaseificação de biomassa. Muitos trabalhos realizados no ramo são de cunho computacional, que necessitam de dados experimentais para a sua validação. Entretanto, resultados já conhecidos pela literatura foram encontrados, tais como a formação de hidrocarbonetos anteriores à formação de gás de síntese e uma corrente de líquido com substâncias tóxicas.

Os mecanismos de decomposição térmica do glicerol são extremamente complexos e o seu estudo é dificultado pela escassez de parâmetros termodinâmicos dos compostos intermediários para a formação de gás de síntese. O que se constata é a tendência pela inovação através de trabalhos tratando a gaseificação com processos em meio catalítico.

Verificou-se com essa pesquisa, que os mecanismos de decomposição encontrados se aproximam dos esperados para a decomposição térmica da biomassa, utilizando um meio inerte. Por outro lado, o comportamento dos principais intermediários frente à temperatura com utilização sem catalisadores é desconhecido.

O projeto do reator foi desenvolvido para construção do equipamento e acessórios de forma que tornou-se possível a sua operação dentro do esperado. Projetos anteriores, como o realizado por Benevides (2012), sofreu com a ineficiência de uma bomba que operasse com vazões constantes e baixas, mesmo com um sistema de aquecimento eficiente. Uma bomba de engrenagem foi construída e testada de maneira satisfatória para realizar a alimentação do reator.

Avanços significativos foram alcançados com o protótipo do novo reator descrito neste trabalho. Tais melhorias são de essencial importância para impulsionar o projeto de novos gaseificadores de biomassa. Tais melhorias são listadas abaixo:

- Aquecimento em múltiplos estágios, permitindo o estudo do produto em várias zonas de aquecimento;
- Aplicação de resistência em forma de mola com capacidade para 880 W;
- Medidor de nível capaz de monitorar todo o nível em todo o corpo do reator;
- Construção de uma bomba de engrenagem para a operação;
- Possibilidade de realizar a amostragem em várias alturas no corpo do reator;
- Preenchimento do interior do reator com um leito poroso constituído de esfera de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi realizado um balanço energético de modo a servir de base para estudos futuros, além de oferecer recursos técnicos e científicos para uma possível necessidade de uma ampliação de escala quando se fala em projeto de gaseificadores.

Como sugestão para novos estudos nessa temática, tem-se:

- Levantamento de dados termodinâmicos dos compostos intermediários para a produção de gás de síntese;
- Obtenção de parâmetros cinéticos catalíticos focados na decomposição térmica de biomassa;
- Estudo das metodologias de decomposição térmica e dos parâmetros que influenciam a qualidade do produto;
- Estudos de novas metodologias cromatográficas para a análise dos produtos da decomposição térmica do glicerol;
- Análise de novos mecanismos reacionais que possam satisfatoriamente descrever os fenômenos de gaseificação;
- Aperfeiçoar o projeto da bomba de óleo visando um protótipo otimizado e que atenda às necessidades requeridas.

## 9 REFERÊNCIAS

AHMED, S.; KRUMPELT, M.; Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*, n. 26, p. 291–301, 2011.

BALAT, M., Potencial Alternatives to Edible oils for biodiesel production – A review of current work. *Energy Conversion and Management*, n. 52, p. 1479-1492, 2011.

CHEN, H.; DING, Y.; CONG, N.T.; DOU, B.; DUPONT, V.; GHADIRI, M.; WILLIAMS, P. T.; A comparative study on hydrogen AUTHAYANUN, S.; ARPORNWICHANOP, A.; PATCHARAVORAACHOT, Y.; WIYARATN, W.; ASSABUMRUNGRAT, S.; Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature, *PEMFCs international journal of hydrogen energy*, n. 36, p. 267-275, 2011.

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

BENEVIDES, R. P.; Desenvolvimento de Reator Poroso de Gaseificação de Biomassa Líquida por Oxidação Parcial Aplicado ao Glicerol. Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFC, Fortaleza-CE. *Production from Steam-glycerol Reforming: Thermodynamics and Experimental Renewable Energy*, n. 36, p. 779-788. 2011.

CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA A. A.; Steam reforming of glycerol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Today*, n. 178, p. 25– 33, 2011.

CHANGBIN J. ZENG X.; GENG S. DONG L.; WANG L. GAO S. XU G.; Biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor: Characterization and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, n. 168, p. 839–847, 2011.

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

CZERNIK S, FRENCH R, FEIK C, CHORNET E., Hydrogen bycatalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *Ind Eng Chem Res*; n. 41, p. 4209-4215. 2002.

GUO S.; CAO C.; YIN J. LU X.; ZHANG X.;. *Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor*. Hydrogen Energy Publications n.37, p. 5559-5568, 2012.

OOI, T.L.; YONG, K.C.; HAZIMAH, A.H.; DZULKEFLY, K.; WAN-YUNUS, W.M.Z.; *J. Glycerine Residue – A Rich Source of Glycerine and Medium Chain Fatty Acids*. *J Oleo Sci*. n. 53, p.29-33, 2004.

KIRTAY, E.; Recent Advances in Production of Hydrogen from Biomass. *Energy Conversion and Management*, n. 52, p. 1778–1789, 2011.

KENNEDY, L. A.; FRIDMAN, A. A.; SABELIEV, A. V., Superadiabatic Combustion in Porous Media: wave propagation, instabilities, new type of chemical reactor, *Fluid Mechanics Research* 22, n. 95, pp. 1-26, 1995.

KHULBE, K. C.; KUMAR, A., MANN, R.S.; Electron Accepting and Donating Sites in Silica-Alumina. *Kinetics and Catalysis*. v.34, p. 317-320, 2012.

PANWAR N. KOTHARIB R. TYAGIO V. Thermochemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p.1801-1816, 2012.

PAINE. J.B.; PITHAWALLA. Y.B.; NAWORAL. J.D.; THOMAS. J. C.; Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: part 1: the pyrolysis of glycerin: discovery of competing fragmentation mechanisms affording acetaldehyde and formaldehyde and the implications for carbohydrate pyrolysis, *J Anal Appl Pyrolysis*, v. 80, p. 297-311, 2007.

POMPEO. F.; SANTORINI. G.F.; NICHIO. N, N.; Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO<sub>2</sub> and Ni/SiO<sub>2</sub>, *Catalysts Catalysis Today*, v. 172, p. 183– 188, 2011.

LIN, Y. C.; Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v .38, p. 2678-2700, 2013.

MATURANA, A.Y.; PAGLIUSO, J.D. (2001). Thermal Decomposition behavior of gross glycerin. In: *Proceedings of the 21<sup>st</sup> International Congress of Mechanical Engineering*, 2011, Natal, Brazil: ABCM

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

MME (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA)  
[http://www.mme.gov.br/site/menu/select\\_main\\_menu\\_item.do?channelId=9771](http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=9771), acessada em Julho 2007.

RENNARD, D.C.; Catalytic partial oxidation of pyrolysis oils [Ph.D. thesis]. Minneapolis: University of Minnesota; 2009.

RIVALDI, J.R.; SARROUB, B.F.; FIORILO, R.; SILVA, S.S. Glicerol de biodiesel. *Biotechnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 37, p. 44-51, 2007.

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

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

VALLIYAPPAN, T.; Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes, 107 f. Dissertação de Mestrado, Departamento de Department Of Chemical Engineering, University Of Saskatchewan, Saskatchewan, 2004.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A.K.; Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4476–4483, 2008.

WANG, Z.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A.; Glycerol production by microbial fermentation: a review. *Biotechnol Adv.* v. 19: p. 201-23, 2001.

WOLFRAM, A.; Propriedades Físico- Química do Glicerol. Disponível em:  
< <https://www.wolframalpha.com/input/?i=glycerol> > Acesso em; 4 de março de 2014

## ANEXOS

Código Criado no EES (Engineering Equation Solver)

“Reação de combustão”

$$Y7*(C_nH_mO_l + (n+m/4-1/2)/(YO2Ar*PHI)*(YO2Ar*O2 + YN2Ar*N2)) = YCO*CO + YCO2*CO2 + YH2*H2 + YH2O*H2O + YN2*N2 + YO2*O2 + YCH4*CH4 + YC*C(S)$$

“Parâmetros de entrada”

$$YO2Ar = 0,21 \quad \text{“Fração de oxigênio no ar”}$$

$$YN2Ar = 1 - YO2Ar \quad \text{“Fração de nitrogênio no ar”}$$

$$Hfuel = -1662e3 \quad \text{“entalpia de combustão do glicerol”}$$

“Balanço de massa”

$$YCO + YCO2 + YH2 + YH2O + YN2 + YO2 = 1 \quad \text{“Balanço de componentes na saída”}$$

$$Y7*n = YCO + YCO2 \quad \text{“Balanço carbono”}$$

$$Y7*m = 2*YH2 + 2*YH2O \quad \text{“Balanço hidrogênio”}$$

$$Y7*(1 + 2*(n+m/4-1/2)/PHI) = YCO + 2*YCO2 + YH2O + 2*YO2 \quad \text{“Balanço de oxigênio”}$$

$$Y7*((YN2Ar/YO2Ar)*2*((n+m/4-1/2)/PHI)) = 2*YN2 \quad \text{“Balanço de nitrogênio”}$$

“Equações de equilíbrio químico”

$$k8*YH2O*((Pch/Pref)**0,5) - YH2*(YO2**0,5) = 0 \quad \text{“formação dá água no equilíbrio”}$$

$$k9*YCO2*((Pch/Pref)**0,5) - YCO*(YO2**0,5) = 0 \quad \text{“formação do CO2 no equilíbrio”}$$

“cálculo das constantes de equilíbrio”

$$\ln(k8) = (g0H2 + 0,5*g0O2 - g0H2O)/(R*Tch)$$

$$\ln(k9) = (g0CO + 0,5*g0O2 - g0CO2)/(R*Tch)$$

“Cálculo das energias livres e Gibbs a uma dada pressão de referencia (P°)”

$$g0H2 = \text{Enthalpy}(H2; T=Tch) - Tch * \text{Entropy}(H2; T=Tch; P=Pref) \quad [J/kmol]$$

$$g0O2 = \text{Enthalpy}(O2; T=Tch) - Tch * \text{Entropy}(O2; T=Tch; P=Pref) \quad [J/kmol]$$

$$g0H2O = \text{Enthalpy}(H2O; T=Tch) - Tch * \text{Entropy}(H2O; T=Tch; P=Pref) \quad [J/kmol]$$

$$g0CO = \text{Enthalpy}(CO; T=Tch) - Tch * \text{Entropy}(CO; T=Tch; P=Pref) \quad [J/kmol]$$

$$g0CO2 = \text{Enthalpy}(CO2; T=Tch) - Tch * \text{Entropy}(CO2; T=Tch; P=Pref) \quad [J/kmol]$$