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

WELKSON CARNEIRO DE ARAÚJO

ANÁLISE DO EFEITO DO ESCOAMENTO RECÍPROCO EM QUEIMADOR POROSO VOLUMÉTRICO

FORTALEZA
2016

WELKSON CARNEIRO DE ARAÚJO

ANÁLISE DO EFEITO DO ESCOAMENTO RECÍPROCO EM QUEIMADOR POROSO VOLUMÉTRICO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Coorientador: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos

FORTALEZA

2016

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)

A692a Araújo, Welkson Carneiro de.
Análise do efeito do escoamento recíproco em queimador poroso volumétrico / Welkson Carneiro de Araújo. – 2016.
111 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire .
Coorientação: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos .

1. Combustão em Meios Porosos. 2. Escomento recíproco. 3. Excesso de entalpia. I. Título.
CDD 620.1

WELKSON CARNEIRO DE ARAÚJO

ANÁLISE DO EFEITO DO ESCOAMENTO RECÍPROCO EM QUEIMADOR POROSO VOLUMÉTRICO

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 23/09/2016

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

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

_____

Prof.ª Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Prof. Dr. João Batista Furlan Duarte
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

A Deus.

Aos meus pais, Francy e José.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças e fé para superar todas as dificuldade.

Aos prof. Dr. Francisco Nivaldo e William Barcellos, por todo tempo dedicado a me ajudar a desenvolver este trabalho. Por terem me motivado a melhorar, a descobrir e aperfeiçoar minhas qualidades profissionais.

Aos professores participantes da banca examinadora deste trabalho pelo tempo e pelas valiosas colaborações e sugestões.

À minha família, que contribuiu com minha educação e sempre me motivou a batalhar por meus objetivos.

À Mariana de Freitas Moreira, minha noiva, por me apoiar em minhas escolhas profissionais, pela paciência e por me motivar a concluir este trabalho.

Aos atuais e antigos integrantes do LACER, especialmente Thiago Dantas e Rafael Siqueira, por terem contribuído para a execução deste trabalho.

“O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas pelas dificuldades que superou no caminho.”

Abraham Lincoln

RESUMO

Esta dissertação consiste de um estudo teórico-experimental, com base nos fundamentos da tecnologia da Combustão em Meios Porosos (CMP), a respeito do efeito do escoamento recíproco sobre o desempenho de um queimador volumétrico, quando comparado com a condição de escoamento unidirecional. Essa tecnologia tem despertado atenção de especialistas em combustão quanto à sua aplicação em energias renováveis, nos âmbitos acadêmico e empresarial, devido à possibilidade de queima de combustíveis de baixo poder calorífico, associada ao aumento da faixa de inflamabilidade da mistura ar-combustível, obtendo baixíssimas emissões de gases poluentes. Nessa pesquisa foi utilizado um aparato experimental composto por um queimador poroso constituído de esferas de alumina (Al_2O_3), um sistema de reversão do escoamento dos gases, um sistema de monitoramento e aquisição de dados e um sistema para análise de NO_x e CO. Os experimentos foram realizados em uma ampla faixa de razão de equivalência ($0,1 \leq \Phi \geq 0,9$) e velocidade de escoamento dos gases ($0,1 \leq v_g \geq 0,3$). A partir de dados experimentais sobre perfis de temperatura, emissões e eficiência e, através dos conceitos clássicos sobre *excesso de entalpia* e modelos teóricos para cálculo de temperatura e emissões, foi realizada uma análise comparativa entre as condições de operação do queimador poroso (escoamento unidirecional e recíproco). Os resultados mostraram que a utilização do escoamento recíproco aumenta a quantidade de calor recirculado para a mistura fresca em relação à condição de escoamento unidirecional, propiciando consequentemente a obtenção de uma taxa de reação mais elevada, eficiência de extração de energia acima de 90% e emissões ultrabaixas de CO e NO_x, 0,5 e 1 ppm, respectivamente. Além disso, a recirculação de calor torna-se fundamental para o processo em razões de equivalências ultra baixas ($\Phi \leq 0,4$), onde o efeito do *excesso de entalpia* na zona de reação pode ser melhor caracterizado. Como resultado desse maior calor recirculado, ocorre a extensão dos limites de inflamabilidade do combustível, tornando a aplicação do fluxo recíproco acentuadamente mais vantajosa nessa faixa de razão de equivalência. Por fim, os elementos utilizados nesta pesquisa como ferramentas de metodologia de interpretação dos fenômenos da CMP, tanto o aparato experimental como os modelos analítico e numérico e o software GASEQ para cálculo do equilíbrio químico, mostraram-se apropriados para permitir uma analise dos processos e do conceito de *excesso de entalpia* com certa consistência.

Palavras-chave: Combustão em Meios Porosos, escoamento recíproco, *excesso de entalpia*.

ABSTRACT

This dissertation consists of a theoretical-experimental study, based on the fundamentals of Combustion in Porous Media technology, about the effect of reciprocal flow on the performance of a volumetric burner when compared in the unidirectional flow condition. This technology has attracted attention of combustion experts as to its application in renewable energy in the academic and business areas due to the possibility of burning low calorific fuels, associated with increased flammability range of air-fuel mixture, obtaining very low greenhouse gas emissions. In this study, it was used an experimental apparatus composed of a porous burner consisting of alumina spheres (Al_2O_3), a reversing the flow of gases system, a monitoring system and a data acquisition system and a analysis system of NO_x and CO. The experiments were conducted in a wide equivalence ratio range ($0,1 \leq \Phi \geq 0,9$) and gas flow velocity ($0,1 \leq v_g \geq 0,3$) . From experimental data on temperature profiles, emissions and efficiency and, through the classical concepts of excess enthalpy and theoretical models for calculating temperature and emissions, a comparative analysis for both operating conditions of the porous burner was performed (unidirectional and reciprocal flow). The results showed that the use of the reciprocal flow increases the amount of recirculated heat to the cool mixture in relation to unidirectional flow condition enabling to obtain a higher reaction rate, energy extraction efficiency above 90% and ultra-low emissions of CO and NO_x, 0,5 e 1 ppm, respectively. Furthermore, the heat recirculation becomes crucial for the process in ultra-low equivalence ratios ($\Phi \leq 0,4$) where the effect of *excess enthalpy* in the reaction zone may be better characterized. As a result of this larger recirculated heat, it happens a length of the fuel flammability limits, making the application of reciprocal flow markedly advantageous in this equivalence ratio range. Finally, the elements used in this research as tools for the interpretation of CMP phenomena, both the experimental apparatus and the analytical and numerical models, and the GASEQ software to calculate the chemical equilibrium, were shown to allow an analysis of the processes and of the concept of *excess enthalpy* with a certain consistency.

Keywords: Combustion in Porous Media, reciprocal flow, *excess enthalpy*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Perfil de distribuição de temperatura da CMP do metano em relação combustão adiabática em função da razão de equivalência..... 24

Figura 2 – Propagação da onda de Combustão em Meios Porosos..... 28

Figura 3 – Escoamento da mistura ar-combustível no sistema recíproco..... 31

Figura 4 – Propagação de ondas da Combustão em Meios Porosos com fluxo recíproco (gráfico qualitativo)..... 32

Figura 5– Representação esquemática da variação da entalpia dos gases através de uma chama a pressão constante com recirculação de calor (linha cheia), e através de uma chama sem recirculação de calor (linha tracejada)..... 34

Figura 6– Limite inferior de inflamabilidade de alguns hidrocarbonetos em função da temperatura inicial dos gases 35

Figura 7– Eficiência de combustão em função do tempo de reversão do escoamento (Φ=0,96 e v_g=0,17 m/s)..... 39

Figura 8– Energia total de Gibbs em função do avanço da reação..... 44

Figura 9– Arranjo geral da Caldeira Superadiabática e componentes periféricos..... 53

Figura 10– Vista em corte da parte superior da Caldeira Superadiabádica..... 55

Figura 11– Sistema de suprimento de água/vapor da Caldeira Superadiabática..... 56

Figura 12– Escoamento recíproco da mistura ar-combustível na Caldeira Superadiabática..... 58

Figura 13– Componentes do sistema de reversão..... 59

Figura 14– Vista esquemática do sistema de aquisição de dados da Caldeira Superadiabática..... 60

Figura 15– Interface gráfica do software LabView para monitoramento de todos instrumentos do experimento..... 61

Figura 16– Sistema para medição de NO_x e CO..... 65

Figura 17– Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso. Escoamento recíproco e unidirecional. Φ=0,8 e v_g=0,2m/s. Biogás..... 67

Figura 18– Perfil de distribuição de temperatura (experimental e numérica) da em função do comprimento do meio poroso. Escoamento unidirecional. Φ=0,4 e v_g=0,2m/s. Metano..... 69
Figura 19– Perfil de distribuição de temperatura (experimental e numérica) em função do comprimento do meio poroso. Escoamento recíproco. Φ=0,4 e v_g=0,2m/s. Metano..... 69
Figura 20– Perfil de distribuição de temperatura (experimental e analítica) em função do comprimento do meio poroso. Escoamento unidirecional. Φ=0,4 e v_g=0,2m/s. Metano..... 70
Figura 21– Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso e razão de equivalência. Escoamento unidirecional. v_g=0,2m/s. Metano..... 72
Figura 22– Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso e razão de equivalência. Escoamento recíproco e vg=0,2m/s. Metano..... 73
Figura 23– Perfil de distribuição em função do comprimento do meio poroso e razão de equivalência. Escoamento recíproco e v_g=0,2m/s. Biogás..... 73
Figura 24– Perfil de distribuição de temperatura da combustão do metano e biogás em função do comprimento do meio poroso. Escoamento recíproco. Φ=0,5 e v_g=0,3m/s..... 74
Figura 25– Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso e diferentes velocidades de escoamento dos gases. Escoamento recíproco. Φ=0,1. Biogás..... 75
Figura 26– Temperatura de exaustão da combustão do metano e biogás em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g=0,2 e 0,3 m/s. Metano e Biogás..... 76
Figura 27– Temperatura de exaustão para a combustão do metano em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g=0,2m/s..... 77
Figura 28– Calor extraído da combustão do metano e biogás em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g=0,2m/s..... 78
Figura 29– Eficiência de extração em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g=0,2m/s. Metano e Biogás..... 78

Figura 30– Eficiência de extração em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g=0,2m/s. Metano..... 79
Figura 31– Emissões de NO_x em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g=0,2m/s. Metano e Biogás..... 80
Figura 32– Emissões de NO_x em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g=0,2m/s. Metano..... 81
Figura 33– Emissões de CO em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g=0,2m/s. Metano..... 83
Figura 34– Emissões de CO em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g=0,2m/s. Biogás..... 83
Figura 35– Emissões de CO em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g=0,2m/s. Metano..... 84
Figura 36– Função excesso de entalpia na região da chama em função da razão de equivalência. Escoamento unidirecional e recíproco. v_g=0,2m/s..... 85
Figura 37– Tubo de quartzo + fio resistível + isolamento térmico de Kaowool..... 98
Figura 38– Caldeira Superadiabática sem a carcaça de proteção..... 98
Figura 39– Trocadores de calor..... 99
Figura 40– Caldeira Superadiabática..... 99
Figura 41– Analisador de CO..... 99
Figura 42– Analisador de NO_x..... 100
Figura 43– Vista geral da bancada experimental. Caldeira Superadiabática + Sistemas periféricos..... 100
Figura 44– Fluxograma do código one-step..... 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do Biogás do LCCV..... 101

LISTA DE SIMBOLOS

A	–	Área	[m²]
d_{ex}	–	Diâmetro do trocador de calor	[m]
D	–	Coeficiente de difusão de massa e calor / Diâmetro	[m²/s] / [m]
L	–	Comprimento	[m]
T	–	Temperatura	[K]
v	–	Velocidade	[m/s]
x	–	Coordenada espacial de comprimento	[m]
t	–	Coordenada temporal	[s]
Φ	–	Razão de equivalência combustível-ar	
c_p	–	Calor Específico	[J/kg.K]
ρ	–	Densidade	[kg/m³]
k ou λ	–	Condutividade Térmica	[W/m.K]
Δ	–	Variação	[%]
t_c	–	Tempo de Meio-Ciclo	[s]
β	–	Coeficiente de perda de calor	[W/m³.K]
ε	–	Porosidade	
Q	–	Calor /Calor liberado pela reação	[J]
$\dot{q}$		Taxa de transferência de calor ao longo do comprimento do reator	[J/m^2.s]
LHV	–	Poder calorífico inferior	[J/kg]
E	–	Energia	[J]
E_a	–	Energia de ativação	[kJ/mol]
$\dot{m}$	–	Vazão mássica	[kg/s]
$H_{reação}$	–	Energia liberada pela reação	[J]
w	–	Taxa de produção de massa de produtos por unidade de volume	[kg/m^3.s]
Y	–	Fração mássica	
y	–	Fração molar	
α	–	Fração molar de CO_2 no biogás	
η	–	Eficiência	
$\dot{Q}$	–	Potência / Taxa de transferência de calor	[W]

$\dot{W}$	–	Potência / Taxa de trabalho	[W]
H ou h	–	Entalpia	[J/kg]
g	–	Gravidade	[m/s^2]
z	–	Altura	[m]
Ru	–	Constante universal dos gases	[J/mol.K]
MM ou PM	–	Peso molecular	[kg/kmol]
h_v	–	Coeficiente de convecção volumétrico	[W/m^{3}K]
d_o	–	Diâmetro da partícula	[m]
v	–	Massa de oxigênio por unidade de massa estequiométrica de combustível	
u_n	–	Velocidade do gás a montante	[m/s]
c_{ex}	–	Quantidade de combustível não queimado	[kg] ou [mol]
c_{in}	–	Quantidade de combustível que entra	[kg] ou [mol]
F	–	Fator de troca radioativa	
σ	–	Constante de Stephan-Boltzmann	[W/m^2.K^4]
Nu	–	Número de Nusselt	
Pr	–	Número de Prandtl	
Re	–	Número de Reynolds	
θ	–	Adimensional de temperatura	
ζ	–	Adimensional de posição	
$\mathcal{H}$	–	Função *excesso de entalpia*	
Γ_ϵ	–	Razão entre as condutividades efetivas do sólido e gás	
Le	–	Número de Lewis	
N_ϵ	–	Parâmetro de transferência de calor entre as fases	
D_a	–	Número de Damköhler	
S	–	Entropia	
G	–	Energia de Gibbs	
O_2	–	Gás Oxigênio	
CH_4	–	Gás Metano	
CO	–	Gás Monóxido de Carbono	
CO_2	–	Gás Dióxido de Carbono	
Al_2O_3	–	Óxido de Alumínio / Alumina	

H_2O	–	Vapor de água
N_2	–	Gás Nitrogênio
NO	–	Monóxido de Nitrogênio
NO2	–	Dióxido de Nitrogênio
NO_x	–	Óxidos de Nitrogênio
N_2O	–	Óxido Nitroso
O_3	–	Ozônio
OH	–	Hidroxila
HCN	–	Cianeto de Hidrogênio
CN	–	Cianeto

Sub-índices:

0	–	Entrada / ambiente/ inicial
ad	–	Adiabática
cw	–	Onda de combustão
ex1	–	Trocador de calor em cobre
ex2	–	Trocador de calor em aço inox
g	–	Gás
s	–	Sólido
vc	–	Volume de controle
al	–	Alumina
e	–	Entra
s	–	Sai
F	–	Combustível
O	–	Oxidante
p	–	Produtos
i	–	Espécie química *i* / inicial
rec	–	Recirculado
c	–	Combustão

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMP	Combustão em Meios Porosos	
CQPFR	Caldeira de Queimador Poroso e Fluxo Recíproco	
QPFR	Queimador Poroso e Fluxo Recíproco	
LACER	Laboratório de Combustão e Energias Renováveis	
UFC	Universidade Federal do Ceará	
SCFH	*Standard Cubic Feet Per Hour*	[ft^3/h]
	(Pé Cúbico por Hora)	
LCCV	Líquido da Casca do Coco Verde	
UASB	*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*	
	(Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente)	
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	
VARIAC	Variador de Tensão de Corrente Alternada	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19
2 OBJETIVOS 22
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 23
3.1 Tecnologia de base 23
3.1.1 Combustão em Meios Porosos 23
3.1.2 Fluxo recíproco 30
3.1.3 Excesso de entalpia 33
3.2 Referências bibliográficas aderentes a pesquisa. 35
3.3 Ferramentas numéricas e analíticas de análise teórica. 40
3.3.1 Análise termodinâmica 40
3.3.1.1 Equacionamento do processo de combustão 40
3.3.1.2 Balanço de energia 41
3.3.2 Modelos para simulação computacional. 43
3.3.2.1 Produtos da combustão em equilíbrio químico - Utilização do software GASEQ 43
3.3.2.2 Modelo numérico: single-step (one-step) 45
3.3.2.3 Modelo analítico 47
4 METODOLOGIA 53
4.1 Estudo experimental 53
4.1.1 Protótipo de estudo 53
4.1.1.1 Caldeira Superadiabática 53
4.1.1.2 Sistema de reversão dos gases 57
4.1.2 Instrumentos 59
4.1.2.1 Sistema de aquisição de dados 59
4.1.2.2 Analisadores de gases (NO_x e CO) 63
4.2 Procedimento experimental 66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 67
6 CONCLUSSÃO 91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 92
ANEXOS 98
A.1 Imagens do aparato experimental 98

A.2 Biogás do LCCV..... 101
A.3 Minimização da Energia Livre de Gibbs através dos Multiplicadores de Lagrange..... 102
A.4 Detalhes sobre o Modelo numérico. *Single-step"One-step"*..... 105

1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea funciona segundo processos demandantes de grande disponibilidade de energia e, de acordo com Hinrichs e Kleinbach (2003), esse insumo é um dos principais constituintes do desenvolvimento sócio e econômico, indispensável para a criação de bens e o fornecimento de serviços a partir de recursos naturais. Neste contexto, os sistemas térmicos que envolvem processos de queima de combustíveis fósseis são responsáveis pelo maior percentual do suprimento de energia mundial, muito embora apresentem evidências de impactos sobre o meio ambiente. Por outro lado, a dependência desses combustíveis, cada vez mais onerosa, aliada ao contínuo crescimento da demanda energética mundial e a necessidade de minimizar o impacto ambiental, provocado pelas emissões de gases de efeito estufa, são fatores que impulsionam o desenvolvimento de novos processos de combustão, em especial no âmbito das energias renováveis (ESTEVES, 2014).

Por essa razão, algumas tecnologias não convencionais de combustão têm surgido como alternativas de engenharia para se obter processos mais limpos e eficientes, sobretudo visando o aproveitamento do potencial energético dos combustíveis de baixo poder calorífico, como é o caso do biogás com elevadas concentrações de CO_2 e H_2S utilizado nas pesquisas de Camelo (2012) e Siqueira (2015). Além disso, os sistemas periféricos de sistemas térmicos de combustão, que funcionam como acessórios de operação e controle de processo, têm sido modernizados através de estratégias de engenharia que promovam o aumento de eficiência desses sistemas térmicos. Como exemplo, a recirculação de calor dos produtos de combustão é uma técnica frequentemente aplicada aos processos de combustão com o objetivo de pré-aquecer os reagentes e aumentar a temperatura da chama, consequentemente, aumentar a taxa de reação (PEREIRA, OLIVEIRA e FACHINI, 2009; PEREIRA, 2002). De acordo com Pereira (2002), altas taxas de conversão de reagentes em produtos saturados garantem economia de combustível e diminuição dos custos de geração de energia, melhorando a eficiência nos processos de combustão. Pereira (2002) ressalta ainda que a geração de vapor com um sistema com recirculação de calor, por exemplo, pode operar com menos combustível que esse mesmo sistema operando na sua condição original, pois essa recirculação aproveita a energia que seria rejeitada para o ambiente, como uma forma de aumentar a energia que entra no evaporador e, consequentemente, aumentar capacidade de geração. Assim, caldeiras de leito fluidizado, gaseificadores de carvão ou biomassa, fornos cerâmicos e inúmeros outros processos também se utilizam dessa recirculação de calor e, em todos os casos, há um aumento significativo na eficiência global do sistema.

Alinhada com esse propósito de aumentar a eficiência de processo, a tecnologia da Combustão em Meios Porosos (CMP), também conhecida como “Combustão de Filtração”, tem sido empregada como uma opção tecnológica para desenvolvimento de sistemas térmicos de combustão de menor impacto ambiental. Basicamente, a CMP é uma tecnologia de combustão não convencional que opera segundo um processo de oxidação da mistura ar-combustível ocorrendo nos interstícios de uma matriz porosa. O meio poroso, que preenche completamente a câmara de combustão do equipamento, modifica significativamente os fenômenos de transferência de calor presentes no processo (BARCELLOS *et al*., 2007). A aplicação dessa tecnologia resulta em menores índices de emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO), em relação aos equipamentos convencionais (KENNEDY, FRIDMAN e SAVELIEV, 1995).

Segundo Barcellos, Saveliev e Kennedy (2006), uma Caldeira de Queimador Poroso com Fluxo Reciproco (CQPFR), comumente chamada de Caldeira Superadiabática, tem atingido eficiências de combustão elevada, com eficiência de extração de calor da zona de reação superiores a 90% e níveis de emissões de CO e NO_x inferiores a 1 ppm. Além da baixíssima emissão de gases poluentes, de acordo com Contarin (2001), a CMP estende significativamente os limites de inflamabilidade da mistura ar-combustível, até as regiões de misturas ultra pobres ou ultra ricas, mantendo excelente estabilidade de reação. Queimadores dotados de uma matriz porosa conseguem experimentar razões de equivalência correspondentes a misturas ultra pobres e ultra ricas, em torno de 0,1 e 10, respectivamente, o que é impossível para queimadores convencionais (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012; ARAÚJO, 2013).

Nos últimos anos, pesquisadores do Laboratório de Combustão e Energias Renováveis (LACER) da Universidade Federal do Ceará têm desenvolvido novos modelos de equipamentos e sistemas térmicos de combustão, tais como: aquecedores, caldeiras e gaseificadores, a partir da aplicação dessa tecnologia não-convencional em projetos de reatores (BARCELLOS, HILUY FILHO e DUTRA, 2006; BARCELLOS *et al*., 2009a). Entretanto, historicamente, vários autores, tais como: Takeno, Sato e Hase (1981), Wichman e Vance (1997), Pereira e Oliveira (2004) e Pereira, Oliveira e Fachine (2009, 2010 e 2011), têm buscado justificativas científicas para fundamentar as razões que explicam a maior eficiência e menores emissões dos queimadores porosos. Objetivamente, esses pesquisadores têm investigado a combustão em meios porosos inertes, tanto para queimadores radiantes como volumétricos, e a conclusão dos estudos tem focado a função adimensional *excesso de*

entalpia, como o elemento conceitual que pode consubstanciar o entendimento da CMP. Em princípio, essa função quantifica a energia adicional ao processo, com base na indicação da temperatura, obtida na chama pré-misturada em meio poroso inerte, em relação a temperatura adiabática. Embora o fenômeno de *excesso de entalpia* em meios porosos seja conhecido há décadas, suas propriedades, características e peculiaridades ainda são insuficientemente estudadas. Entretanto, vários pesquisadores têm se debruçado sobre esse tema, tentando analisar com profundidade o conceito *excesso de entalpia*, motivados pelo fato de se obter uma quantidade de calor maior do que aquele que seria gerado pela queima da mistura ar-combustível numa razão de equivalência de misturas ultra pobres, o que inclusive possibilita a queima de combustíveis de baixo poder calorífico e estabilização do processo de combustão.

Nesse contexto, esta dissertação teve como objetivo realizar um estudo teórico e experimental da CMP, utilizando um queimador poroso de fluxo recíproco, operando com misturas ar-combustível pobres e ultra pobres, em que, através desse queimador, foi possível investigar a influência da reversão do escoamento dos gases de combustão nos perfis de temperatura, emissões e eficiência do processo de combustão do metano e do biogás em relação à operação na condição de fluxo unidirecional. Através de dados experimentais, de um modelo numérico adaptado por Souza (2009) e um analítico definido por Pereira, Oliveira e Fachine (2011), foi possível verificar também a eficácia do conceito de excesso de entalpia para entender melhor o processo de combustão no queimador poroso investigado.

Especificamente, além do metano, foi escolhido o biogás proveniente do tratamento anaeróbio do Líquido da Casca do Coco Verde (LCCV) em reator biológico de fluxo ascendente do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) como objeto de estudo desta dissertação devido sua capacidade de redução dos problemas ambientais ocasionados pelo grande descarte de resíduos sólidos provenientes da comercialização da água do coco verde e sua composição química (74,1% de CH_4, 21,6% de CO_2, 3,9% de N_2 e 0,40% de C_4H_{10}) com alta concentração de metano. Isso favorece sua aplicação tanto em queimadores porosos quanto em convencionais. Detalhes sobre a composição do biogás são fornecidos no Anexo A.2 e Souza (2009) fornece uma descrição mais completa sobre o seu processo de obtenção.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi realizar um estudo teórico-experimental sobre os efeitos do escoamento recíproco sobre o desempenho dos queimadores porosos volumétricos em relação ao unidirecional.

Como objetivos específicos, teve-se:

a) Caracterizar a influência da reversão do escoamento dos gases de combustão a partir de dados experimentais e teóricos obtidos por um modelo numérico, um analítico e um software para cálculo de equilíbrio químico;
b) Utilizar dos conceitos clássicos sobre excesso de entalpia como ferramenta de analise comparativa entre ambas as condições de operação do queimador poroso (fluxos unidirecional e recíproco).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Tecnologia de base

3.1.1 Combustão em Meios Porosos

A Combustão em Meios Porosos (CMP), também conhecida como “Combustão de Filtração”, é a tecnologia de base empregada no desenvolvimento da caldeira e aquecedores existentes no LACER. Basicamente, a CMP é um processo de oxidação de uma mistura ar-combustível, ocorrendo nos interstícios de uma matriz porosa, que preenche completamente a câmara de combustão do equipamento e que modifica significativamente os fenômenos de transferência de calor presentes no processo (BARCELLOS *et al*., 2007).

A Rússia foi um dos países que mais utilizou essa tecnologia em processos industriais, desde a confecção de cigarros até os sistemas utilizados na fabricação de chapas metálicas (BABKIN, 1993). Apesar da CMP ter sido iniciada há aproximadamente 100 anos, ela só veio ser efetivamente estudada no meio acadêmico (numericamente e experimentalmente) nas últimas décadas e, hoje, essa tecnologia está com um razoável grau de amadurecimento para a aplicação em processos industriais (SOUZA, 2009).

De acordo com Kennedy, Fridman e Saveliev (1995), a CMP caracteriza-se por um processo de recuperação de calor internamente auto-organizado, em que a combustão de uma mistura ar-combustível em um meio poroso difere significativamente da chama homogênea. Essa diferença favorece a transferência de calor entre os gases e a matriz sólida, e pode ser atribuída à superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso e à difusão efetiva da mistura de gases.

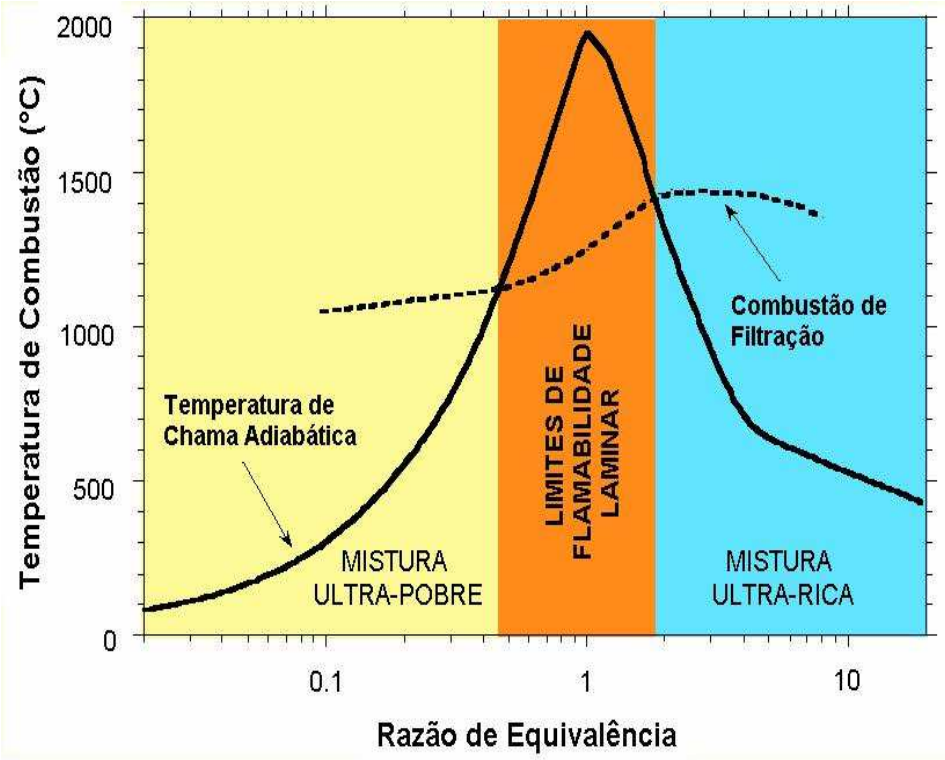
Segundo Hanamura e Echigo (1993), os gases de combustão realizam uma intensa transferência de calor por convecção ao passar pelo meio poroso. Uma grande quantidade de energia é absorvida por condução e radiação e recircula para a mistura nova que chega a zona de reação, ajudando na estabilidade da chama e permitindo a recuperação do calor que seria liberado na exaustão dos gases de combustão.

O termo “Combustão Superadiabática”, utilizado em processos de combustão de reatores porosos, pode ser explicado pela teoria da frente de chama com excesso de entalpia (BARCELLOS *et al*., 2007). Segundo Hanamura, Echigo e Zhdanok (1993), a ideia de frente de chama com excesso de entalpia foi proposta por Egerton, Gugan e Weinberg (1963) e

reiterada mais tarde por Takeno, Sato e Hase (1981) e Weinberg *et al*. (1988) do Imperial College, para explicar o fato que a temperatura de combustão em um sistema pode ser maior do que a temperatura adiabática teórica se os produtos queimados pré-aquecerem os reagentes. Como consequência, as temperaturas de combustão observadas podem ser significativamente diferentes das predições adiabáticas e são controladas principalmente pela química da reação e pelo mecanismo de transferência de calor (BARCELLOS *et al*., 2007). Uma abordagem mais completa sobre o conceito de *excesso de entalpia* é dada na Seção 3.1.3

A Figura 1 mostra o perfil de distribuição de temperatura da CMP do metano em relação à combustão adiabática em função da razão de equivalência. Em razões de equivalências muito baixas ou muito altas, a temperatura de chama adiabática pode ser menor que os valores calculados da temperatura dentro do reator poroso (regime superadiabático). Em razões de equivalência próximas da condição estequiométrica, a temperatura dentro do reator é menor que em reatores convencionais, caracterizando o regime subadiabático (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012).

Figura 1 – Perfil de distribuição de temperatura da CMP do metano em relação combustão adiabática em função da razão de equivalência.



Fonte: Souza (2009)

De acordo com Contarin (2001), a CMP estende significativamente os limites de inflamabilidade da mistura ar-combustível, até as regiões de misturas ultra pobres e ultra ricas, mantendo excelente estabilidade de reação. Queimadores dotados de uma matriz porosa e sistema de reversão do escoamento conseguem experimentar razões de equivalência correspondentes a misturas ultra pobres e ultra ricas, em torno de 0,1 e 10, respectivamente, o que é impossível para queimadores convencionais (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012; ARAÚJO, 2013).

De acordo com Barcellos, Saveliev e Kennedy (2006), as temperaturas máximas na CQPFR mostram pouca sensibilidade à concentração de combustível na mistura devido a natureza transiente da CMP, apresentando um perfil de distribuição aproximadamente linear, geralmente na faixa de 1270 a 1670 K. Embora a temperatura de combustão possa exceder além da adiabática, ela é sempre relativamente baixa na faixa de operação das caldeiras convencionais (BARCELLOS, SAVELIEV e KENNEDY, 2006; SOUZA 2009).

Em caldeiras convencionais, as altas temperaturas se concentram na região do queimador. As posições com picos de temperaturas numa caldeira convencional são as regiões de maior risco para o equipamento, pois os materiais são submetidos a condições severas de operação, com temperaturas muitas vezes acima da temperatura de fusão do aço (BARCELLOS *et al*., 2007; SOUZA, 2009)

Os efeitos combinados da capacidade de operar com misturas ultra pobres e a baixa temperatura de combustão, tornam os queimadores dotados de uma matriz porosa capazes de produzir emissões ultra baixas de NO_x e CO (BINGUE *et al*., 1998; CONTARIN *et al*., 2003b). Além disso, a extensão das condições operacionais à faixa de misturas ultra pobres é extremamente atraente para aplicações que envolvem a queima de gases que possuem baixo poder calorífico.

Os esforços em melhorar as técnicas existentes para extração de calor a partir da queima de combustíveis fósseis estão principalmente direcionados a diminuição de emissão de poluentes, a melhoria da eficiência e ao aumento da potência por unidade de volume do queimador (CONTARIN, 2001). Um modo de aumentar simultaneamente a eficiência e reduzir o tamanho do queimador está na intensificação da transferência de calor entre os produtos da combustão e o corpo frio através do aumento da superfície de troca térmica ou através do aumento da turbulência e da velocidade do escoamento. Normalmente, aumentar a superfície de troca implica na desvantagem de aumentar o tamanho e o custo do sistema, e o

incremento da velocidade de escoamento implica em altas quedas de pressão ao longo do meio poroso e aumento das perdas calor pela descarga com o fluxo de gases (SOUZA, 2009).

Contarin *et al*. (2003a) constataram que a presença de uma fase sólida de alta condutividade e alta capacidade térmica possibilita a combustão porosa ocorrer nas vizinhanças de um corpo frio (trocadores de calor), favorecendo a recuperação de calor da reação e a extração de energia para os trocadores. O trocador de calor recebe calor não somente do gás, mas também das partículas sólidas constituintes do meio poroso, tanto por condução como por radiação. Por esta razão, a taxa de transferência de calor por unidade de área do trocador de calor é consideravelmente maior, em comparação aos queimadores convencionais (CONTARIN, 2001).

Segundo Barcellos *et al*. (2007), como o meio poroso absorve efetivamente o calor gerado pela reação, isso reduz a temperatura de combustão e a formação de NO_x. Além disso, a inserção de trocadores de calor próximo a zona de combustão reduz ainda mais essa temperatura, sendo uma das maneiras mais efetivas de limitar a produção de NO_x. Entretanto, a presença de superfícies frias nas proximidades da zona de reação tende a favorecer o apagamento da chama em reatores convencionais, causando o aumentando indesejado das emissões de CO e hidrocarbonetos não queimados (CONTARIN, 2001). Porém, em caldeiras constituídas de queimador poroso, o calor subtraído da zona de combustão é transferido indiretamente aos trocadores de calor após ser armazenado na matriz porosa. Sendo assim, praticamente não existe apagamento de chama a partir de uma distância razoável do corpo do trocador de calor, pois o não-equilíbrio térmico entre as partículas sólidas e a fase gás é extremamente baixo. Dessa maneira, a zona de reação fica praticamente livre de apagamentos e, consequentemente, a produção de CO é reduzida (BARCELLOS *et al*., 2003; BARCELLOS, SAVELIEV e KENNEDY, 2003; SOUZA, 2009).

De acordo Babkin (1993), a intensa transferência de calor intersticial resulta em um baixo grau de não-equilíbrio térmico entre as fases gás e sólido, o que permite o acoplamento entre a onda térmica e a onda de combustão. Esta situação geralmente corresponde ao regime de baixa velocidade da CMP. Conforme Barra *et al*. (2003) e Kaviany (1995), em combustão de filtração transiente em meio poroso, o deslocamento relativo da zona de combustão resulta em fluxo de entalpia positivo ou negativo entre os reagentes e a matriz sólida inerte. Como consequência, as temperaturas de combustão observadas podem ser significativamente diferentes das predições adiabáticas e são controladas principalmente

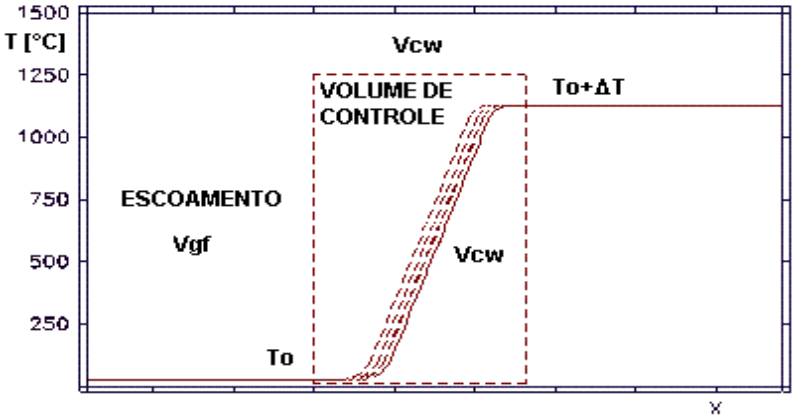
pela química da reação e pelo mecanismo de transferência de calor (BARCELLOS *et al.*, 2007).

Apesar da onda de combustão em meios porosos ser de natureza transiente, tem-se verificado em queimadores porosos a presença de configurações estacionárias e transientes (KENNEDY, SAVELIEV e FRIDMAN, 1999). A configuração estacionária é largamente utilizada em queimadores radiantes, onde a zona de combustão é estabilizada em uma secção finita da matriz porosa por imposição de condições de contorno (TRIMIS *et al.*, 1997). Em queimadores volumétricos, normalmente caracterizados pela utilização de meios porosos uniformes e sem restrições, a frente de chama propaga-se livremente com uma onda de combustão se deslocando contra ou a favor do sentido do escoamento, *upstream* ou *downstream*, respectivamente. Desta forma, a propagação da onda de combustão *upstream* resulta em temperaturas de combustão subadiabática (LAEVSKII e BABKIN, 1982), enquanto que a propagação *downstream* corresponde à combustão para o regime superadiabático (ZHDANOK, KENNEDY e KOESTER, 1995). Segundo Bingue *et al*. (1998) e (2002), a propagação da onda de combustão, em sentido contrário ou em sentido coincidente ao do escoamento da mistura ar-combustível, depende da razão de equivalência e da velocidade do escoamento da mistura empregada na reação.

De acordo com Egerton, Gugan e Weinberg (1963) e Kotani e Takeno (1982), uma velocidade de reação mais elevada é esperada em meios porosos do que em processos de combustão convencional devido o processo de oxidação de hidrocarbonetos no meio poroso inerte resultar em velocidades chama em média 20 vezes mais elevadas do que a velocidade laminar da chama.

Contarin (2001) e Contarin *et al.* (2003b) sugerem um modelo que auxilia o entendimento do processo de propagação da onda de combustão em reatores porosos com base na análise do balanço de energia. A onda da combustão é esquematicamente representada como uma rampa-degrau de temperatura, similar à que está esboçada qualitativamente na Figura 2.

Figura 2 – Propagação da Onda de Combustão em Meios Porosos.



Fonte: Souza (2009)

A partir da escolha de um referencial que se movimenta com a onda de combustão e que possui gradientes axiais de temperatura em seu contorno iguais a zero ou desprezíveis, Contarin (2001) analisou o sistema como estacionário e aplicou a lei da conservação de energia em regime permanente.

No início do aclive, a mistura fresca entra na câmara de combustão a temperatura ‘’T_0” e é pré-aquecida pelos efeitos de condução e radiação oriundos da zona de reação. Apesar dessa mistura tender a reduzir a temperatura na zona de reação devido ao resfriamento da matriz porosa, em certa posição da matriz porosa a mistura ar-combustível alcança uma temperatura suficiente para iniciar uma reação autossustentável, transferindo parte do calor ao meio poroso. O gradiente de temperatura entre a entrada da mistura a ser queimada e a zona de reação é mantido devido à transferência de calor entre as fases sólida e gasosa. No fim do aclive, a temperatura final dos gases de exaustão será a soma da temperatura T_0 e incremento de temperatura “ΔT” resultante do processo (CONTARIN, 2001; SOUZA, 2009; CAMELO, 2012).

Para efeito de modelamento do processo, ele estabeleceu que o gás entra pela esquerda a uma temperatura T_0 e sai à direita a uma temperatura $T_0+\Delta T$ com relação ao volume de controle. O referencial está se movendo para a direita com velocidade “v_{cw}”, enquanto a matriz porosa “entra” com o volume de controle pela direita com uma velocidade v_{cw} e temperatura $T_0+\Delta T$, saindo pela esquerda com temperatura T_0. O calor produzido pela reação dentro do volume de controle é definido pela expressão “$c_{pg}\ \rho_g \Delta T_{ad}$ ”.

A partir disso, Contarin (2001) definiu a seguinte expressão para a velocidade propagação da onda de combustão em função das propriedades da matriz porosa, da mistura

ar-combustível, da variação de temperatura no meio poroso em relação ao meio externo e da extração de energia do meio poroso.

$$v_{cw} = v_g . \frac{\rho_g c_{pg}}{c_{ps}\rho_s}\left(1 - \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T}\right) + \frac{Q_{extração}}{A c_s \rho_s \Delta T} \quad (1)$$

A Equação 1 ilustra a particularidade da CMP. Em meios porosos, a temperatura de chama adiabática permanece praticamente constante ao longo de uma larga faixa de quantidade de calor, sendo essa temperatura determinada pela química da reação e a propagação da onda controlada pela quantidade de calor. Por outro lado, em chama adiabática de reatores convencionais, a temperatura é determinada pela quantidade de energia na mistura, enquanto a velocidade de propagação da onda (v_{cw}) depende da química da reação (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012).

Dependendo da relação entre a temperatura de combustão e a temperatura de chama adiabática, a zona de reação tende a se propagar contra ou a favor do escoamento da mistura ar-combustível. Em um reator poroso idealmente isolado, a velocidade de propagação da onda de combustão pode se igualar a zero, ajustando-se a quantidade de calor desprendida na combustão da mistura ar-combustível, tal que $\Delta T_{ad} = \Delta T$, entretanto, em queimadores porosos reais, o valor de ΔT_{ad} precisa ser levemente superior a ΔT para compensar as perdas de calor pelas paredes. Nos queimadores porosos, quando a onda de combustão propaga-se livremente a contracorrente do escoamento, ela tende a parar quando encontra uma extração de energia suficiente para reduzir as condições adequadas de combustão em termos de energia de ativação (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012).

Ambos os métodos citados acima possuem desvantagens. O primeiro limitaria bastante a flexibilidade da caldeira, porque a razão de equivalência teria que ser constante (SOUZA, 2009). Por outro lado, no segundo, a presença de superfícies frias nas proximidades da zona de reação tende a favorecer o apagamento da chama em reatores convencionais, causando o aumentando indesejado das emissões de CO e hidrocarbonetos não queimados (CONTARIN, 2001). Essas desvantagens podem ser contornadas com a introdução de um sistema de reversão da mistura ar-combustível (fluxo recíproco) para confinar a onda de combustão nos limites físicos do queimador (BARCELLOS *et al*., 2007).

3.1.2 Fluxo recíproco

A técnica do fluxo recíproco consiste na reversão periódica do fluxo da mistura ar-combustível com o objetivo de estabilizar a zona de combustão nos limites físicos do reator e melhorar a eficiência de combustão (BARCELLOS *et al*., 2007). Esse fluxo atravessa a câmara de combustão, compondo um meio ciclo de operação a cada vez que a mistura escoa em um dos sentidos (HANAMURA e ECHIGO, 1993; BARCELLOS, SAVELIEV e KENNEDY, 2006; BARCELLOS, HILUY FILLHO e DUTRA, 2006). Esta técnica tem favorecido significativamente não só a eficiência, mas também a redução das emissões. De acordo com Barcellos *et al*. (2007), o emprego do fluxo recíproco tem sido um diferencial para sistemas térmicos fundamentados na CMP devido a grande estabilidade conseguida na reação de combustão.

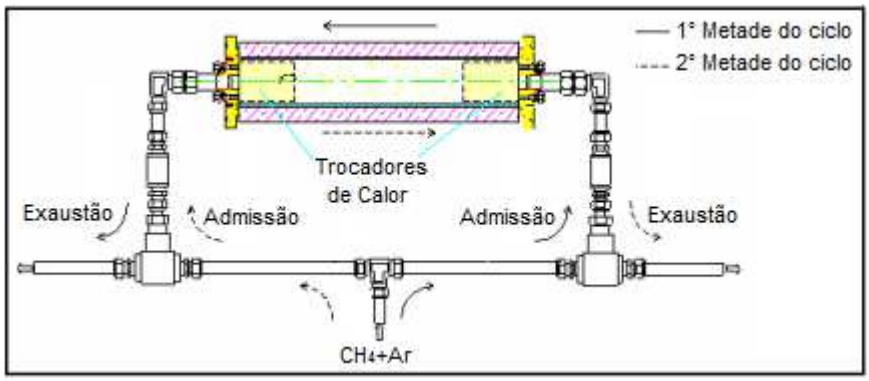
Deve-se ressaltar que, buscando a história dessa técnica, alguns pesquisadores, Contarin *et al.* (2003a e 2003b) e Drayton *et al.* (1998), têm tentado compreender e lidar com a combustão de filtação recíproca a fim de modelá-la corretamente e identificar a sua influência sobre os limite de inflamabilidade dos combustíveis. Neste contexto, segundo Hoffmann *et al*. (1997), as características do reator e alguns parâmetros de funcionamento, tais como a velocidade do fluxo de gás, a razão de equivalência e tempo de reversão, ou tempo de meio-ciclo (intervalo de tempo regular adotado para inverter o fluxo dos gases), desempenham um papel importante para controlar a eficiência do armazenamento de energia dentro os limites físicos do queimador e as emissões.

Historicamente, a maioria dos desenvolvimentos envolvendo a utilização do fluxo recíporco na CMP são resultantes de mais de duas décadas de pesquisas, principalmente no Instituto de Catálise Novosibirsk , onde foi elaborado um processo no qual a direção do fluxo de reagente num reator catalítico foi periodicamente comutada de um lado para o outro, obtendo uma temperatura superadiabatica na zona de reação. Matros *et al*. (1988), como membro do grupo de pesquisa do Instituto de Novosibirsk, elaborou um *review* sobre o número de aplicações da CMP com fluxo recíproco e, entre elas, um estudo sobre os processos catalíticos com sistema de reversão foi apresentado. Além disso, deve -se destacar que a CMP não-catalítica com fluxo recíproco tem sido investigada numericamente, Contarin *et al.* (2003b), bem como experimentalmente, Kennedy, Fridman e Saveliev (1995), Hoffmann *et al.* (1997), Contarin *et al*. (2003a) e Barcellos *et al.* (2005 e 2011).

Neste mesmo sentido, Hanamura, Adachi e Echigo (1992) e Contarin *et al.* (2003a) conseguiram demonstrar que o pico da temperatura da chama na CMP inerte pode ser muito maior do que a temperatura adiabática da chama e Contarin *et al.* (2003b) propôs uma solução analítica para estimar um período ótimo de inversão do fluxo de gás. Além disso, Zhdanok, Marynenko e Shabunya (1993) demonstraram que, alterando periodicamente a direção do escoamento da mistura ar-combustível, esse efeito superadiabatico pode ser consideravelmente aumentado em relação ao obtido com o escoamento unidirecional.

A Figura 3 mostra esquematicamente o escoamento dos gases durante funcionamento do sistema de reversão.

Figura 3 – Escoamento da mistura ar-combustível no sistema recíproco.



Fonte: Barcellos *et al.* (2008) (Adaptado)

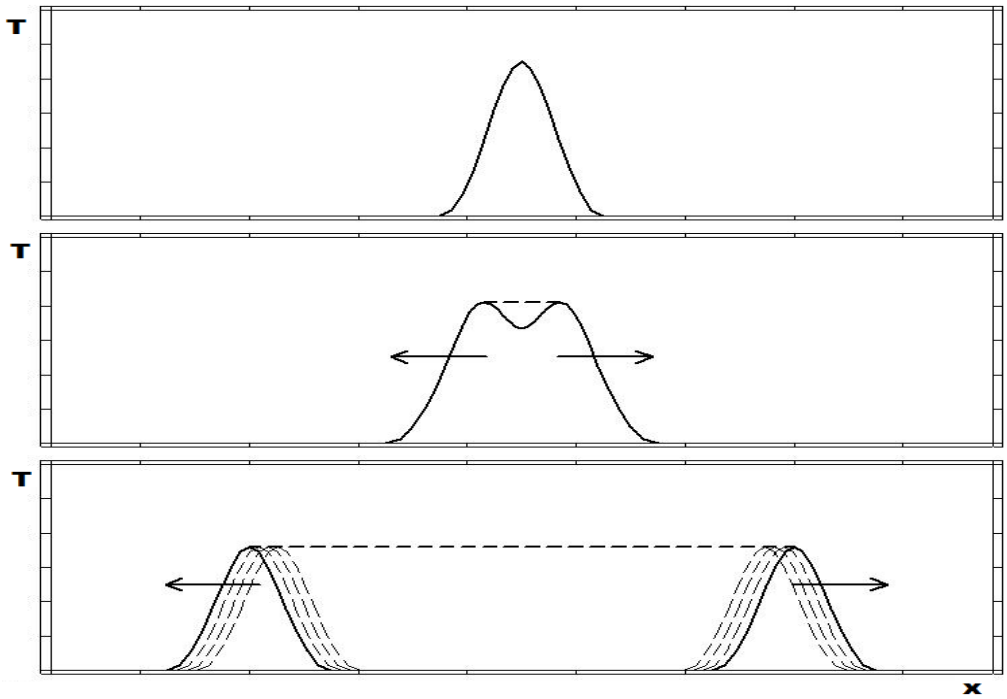
De acordo com Souza (2009), a temperatura da combustão autorregulada de um queimador poroso com fluxo recíproco é menor que em queimadores convencionais, favorecendo a redução das emissões de NO_x, principalmente na faixa de operação onde a concentração de combustível extremamente baixa reduz ainda mais a produção de NO_x. A caldeira Superadiabática utilizada nesta dissertação, em trabalhos anteriores, atingiu eficiências de extração superiores a 90% e níveis de emissões de CO e NO_x inferiores a 1 ppm para um tempo de meio ciclo de 100 s como referência. Isso é possível devido o efeito de recuperação de calor efetivo do meio poroso, proporcionada pela reversão da direção do escoamento e à considerável inércia térmica da fase sólida (BARCELLOS, SAVELIEV e KENNEDY, 2006; BARCELLOS, HILUY FILLHO e DUTRA, 2006).

Assim, de modo geral, a utilização do fluxo recíproco na CMP tem sido utilizado para desenvolver reatores mais eficientes e compatos que exploram um perfil típico de temperatura trapezoidal centralizado no corpo poroso do queimador. Ademais, de acordo com

Drayton *et al.* (1998) e Barcellos *et al.* (2009 e 2011), a CMP com fluxo recíproco tem surgido como uma solução alternativa para lidar com combustíveis com baixo conteúdo de energia porque permite empregar uma ampla faixa de relação de equivalência ($0,1 < \Phi < 10$), além da praticada nos queimadores convencionais , sem perder a estabilidade da reacção.

A Figura 4 exemplifica qualitativamente o fenômeno de propagação de ondas na CMP com fluxo recíproco. Através dessa figura é possível compreender a geração dos perfis de temperatura no meio poroso na condição de escoamento recíproco e unidirecional.

Figura 4 – Propagação de ondas na combustão em meios porosos com fluxo recíproco (gráfico qualitativo)



Fonte: Souza (2009) (Adaptado)

Analisando o processo de combustão a partir do centro de um QPFR com um certo comprimento, observamos a zona de reação se partir em duas. Cada zona está "acoplada" com uma onda de combustão que se propaga durante a primeira metade do ciclo e uma onda de calor que se propaga livremente durante a outra (SOUZA, 2009). As duas zonas de reação se deslocam cada vez mais afastadas uma da outra em direção aos extremos do reator, onde finalmente param devido o sumidouro de calor ocasionado pela mistura fria. Para misturas ricas, esse efeito nem sempre é suficiente para interromper a propagação dessas duas zonas de reação, por isso, é necessário a utilização de dois trocadores de calor inseridos nas

extremidades do reator para confiná-las na seção central do reator (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012).

Para um reator perfeitamente adiabático, entre as duas zonas de reação há um *plateau* de temperatura uniforme. Porém, em um QPFR termicamente isolado de forma realística existe uma leve depressão na zona central devido às perdas de calor. Os efeitos combinados de condução, convecção e radiação de calor promovem uma distribuição de temperatura no meio poroso que varia de um perfil triangular a um trapezoidal, conforme haja um incremento na razão de equivalência (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012). Entretanto, para reatores com escoamento dos gases em uma única direção, a onda de combustão se localiza em certa região do reator e a onda térmica tende a se propagar em sentido ao escoamento, produzindo um perfil que tende a um decaimento quanto mais afastado da zona de reação (HOFFMANN *et al*., 1997).

3.1.3 Excesso de entalpia

Segundo Hanamura, Echigo e Zhdanok (1993), a ideia de frente de chama com *excesso de entalpia* foi proposta por Egerton, Gugan e Weinberg (1963) e reiterada mais tarde por Takeno, Sato e Hase (1981) e Weinberg *et al*. (1988) do Imperial College, para explicar o fato que a temperatura de combustão em um sistema pode ser mais alta do que a temperatura adiabática se os produtos queimados pré-aquecerem os reagentes. Desde então, o *excesso de entalpia* tem sido investigado por vários autores, como uma forma de aumentar a quantidade de calor local gerado na combustão, a fim de viabilizar a queima de combustíveis de baixo poder calorífico e estabilizar o processo de combustão (HARDESTY e WEINBERG, 1974; HOWELL, HALL e ELLZEY, 1996; OLIVEIRA e KAVIANY, 2001; BABKIN, WIERZBA E KARIN, 2003). Babkin, Wierzba e Karim (2003) afirmam que é possível obter um *excesso de entalpia* na frente de chama por meio da recirculação de calor através da utilização da tecnologia da CMP. De acordo com Moser (2011), a utilização dessa tecnologia é uma alternativa promissora em função das vantagens, apresentadas na Seção 3.1.1, que apresenta quando comparada a sistemas de combustão convencional.

A Figura 5 mostra um desenho esquemático utilizado por Hardesty e Weinberg (1974) para comparar um processo convencional de combustão (linha tracejada) e um processo de combustão com *excesso de entalpia* (linha contínua).

Figura 5 – Representação esquemática da variação da entalpia dos gases através de uma chama a pressão constante com recirculação de calor (linha cheia), e através de uma chama sem recirculação de calor (linha tracejada).

Fonte: Hardesty e Weinberg, (1974). (Adaptado)

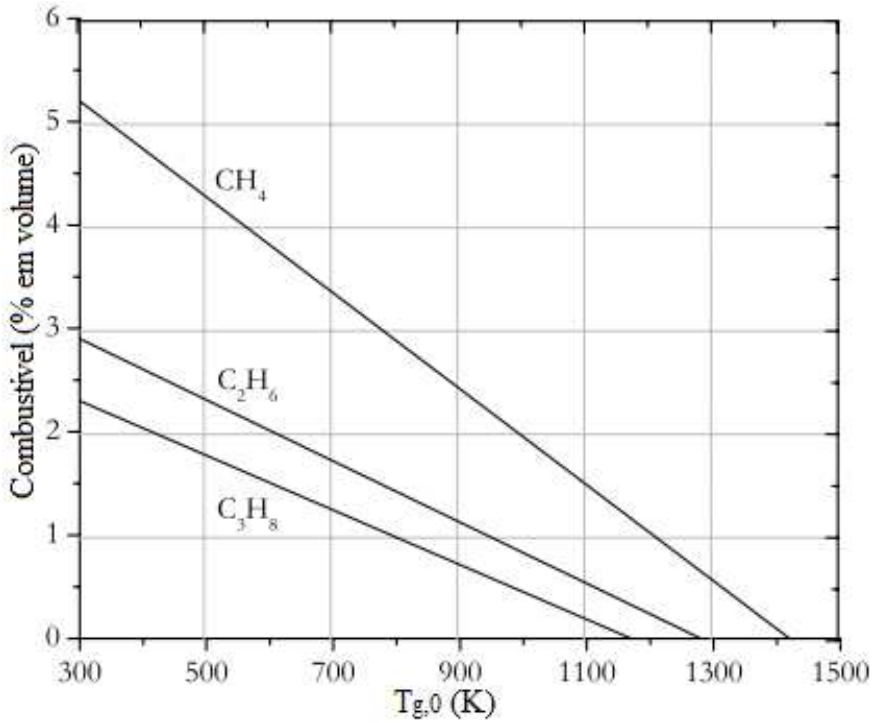
Num processo convencional, os reagentes entram no queimador com uma entalpia inicial Hi e em seguida recebem a energia química Qc liberada pela combustão. Desta forma, os gases passam do nível energético inicial Hi para o nível máximo de energia (Hi + Qc), que é o limite termodinâmico da combustão adiabática. Num processo com recirculação de calor, os reagentes entram no queimador e em seguida recebem o calor recirculado Qrec. Na zona de reação o combustível libera a energia química Qc e os gases alcançam seu nível energético máximo (Hi + Qrec + Qc). Em seguida, cedem aos gases de entrada a parcela Qrec e retornam ao limite termodinâmico do processo. Desta forma, em uma determinada região do queimador, os gases atingem um nível de energia acima do limite termodinâmico (*excesso de entalpia*). Este pré-aquecimento dos reagentes resulta em elevadas temperaturas na zona de reação, o que caracteriza a ocorrência de elevadas taxas de reação. De forma mais prática, o *excesso de entalpia* pode ser compreendido como a energia acumulada no meio poroso, proveniente do processo de combustão e da recirculação do calor que seria desperdiçado com os gases de exaustão.

Com um modelo termodinâmico, Hardesty e Weinberg (1974), mostraram que a quantidade de energia fornecida pela recirculação de calor produz um *excesso de entalpia* na chama, estendendo os limites inflamabilidade do combustível e aumento a taxa de combustão. Esses resultados foram comprovados através de um estudo experimental em um queimador

com contra fluxo como forma de troca de calor entre os produtos de combustão e o ar que entra, onde foi possível queimar misturas de baixo conteúdo de energia de forma estável e demonstrar que a temperatura da chama não é determinada apenas pela estequiometria dos reagentes, mas também, pela quantidade de calor recirculado.

A Figura 6 mostra o efeito da temperatura inicial dos reagentes $T_{g,0}$ sobre o limite inferior de inflamabilidade para vários hidrocarbonetos obtidos através de dados experimentais de Smith (1955 *apud* Hardesty e Weinberg, 1974). Os dados evidenciam o benefício do pré-aquecimento dos reagentes na ampliação dos limites de inflamabilidade dos combustíveis.

Figura 6 – Limite inferior de inflamabilidade de alguns hidrocarbonetos em função da temperatura inicial dos gases .



Fonte: Smith(1955 *apud* Hardesty e Weinberg, 1974).

3.2 Referências bibliográficas aderentes a pesquisa

Vários pesquisadores têm investigado a CMP com fluxo recíproco, tanto numericamente, Contarin *et al.* (2003b), como experimentalmente, Kennedy, Fridman e Saveliev (1995), Hoffmann *et al*. (1997), Contarin *et al.* (2003a) e Barcellos *et al.* (2005 e 2011). Além disso, Pereira e Oliveira (2004) e Pereira, Oliveira e Fachine (2009, 2010 e 2011), têm estudado a CMP através de uma *função excesso de entalpia*. Nesta dissertação, essa função foi utilizada como "ferramenta" para comparar o escoamento recíproco com o unidirecional. Nesse contexto, destacam-se os seguintes trabalhos:

Hoffmann et al. (1997) – "Estudo experimental da combustão em meios porosos com sistema de fluxo recíproco"

Hoffmann *et al.* (1997) investigaram o fluxo recíproco em um queimador poroso, operando com uma mistura combustível de 88,0% de metano, 5,8% etano, 4,5% de propano e 1,7% de butano, sem extração de energia. As temperaturas no meio poroso, eficiência de combustão e emissões foram investigadas com relação ao tempo de reversão do escoamento (tempo de meio-ciclo) de 2,5 à 90 s, razão de equivalência de 0,096 à 0,38 e velocidade do escoamento dos gases de 0,083 à 0,33.

Hoffmann *et al.* (1997) verificaram que o fluxo recíproco proporciona uma distribuição de temperatura em forma trapezoidal no meio poroso, sendo a quantidade de energia armazenada dependente da razão de equivalência e velocidade do escoamento.

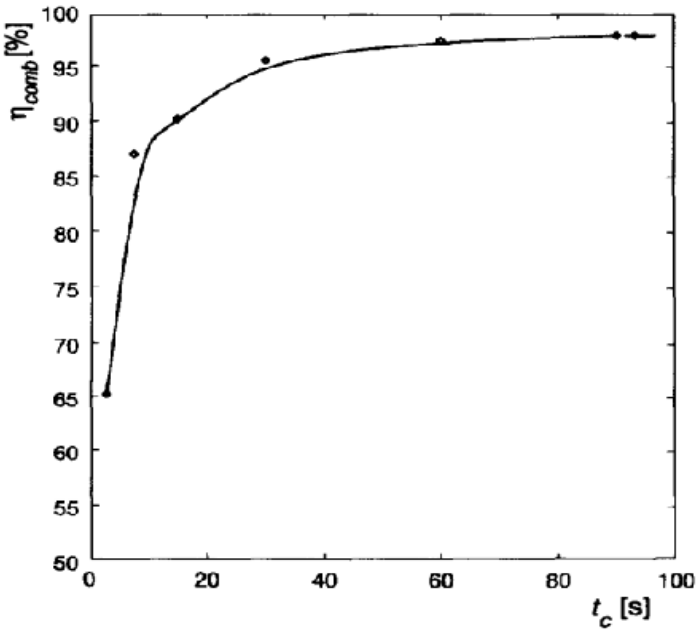
Dentre os resultados obtidos por esses pesquisadores, destaca-se o que apresenta a influência do tempo de reversão sobre a eficiência de combustão. Essa eficiência foi calculada a partir da Equação 2, sendo inversamente proporcional ao combustível não queimado que sai do sistema com os gases de exaustão.

$$\eta_{\text{combustão}} = \left(1 - \frac{c_{ex}}{c_{in}}\right) \tag{2}$$

Onde c_{ex} é a quantidade de combustível não queimado que sai do reator e c_{in} é a quantidade de combustível que entra no reator.

Hoffmann *et al.* (1997) constaram que a eficiência de combustão decresce com a redução do tempo de meio ciclo devido à troca de direção do fluxo ser relativamente rápida à medida que esse tempo é diminuído. Com isso, em um dos momentos da operação, a extremidade do reator na qual entra os reagentes está repleta da mistura ar-combustível e, com a troca de direção do escoamento, é necessário um determinado período para que toda essa mistura que está nessa extremidade, que agora é a extremidade da exaustão, seja trocada pelos gases queimados. Por isso a eficiência é baixa quando o tempo de reversão é muito rápido, como mostra a Figura 7.

Figura 7 – Eficiência de combustão em função do tempo de reversão do escoamento (Φ=0,96 e v_g=0,17 m/s).



Fonte: Hoffmann *et al.* (1997)

A partir da analise dos resultados apresentados na Figura 7, Hoffmann *et al.* (1997) constataram que a eficiência de combustão é diretamente proporcional ao tempo de reversão, sendo dependente dos parâmetros de operação, tais como: a velocidade do escoamento dos gases, a razão de equivalência e a porosidade desse meio. Para o tempo de meio-ciclo (t_c) de 2,5 s, o primeiro ponto no gráfico, a eficiência é de 65%, enquanto que para o tempo de meio-ciclo de 90 s a eficiência chega a valores próximos de 100%. De acordo com Hoffmann *et al.* (1997), é possível obter uma eficiência de combustão em torno de 100% a partir do controle apropriado desses parâmetros. Por essa razão, alguns centros de pesquisa

voltados ao estudo da combustão de filtração, a exemplo dos existentes na University of Illinois at Chicago e na Universidade Federal do Ceará, têm adotado o tempo de meio-ciclo de 100 s como referência. Nesse contexto, destaca-se o trabalho de Barcellos *et al*. 2011, apresentado a seguir, onde a principal diferença com relação a pesquisa de Hoffmann *et al.* (1997) está na investigação de razões de equivalências e velocidade do escoamento mais elevadas e a inserção de trocadores de calor nas extremidades do reator com o objetivo de confinar a zona de reação dentro dos limites físicos do equipamento.

Barcellos et al. (2011) – "Emissões ultra baixas em caldeira constituída de queimador poroso e fluxo recíproco"

Barcellos *et al.* (2011) investigaram experimentalmente a combustão do metano em um queimador fundamentado nos princípios da CMP e um sistema para a reversão do escoamento dos gases. O queimador era constituído de uma câmara de combustão de 500 mm de comprimento e 76,4 mm de diâmetro, preenchida com esferas de alumina de 5,6 mm, formando uma porosidade de aproximadamente 0,4 e trocadores de calor nas extremidades.

O processo de combustão foi investigado para uma ampla faixa de razão de equivalência ($0,2 \leq \Phi \leq 1$), velocidade de escoamento do gás ($0,2 \leq v_g \leq 0,6$ m/s) e tempo de reversão do escoamento de 100 s. Barcellos *et al.* (2011) obtiveram uma combustão estável para essa ampla condição de operação, além disso, constataram que elas exibem uma forte influência sobre os perfis de temperatura, eficiência e emissões.

Barcellos *et al.* (2011) verificaram que a inserção de trocadores de calor confinam a zona de reação dentro dos limites físicos do reator e que utilização do fluxo recíproco proporcionou, não só uma alta eficiência de extração e baixas emissões, mas também um grau elevado de estabilidade do processo. Para os parâmentros investigados, o protótipo desenvolvido atingiu eficiências superiores a 90%, em velocidades mais elevadas ou razões de equivalência próximas a estequiometria, e níveis de emissões de NO_x e CO inferiores a 1,0 e 0,5 ppm para misturas mais pobres, respectivamente. Além disso, verificaram que a CMP, juntamente com o fluxo recíproco, proporciona a queima estável de misturas de ar-combustível extremamente pobres, proporcionando ao queimador operar em condições de queima abaixo do limite de inflamabilidade daquelas obtidas em equipamentos convencionais.

Pereira e Oliveira (2004), Pereira, Oliveira e Fachine (2009, 2010 e 2011) – "Excesso de entalpia na CMP"

Como comentado na Seção 3.1.3, o conceito *excesso de entalpia* tem sido investigado por vários autores. Neste contexto, Pereira e Oliveira (2004) e Pereira, Oliveira e Fachine (2009, 2010 e 2011) têm se esforçado para quantificar o *excesso de entalpia* através de modelos analíticos e, desta forma, compreender melhor os efeitos da recirculação de calor dentro do meio poroso.

Esses pesquisadores, através de soluções analíticas com base no balanço energético global e nas equações de conservação de massa, das espécies, da energia da fase gasosa e da fase sólida para um reator de queimador poroso, obtiveram expressões adimensionais para o cálculo da temperatura do sólido e do gás, concentração de combustível e *excesso de entalpia* em função do comprimento adimensional de um reator poroso. A expressão para o cálculo do *excesso de entalpia* foi formulada com base em um modelo originalmente criado por Williams (1985) para a combustão convencional e chama laminar.

Os resultados simulados apontam que a quantidade de *excesso de entalpia* varia de acordo com a geometria do reator, propriedades termofísicas do meio (principalmente sua condutividade térmica), razão de equivalência combustível-ar, velocidade do gás e perdas de calor. As investigações desses autores indicaram que um aumento na condutividade térmica da fase sólida eleva a transferência de calor no meio poroso, favorecendo o aumento do *excesso de entalpia*. Além disso, mostraram que o *excesso de entalpi*a na chama aumenta com o aumento da velocidade da chama, sendo mais acentuada para razões de equivalência baixas, com baixa porosidade e difusividade térmica do combustível menor que a difusividade de massa. Especialmente a pesquisa de Pereira, Oliveira e Fachini (2010), sugere que existe um ponto máximo de *excesso de entalpia* na faixa pobre do espectro de razão de equivalência, podendo ser confirmado através dos dados experimentais apresentados na Figura 1, onde é possível observar um regime subadiabático e superadiabático (*excesso de entalpia*) para a combustão em meios porosos em função da razão de equivalência e velocidade do escoamento.

Deve ser ressaltado que, embora essas expressões tenham sido desenvolvidas a partir das equações clássicas de energia, como uma solução geral aplicável a qualquer tipo de queimador (volumétrico e radiante) e meio poroso essas soluções analíticas possuem certas limitações e que serão abordadas na seção 3.3.2.3.

3.3 Ferramentas numéricas e analíticas de análise teórica

3.3.1 Análise termodinâmica

3.3.1.1 Equacionamento do processo de combustão

A quantidade estequiométrica de oxidante é a quantidade necessária para queimar complemente certa quantidade de combustível (MORAN e SHAPIRO, 2009). De acordo com Turns (2013), uma mistura pobre é aquela na qual a quantidade de oxidante fornecida é maior do que a estequiométrica enquanto que para uma mistura rica essa quantidade é menor.

De acordo com Moran e Shapiro (2009), a Equação 3 representa a razão de equivalência combustível-ar (Φ), definida como a razão entre a quantidade de combustível/ar real sobre a quantidade estequiométrica. Ela é comumente usada para indicar quantitativamente quando uma mistura é rica (Φ > 1), pobre (Φ < 1) ou estequiométrica (Φ = 1).

$$\Phi = \frac{\left({}^{F}/_{A}\right)_{real}}{\left({}^{F}/_{A}\right)_{estequiométrico}} \tag{3}$$

De acordo com Turns (2013), os produtos majoritários presentes no estado de equilíbrio na combustão pobre de hidrocarbonetos com ar são H_2O, CO_2, O_2 e N_2, enquanto que na combustão rica, tem-se H_2O, CO_2, CO, H_2 e N_2.

A combustão de uma mistura pobre de um hidrocarboneto arbitrário com o ar pode ser representada pela Equação 4 (TURNS, 2013).

$$\mathrm{C_xH_y} + \left(\frac{\mathrm{x} + {}^{\mathrm{y}}/_{4}}{\Phi}\right)(\mathrm{O_2} + 3{,}76\mathrm{N_2}) \rightarrow \mathrm{bCO_2} + \mathrm{dH_2O} + \mathrm{eO_2} + 3{,}76\mathrm{aN_2} \tag{4}$$

Entretanto, em um processo real de combustão, há também uma formação de CO e a presença de hidrocarbonetos não-queimados nos produtos. Considerando que o único hidrocarboneto presente nos produtos é o CH_4 e acrescentando essas espécies químicas (CH_4 e CO) a Equação 4, obtemos a Equação 5.

$$\mathrm{C_xH_y} + \left(\frac{\mathrm{x} + {}^{\mathrm{y}}/_{4}}{\Phi}\right)(\mathrm{O_2} + 3{,}76\mathrm{N_2}) \rightarrow \mathrm{bCO_2} + \mathrm{cCO} + \mathrm{dH_2O} + \mathrm{eO_2} + 3{,}76\mathrm{aN_2} + \mathrm{f}C\mathit{H}_4 \tag{5}$$

Como o biogás utilizado nessa pesquisa é uma mistura majoritária de CH_4 e CO_2, e considerando que o CO_2 no combustível não reage, a Equação 5 pode ser reescrita de forma geral, tanto para o metano (α =0), quanto para o biogás (α =0,22), como:

$$(1-\alpha)\mathrm{CH_4} + \alpha CO_2 + \frac{2(1-\alpha)}{\Phi}(\mathrm{O_2} + 3{,}76\mathrm{N_2}) \rightarrow (1+\alpha)(\mathrm{CO_2} + \mathrm{cCO} + \mathrm{dH_2O} + \mathrm{eO_2} + 3{,}76\mathrm{aN_2} + \mathrm{f}C\mathit{H}_4) + \alpha\mathrm{CO_2} \tag{6}$$

Onde α é a fração molar de CO_2 no combustível.

Na CMP, é importante controlar não somente a razão de equivalência, mas também a velocidade do escoamento dos gases (v_g), pois esses dois parâmetros influenciam na estabilidade do processo e na propagação da frente de chama dentro do meio poroso. A partir de uma velocidade de escoamento escolhida para o experimento e do valor da área da seção transversal do queimador (representado pelo denominador da Equação 7) é possível calcular a vazão volumétrica da mistura reagente (representado pelo numerador da Equação 7) para cada razão de equivalência.

$$v_g = \frac{(m_{ar} + m_{comb})\left(\frac{R_u}{\sum_i y_i MM_i}\right)T_{reagentes}}{\frac{\pi D_{câmara}{}^4}{4}} \tag{7}$$

3.3.1.2 Balanço de energia

De acordo com Moran e Shapiro (2009), o princípio da conservação de energia aplicado a um volume de controle estabelece que a energia contida no interior desse volume é igual à subtração entre a energia líquida que entra e a que sai desse sistema.

Desta forma, o balanço da taxa de energia para um volume de controle pode ser expresso pela Equação 8:

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_e\left(h_e + \frac{{v_e}^2}{2} + gz_e\right) - \dot{m}_s\left(h_s + \frac{{v_s}^2}{2} + gz_s\right) \quad (8)$$

Onde:

$\dot{Q}_{vc}$ - Taxa de transferência de calor ao longo da fronteira do volume de controle

$\dot{W}_{vc}$ - Trabalho líquido ao longo da fronteira do volume de controle

$\dot{m}_e\left(h_e + \frac{{v_e}^2}{2} + gz_e\right)$ - Taxa da energia do fluxo de massa que entra do volume de controle.

$\dot{m}_s\left(h_s + \frac{{v_s}^2}{2} + gz_s\right)$ - Taxa da energia do fluxo de massa que sai do volume de controle.

Considerando a hipótese de regime permanente e negligenciando os efeitos da variação da energia cinética e potencial do sistema, a Equação 8 pode ser reescrita como:

$$\dot{Q}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e h_e = \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_s h_s \quad (9)$$

Essa equação afirma que a taxa total pela qual a energia é transferida para o volume de controle em regime permanente é igual à taxa total pela qual ela é transferida para fora (MORAN e SHAPIRO, 2009).

Como o trabalho líquido é nulo para o protótipo em estudo, o balanço de energia para a Caldeira Superadiabática pode ser representado pela Equação 10.

$$\dot{Q}_{Químico} = \dot{Q}_{Extração} + \dot{Q}_{Convective} + \dot{Q}_{Parede} \quad (10)$$

Com:

$$\dot{Q}_{Químico} = \dot{m}_{CH_4}.LHV_{CH_4} \quad (11)$$

$$\dot{Q}_{Extração} = \left(\dot{m}c_p\Delta T\right)_{H_2O} \quad (12)$$

$$\dot{Q}_{Convective} = \sum_i (\dot{m}_i.h_i)_{Produtos} \quad (13)$$

$$\dot{Q}_{Parede} = \int_{0}^{150} \dot{q}_{Seção_inferior} dx + \int_{150}^{350} \dot{q}_{Zona_de_reação} dx + \int_{350}^{500} \dot{q}_{Seção_superior} dx \quad (14)$$

Onde:

$\dot{Q}_{Químico}$ – Energia fornecida pela combustão do metano

$\dot{Q}_{Extração}$ – Energia extraída pelos trocadores de calor

$\dot{Q}_{Convective}$ – Energia que sai com os gases de exaustão

$\dot{Q}_{Parede}$ – Energia perdida pelas paredes

Como as caldeiras possui trocadores de calor para a remoção de energia, parcela de energia que é retirada da energia total do sistema pode ser avaliada pela a eficiência de extração de calor ($\eta_{extração}$), Equação 15. Essa eficiência é definida como a razão entre a energia transferida para o fluxo de água nos trocadores de calor, Equação 12, e a energia química provida pelo combustível, Equação 11.

$$\eta_{extração} = \frac{\dot{Q}_{extraido}}{\dot{Q}_{Químico}} \quad (15)$$

3.3.2. Modelos para simulação computacional

3.3.2.1 Produtos da combustão em equilíbrio químico- Utilização do software GASEQ

O equilíbrio químico é uma condição em que a taxa gerada e a taxa consumida de cada espécie são iguais (RASHIDI, 1997). De acordo com Bosch Neto (2012) e Francisco (2012), os cálculos baseados no equilíbrio químico proporcionam uma boa estimativa para emissões provenientes dos processos de combustão a temperaturas elevadas.

De acordo com Turns (2013), a energia livre de Gibbs, G, definida na Equação 16, é a propriedade termodinâmica de interesse quando há a necessidade de calcular a composição de uma mistura em uma dada temperatura, pressão e razão de equivalência.

$$G = H - TS \quad (16)$$

Onde:

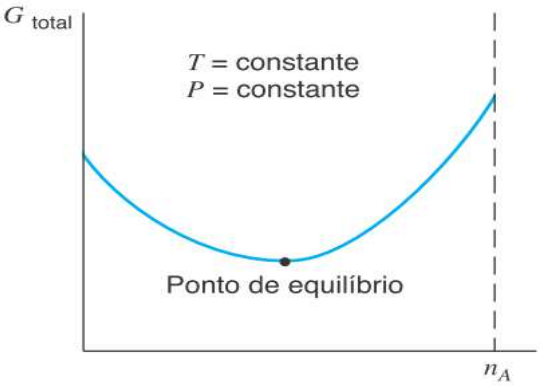
H: entalpia

T: temperatura

S: entropia

De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2010), no equilíbrio químico a energia de gibbs total é mínima em relação a todas as possíveis mudanças na temperatura e na pressão do sistema, Figura 8.

Figura 8 - Energia total de Gibbs em função do avanço da reação



Fonte: Smith, Van Ness e Abbott (2010)

Desta forma, a variação da energia de Gibbs total, Equação 17, e a derivada segunda da energia livre em função do avanço da reação, Equação 18, são iguais a zero, indicando um ponto de mínimo da curva G_t x avanço.

$$\Delta G_{(P,T)} = 0 \tag{17}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \zeta} = 0 \tag{18}$$

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2010), existem duas principais metodologias que auxiliam na solução dos problemas que envolvem equilíbrio químico aplicado a previsão de espécies em reações de combustão.

A primeira metodologia emprega as expressões das constantes de equilíbrio das reações escolhidas e os balanços de átomos para os componentes gerando um sistema de equações não-lineares. De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2010), embora esse método

possa ser resolvido por métodos numéricos, ele não permite uma padronização de modo a possibilitar que um programa geral seja escrito para solução computacional.

A segunda metodologia emprega a minimização da energia livre de Gibbs utilizando os multiplicadores de Lagrange. Ela é mais conveniente para um sistema multi-reacional, pois não necessita determinar as reações químicas envolvidas, somente o conjunto de moléculas que representem o sistema (SMITH; VAN NESS E ABBOTT, 2010). De acordo com Gholizadeh *et al*. (2015), a minimização da energia livre de Gibbs de um sistema é um dos métodos mais funcionais para o cálculo do equilíbrio químico.

De acordo com Turns (2013), existem vários programas que utilizam esse método, destacam-se: o NASA-CEA – Chemical Equilibrium with Applications, capaz de gerenciar mais de 400 espécies químicas; o GASEQ-A – Chemical Equilibrium Program for Windows, disponível para *download* e o Chemical Equilibrium Calculation da Universidade do Estado de Colorado-USA, para uso online.

Neste trabalho foi utilizado o software GASEQ para resolver esses sistemas e estimar a concentração do CO nos produtos da combustão do metano e do biogás, definidos na seção 3.3.1.1. No Anexo A.3 está descrita a metodologia de minimização da energia de gibbs através dos multiplicadores de Lagrange utilizada pelo software GASEQ.

3.3.2.2 Modelo numérico: single step (one-step)

O modelo numérico empregado nesta dissertação foi o resultado originalmente de um modelo proposto por Hanamura e Echigo (1993) e Hanamura, Echigo e Zhadanok (1993), com base nos princípios da combustão em meios porosos, e que foi posteriormente otimizado pelo grupo de pesquisa da “Energy Systems Laboratory” (Department of Mechanical Engineering - University of Illinois at Chicago - UIC), como citam Contarin *et al.* (2003b). Além disso, com base em Souza (2009), no Laboratório de Combustão e Energias Renováveis (LACER) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, adaptações foram feitas com o intuito de conceber a operação tanto com o metano quanto com o biogás.

Este modelo pode prever o comportamento térmico da combustão em meios porosos, tanto para a condição de fluxo unidirecional como para a de recíproco, podendo determinar a distribuição de temperatura nos interstícios do meio poroso, considerando-se uma única dimensão no sentido do escoamento, isto é, na direção linha central do queimador,

partindo do princípio da uniformidade térmica e difusão de massa na seção transversal. Em geral, o modelo trata basicamente do processo de transferência de calor a partir das equações de conservação de energia, de massa e de quantidade de movimento, acopladas às equações de estado e, também, às que tratam das espécies do processo de combustão.

O processo considera a ocorrência de uma reação química que é contabilizada a partir da utilização de um modelo de reação do tipo Arrhenius de primeira ordem em *single-step*, sendo a fase gás considerada como sendo uma mistura de apenas duas espécies generalizadas (os reagentes e os produtos). A equação da continuidade (Equação 19) e as três equações diferenciais dependentes do tempo para a conservação da energia da fase gasosa (Equação 20), da fase sólida (Equação 21) e conservação das espécies para os produtos (Equação 22) são:

$$\frac{\partial v_i}{\partial \mathrm{x}} = 0 \tag{19}$$

$$\mathrm{c_{pg}}\rho_g \frac{\partial T_g}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial}{\partial \mathrm{x}}\left(\left[k_g + (\mathrm{c_{pg}}\rho_g)D_{ax}\right]\frac{\partial T_g}{\partial x}\right) - \mathrm{c_{pg}}\rho_g v_g \frac{\partial T_g}{\partial x} + \frac{\mathrm{h_v}}{\varepsilon}\left(\mathrm{T_s} - \mathrm{T_g}\right) + \mathrm{H}_{reação}\mathrm{w} \tag{20}$$

$$(1-\varepsilon)\mathrm{c_{ps}}\rho_s \frac{\partial T_s}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial}{\partial \mathrm{x}}\left(\left[k_s + k_r\right]\frac{\partial T_s}{\partial x}\right) + \mathrm{h_v}\left(\mathrm{T_g} - \mathrm{T_s}\right) - \beta(\mathrm{T_s} - \mathrm{T_0}) \tag{21}$$

$$\rho_g \frac{\partial y_p}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial}{\partial \mathrm{x}}\left(\left[D + D_{ax}\right]\frac{\partial y_p}{\partial x}\right) - \rho_\mathrm{g} v_g \frac{\partial y_p}{\partial \mathrm{x}} + w \tag{22}$$

Onde w representa a taxa de produção de massa de produtos por unidade de volume, dada pela lei de Arrhenius para reações de primeira ordem.

O termo β do lado direito da equação da conservação da energia da fase sólida (Equação 21) é adotado como um artifício para determinar a extração de energia do meio poroso através dos trocadores de calor e a perda de energia pela parede. Uma vez que esse coeficiente de perda de calor pode ser calculado para cada experiência, é possível obter uma estimativa razoável de β = β(t) e com isso, obter uma solução numérica corrigida. Para a Caldeira Superadiabática, β≈200 W/(K.m^3), na secção central de extração livre de calor, e β≈5474 W /(K.m^3) nas demais posições (SOUZA, 2009).

O número de variáveis, considerando apenas a direção linha de centro do reator, está restrito a três: T_g (x); T_s (x); e y_p (x). As condições de contorno impostas ao modelo numérico são as seguintes:

$$T_g(0) = T_0 \tag{23}$$

$$\frac{\partial T_g(L)}{\partial x} = 0 \tag{24}$$

$$\frac{\partial y_p(L)}{\partial x} = 0 \tag{25}$$

$$k_s(0) = k_s(0) = 0 \tag{26}$$

$$y_p(0) = 0 \tag{27}$$

É importante ressaltar que essas condições expostas consideram a operação com escoamento unidirecional e, quando aplicado o sistema de reversão, as condições de contorno devem ser ajustadas, pois a utilização do fluxo recíproco, por natureza, não permite uma solução em regime permanente, devido à alternância periódica do escoamento da mistura ar-combustível. Logo, o processo se caracteriza pela coexistência de fenômenos muito rápidos (a combustão) arranjados com outros muito lentos (a transferência de calor para o meio poroso). Devido a esta peculiaridade, um artifício para simular a operação desse sistema é estabelecer uma integração das equações somente durante um ciclo de reversão. Para geração de perfis de temperatura, emissões, dentre outros, os resultados da primeira metade do ciclo são reutilizados como *inputs* juntamente com a nova mistura de reagentes, que é alimentada durante a segunda metade do ciclo, determinando assim a solução.

A partir das equações de governo, das propriedades do sólido e das sub-rotinas CHEMKIN e TRANSPORT, utilizadas para determinar as propriedades do gás em função da temperatura, um algoritmo foi compilado em linguagem FORTRAN para conceber os resultados de temperatura no meio poroso (SOUZA, 2009). Maiores detalhes sobre o modelo numérico de simulação estão no Anexo A.4 e na pesquisa de Souza (2009).

3.3.2.3 Modelo analítico

Como comentado nas Seções 3.1.3 e 3.2, quanto à determinação do *excesso de entalpia*, alguns pesquisadores têm se esforçado para modelar esse fenômeno. Neste trabalho, foi investigado um modelo originalmente criado por Williams (1985) para a combustão convencional e chama laminar, o qual se baseia no princípio da conservação de massa e energia, como também, de massa de espécies químicas, sendo posteriormente adaptado por Pereira, Oliveira e Fachine (2011), para utilização na análise da combustão em meios porosos.

Deve-se ressaltar que o modelo considera que o sistema não possui perdas de calor pela parede e nem extração de energia.

O calor específico da fase gasosa c_p, a condutividade térmicas do gás λ_g e do sólido λ_s, a densidade ρ e a difusão de massa D são assumidos como sendo uniformes ao longo da chama. Os efeitos da radiação da fase gasosa são negligenciados e a queda de pressão através do meio poroso é assumida desprezível em comparação com a pressão total. Além disso, a oxidação do combustível é assumindo ocorrer após um mecanismo global de *single-step*, representado nas variáveis de massa pela Equação 28.

$$F + vO_2 \rightarrow (1 + vP) \tag{28}$$

Onde ν é a massa de oxigênio por unidade de massa estequiométrica de combustível.

Considerando ρ_n e u_n como sendo, respectivamente, a densidade do gás e da velocidade do gás a montante da chama, o princípio da conservação da massa implica que $\rho_n u_n$ é constante para um fluxo unidirecional. Desta forma, as equações aplicáveis no modelo, com base nos princípios da conservação de massa (Equação 29), das espécies (combustível e oxidante) (Equações 30 e 31, respectivamente), da energia nas fases gás (Equação 32) e sólida (Equação 33), são respectivamente:

$$\varepsilon\rho_n u_n = \text{constante} \tag{29}$$

$$\varepsilon\rho_n u_n \frac{dY_F}{dx} = \varepsilon\rho D_F \frac{d^2Y_F}{dx^2} - \varepsilon w \tag{30}$$

$$\varepsilon\rho_n u_n \frac{dY_O}{dx} = \varepsilon\rho D_O \frac{d^2Y_O}{dx^2} - \varepsilon v w \tag{31}$$

$$\varepsilon\rho_n u_n c_p \frac{dT_g}{dx} = \varepsilon\lambda_g \frac{d^2T_g}{dx^2} + \varepsilon Q w + h_v(T_s - T_g) \tag{32}$$

$$0 = (1 - \varepsilon)\lambda_s \frac{d^2T_s}{dx^2} - h_v(T_s - T_g) \tag{33}$$

Onde:

w é a equação de Arrhenius para a taxa de reação global de um combustível, representado pela Equação 34.

$$w = A\rho^2 Y_O Y_F T_g^a e^{-E_a/R_u T_g} \quad (34)$$

ε é a porosidade volumétrica da matriz sólida adotada como referência. Y_F e Y_O são as frações de massa do combustível e oxidante. D_F e D_O são a difusividade de massa do combustível e oxidante. T_g e T_s são as temperaturas de fase gasosa e sólida. Q é a energia liberada pela combustão. A é o fator de pré-exponencial da velocidade da reação de Arrhenius. E_a é a energia de ativação. R_u é a constante universal dos gases e h_v é o coeficiente de convecção volumétrica.

Pereira e Oliveira (2004), Pereira, Oliveira e Fachine (2009, 2010 e 2009), sugerem uma equação para o cálculo do coeficiente h_v para queimadores radiantes, entretanto, ela não pode ser utilizada nesta dissertação, pois o protótipo de estudo aqui utilizado é caracterizado como um queimador volumétrico. Sendo assim, de acordo com Wakao e Kaguei (1982), para um queimador poroso volumétrico, esse coeficiente pode ser estimado através da Equação 35 que relaciona a porosidade (ε), o diâmetro da partícula sólida (d_p), a condutividade térmica do gás λ_g e o número de Nusselt (Nu).

$$h_v = (6\varepsilon/d_p^2)\lambda_g Nu \quad (35)$$

Onde o número de Nusselt pode ser calculado através da equação empírica que relaciona o número de Reynolds com o Prandtl , definida pela Equação 36 (WAKAO E KAGUEI, 1982).

$$Nu = 2 + 1{,}1 Pr^{1{,}3} Re^{0{,}6} \quad (36)$$

A partir das variáveis não-dimensionais y_F, y_O, θ e ζ apresentadas abaixo,é possível adimensionalizar as Equações de 30 à 34 e obter as Equações 37 à 40, respectivamente (WILLIAMS, 1985).

$$y_F \equiv \frac{Y_F}{Y_{Fn}} \qquad y_O \equiv \frac{Y_O}{Y_{On}} \qquad \theta \equiv \frac{c_p(T - T_n)}{Y_{Fn} Q} = \frac{T - T_n}{T_r - T_n} \qquad \zeta \equiv \int_0^x \frac{\varepsilon \rho_n u_n}{(1-\varepsilon)\,\lambda_s/c_p} dx$$

Assim, através da definição desses coeficientes, as Equações 37 à 40 adimensionalizadas em função da coordenada espacial ζ são:

$$\frac{dy_F}{d\zeta} = \frac{1}{Le_F\Gamma_e}\frac{d^2y_F}{d\zeta^2} - \Gamma_e D_a W \tag{37}$$

$$\frac{dy_O}{d\zeta} = \frac{1}{Le_O\Gamma_e}\frac{d^2y_O}{d\zeta^2} - \Gamma_e \Phi D_a W \tag{38}$$

$$\frac{d\theta_g}{d\zeta} = \frac{1}{\Gamma_e}\frac{d^2\theta_g}{d\zeta^2} + \Gamma_e D_a W + N_e(\theta_s - \theta_g) \tag{39}$$

$$0 = \frac{d^2\theta_s}{d\zeta^2} - N_e(\theta_s - \theta_g) \tag{40}$$

Onde:

$$\phi \equiv \frac{Y_{Fn}v}{Y_{On}} \qquad \Gamma_e \equiv \frac{(1-\varepsilon)\lambda_s}{\varepsilon\lambda_g} \qquad Le \equiv \frac{\lambda_g}{\rho c_p D}$$

$$N_e \equiv \frac{(1-\varepsilon)\lambda_s h_v}{(\varepsilon\rho_n u_n c_p)^2} \qquad \alpha \equiv \frac{QY_{Fn}}{c_p T_r} \equiv \frac{T_r - T_n}{T_r} \qquad \beta \equiv \alpha\frac{E_a}{R_u T_r} \equiv \frac{E_a(T_r - T_n)}{R_u {T_r}^2}$$

$$D_a \equiv \frac{A\rho^2 Y_{On} Y_F T_g^a e^{-\beta/\alpha}}{\rho_n^2 u_n^2 c_p} \qquad W = y_O y_F e^{\left[-\frac{\beta(1-\theta_g)}{1-\alpha(1-\theta_g)}\right]}$$

Neste caso, o parâmetro Γ_e é a razão entre as condutividades térmicas eficaz do sólido e gás, Φ é a razão de equivalência, α é a liberação de calor adimensional, β é o número Zeldovich, Le é um número Lewis, D_a é o número Damköhler e N_e é o parâmetro de transferência de calor eficaz entre as fases.

A partir de um balanço energético na região da chama, é possível concluir que a energia química contida no combustível (QY_{Fn}) é igual ao somatório da energia liberada na reação de combustão, $c_p(T - T_n)$, com a energia contida na mistura ar-combustível não-queimada (QY_F), ou seja, $c_p(T - T_n) + QY_F = QY_{Fn}$. Reescrevendo essa equação em termos das variáveis adimensionais definidas nessa seção, obtemos $\theta_g + y_F = 1$.

A partir disso, Williams (1985) define uma função *excesso de entalpia* como:

$$\mathcal{H} = \theta_g + y_F - 1 \tag{41}$$

Somando as Equação 37 e 39, obtemos:

$$\frac{d}{d\zeta}\left(\theta_g + y_F\right) = \frac{1}{\Gamma_e}\frac{d^2\theta_g}{d\zeta^2} + \frac{1}{Le_F\Gamma_e}\frac{d^2y_F}{d\zeta^2} + N_e(\theta_s - \theta_g) \tag{42}$$

Reorganizando a Equação 42 e a partir da Equação 40, obtemos:

$$\frac{d}{d\zeta}\left(\theta_g + y_F\right) = \frac{1}{\Gamma_e}\frac{d^2}{d\zeta^2}\left(\theta_g + \frac{1}{Le_F}y_F + \Gamma_e\theta_s\right) \tag{43}$$

A partir da definição da função excesso de entalpia apresentada na Equação 41, é possível reescrever a Equação 43 da forma:

$$\frac{d\mathcal{H}}{d\zeta} = \frac{1}{\Gamma_e}\frac{d^2\mathcal{H}}{d\zeta^2} + \frac{1}{\Gamma_e}\left(\frac{1}{Le_F} - 1\right)\frac{d^2y_F}{d\zeta^2} + \frac{d^2\theta_s}{d\zeta^2} \tag{44}$$

Essa função, Equação 44, apresenta a entalpia total do sistema em função das propriedades do gás e do meio poroso. Para $\mathcal{H} > 1$, temos um *excesso* de entalpia, ou seja, um regime de combustão superadiabática, enquanto que para $\mathcal{H} < 1$ temos um regime de combustão subadiabático.

Abaixo estão as soluções analíticas das equações 37, 39 e 40 propostas por Pereira, Oliveira e Fachine (2011) para a concentração de combustível, temperatura do sólido e do gás, Equações 45, 46 e 47, respectivamente. A solução foi obtida através de uma análise assintótica e a partir das considerações que as propriedades do gás e do sólido são constantes e estimadas com base em uma temperatura média, o reator é totalmente isolado termicamente e reações químicas que envolvem os reagentes ocorrerem somente imediatamente antes da zona de reação, sendo o combustível totalmente consumido.

$$y_F = \begin{pmatrix} 1 - e^{L_{eF}\Gamma_e(\zeta-\zeta_f)} & for\ \zeta \le \zeta_f \\ 0 & \end{pmatrix} \tag{45}$$

$$\theta_g = \begin{pmatrix} e^{\Gamma_e(\zeta-\zeta_f)} + \theta_{sf}\left(\frac{r_1\Gamma_e}{r_1 - \Gamma_e}\right)\left(e^{\Gamma_e(\zeta-\zeta_f)} - e^{r_1(\zeta-\zeta_f)}\right) + \left(\frac{r_2\Gamma_e}{r_2 + \Gamma_e}\right)e^{\Gamma_e(\zeta-\zeta_f)} - \\ \theta_{sf}\left(\frac{r_2\Gamma_e}{r_2 + \Gamma_e}\right)e^{\Gamma_e(\zeta-\zeta_f)}, \qquad for\ \zeta \le \zeta_f \\ 1 + \left(1 - \theta_{sf}\right)\left(\frac{r_2\Gamma_e}{r_2 + \Gamma_e}\right)e^{-r_2(\zeta-\zeta_f)}, \qquad for\ \zeta \ge \zeta_f \end{pmatrix} \tag{46}$$

$$\theta_s = \begin{pmatrix} \theta_{sf} e^{\mathrm{r}_1(\zeta-\zeta_f)} & for\ \zeta \leq \zeta_f \\ 1 + (\theta_{sf} - 1)e^{-\mathrm{r}_2(\zeta-\zeta_f)} & for\ \zeta \geq \zeta_f \end{pmatrix} \tag{47}$$

Onde:

$$r_1 = N_e[(1 + 4/N_e)^{\frac{1}{2}} + 1] \tag{48}$$

$$r_2 = N_e[(1 + 4/N_e)^{\frac{1}{2}} - 1] \tag{49}$$

$$\theta_{sf} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} \tag{50}$$

Embora as Equações 44, 45, 46 e 47 tenham sido desenvolvidas a partir das equações clássicas de energia, como uma solução geral aplicável a qualquer tipo de queimador (volumétrico e radiante) e meio poroso, deve-se ter cuidado quanto à abrangência dessa solução, sendo recomendável ponderar quanto à sua aplicação, especialmente no que diz respeito às propriedades do material e os coeficientes de convecção de calor na troca entre as fases sólida e gasosa.

Além disso, é importante ressaltar que as Equações 44 à 47 devem ser utilizadas com certa cautela quando se deseja compará-las com os resultados experimentais da combustão em um reator poroso. Na prática, as propriedades reais do sólido e do gás variam com a temperatura ao longo do comprimento do reator, havendo perdas de calor e a mistura ar-combustível começa a reagir antes da região da chama, podendo vim a não ser totalmente consumida. Isso pode levar a diferenças significativas de resultados, principalmente para razões de equivalências mais elevadas.

Nesse contexto, foi escolhido por utilizar a Equação 41, avaliada à temperatura da zona de reação do meio poroso, para calcular a função excesso de entalpia no lugar da equação 42, pois esta última não considera as perdas de calor pela parede nem a extração de energia pelos trocadores de calor, o que proporcionaria a obtenção de um resultado maior que o real.

4 METODOLOGIA

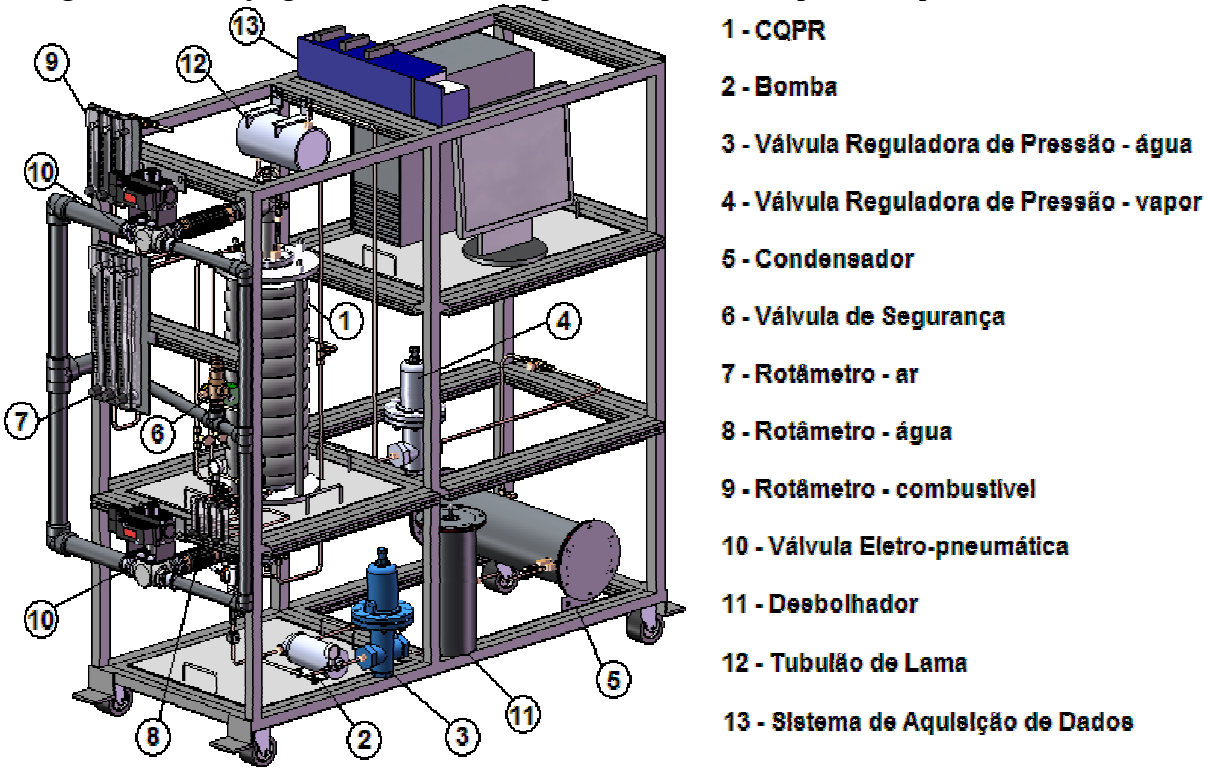
4.1 Estudo experimental

4.1.1 Protótipo de estudo

4.1.1.1 Caldeira Superadibática

O substantivo Caldeira Superadiabática é comumente adotado para denominar o QPFR, construída em escala laboratorial no LACER/UFC (CAMELO, 2012). O projeto básico da Caldeira Superadiabática engloba diversos sistemas e equipamentos que podem compor um sistema de geração de energia em ciclo termodinâmico Rankine caso seja incorporado uma turbina ao sistema. O protótipo da caldeira a vapor em estudo basicamente consiste de um queimador poroso com trocadores de calor inseridos nas extremidades do berço poroso e com um sistema para alternar periodicamente a direção do escoamento da mistura ar-combustível após um tempo pré-estabelecido. A Figura 9 mostra o arranjo geral da Caldeira Superadiabática e componentes periféricos.

Figura 9 – Arranjo geral da Caldeira Superadiabática e componentes periféricos.



Fonte: Souza (2009)

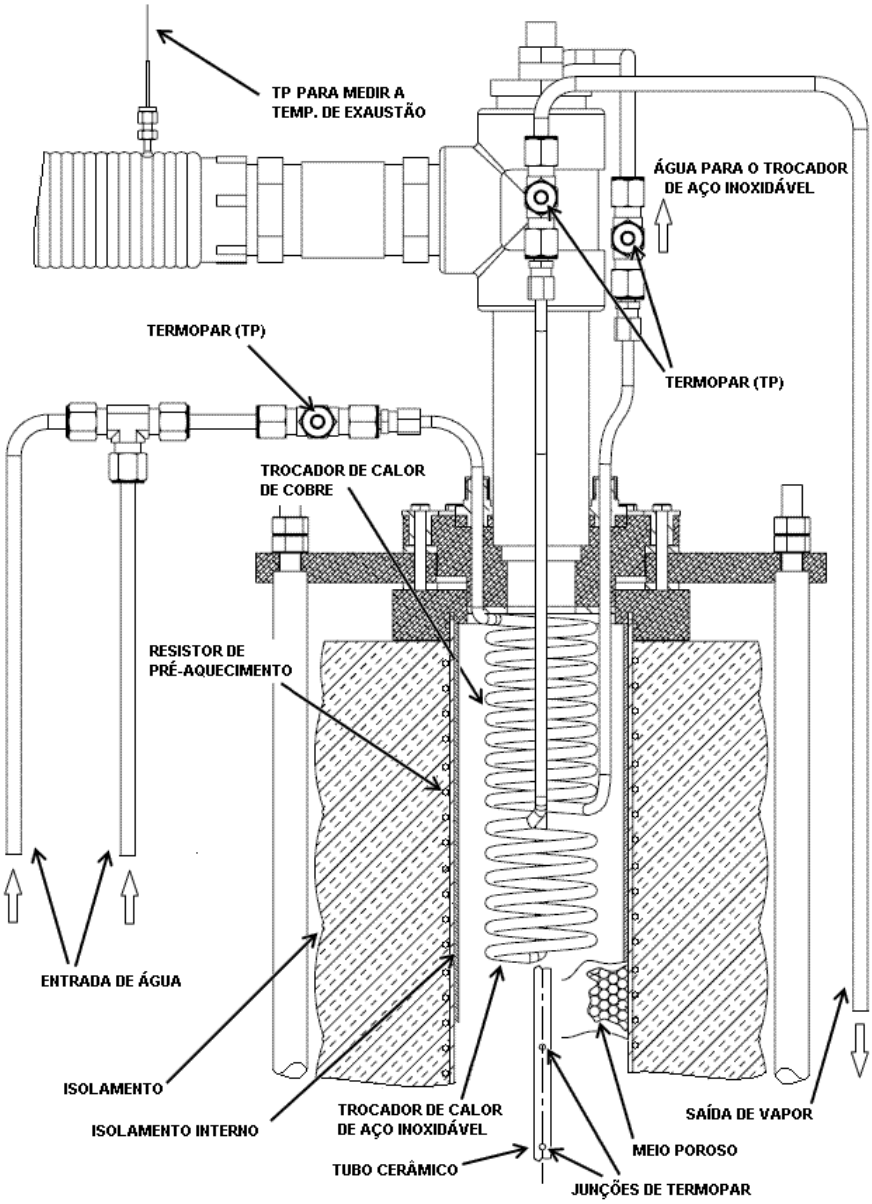
O núcleo da caldeira consiste de um tubo de quartzo (L = 500 mm, D = 76,4 mm), com a câmara de combustão preenchida com esferas de alumina (Al_2O_3) de diâmetro de 5,5 mm, criando uma porosidade aproximada de ε = 0,4. Entre as esferas de alumina e a parede do tubo há uma camada de isolamento de fibra cerâmica (*Kaowool*) interposta com o objetivo de evitar o contato direto das esferas com o quartzo, que pode ser tanto fonte de perdas de calor como esforço mecânico exercido no tubo de quartzo devido à dilatação térmica do meio poroso (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012). Nas extremidades da caldeira existem dois flanges de alumínio que retêm o meio poroso dentro do tubo e uma camada espessa de *Kaowool* que atua como isolante térmico entre a caldeira e o ambiente.

A ignição da mistura ar-combustível dentro do queimador é feito por um sistema de pré-aquecimento elétrico que utiliza um fio resistível de liga FeCrAl 875 (D = 1,3 mm) alimentado por uma tensão de 0 a 100 Volts fornecida por um '*Variac Autotransformador*'. Esse fio circula por todo o comprimento do tubo de quartzo, como é possível observar na Figura 10. Sua finalidade é elevar a temperatura inicial do meio poroso até aproximadamente 1000 °C, adequada para a combustão espontânea do combustível no meio poroso (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012).

Em cada flange, existem dois trocadores de calor inseridos no interior da matriz porosa, um feito de um tubo de cobre e outro de aço inoxidável. O de cobre possui um diâmetro d_{ex} = 4,76 mm (3/16") e comprimento L_{ex1} = 95 mm. O de aço inoxidável possui um diâmetro d_{ex} semelhante e um comprimento L_{ex2} = 60 mm. Cada conjunto de trocador de calor consiste em espiras idênticas com um passo de 10 mm, diâmetro D= 51 mm e um comprimento total de 155 mm (L_{ex1}+ L_{ex2}).

Em um dos conjuntos de espiras, a água é levada em direção ao centro do reator, enquanto que no outro a água retorna. As duas "pernas" de cada trocador saem do reator por furos nos flanges. Consequentemente, o conjunto é ligado à tubulação de suprimento de água (extremidade da entrada do trocador de cobre) e a tubulação de vapor (extremidade da saída do trocador de inox) (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012). A geometria dos trocadores de calor é possível ser identificada na Figura 10.

Figura 10 – Vista em corte da parte superior da Caldeira Superadiabádica.



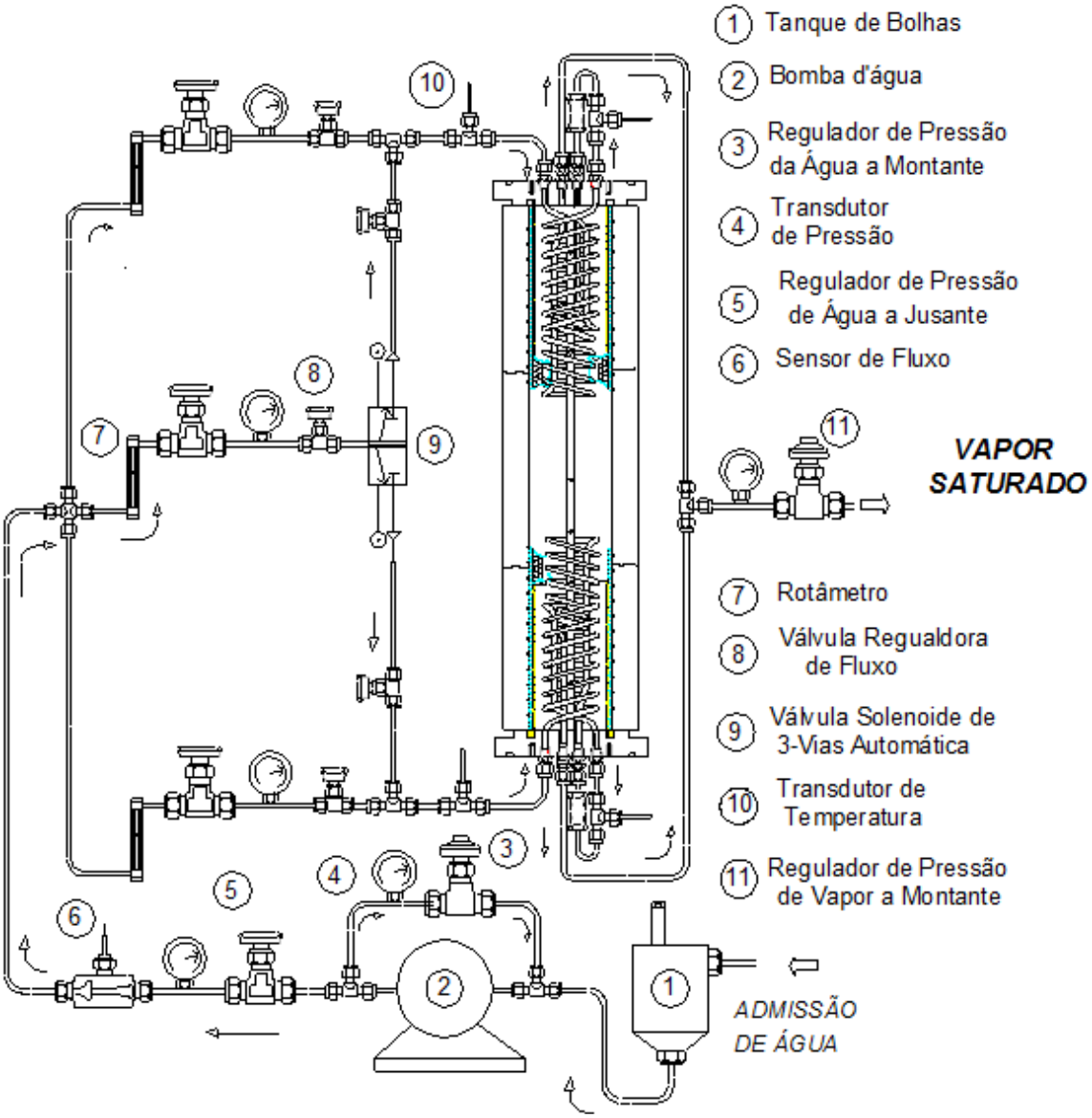
Fonte: Souza (2009)

O sistema de fornecimento de água para essa caldeira é composto por uma bomba d'água, válvulas de regulagem, válvula três-vias, reguladores de pressão e instrumentos para medir vazão, pressão e temperatura. A água é suprida independentemente para as extremidades superior e inferior do reator, mas com as saídas de produção de vapor conectadas através de uma única tubulação.

Após a junção dos tubos de vapor de cada extremidade da caldeira existe um regulador de pressão a montante para manter a pressão do sistema constante. A vazão de água é controlada por meio de três rotâmetros de 0-200 cm³/min, diretamente ligados à linha de suprimento de água.

A Figura 11 apresenta um esquema do sistema de suprimento de água/vapor instalado no protótipo.

Figura 11 – Sistema de suprimento de água/vapor da Caldeira Superadiabática.



Fonte: Souza (2009)

Segundo Souza (2009), a temperatura média da água na entrada e saída dos trocadores de calor são aproximadamente 300 e 438 K, respectivamente, e a pressão de trabalho em torno de 700 kPa para $\Phi \leq 1$. Além disso, o protótipo mantém uma boa

estabilidade na obtenção de vapor saturado na pressão de referência. Entretanto, devido às ondas de pressões em sentido contrário ao escoamento, causadas pelo processo de vaporização da água, alguns efeitos de pressão na linha de alimentação de água podem ser observadas em ambas as seções da caldeira (SOUZA, 2009; CAMELO, 2012).

O sistema de gases é composto pelo sistema de reversão, tubulação de admissão e exaustão. O combustível se mistura ao escoamento de ar à montante do sistema de reversão conectado a tubulação de entrada e saída do reator. De acordo com Camelo (2012), uma boa mistura do ar com o combustível é garantida por uma tubulação relativamente comprida e uma alta velocidade dos gases. A próxima seção explica com detalhes o funcionamento do sistema de reversão.

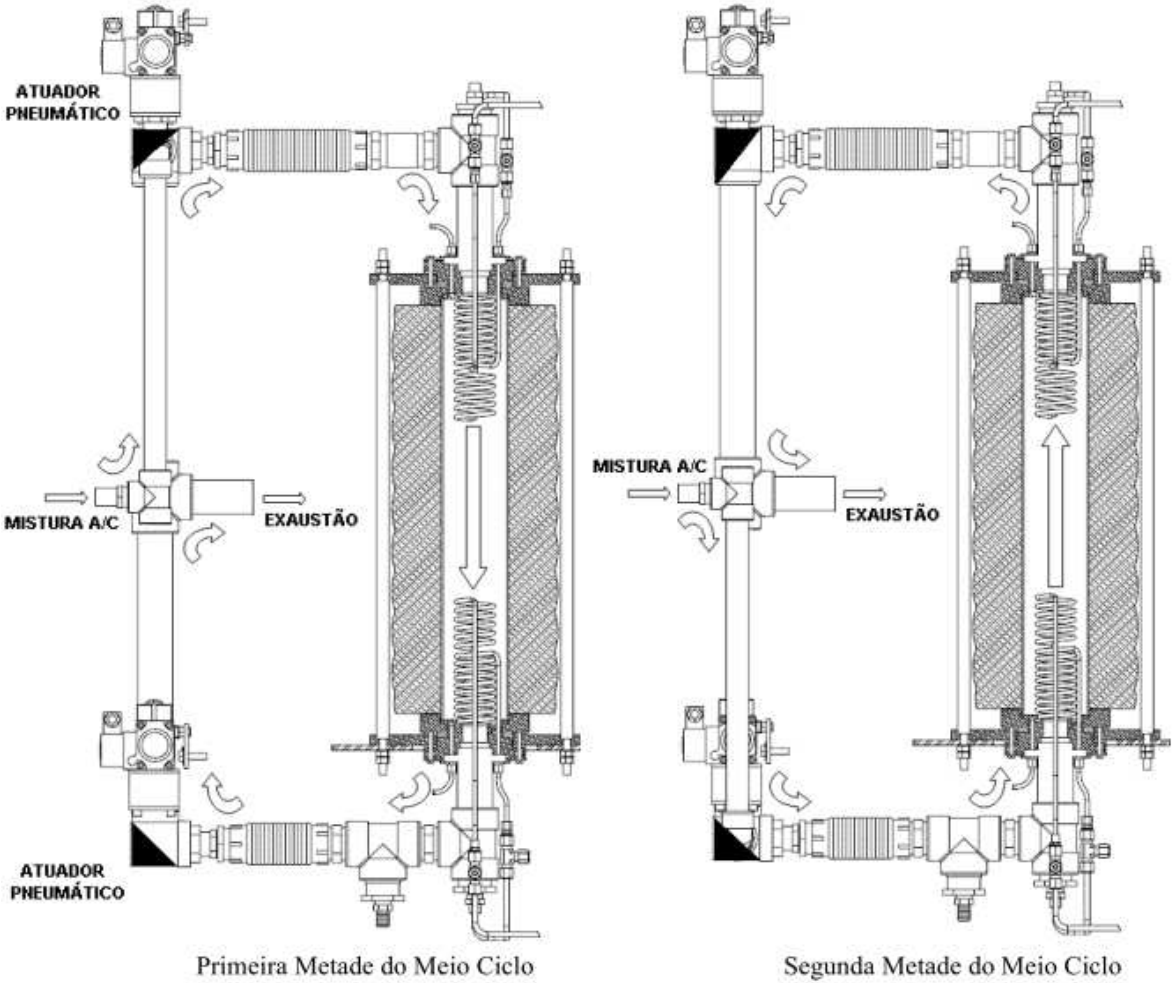
Segundo Camelo (2012), é essencial poder controlar a vazão de combustível e ar para estudar o desempenho da caldeira em diferentes razões de equivalência (Φ) e velocidades de escoamento (v_g). Para o protótipo em estudo, a vazão de combustível foi controlada com o auxilio de seis rotâmetros com escala de escala de 0 à $3{,}93 \times 10^{-5}$ m³/s (0 a 5 SCFH) cada um. Com valores corrigidos para a utilização de metano A vazão de ar controlada com o auxílio de três rotâmetros com escala de: $3{,}15 \times 10^{-4}$ à $3{,}15 \times 10^{-3}$ m³/s (40 à 400 SCFH); $3{,}93 \times 10^{-5}$ à $3{,}93 \times 10^{-4}$ m³/s (5 à 50 SCFH); 0 à $7{,}92 \times 10^{-4}$ m³/s (0 à 100 SCFH). A pressão à montante dos rotâmetros foi mantida constante por reguladores de pressão.

4.1.1.2 Sistema de Reversão dos Gases

De acordo com Barcellos *et al*. (2007), o sentido do fluxo da mistura ar-combustível tem que ser periodicamente revertido para a estabilização da zona de combustão em um reator de comprimento limitado.

A Figura 12 mostra esquematicamente o escoamento recíproco da mistura combustível-ar na Caldeira Superadiabática. Dois tubos de entrada/saída estão ligados as flanges do queimador. Cada tubo está conectado a uma válvula eletropneumáticas de três vias. Essas válvulas são simultaneamente ligadas em direções opostas, de tal maneira que, quando um lado está ligado à linha de mistura ar-combustível, o outro está conectado à linha de exaustão dos gases e vice-versa. Dessa forma, o sentido do escoamento é alternado de acordo com o estado das válvulas.

Figura 12 – Escoamento recíproco da mistura ar-combustível na Caldeira Superadiabática.



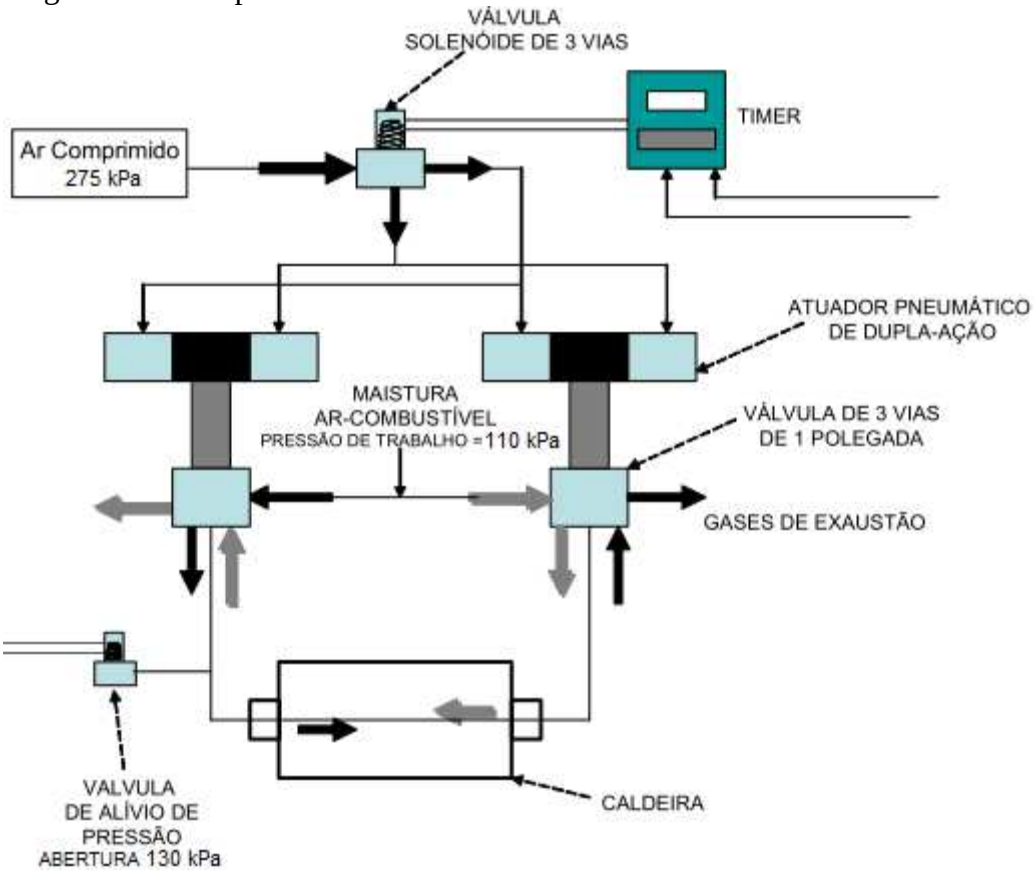
Souza (2009)

Observe a Figura 13. O funcionamento das válvulas eletropneumáticas é feito através de atuadores eletropneumáticos de dupla ação alimentados por uma linha de ar comprimido. Uma válvula solenoide de 3-vias, comandada por um temporizador (timer), alterna a pressurização da linha de ar comprimido a partir da especificação de um tempo para a reversão do escoamento da mistura ar-combustível. Quando a linha é pressurizada, o atuador gira totalmente a haste da válvula eletropneumática de 3-vias e, quando a pressão é liberada, a válvula retorna a posição inicial.

Um tempo de meio-ciclo t_c de 100 segundos foi estabelecido como período de referência para a reversão do escoamento. Este período de alternância foi o resultado de estudos experimentais de Kennedy, Fridman e Saveliev (1995), Hoffman *et al.* (1997) e Barcellos *et al*. (2011), que constataram que esse tempo promove uma boa estabilidade do

processo de combustão, distribuição uniforme da temperatura, boa capacidade de armazenamento de energia e baixas emissões de CO e de NO_x.

Figura 13 – Componentes do sistema de reversão.



Fonte: Barcellos *et al*. (2007) (Adaptado)

4.1.2 Instrumentos

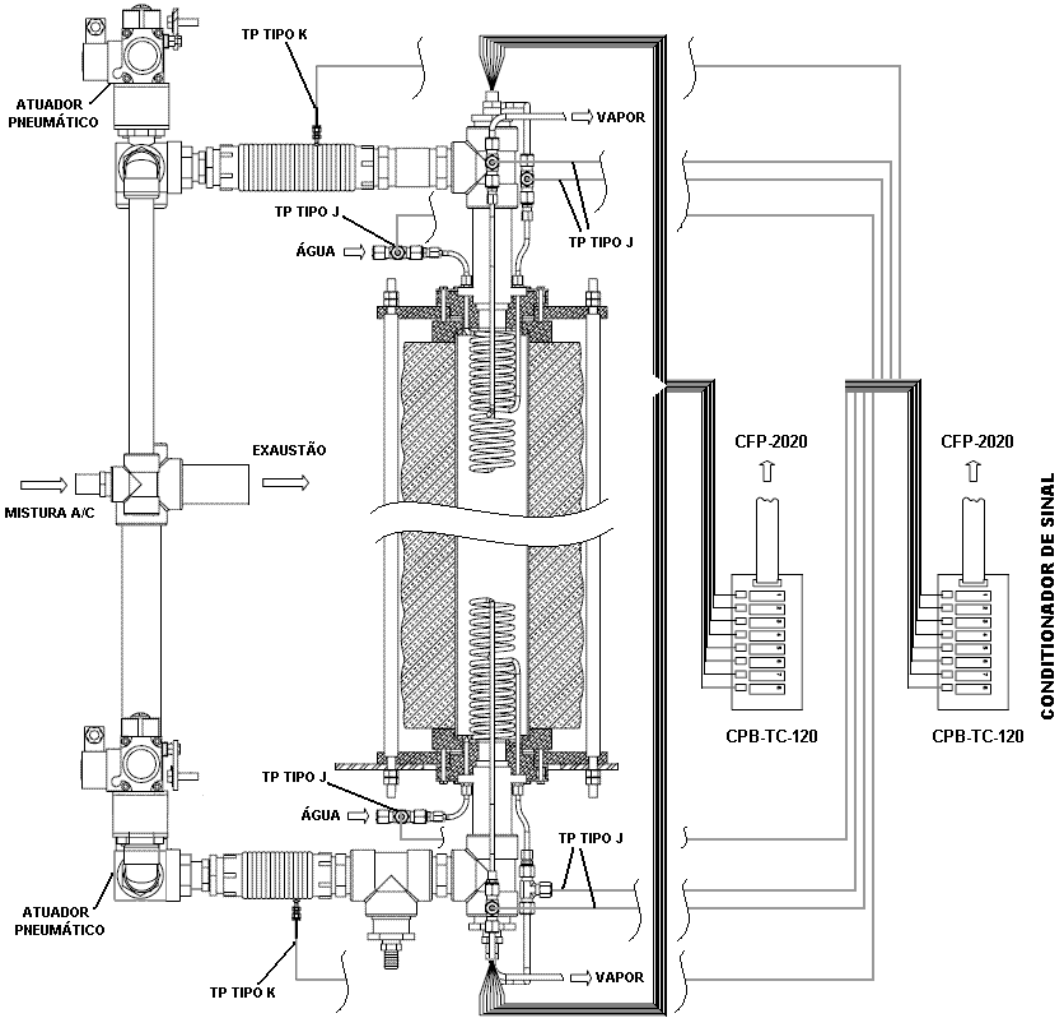
Alguns parâmetros são monitorizados durante o funcionamento do reator, tais como: a temperatura de combustão, as temperaturas de entrada e saída da água, as temperaturas de entrada e saída nos trocadores de calor do queimador, a temperatura e as emissões dos gases de exaustão.

4.1.2.1 Sistema de Aquisição de Dados

A Caldeira Superadiabática possui 16 termopares para monitorar as temperaturas durante sua operação: 8 termopares tipo “S” (liga Platina/Platina-Ródio 10%) de 0.08 mm de diâmetro, distribuídos linearmente dentro da câmara do reator , para medir as temperaturas da

câmara de combustão. O alojamento para esses oito termopares tipo “S” é fornecido por um tubo cerâmico (Al_2O_3) de 8 mm de diâmetro, com oito pequenos orifícios axiais, posicionado na linha central do queimador; 2 termopares tipo “K” (liga Cromel-Alumel), contendo uma ponta fina (diâmetro de 0,5 mm), para medir as temperaturas de admissão e exaustão dos gases e 6 termopares tipo “J” (liga Ferro-Constantan) para medir as temperaturas da água. A Figura 14 mostra o sistema de aquisição de dados para os 16 termopares da Caldeira Superadiabática.

Figura 14 – Vista esquemática do sistema de aquisição de dados da Caldeira Superadiabática.



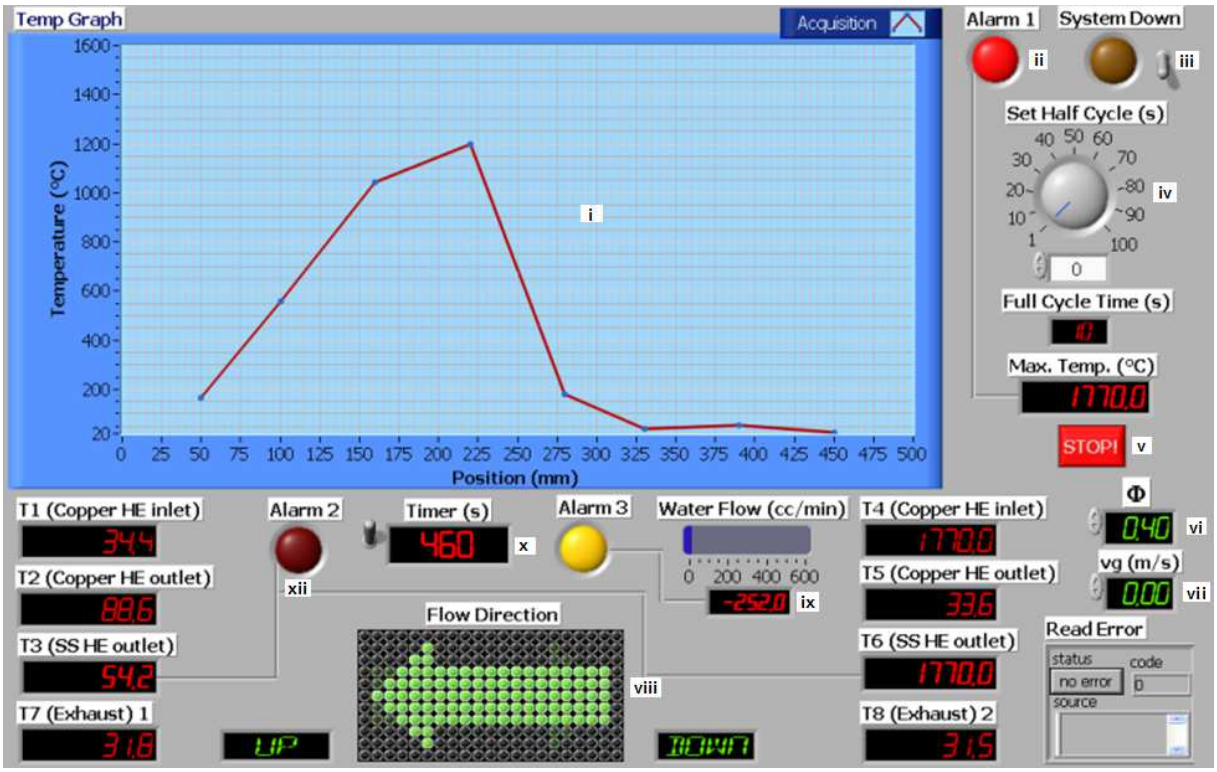
Fonte: Souza (2009)

Além disso, 4 manômetros tipo Bourbon estão colocados no sistema de suprimento de água para informar os valores das pressões à jusante da bomba, na entrada dos

trocadores de calor e na linha de vapor. Um sensor de vazão tipo “Palheta” faz medições da vazão de água a jusante da bomba.

O Laboratório de Combustão e Energias Renováveis – LACER/UFC utiliza o *software National Instruments LabView* 8.20 para realizar o processamento e a interface entre a coleta e o armazenamento dos dados (*hardware*) com o usuário. Os dados das variáveis físicas relevantes são organizados e apresentados em uma interface gráfica interativa do software. A Figura 15 mostra a interface gráfica desenvolvida por Souza (2009) e que é utilizada pela a maioria dos protótipos existentes no LACER.

Figura 15 – Interface gráfica do software LabView para monitoramento de todos instrumentos do experimento.



Fonte: O autor

A interface é capaz de mostrar a distribuição das temperaturas (em tempo real) dos 16 termopares e da vazão de água na Caldeira Superadiabática. As medições são programadas para serem realizadas a cada 5 segundos. Outros parâmetros de utilidade são mostrados, a título de auxílio e orientação no pós-processamento dos dados: a direção do escoamento, a razão de equivalência, a velocidade do escoamento, alarmes, tempo de simulação e tempo do meio-ciclo.

Observando detalhadamente o painel de instrumentos que é mostrado na Figura 15, verifica-se que esse painel de interface gráfica do sistema de aquisição de dados contém os seguintes elementos:

i. **Temperatura vs. Posição no Meio Poroso do Queimador**- Tela representativa do gráfico, cuja função é mostrar a distribuição de temperatura dentro do reator, nas posições onde estão fixados os termopares do tipo "S". Na tela do gráfico, os oito pontos estão localizados na linha de centro do reator nas posições (em milímetros): 50, 100, 160, 220, 280, 330, 390 e 450. Apesar dos pontos não estarem ligados linearmente entre si, como mostra a Figura 15, esse artifício é utilizado somente para dar uma ilustração aproximada da distribuição da temperatura no interior do reator. A curva de interpolação desses pontos é feita na etapa de pós-processamento, i.e., após a coleta de dados.

ii. **Alarme #1**(alarme de temperatura máxima do sistema) – Dispositivo de segurança visual e sonoro que é acionado se a temperatura máxima for maior que 1873 K (1600 °C);

iii. **Alarme de Queda do Sistema** – Esse alarme tem a função de alertar o operador no caso que ocorrer um eventual apagamento da chama. Inicialmente, durante a fase de pré-aquecimento, esse dispositivo permanece desligado e é acionado manualmente após a combustão na caldeira. Quando acionado, o alarme é ativado se a temperatura máxima do sistema for menor que 1223 K (950 °C);

iv. **Ajuste do Tempo do Meio-Ciclo** – A caldeira é composta por um queimador de escoamento recíproco. Por isso, o sistema precisa ter um tempo de reversão do escoamento (meio-ciclo), o qual pode ser ajustado com um botão de regulagem. Esse elemento mostra também o tempo do ciclo completo. Deve ser notado que este ajuste é feito em sincronia com o temporizador (*timer*) do sistema de reversão e, assim, auxiliar na orientação do usuário na etapa de pós-processamento dos dados;

v. **Botão de Desligamento** – Comando que serve para interromper o funcionamento da interface gráfica;

vi. **Indicadores da Razão de Equivalência e Velocidade do Escoamento da Mistura Ar-Combustível** – Esses elementos também servem para a orientação do operador, quando estiver processando os dados. Esses dados são manipulados pelo usuário, que indica manualmente os valores desses parâmetros, os quais acabam

sendo registrados no banco de dados juntamente com as demais variáveis de interesse;

vii. **Painel de Status de Erro do Sistema** – Este consiste de um quadro de erros que alerta na ocasião de ocorrer uma ruptura dos termopares e, consequentemente, uma parada da aquisição de dados. O quadro é capaz de indicar a fonte do erro e o código. Esse dispositivo está ligado a todos os canais dos módulos do condicionador de sinais;

viii. **Indicador de Direção do Escoamento dos Gases** – Este item tem a função de orientar, durante o pós-processamento, em qual direção está o escoamento da mistura (de "cima para baixo" ou de "baixo para cima"). Este elemento também é sincronizado com o sistema de reversão e registrado no banco de dados a cada passo de tempo;

ix. **Indicador do Sensor de Vazão** – Este indicador mostra a vazão do sistema de suprimento de água. Logo na saída da bomba, um sensor de vazão do tipo "Palheta" faz medições da vazão do sistema de suprimento de água. O sinal condicionado é convertido para cm^3/min e também armazenado no banco de dados. Este dispositivo possui um alarme (Alarme #3) que é disparado caso haja uma parada súbita da bomba, o que pode ocasionar danos aos componentes da caldeira. A lógica desse comando parte do simples princípio que, no caso de a vazão lida pelo sensor ser menor ou igual a zero, o alarme é ativado;

x. **Indicador de Tempo de Simulação** (segundos) – Neste indicador é mostrado o registro do tempo de simulação. O comando pode ser acionado manualmente quando se deseja fazer o armazenamento dos dados. No caso de permanecer desligado, o indicador de tempo possui uma rotina que admite o funcionamento da interface gráfica, porém sem armazenar os dados. A premissa dessa rotina é auxiliar na organização dos dados medidos pelo aparelho.

4.1.2.2 Analisador de gases (NO_x e CO)

As emissões de NO_x foram medidas com um analisador 4000VM da Signal Instruments, baseado no método de Quimiluminescência. O analisador foi calibrado com 99,995%, N_2 e uma mistura de N_2 + 17,6 ppm-NO, apresentando um erro de ± 4% para medições inferiores a 125 ppm.

Em resumo, o método de Quimiluminescência consiste na medição das intensidades dos fotóns liberados durante a reação entre ozônio e óxido nítrico, gerando oxigênio e dióxido de nitrogênio, Equação 48. Essa medição é realizada por meio de um tubo fotomultiplicador e de componentes eletrônicos associados (CAMELO, 2012).

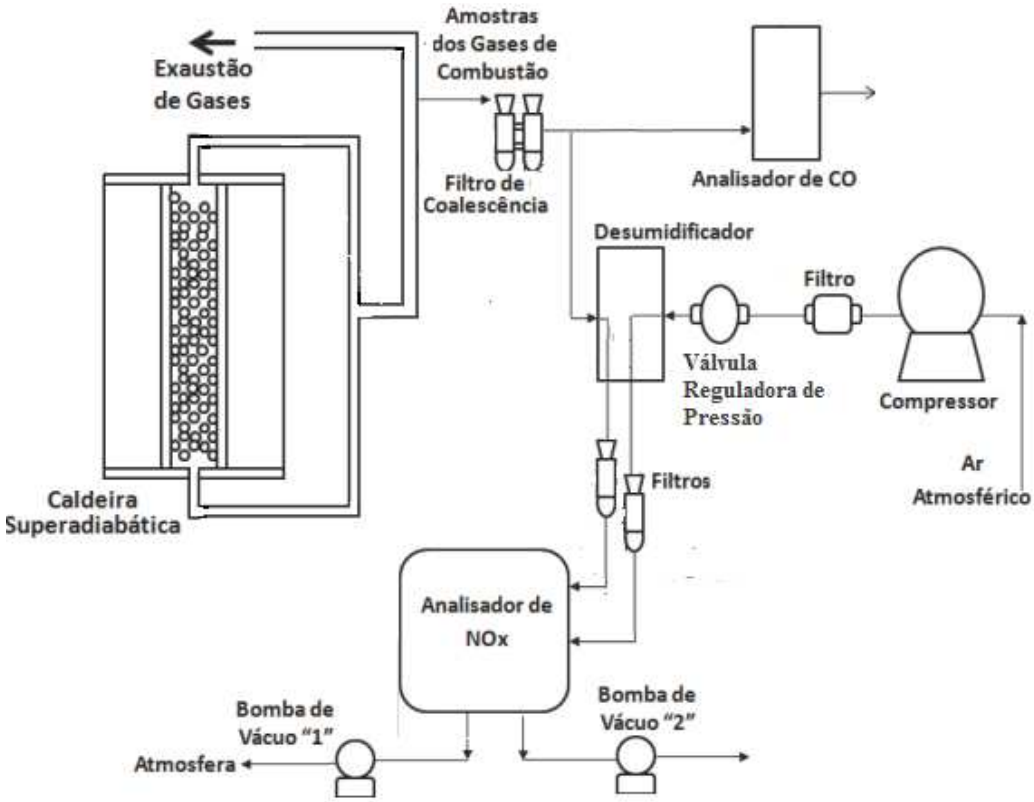
$$NO + O_3 \leftrightarrow NO_2 + O_2 + fóton \quad (48)$$

A intensidade desta emissão é proporcional ao fluxo de massa de monóxido de nitrogênio na câmara de reação. Somente uma pequena quantidade das moléculas de dióxido de nitrogênio em estado excitado perdem energia por emissão, sendo a maior parte da perda de energia causada pela colisão com outras moléculas (CAMELO, 2012).

De acordo com Camelo (2012), o número de colisões por segundo varia diretamente com a pressão, e a manutenção da baixa pressão favorece a perda de energia por emissão de luz. É por esta razão, que o modelo 4000VM opera em baixa pressão, a fim de maximizar a saída de luz a partir da reação de quimiluminescência e minimizar a interferência de gases que desativam o dióxido de nitrogênio.

Em relação à determinação das emissões de CO, foi utilizado um analisador de gases Eurotron UNIGAS 3000+. Esse analisador opera com duas células eletroquímicas de medição capazes de ler as concentrações de oxigênio e de monóxido de carbono. É um analisador compacto que fornece informações sobre o processo de combustão, tais como eficiência, excesso de ar e concentração de CO_2, através da temperatura do gás, do ar e das emissões de CO e O_2. O instrumento possui uma bomba de vácuo que realiza a admissão através da sonda. As amostras são limpas e desumidificadas em filtros externos, para logo serem colocadas na seção de análise. A Figura 16 ilustra o sistema para medição de NO_x e CO.

Figura 16 – Sistema para análise de NO_x e CO.



Fonte: Camelo (2010) (Adaptado)

Para a coleta dos gases, uma sonda foi instalada na tubulação que uni o escape da seção superior e inferior do reator. Uma bomba de vácuo extrai os gases de exaustão a uma taxa de escoamento constante, passando-os em um sistema de desumidificação antes de entrarem nos analisadores de NO_x e de CO.

4.2 Procedimento Experimental

Primeiramente, os experimentos foram realizados para a condição de escoamento unidirecional. Nessa condição, o sistema de reversão permaneceu desligado. Inicialmente, a vazão de água do sistema que alimenta a caldeira foi ajustada. O sistema de aquecimento elétrico por resistência foi acionado, realizando o pré-aquecimento gradativo do meio poroso. O pré-aquecimento foi considerado completo quando o perfil de distribuição de temperatura dentro da caldeira atingiu o pico de 1273 K (1000 °C). Assim que a temperatura de pico alcançou esse valor, foi ajustada uma vazão de ar-combustível igual a razão estequiométrica, para garantir a ignição da mistura e um rápido aquecimento do meio.

A partir dessa condição, o protótipo foi experimentado com razões de equivalência de 0,1 à 0,9 e velocidade de escoamento de 0,1 à 0,3 m/s, para ambos os combustíveis, biogás e metano.

Paralelamente aos experimentos, simulações de distribuição de temperatura no meio poroso utilizando o método numérico e o método analítico apresentado nas Seções 3.3.2.2 e 3.3.2.3, respectivamente, e de emissões de NO_x e CO através do software GASEQ foram realizadas. A partir desses resultados teóricos e dos dados experimentais de distribuição de temperatura no meio poroso, das temperaturas da água e as dos gases de exaustão, monitorados através da interface gráfica do *software* LabView e armazenados num arquivo de dados, e das emissões de NO_x e CO, obtidas concomitantemente com os testes e através de verificações de amostras repetidas entre cada condição de experimento, foram plotados gráficos de temperatura, emissões, calor extraído e eficiência de extração para a faixa de razão de equivalência investigada e condição de escoamento unidirecional. Além disso, foi calculado o *excesso de entalpia* na zona reação a partir da Equação 41 e dos dados reais de temperatura no meio poroso.

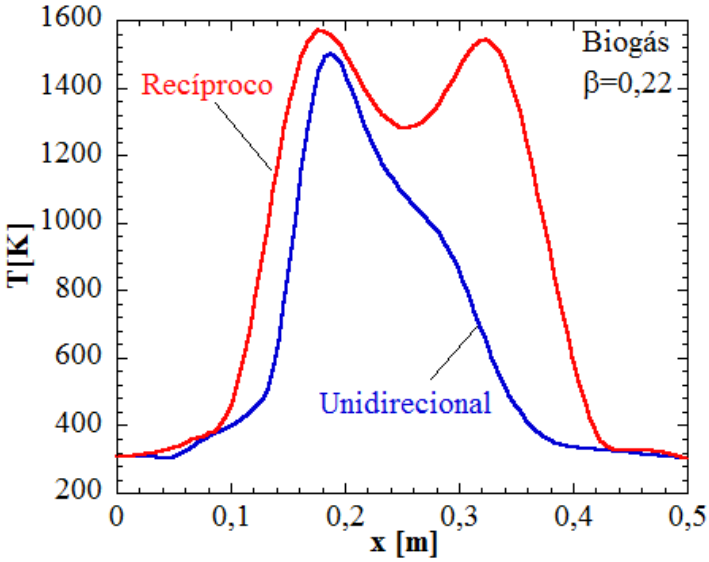
Após a conclusão dos testes para a condição de escoamento unidirecional, o sistema de reversão foi acionado e os procedimentos citados acima foram repetidos, com exceção do pré-aquecimento, pois o meio poroso já estava aquecido. Desta forma, foi possível realizar uma analise dos resultados obtidos na condição de escoamento recíproco em relação ao escoamento unidirecional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é apresentado os resultados dos perfis de temperatura ao longo do comprimento do reator, da temperatura de exaustão, do calor extraído, da eficiência de extração, do *excesso de entalpia* na frente de chama e das emissões de CO e NO_x em função da razão de equivalência ($0,1 \leq \Phi \leq 0,9$), da velocidade do escoamento dos gases ($v_g = 0,1$ à 0,3 m/s), do tipo de combustível (metano e biogás) e da condição de escoamento no meio poroso (recíproco e unidirecional).

A Figura 17 mostra os perfis de distribuição de temperatura típicos de um queimador poroso nas condições operacionais de escoamento unidirecional e recíproco para $v_g = 0,2$ m/s, $\Phi = 0,8$ e biogás.

Figura 17 – Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso. Escoamento recíproco e unidirecional. $\Phi = 0,8$ e $v_g = 0,2$ m/s. Biogás.



Fonte: O autor

Na CMP, a utilização do escoamento recíproco origina um perfil de distribuição de temperatura trapezoidal, enquanto que para a condição de escoamento unidirecional, a onda de combustão se localiza em certa região do reator e a onda térmica tende a se propagar no sentido ao escoamento, produzindo um perfil que tende a um decaimento quanto mais afastado da zona de reação, como pode ser verificado na Figura 17. Em ambas as condições,

todos os perfis de temperatura convergem para o mesmo gradiente de temperatura na região próxima as extremidades do queimador, devido à extração de energia através dos trocadores de calor. Além disso, a utilização do escoamento recíproco proporciona o surgimento de um perfil de temperatura com dois picos devido a zona de reação mudar de uma posição para outra no interior do reator cada vez que o fluxo de gás é invertido. Por outro lado, para a condição de escoamento unidirecional, o perfil não apresenta um pico de temperatura na posição a jusante do queimador, pois não há chama nesse local. Portanto, a Figura 17 mostra que a utilização do escoamento recíproco altera consideravelmente o perfil de temperatura, proporcionando um maior armazenamento de energia no meio poroso. Essa energia armazenada na matriz porosa funciona como uma fonte de energia suplementar para a queima da mistura ar-combustível, fornecendo energia suficiente para queimar misturas ultra pobres e misturas ultra ricas. Além disso, esta energia adicional disponível no meio poroso favorece a combustão de combustíveis com baixo teor de energia, como por exemplo, o biogás com alta concentração de CO_2 na sua composição química.

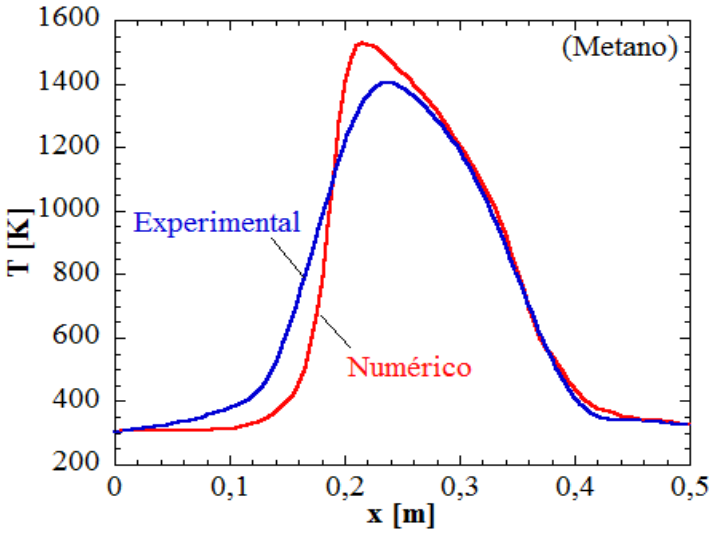
Quando se trata de uma pesquisa experimental, é necessário que os resultados obtidos garantam a representatividade dos fenômenos investigados para que se possa, sob as mesmas condições de operação, reproduzi-los. Sendo assim, nesta dissertação foi utilizado um modelo numérico e outro analítico, definidos anteriormente nas Seções 3.3.2.2 e 3.3.2.3, respectivamente, para permitir a constatação dessa representatividade através da comparação entre os resultados experimentais e os teóricos obtidos com esses modelos.

No sentido de buscar essa correspondência, verificou-se que os resultados experimentais, utilizando o queimador poroso com escoamento unidirecional, para v_g = 0,2 m/s, indicaram que a menor razão de equivalência sem a ocorrência de apagamento da chama é aproximadamente 0,4. Além disso, esta razão de equivalência é considerada como o valor de transição entre o regime de temperaturas superadiabáticas ($\Phi < 0,4$) e temperaturas subadibáticas ($\Phi > 0,4$), motivo esse que a tornou o valor de referência de estudo para a análise dos resultados de distribuição de temperatura obtidos com os modelos numérico e analítico com relação aos resultados experimentais. Deve-se observar que a discussão a cerca dos resultados da Figura 21 fornecem mais detalhes sobre a propagação da frente de chama no meio poroso, proporcionando uma maior compreensão do que foi mencionado acima.

As Figuras 18 e 19 mostram a comparação da distribuição de temperatura no meio poroso em relação à estimativa numérica, obtida pelo modelo apresentado na Seção 3.3.2.2,

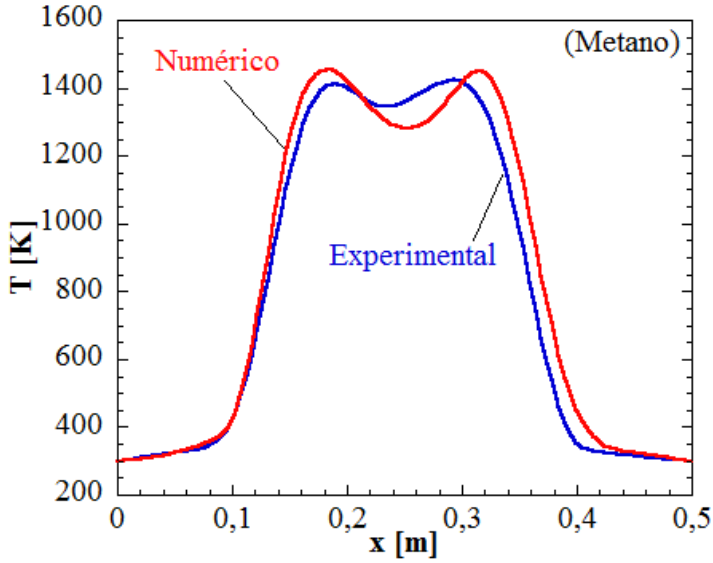
sob a condição operacional de Φ = 0,4, v_g = 0,2 m/s e de escoamentos unidirecional (Figura 18) e recíproco (Figura 19).

Figura 18 – Perfil de distribuição de temperatura (experimental e numérica) em função do comprimento do meio poroso. Escoamento unidirecional. Φ = 0,4 e v_g = 0,2 m/s. Metano.



Fonte: Autor

Figura 19 – Perfil de distribuição de temperatura (experimental e numérica) em função do comprimento do meio poroso. Escoamento recíproco. Φ = 0,4 e v_g = 0,2 m/s. Metano.

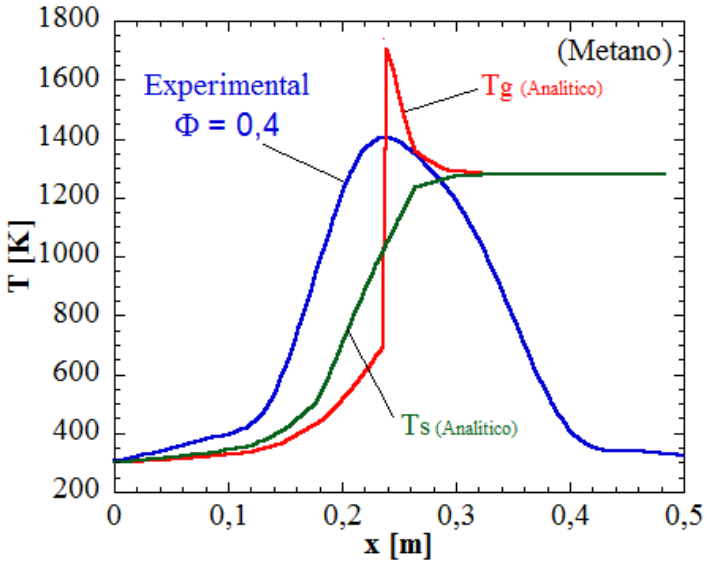


Fonte: O autor

Observando as Figuras 18 e 19, constata-se que, apesar do pico experimental de temperatura ser menor do que o apresentado no perfil numérico, resultado esse que pode ser atribuído a existência de irreversibilidades em um processo real de combustão e as perdas de calor pela parede, ambos os perfis numéricos apresentaram uma razoável convergência com relação aos resultados experimentais. Isso sinaliza que os perfis de distribuição de temperatura, apresentados nesse capítulo, possuem uma boa representatividade do fenômeno da combustão em meios porosos.

É importante frisar que, quando se trata da medição de temperatura dentro do meio poroso, o valor que se obtêm com os termopares, utilizado para se determinar os perfis de distribuição dentro do meio poroso, é algo entre a temperatura do gás e a temperatura do sólido. Desta forma, os perfis de distribuição de temperatura dentro do meio poroso apresentados nesta dissertação representam valores intermediário entre as temperaturas do sólido e gás. Neste contexto, a Figura 20 apresenta um comparativo entre os perfis de distribuição de temperaturas do sólido e do gás, obtidos através do modelo analítico, em comparação com o perfil de distribuição experimental para $\Phi = 0,4$ e fluxo unidirecional.

Figura 20 – Perfil de distribuição de temperatura (experimental e analítico) em função do comprimento do meio poroso. Escoamento unidirecional. $\Phi = 0,4$ e $v_g = 0,2$ m/s. Metano.



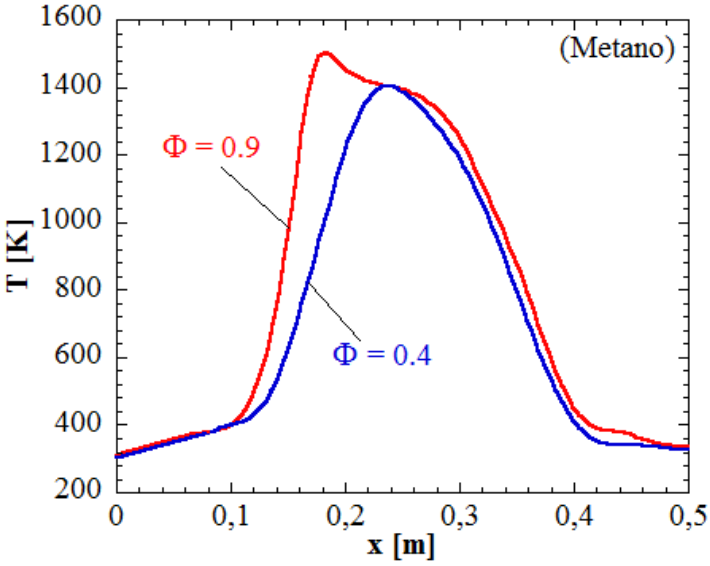
Fonte: O Autor

A fim de analisar os perfis da Figura 20, é recomendável observar separadamente essa figura em duas regiões, sendo uma anterior a chama e outra pós-chama. Na região anterior a chama, os gases entram no reator e são pré-aquecidos pelo sólido à medida que escoam em direção à zona de reação. Note que a temperatura teórica do sólido nessa região é superior a do gás devido ao calor armazenado na matriz porosa, proveniente de queimas anteriores, entretanto, a distribuição de temperatura do gás a partir da sua admissão no reator apresenta um gradiente menor de temperatura em relação ao perfil de temperatura do sólido, caracterizando uma limitação de modelamento. Em certa posição do reator, a temperatura do gás atinge um valor suficiente para que o processo de combustão aconteça, ocasionando uma elevação abrupta da temperatura do gás. Nesse momento, essa temperatura passa a ser maior que a do sólido e uma transferência de calor ocorre para o meio poroso (região pós-chama). Ademais, note que as temperaturas do gás e do sólido na região anterior da chama são inferiores aquelas obtidas experimentalmente e tal diferença pode ser atribuída provavelmente ao coeficiente convectivo de calor, a eficiência de troca de calor entre a fase sólida e gás e as propriedades do gás e do sólido assumidos constantes e estimadas com base em uma temperatura média, adotados como base para o desenvolvimento do modelo de Pereira, Oliveira e Fachine (2011).

O perfil de temperatura do gás a partir da sua admissão no reator apresenta um gradiente menor de temperatura em relação ao perfil de temperatura do sólido, caracterizando uma limitação de modelamento, provavelmente devido ao coeficiente convectivo de calor e as propriedades do gás e do sólido assumidos constantes e estimados com base em uma temperatura média e eficiência de troca de calor entre a fase sólida e gás, adotados como base de cálculo. Como esse modelo considera que o reator é longo e assume que as perdas de calor pela parede e a extração de energia da zona reação são nulas, a temperatura do sólido se igualam a do gás após a zona de reação, apresentando um perfil retilíneo de distribuição de temperatura.

A Figura 21 apresenta os resultados de distribuição de temperatura para a combustão do metano em função da razão de equivalência para a condição operacional de escoamento unidirecional e $v_g = 0{,}2$ m/s.

Figura 21 – Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso e razão de equivalência. Escoamento unidirecional. v_g= 0,2 m/s. Metano.

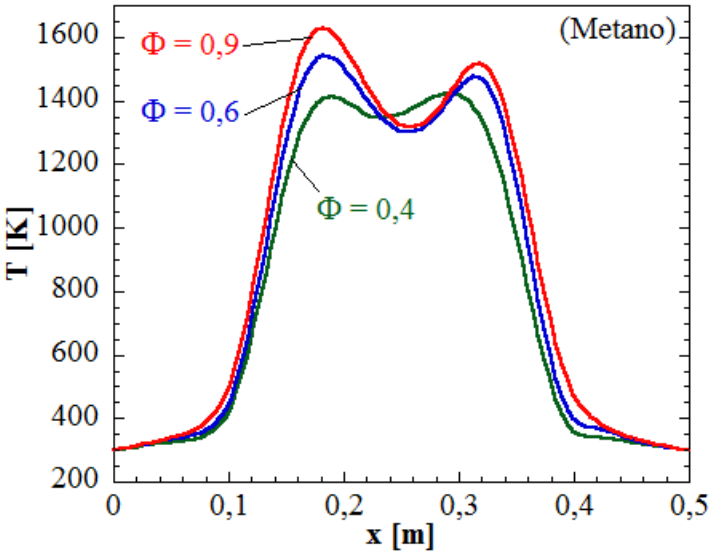


Fonte: O autor

Através dos experimentos, foi constatado que para Φ = 0,4, a frente de chama permaneceu estacionária em uma posição do reator, por outro lado, para Φ > 0,4, a frente da chama se deslocou de uma posição perto do trocador superior em direção à mistura a montante, isto é, na direção contrária ao escoamento dos gases, como pode ser verificado na Figura 21. Isso indica que um aumento da concentração de combustível nos reagentes, além de aumentar o pico de temperatura na zona de reação, fornece condições adequadas de energia para que a velocidade da onda de combustão no meio poroso seja maior do que a do escoamento, caracterizando a presença de temperaturas superadiabáticas. Entretanto, para Φ < 0,4, a frente de chama se desloca na direção do escoamento e, ao encontrar o trocador de calor superior, é extinta. Portanto, Φ = 0,4 é o limite inferior operacional para queimadores porosos sob a condição de fluxo unidirecional, v_g = 0,2 m/s e porosidade de 0,4.

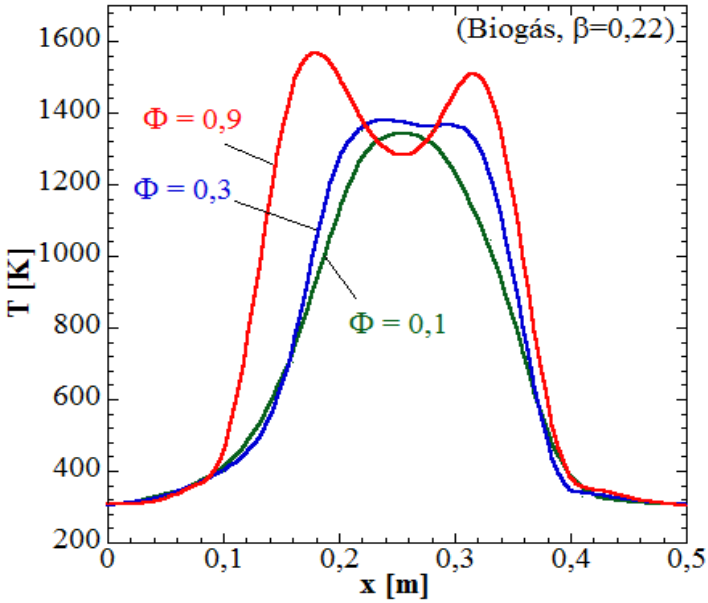
A Figura 22 e 23 mostram os perfis de distribuição de temperatura no meio poroso em função da razão de equivalência para a condição operacional de escoamento recíproco e v_g = 0,2 m/s, para a combustão do metano e biogás, respectivamente.

Figura 22 – Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso e razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 m/s. Metano.



Fonte: O autor

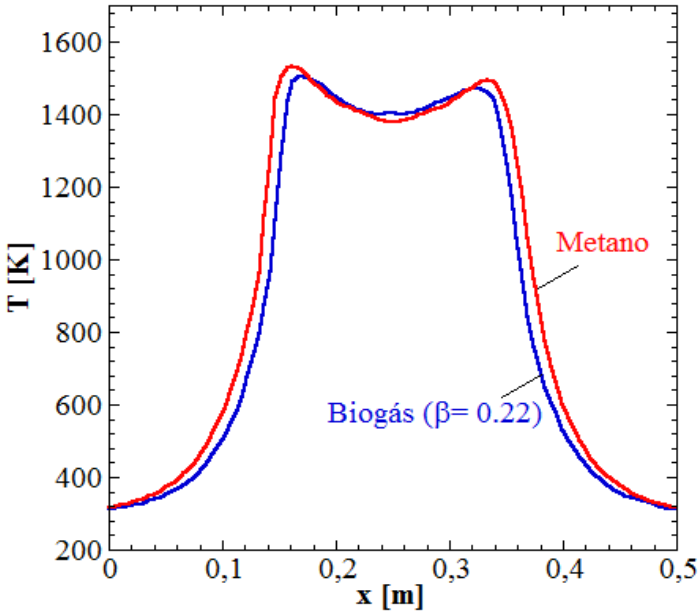
Figura 23 – Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso e razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 m/s. Biogás.



Fonte: O autor

Os resultados apresentados nas Figuras 22 e 23 mostram que os perfis de temperatura apresentam uma distribuição trapezoidal, com um pico de temperatura aumentando ligeiramente à medida que a mistura é enriquecida e gradientes térmicos acentuados nas extremidades do queimador. Isso ocorre devido o aumento da energia disponível para a reação de combustão a medida que se eleva a quantidade de combustível nos reagentes. Ademais, as utilizações do escoamento recíproco e dos trocadores de calor confinam a zona de reação dentro dos limites físicos do equipamento, o que justifica o perfil de distribuição de temperatura trapezoidal. Observando o perfil trapezoidal, é possível ver uma depressão na região correspondente ao meio do queimador, o que pode ser justificado pelas perdas de calor através das paredes, devido a uma razão relativamente alta entre a área superficial e o volume do queimador. Além disso, a Figura 23 indica que o perfil de distribuição de temperatura para o biogás é semelhante ao do metano, porém, com temperaturas levemente inferiores, o que pode ser justificado pela menor energia contida nesse gás com relação ao metano. Isso é melhor evidenciado na Figura 24, onde é apresentado uma comparação entre os perfis de temperatura do metano e do biogás, para $\Phi = 0,5$ e $v_g = 0,2$ m/s.

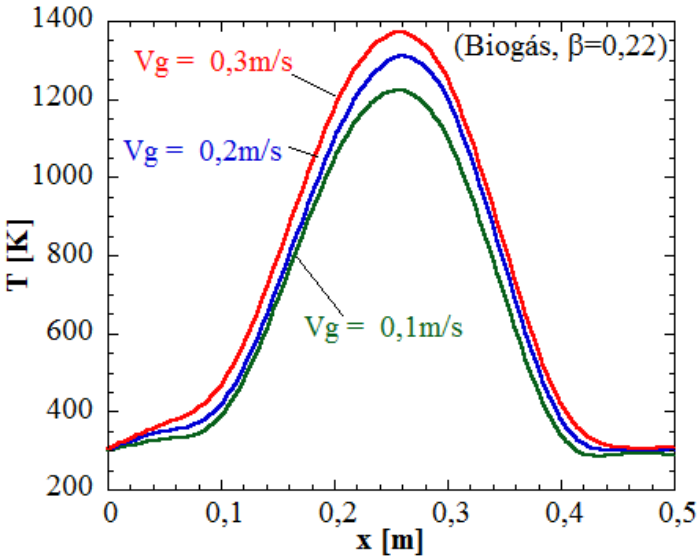
Figura 24 – Perfil de distribuição de temperatura da combustão do metano e do biogás em função do comprimento do meio poroso. Escoamento recíproco. $\Phi = 0,5$ e $v_g = 0,3$ m/s.



Fonte: O autor

A Figura 25 mostra a influência da velocidade do escoamento sob os perfis de distribuição de temperatura no meio poroso, para a condição de fluxo recíproco e combustão do biogás com Φ = 0,1.

Figura 25 – Perfil de distribuição de temperatura em função do comprimento do meio poroso e diferentes velocidades de escoamento dos gases. Escoamento recíproco. Φ = 0,1. Biogás.

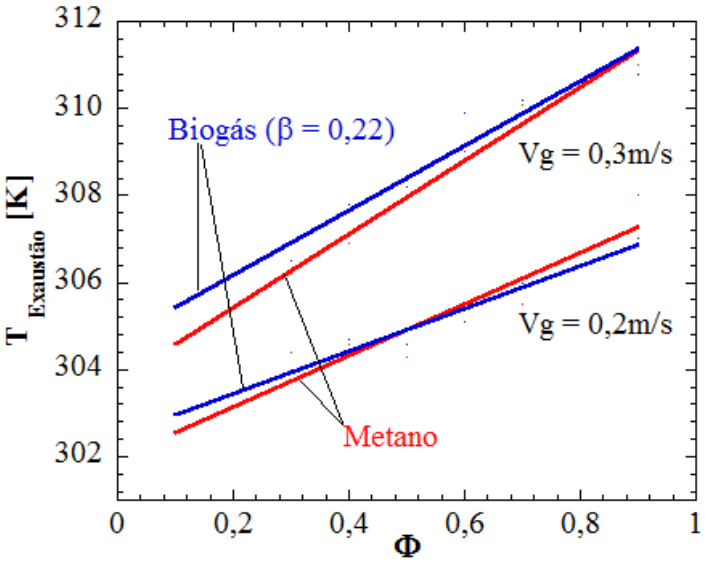


Fonte: O autor

Pode-se observar que existe uma elevação da temperatura máxima dos perfis quando se aumenta a velocidade de escoamento dos gases, mantendo uma proporção. Variando a velocidade da mistura ar-combustível de 0,1 m/s a 0,3 m/s, a temperatura máxima de combustão aumenta de 1225 K para 1375 K. Um incremento nessa temperatura implica em uma maior energia liberada pela combustão e uma elevação da energia armazenada no meio poroso, sendo justificada pela maior quantidade de combustível que se obtêm quando eleva-se a velocidade do escoamento e pela alta capacidade do meio poroso em armazenar energia. Além disso, essa maior energia liberada favorece o surgimento de temperaturas de exaustão ligeiramente maiores (veja a Figura 17). É importante ressaltar que, com base em Barcellos *et al*. (2011), valores elevados de razão de equivalência (Φ > 0,6) e de velocidade do gás (v_g > 0,3 m/s) influenciam na ocorrência de fenômenos de instabilidade no meio poroso, tornando difícil a operação de queimadores nessas condições.

A Figura 26 mostra os efeitos da velocidade do fluxo de gás e da razão de equivalência sobre temperatura de exaustão dos produtos da combustão do metano e biogás sob a condição operacional de escoamento recíproco e a Figura 27 fornece um comparativo entre as temperaturas de exaustão proveniente da combustão do metano sob a condição de escoamento unidirecional e recíproco.

Figura 26 – Temperatura de exaustão da combustão do metano e biogás em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 e 0,3 m/s. Metano e Biogás.

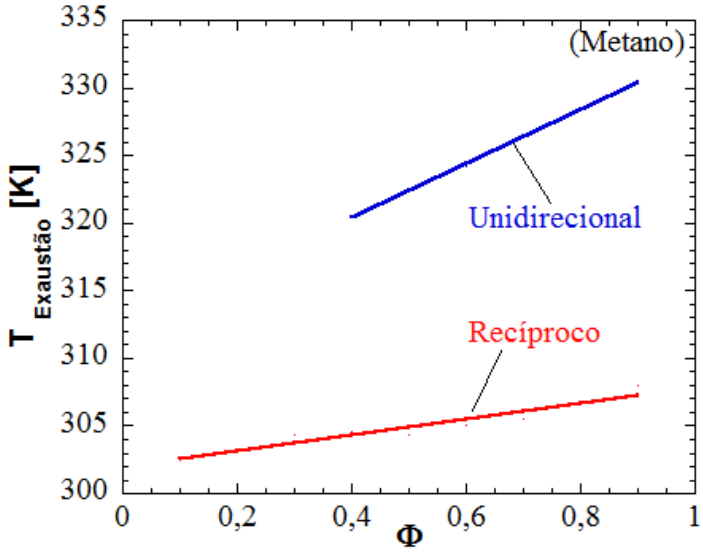


Fonte: O autor

As temperaturas apresentadas na Figura 26 formam um perfil retilíneo e com pouca diferença entre os resultados para o metano e biogás. Quanto maior a razão de equivalência, mais combustível chega na zona de reação, consequentemente, uma maior energia é liberada, justificando o aumento na temperatura de exaustão. Semelhantemente, existe uma maior concentração de combustível quando ocorre um aumento de velocidade do escoamento dos gases, o que justifica a elevação da temperatura de exaustão para velocidades maiores. Note que há pouca variação entre os perfis de distribuição da temperatura de exaustão para a combustão do biogás e do metano. Isso ocorre devido a grande capacidade do meio poroso de armazenar energia, a elevada taxa de extração de calor e a relativa semelhança entre a energia liberada na combustão desses combustíveis.

A Figura 27 mostra que as temperaturas de exaustão para a condição de escoamento unidirecional são em média de 20 à 25 K maiores que as obtidas sob a condição de escoamento recíproco, todavia, essas temperaturas ainda são inferiores aqueles observadas em queimadores convencionais. Com a utilização do escoamento recíproco, as temperaturas de escape diminuem drasticamente, chegando a valores próximos à temperatura ambiente. Isto está relacionado a recuperação do calor que seria normalmente perdido por convecção por meio dos gases de escape, transferindo-o para o meio poroso e trocadores de calor.

Figura 27 – Temperatura de exaustão para a combustão do metano em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g = 0,2 m/s.

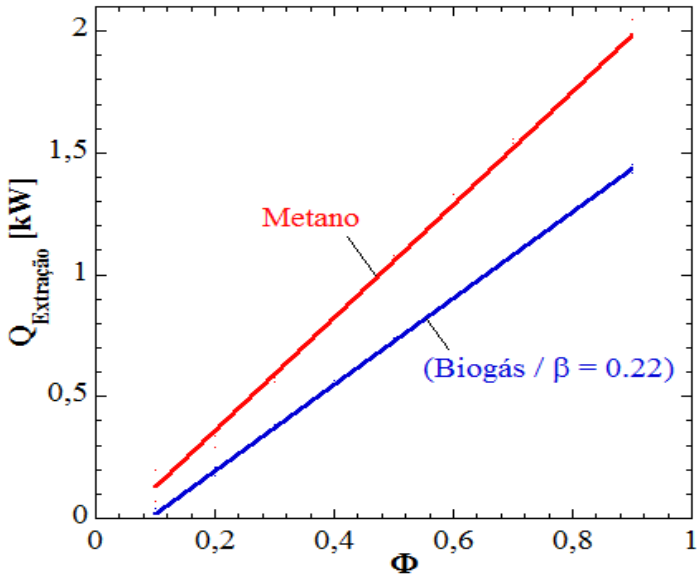


Fonte: O autor

As Figuras 28 e 29 mostram a quantidade de calor extraído da zona de reação e a eficiência de extração para a condição de escoamento recíproco.

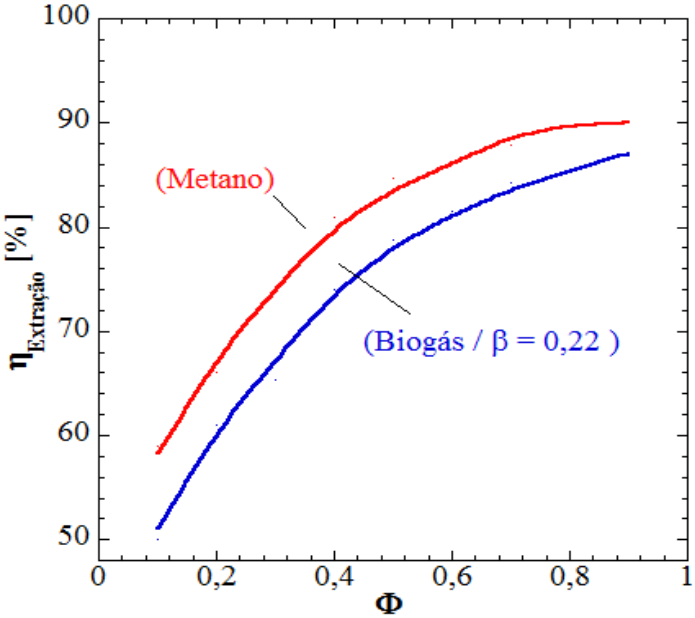
É possível observar nas Figuras 28 e 29 que a quantidade de calor extraído e o rendimento aumentam proporcionalmente com o incremento da razão de equivalência. Ademais, elas mostram que é possível obter altas eficiências de extração (maiores que 90%) em razões de equivalência próximas a estequiometria. Entretanto, para razões de equivalência extremamente pobres, por exemplo (Φ = 0,1), uma baixa extração de calor é obtido devido a uma parte significativa da energia de zona de reação ser perdida através das paredes do reator e, consequentemente, uma quantidade de calor muito menor está disponível para alcançar os trocadores de calor.

Figura 28 – Calor extraído da combustão do metano e biogás em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 m/s.



Fonte: O autor

Figura 29 – Eficiência de extração em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 m/s. Metano e Biogás.

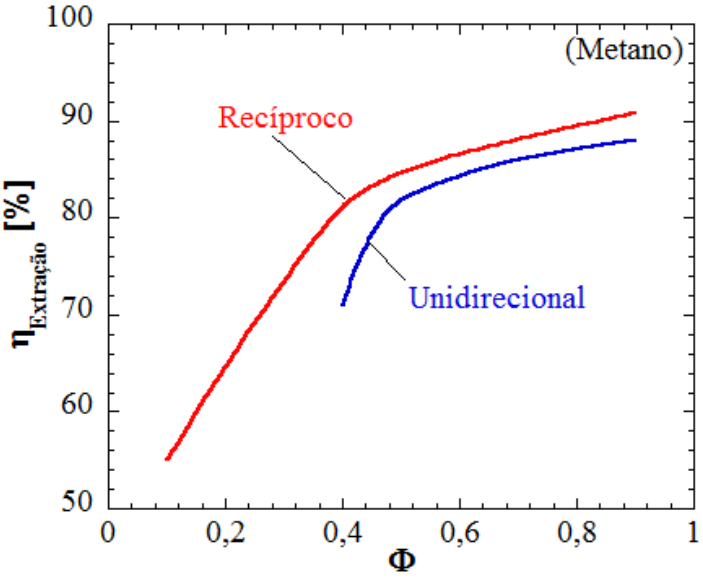


Fonte: O autor

Além disso, como mencionado anteriormente, a combustão do biogás libera menos energia que a do metano, por esse motivo, menores eficiências são obtidas em comparação com o metano, como pode ser observado na Figura 29.

A Figura 30 apresenta os valores de eficiência de extração para a combustão do metano em função da razão de equivalência e velocidade de escoamento de 0,2 m/s, sob a condição de fluxo unidirecional e recíproco.

Figura 30 – Eficiência de extração em função da razão da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g = 0,2 m/s. Metano.



Fonte: O autor

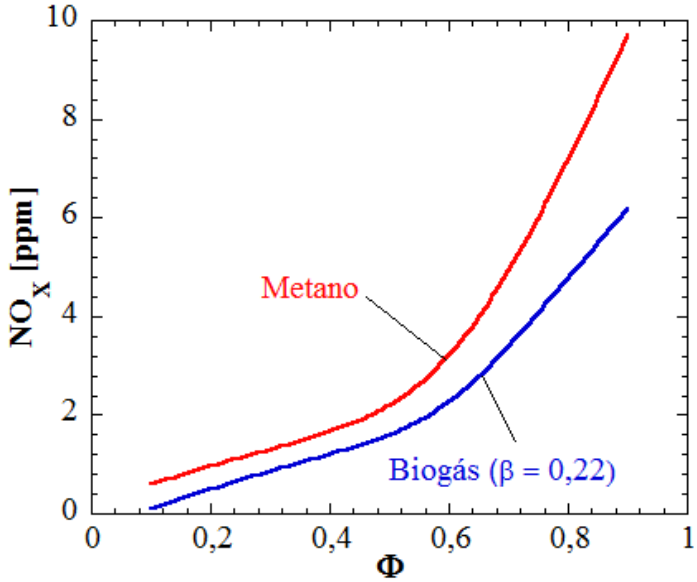
Com a utilização da técnica do escoamento recíproco, há um maior aproveitamento do calor que seria perdido na exaustão com os gases de combustão, consequentemente, uma maior eficiência de extração com relação ao escoamento unidirecional é obtida. Deve-se ressaltar que todos os resultados de eficiência apresentados nessa seção foram obtidos com um protótipo de escala laboratorial, onde os efeitos de perda de calor são acentuados, devido à elevada relação entre a área e volume, por conseguinte, essas eficiências poderiam ser maiores se o queimador fosse projetado em tamanho comercial.

Em princípio, queimadores fundamentados nos princípios da combustão em meios porosos possuem a vantagem de produzir baixíssimas emissões de CO e de NO_x devido a capacidade de operarem com misturas de ar-combustível ultra magras proporcionadas pelo grande *excesso de entalpia* na região da chama, quando comparado com os processos de

combustão convencionais. Neste contexto, as Figuras seguintes, apresentam a formação de NO_x (Figuras 31 e 32) e CO (Figuras 33, 34 e 35) em um queimador poroso em função da razão de equivalência, velocidade do escoamento dos gases, tipo de combustível (Metano e Biogás) e direção do escoamento dos gases (escoamento unidirecional e recíproco).

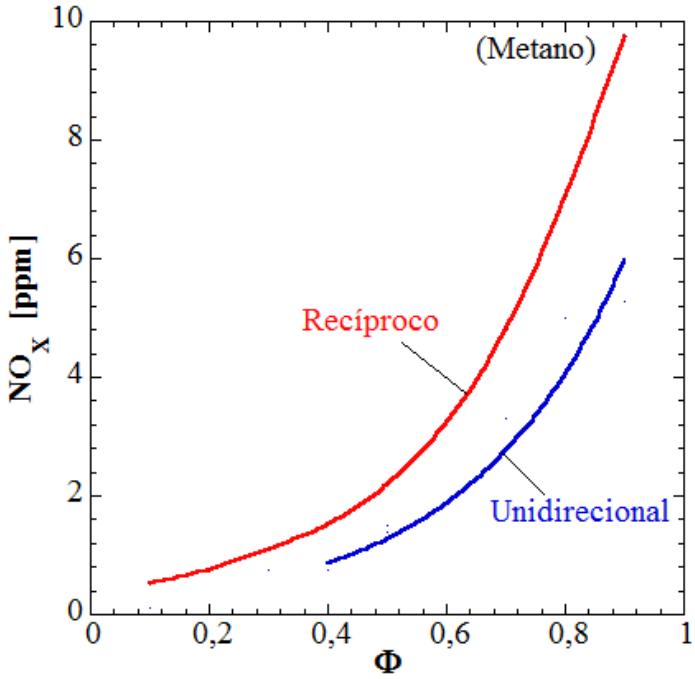
Em princípio, as vias químicas de formação de NO_x nos processos de combustão que não contêm nitrogênio na composição do combustível (somente envolvendo o nitrogênio do ar) podem ser explicados através de três tipos de mecanismos: Mecanismo térmico, conhecido como mecanismo de Zeldovich; Mecanismo N_2O intermediário e Mecanismo prompt, conhecido como mecanismo de Fenimore. Uma descrição mais detalhada desses mecanismos pode ser encontrada nas pesquisas de Zeldovich, Sadovnikov e Frankkamenetskii (1947) [Mecanismo de Zeldovich], Moskaleva e Lin, 2000; Littlejohn *et al.* (2002) [Mecanismo N_2O-intermediário] e Barcelos *et al*. (2005) [Mecanismo de Fenimore].

Figura 31 – Emissões de NO_x em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 m/s. Metano e biogás.



Fonte: O autor

Figura 32 – Emissões de NO_x em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g = 0,2 m/s. Metano.



Fonte: O autor

A Figura 32 mostra os perfis de emissões de NO_x para a condição de escoamento unidirecional e recíproco. Conceitualmente, o escoamento recíproco impõe uma recirculação mais elevada dos produtos de combustão na câmara, o que pode aumentar ainda mais a concentração de CO_2 nos reagentes em relação ao escoamento unidirecional. Com base nisso, teoricamente, a utilização do escoamento recíproco proporcionaria menores índices de emissões de NO_x. No entanto, as emissões de NO_x foram maiores para essa condição operacional investigada, porém, ainda bem abaixo das obtidas em queimadores convencionais.

Essa maior emissão de NO_x com relação a condição de escoamento unidirecional pode ser explicado pelas maiores temperaturas obtidas com a recirculação dos gases provenientes da combustão, além da maior concentração de calor na zona de reação devido ao bloqueio da propagação da onda térmica para fora do reator, imposto pelo sistema de reversão do escoamento. Da mesma forma, as maiores emissões de NO_x apresentados na Figura 31 para a combustão do metano em relação ao biogás se devem as maiores temperaturas obtidas com a queima do metano em comparação com o biogás. Por outro lado, uma maneira de mitigar essas emissões é através da redução da temperatura na zona de reação por meio da

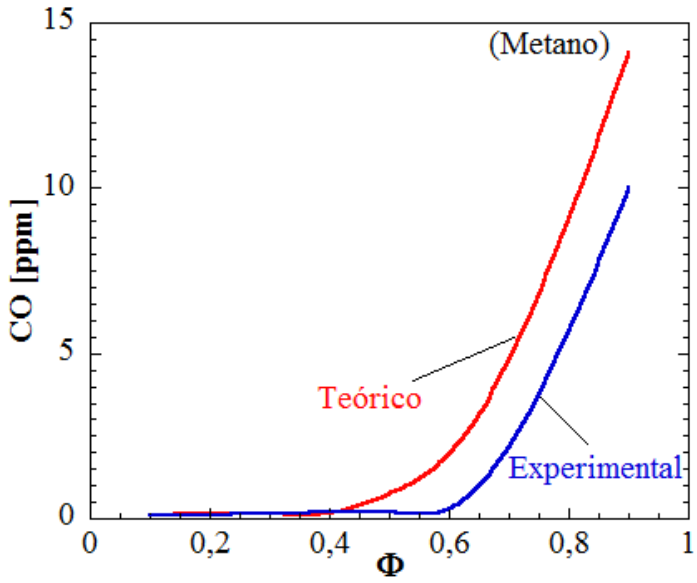
elevação da taxa de energia extraída pelos trocadores de calor, entretanto essa redução de temperatura poder ocasionar o apagamento da chama em regiões próximas aos trocadores de calor, aumentando a concentração de CO.

Apesar das temperaturas no meio poroso estarem abaixo da temperatura (1800 K) na qual o mecanismo de Zeldovick passa a ser predominante, as micro-câmaras existentes no meio poroso elevam a probabilidade de choque entre as moléculas de nitrogênio e oxigênio, possivelmente fazendo com que o mecanismo de Zeldovick seja significativo na faixa de temperatura de processo no meio poroso. No que diz respeito às emissões de NO_x em proporções ultra baixas de razão de equivalência , o mecanismo N_2O-intermediário poderia explicar os índices encontrados, mesmo ainda em temperaturas de combustão baixas. No entanto, em relações de equivalência superiores a 0,6 alguns interstícios podem ficar saturados de combustível, formando misturas locais mais ricas, de modo que espécies intermediárias, tais como os radicais OH, CH, CN e o HCN podem surgir, favorecendo a formação de NO_x pelo mecanismo Fenimore.

As Figuras 33, 34, 35 apresentam os resultados para a concentração do CO proveniente da queima do metano (Figura 33) e queima do biogás (Figura 34) para condição de escoamento recíproco e um comparativo (Figura 35) das emissões desse poluente para ambas condições de escoamento dos gases (recíproco e unidirecional).

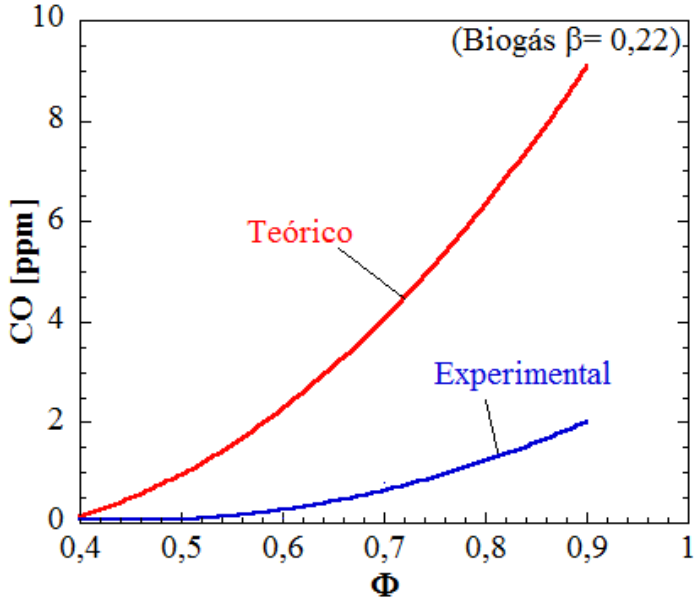
As Figuras 33 e 34 mostram que as emissões de CO, obtidas experimentalmente, são inferiores às obtidas por simulação através da metodologia de cálculo por equilíbrio químico, via software GASEQ, onde foi adotada a temperatura máxima na zona de reação no meio poroso como a temperatura de equilíbrio. Possivelmente, isso está relacionado ao fato de que as microcâmaras, formadas por esferas aquecidas, alteram a cinética química da reação de combustão e aumentam a probabilidade de choque entre o O_2 e CO, aumentando com isso a taxa de reação entre essas espécies químicas e, consequentemente, obtendo menores emissões de CO que a estimativa teórica e maior concentração de CO_2, decorrente da oxidação. Além disso, para $\Phi > 0,6$, há uma elevação mais acentuada das emissões de CO com relação a misturas mais pobres, o que possivelmente pode ser atribuído a tendência à saturação de combustível em algumas microcâmaras do meio poroso, o que proporciona uma elevação local da razão de equivalência, podendo se aproximar da estequiometria ou até levemente ricas.

Figura 33 – Emissões de CO em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 m/s. Metano.



Fonte: O autor

Figura 34 – Emissões de CO em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco. v_g = 0,2 m/s. Biogás.



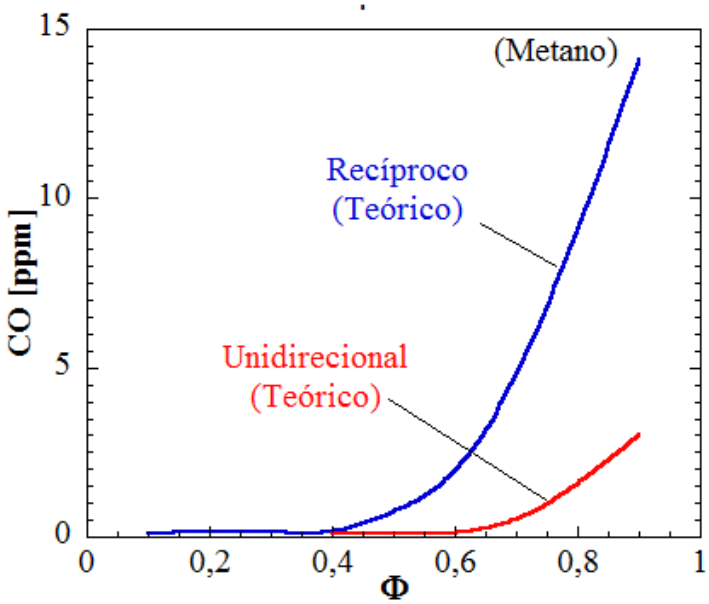
Fonte: O autor

Comparando as Figuras 33 e 34, é possível observar que as emissões de CO são maiores para o metano do que para o biogás. Como o biogás investigado nesta dissertação é,

em princípio, uma mistura majoritariamente composta de CH_4 e CO_2, em relação aos demais elementos da sua composição química, a relação entre as massas moleculares deve ser considerado, tendo em vista a necessidade de respeitar o regime de escoamento dentro da matriz porosa. Por essa razão, uma redução proporcional do comburente (CH_4) e do oxidante deve ser realizada a fim de garantir a mesma razão de equivalência e não alterar a velocidade do escoamento, consequentemente, há menor de quantidade de combustível em comparação ao processo de combustão do metano, proporcionando menores emissões de CO.

A Figura 35 mostra as emissões de CO para ambas as condições de escoamento, recíproco e unidirecional. Percebe-se que, no escoamento recíproco, o perfil de emissão apresenta um maior gradiente de variação em função da razão de equivalência em relação ao escoamento unidirecional. Em princípio, o escoamento recíproco tende a proporcionar condições térmicas mais favoráveis para a redução das emissões de CO, entretanto, os gases queimados que são recirculados para o meio poroso influenciam negativamente na oxidação do combustível, causando instabilidades no processo de combustão, o que proporciona um aumento das emissões de CO em comparação com a condição unidirecional.

Figura 35 – Emissões de CO em função da razão de equivalência. Escoamento recíproco e unidirecional. v_g = 0,2 m/s. Metano.

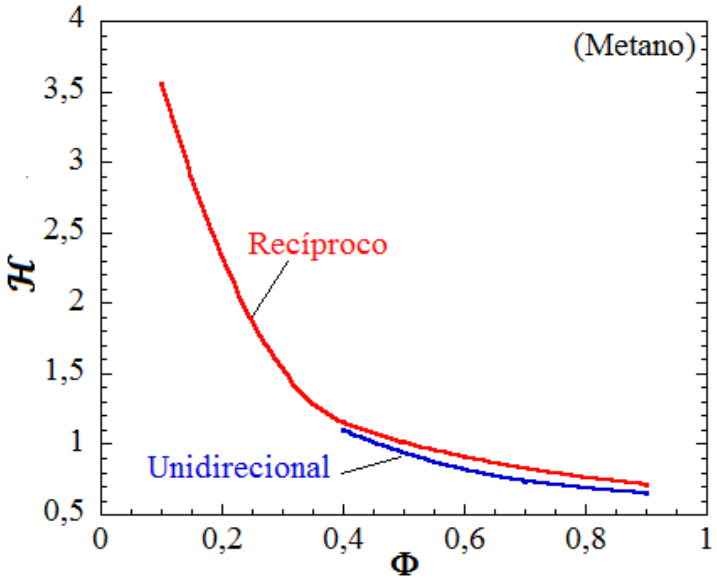


Fonte: O autor

É importante ressaltar que, apesar do queimador poroso operando na condição de escoamento recíproco produzir maiores níveis de emissões de NO_x e CO em relação a condição unidirecional, especialmente na faixa de razão de equivalência próxima à estequiometria, o sistema de reversão se mostra vantajoso por permitir a ocorrência do processo de combustão de misturas ultra pobres pelo fato de amplificar significativamente os limites de inflamabilidade e por apresentar eficiência de extração de energia mais elevada. Ademais, para razões de equivalência inferiores a 0,4, as emissões de NO_x são menores do que 1,0 ppm e as de CO são praticamente nulas, tanto para o metano quanto para o biogás investigado, o que é impossível de ser obtido em queimadores de fluxo unidirecional e, muito menos, em queimadores convencionais, tornando a aplicação do fluxo recíproco acentuadamente mais vantajosa nessa faixa de razão de equivalência. Além disso, com base em Littlejohn *et al*. (2002), este resultado de NO_x já atende a meta de 2 ppm proposto pelo Instituto de Tecnologia Industrial do Departamento de Energia dos Estados Unidos como valor limite de emissão desse poluente em queimadores de chama pré-misturada em 2020.

A Figura 36 apresenta a variação da função *excesso de entalpia* na região da chama em relação à variação da razão de equivalência para ambas as configurações de funcionamento da Caldeira Supeardiabática (escoamento recíproco e unidirecional), utilizando metano.

Figura 36 – Função excesso de entalpia na região da chama em função da razão de equivalência. Escoamento unidirecional e recíproco. $v_g = 0,2$ m/s.



Fonte: O autor

A função *excesso de entalpia* permitiu quantificar a energia acumulada no meio poroso, proveniente do processo de combustão e da recirculação do calor que seria desperdiçado com os gases de exaustão. O *excesso de entalpia* proporcionou a energia de ativação necessária para a queima de misturas de baixo conteúdo de calor, ou seja, com razões de equivalência ultra baixas. Note que, para ambos os perfis, existe uma razão de equivalência (aproximadamente 0,4) na qual o *excesso de entalpia* é igual à unidade, sendo caracterizado pela presença de temperaturas iguais a da chama adiabática, em que a velocidade da onda de combustão é igual ao do escoamento. Observando a Figura 36, verifica-se que o gradiente de *excesso de entalpia* é mais acentuado na faixa de razões de equivalência ultra baixas (região superadiabática) do que na faixa de razão de equivalência tendendo a estequiometria (região subadiabática), indicando que a diferença entre a temperatura máxima no meio poroso e da chama adiabática são maiores.

Esse *excesso de entalpia* observado para $\Phi < 0,4$ pode ser explicado através da analise da propagação da zona de reação no meio poroso. Conceitualmente, o deslocamento da zona de reação está associado à velocidade relativa entre a onda de combustão e a onda térmica. Em princípio, a onda de combustão sempre se propaga em direção às regiões de maior concentração da mistura ar-combustível e a onda térmica principalmente a favor do escoamento. Porém, há uma faixa de razão de equivalência na qual a energia contida na onda de combustão não é suficiente para vencer a energia do escoamento, fazendo com que a zona de reação se propague a favor do fluxo dos gases, ocasionando um “acoplamento’’ entre a onda térmica e de combustão. Esse “acoplamento” promove um maior aquecimento do meio poroso e, consequentemente, um elevação da energia armazena, o que aqui está sendo chamado de *excesso de entalpia*, propiciando energia suficiente para queimar misturas ultra pobres, impossível para queimadores convencionais. Por outro lado, para razões de equivalência elevadas, a mistura ar-combustível possui energia suficiente para não ser “arrastada” pelo escoamento, ocasionando um deslocamento da zona de reação no sentido contrário ao fluxo dos gases. Esse deslocamento faz com que a zona de reação seja resfriada pela mistura “fresca’’ e, acrescentando o fato da onda térmica se propagar preferencialmente no sentido do escoamento, são obtidas temperaturas inferiores a da chama adiabática, caracterizando um “não-excesso de entalpia”, o que poderia ser associado ao conceito de *déficit de entalpia*.

Observe que, para ambos os combustíveis (metano e biogás) estudados nesta dissertação, um *excesso de entalpia* ($\mathcal{H} > 1$) proporciona a obtenção de uma temperatura no meio poroso superior a da chama adiabática. Entretanto, esse conceito pode ser ampliado quando se analisa combustíveis que não podem ser queimados em equipamentos de combustão convencional, devido ao baixo conteúdo de energia, como por exemplo, o biogás com elevadas concentrações de CO_2 (55%) utilizado por Siqueira (2015) em seu experimento com queimador poroso de fluxo unidirecional. Desta forma, como a utilização da CMP possibilita a queima desses tipos de combustíveis, é coerente assumir que existe um e*xcesso de entalpia* em toda faixa de operação desses combustíveis no meio poroso, mesmo que as temperaturas obtidas sejam inferiores a da chama adiabática.

Ainda com relação à Figura 36, percebe-se que o *excesso de entalpia* para a condição de escoamento recíproco é maior que a unidirecional. Com a reversão dos gases possibilita-se a recuperação de uma parte da energia que seria desperdiçada na exaustão pelos gases de combustão, uma maior energia é armazenada no meio poroso e, consequentemente, um maior *excesso de entalpia* é proporcionado. Isso é confirmado pelos resultados apresentados nas Figuras 17 e 27, onde é possível, através da análise da área abaixo do perfil de distribuição de temperatura no meio poroso da Figura 17, constatar que a energia armazenada no meio poroso é maior para a condição de escoamento recíproco, sendo corroborado pelas menores temperaturas de exaustão apresentadas na Figura 27 com relação à condição unidirecional.

Síntese de analise de resultados

Realizando uma analise sintética de todos os resultados apresentados nesta seção, é possível verificar que os dados sinalizam tendências e ressaltam aspectos determinantes para o conhecimento dos fenômenos de forma mais apurada, tais como:

a) A utilização do escoamento recíproco amplia os limites de inflamabilidade da mistura reagente e possibilita a queima de combustíveis com baixo conteúdo de energia;
b) Os resultados experimentais, utilizando o queimador poroso com escoamento unidirecional, para $v_g = 0{,}2$ m/s, indicaram que a menor razão de equivalência sem a ocorrência de apagamento da chama é aproximadamente 0,4, enquanto

que para a condição de fluxo recíproco, foi possível chegar a um razão de equivalência 0,1;

c) Os perfis de distribuição de temperatura dentro do meio poroso obtidos através do modelo numérico apresentaram uma razoável convergência com relação aos experimentais, indicando a eficácia do método e a boa representatividade do fenômeno investigado;

d) O modelo analítico forneceu uma comparação qualitativa sobre a distribuição de temperatura da fase sólida e gás no meio poroso, bem como a transferência de calor entre essas fases, porém, apresentou limitações em determinar o perfil de distribuição de temperatura real no meio poroso devido às considerações utilizadas em sua concepção, tais como, propriedades do sólido e do gás constante e perda de calor pela parede negligenciada.

e) A utilização do fluxo recíproco e de trocadores de calor nas extremidades do reator confina a zona de reação dentro dos limites físicos do equipamento. Isso origina um perfil de distribuição de temperatura trapezoidal, sendo diferente daquele obtido com a condição de fluxo unidirecional;

f) A distribuição de temperatura no meio poroso, a temperatura de exaustão, a quantidade de calor extraído e o rendimento aumentam com o incremento da razão de equivalência e da velocidade do escoamento;

g) A utilização do fluxo recíproco proporciona um maior armazenamento de energia no meio poroso, consequentemente, maiores eficiências de extração (superior a 90% para razões de equivalência próximas a estequiometria) e menores temperaturas de exaustão (próximas da temperatura ambiente) são obtidas com relação ao fluxo unidirecional;

h) O conceito de *excesso de entalpia* pode ser compreendido como a energia armazenada no meio poroso proveniente do processo de combustão e da recirculação do calor que seria desperdiçado na exaustão;

i) A condição de escoamento recíproco proporciona um maior *excesso de entalpia* do que a unidirecional, pois há um maior calor acumulado no meio poroso devido a uma maior recuperação do calor que seria desperdiçado na exaustão, sendo evidenciado pelas menores temperaturas de exaustão;

j) As maiores temperaturas obtidas com a queima do metano em comparação com o biogás, proporcionaram maiores emissões de NO_x.

k) O fluxo recíproco aumenta o calor recirculado para a zona de reação, elevando a probabilidade de choque entre as moléculas de nitrogênio e oxigênio nas microcâmaras aquecidas existentes no meio poroso, possivelmente fazendo com que o mecanismo de Zeldovick seja significativo na faixa de temperatura de processo no meio poroso, elevando as emissões de NO_x em relação a condição de escoamento unidirecional, porém, ainda bem abaixo das obtidas em queimadores convencionais;

l) As microcâmaras, formadas por esferas aquecidas, alteram a cinética química da reação de combustão e aumentam a probabilidade de choque entre o O_2 e CO, aumentando com isso a taxa de reação entre essas espécies químicas e, consequentemente, obtendo menores emissões de CO que a estimativa teórica obtida através da metodologia de cálculo por equilíbrio químico, via software GASEQ.

m) Para $\Phi > 0,6$, há uma elevação mais acentuada nas emissões de CO e NO_x com relação a misturas mais pobres, o que possivelmente pode ser atribuído a tendência à saturação de combustível em algumas microcâmaras do meio poroso, o que proporciona uma elevação local da razão de equivalência, podendo se aproximar da estequiometria ou até levemente ricas;

n) As emissões de CO são maiores para o metano do que para o biogás, pois, proporcionalmente, o biogás possui menos combustível (CH_4) em sua composição, tendo em vista a necessidade de respeitar o regime de escoamento dentro da matriz porosa devido a diferença entre as massas moleculares desses combustíveis;

o) Os gases queimados que são recirculados para o meio poroso através do fluxo recíproco influenciam negativamente na oxidação do combustível, causando instabilidades no processo de combustão, o que proporciona um aumento das emissões de CO em comparação com a condição unidirecional;

p) Para razões de equivalência inferiores a 0,4, onde a aplicação do escoamento recíproco é acentuadamente mais vantajosa, as emissões de NO_x foram menores do que 1,0 ppm, atendendo a meta de 2 ppm proposto pelo Instituto de Tecnologia Industrial do Departamento de Energia dos Estados Unidos como valor limite de emissão desse poluente em queimadores de chama pré-

misturada em 2020, e as de CO foram praticamente nulas, tanto para o metano quanto para o biogás investigado.

Elementos complementares de investigação passiveis de aplicação neste trabalho

a) Incorporar controladores automáticos de fluxo de gás e água no aparato experimental utilizado nesta dissertação com o objetivo de melhorar a operacionalidade e reduzir os erros de medição;
b) Investigar os perfis reais de distribuição de temperatura da fase sólida e da fase gás na CMP;
c) Incorporar ao modelo analítico expressões que possibilitem estimar as propriedades do gás e do sólido em função da distribuição de temperatura no meio poroso, bem como incluir as perdas de calor pela parede e a energia extraída pelos trocadores de calor nas equações de governo;
d) Substituir o do termo β, presente no modelo numérico, por equações que contabilizem a transferência de energia em trocadores de calor e as perdas de energia pela parede do reator;

6 CONCLUSÃO

A realização desta pesquisa, caracterizada como um estudo teórico-experimental sobre os efeitos do escoamento recíproco no desempenho dos queimadores porosos volumétricos em relação à condição unidirecional, propiciou informações importantes para conhecimento dos fenômenos de processo a partir da analise dos resultados experimentais, dos conceitos de *excesso de entalpia* e dos resultados teóricos obtidos com o modelo numérico, modelo analítico e software GASEQ.

Os experimentos demonstraram que a Caldeira Superadiabática foi capaz de queimar de forma estável o metano e o biogás em ambas as condições de escoamento (unidirecional e recíproco) e na faixa de operação investigada, razão de equivalência ($0,1 \leq \Phi \geq 0,9$) e velocidade de escoamento dos gases ($0,1 \leq v_g \geq 0,3$).

Desta forma, foi constatado que o escoamento recíproco proporciona um aumento da quantidade de calor recirculado para a mistura fresca, proporcionando uma elevação da taxa de reação e da energia armazenada no meio poroso, consequentemente, um maior *excesso de entalpia*, resultando em maiores eficiências de extração, menores temperaturas de exaustão e ampliação dos limites de inflamabilidade com relação ao escoamento unidirecional.

Além disso, a capacidade de operar com razões de equivalência inferiores a 0,4, onde o efeito do *excesso de entalpia* na zona de reação pode ser melhor caracterizado, resultou em emissões de NO_x menores que 1,0 ppm, atendendo a meta de 2 ppm proposto pelo Instituto de Tecnologia Industrial do Departamento de Energia dos Estados Unidos como valor limite de emissão desse poluente em queimadores de chama pré-misturada em 2020, e emissões de CO menores que 0,5 ppm, impossível para queimadores porosos de escoamento unidirecional e, muito menos, em queimadores convencionais, tornando a aplicação do escoamento recíproco acentuadamente mais vantajosa nessa faixa de razão de equivalência.

Por fim, os elementos utilizados nesta pesquisa como ferramentas de metodologia de interpretação dos fenômenos, tanto o aparato experimental como os modelos analítico e numérico e o software GASEQ para cálculo do equilíbrio químico, mostraram-se apropriados para permitir uma analise dos processos e do conceito de *excesso de entalpia* com certa consistência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, W. C. *et al*. Biogas combustion on reciprocal flow porous burner with energy extraction. *In*: COBEM – INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 22., 2013, Ribeirão Preto. **Anais**…Riberão Preto: ABCM, 2013. p 5509-5520.

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

BABKIN, V. S.; WIERZBA, I.; KARIM, G. A. The Phenomenon of Energy Concentration in Combustion Waves and Its Applications. **Chemical Engineering Journal**, v.91, p. 279-285, 2003.

BARCELLOS, W. M. *et al*. A reciprocal flow filtration combustion burner with embedded heat exchangers. *In*: SUMMER ASME HEAT TRANSFER CONFERENCE, 2003, Las Vegas. **Anais**…Las Vegas:ASME Summer Heat Transfer Conference, 2003. p. 35-42.

BARCELLOS, W. M.; SAVELIEV, A. V.; KENNEDY, L. A. Low NO_x and CO Emissions saturated steam boiler with reciprocal flow inert porous media combustor burning ultra-lean natural gas/air mixtures. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY FOR A CLEAN ENVIRONMENT - CLEAN AIR, 7., 2003, Lisboa. **Anais**…Lisboa Editora, 2003.

BARCELLOS, W. M. *et al*. Energy extraction from a porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchangers. **Journal of Heat Transfer,** v.127, p.123–130, 2005.

BARCELLOS, W. M.; SAVELIEV, A. V.; AND KENNEDY, L. A. A combustão em meios porosos de fluxo recíproco aplicada ao desenvolvimento de caldeira de vapor de baixa emissão e alta eficiência. *In*: SEMINÁRIO DA REDE GAS E ENERGIA – TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO, PETROBRAS/REDEGASENERGIA, 1., 2006, Rio de Janeiro.

BARCELLOS, W. M.; HILUY FILHO, J. J.; DUTRA, C. F. Caldeiras Superadiabática de Baixa Emissão Operando com Biogás da Casca do Coco Verde. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 3., 2006, Lisboa. **Anais**... Lisboa Editora, 2006.

BARCELLOS, W. M. *et al*. Combustão do gás natural em protótipo de caldeira não-convencional de queimador poroso. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas-SP, Brasil.

BARCELLOS, W. M. *et al*. Combustion wave propagation simulation in the porous burner superadiabatic boilers flame-throw ignition system. *In*: ECOS 2009 - INTERNATIONAL CONFERENCE ON EFFICIENCY, COST, OPTIMIZATION, SIMULATION, AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF ENERGY SYSTEMS, 22., 2009, Foz do Iguaçu - Paraná. **Anais…**Proceedings of ECOS 2009. Rio Janeiro: ABCM, 2009 (a).

BARCELLOS, W. M. *et al*. Hydrogen synthesis in a reciprocal flow porous reactor with energy extraction. *In*: ECOS 2009 - INTERNATIONAL CONFERENCE ON EFFICIENCY, COST, OPTIMIZATION, SIMULATION, AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF

ENERGY SYSTEMS, 22., 2009, Foz do Iguaçu - Paraná. **Anais…**Proceedings of ECOS 2009. ABCM, 2009(b).

BARCELLOS, W. M. *et al*. Ultra-low-emission steam boiler constituted of reciprocal flow porous burner. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.35, p. 570–580, 2011.

BARRA, A. J. *et al*. Numerical study of the effects of material properties on flame stabilization in a porous burner. **Combustion and Flame**, v.134, p. 369-379, 2003.

BINGUE, J.P. *et al*. NO_x and CO emissions of lean and ultra-lean filtration combustion of methane/air mixtures in inert porous media. *In*: PROCEEDINGS OF THE FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TECHNOLOGIES AND COMBUSTION FOR A CLEAN ENVIRONMENT, 1998, Lisbon, Portugal. **Anais…** 1998. p. 1361-1367.

BINGUE, J. P. *et al*. Hydrogen sulfide filtration combustion: comparison of theory and experiments. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.26, p. 409-415, 2002.

BOSCH NETO, J. C. **Simulação de emissões de misturas gasolina/etanol em motores de combustão interna.** 2012. Tese (Doutorado em engenharia mecânica com com área de concentração em Calor e Fluidos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

CAMELO, A. R. S. **Combustão do biogás e do gás natural com elevadas concentrações de H_2S e CO_2 em caldeira de queimador poroso**. 2012. Dissertação **(**Mestrado em engenharia mecânica com área de concentração em energias renováveis) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

CONTARIN, F. **Porous medium reciprocal flow burner with heat extraction**. 2001. Thesis submitted for partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois, 2001.

CONTARIN, F. *et al*. A porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchangers. *In*: ASME 2003 HEAT TRANSFER SUMMER CONFERENCE, 2003, Las Vegas. **Anais…**Heat Transfer, 2003a. p. 35-42.

CONTARIN, F. *et al*. A reciprocal flow filtration combustor with embedded heat exchangers: numerical study**. Int. Journal Heat and Mass Transfer**, v. 46, p. 949-961, 2003b.

DRAYTON M. K. *et al*. Syngas production using superadiabatic combustion of ultra-rich methane – air mixtures. **Proceedings of the Combustion Institute,** v.27, p. 1361–1368, 1998.

EGERTON, A.; GUGAN, K.; WEINBERG, F.J.; The mechanism of smouldering in cigarettes. **Imperial College of Science and Technology**, London, v. 7, p. 63-78, 1963.

ESTEVES, L. M. M. *et al*. Produção de hidrogênio a partir do ácido acético, **Rev. Virtual Quim**., v. 6, n. 4, p. 1062-1075, 2014.

FRANCISCO, R. P. **Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanços de energia.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) – Departamento de Ciências Térmicas e dos Fluidos e Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João del Rei, Minas Gerais, 2012.

GHOLIZADEH, J. *et al*. Thermodynamic modeling synthesis gas production in the steam-methane reforming to determine the optimal ratio of H_2/CO in fischer-tropsch reaction. **Applied Research Journal,** v. 1, p. 455-459, ISSN: 2423-4796, 2015.

HARDESTY, D. R.; WEINBERG, F. J. Burners producing large excess enthalpies. **Combustion Science and Technology,** v.8, p. 201-214, 1974.

HANAMURA, K.; ADACHI, M.; ECHIGO, R. Experimental results of reciprocating superadiabatic combustion in porous media (in Japanese). *In:* JAPANESE COMBUSTION SYMPOSIUM, 30., 1992, Nagoya, Japan.

HANAMURA, K.; ECHIGO, R. Thermal structure of superadiabatic combustion in porous media, **Thermal Engineering Conference**, 1993.

HANAMURA, K.; ECHIGO, R.; ZHDANOK, S. Superadiabatic combustion in porous media. **International Journal of Heat and Mass Transfer,** v. 36, p. 3201-3209, 1993.

HINRICHS, R.A.; KLEINBACH M. K. **Energia e meio ambiente**, 3.ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.

HOFFMANN, J.G. *et al*. Experimental study on combustion in porous media with a reciprocating flow system. **Combustion and Flame**, 111, p. 32-46, 1997.

HOWELL, J. R.; HALL, M.J.; ELLZEY, J. L. Combustion of Hidrocarbon Fuels Within Porous Inert Media. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.22, p. 121-145, 1996.

KAVIANY, M. **Principles of heat transfer in porous media**. 4. ed. New York: Springer-Verlag, 1995.

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

KENNEDY, L. A.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A. Transient filtration combustion, PROCEEDINGS OF MEDITERRANEAN COMBUSTION SYMPOSIUM, Antalya, Turkey, p. 105-139, 1999.

KOTANI, Y.; TAKENO, T. An experimental study on stability and combustion characteristics of an excess enthalpy flame. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COMBUSTION, 19.,1982, Israel. **Anais…**The Combustion Institute, 1982. p. 1503–1509.

LAEVSKII, Y. M.; BABKIN, V. S. **Filtration combustion of gases**. Novosibrisk: Ed. Yu. Matros. v. 19, p. 147-155, 1982.

LITTLEJOHN, D. *et al*. Laboratory investigation of an ultralow NO_x premixed combustion concept for industrial boilers. **Proceedings of Combustion Institute**, v.29, p.1115–1121, 2002.

MATROS, Y. S. *et al*. Theory and application of unsteady catalytic detoxication of effluents gases from sulfur dioxide, nitrogen oxides and organic compounds. **Chemical Engineering Science**, v.43p. 2061-2066, 1988.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**, 6° ed, LTC, Rio de Janeiro, 2009.

MOSER, R, H. **Estudo da combustão de gás natural, butano e etanol em meio poroso para produção de gás de síntese. 2011**. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Caratina, Florianopolis, 2011.

MOSKALEVA, L. C.; LIN, M. C. The spin-conserved reaction $CH + N_2 \rightarrow H + NCN$: A major pathway to prompt no studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant. **Proceeding of the Combustion Institute**, v.28, p.2393-1291, 2000.

OLIVEIRA, A. A. M.; KAVIANY, M. Nonequilibrium in the Transport of Heat and Reactants in Combustion in Porous Media. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.27, p.523-545, 2001.

PEREIRA, F. M. **Medição de características térmicas e estudo do mecanismo de estabilização de chama em queimadores porosos radiantes**. 2002. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M. Analysis of the combustion with excess enthalpy in porous media. *In:* PROCEEDINGS OF THE 10O BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING – ENCIT, 2004, Rio de Janeiro, Brazil, 2004. **Anais**..., 2007.

PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M.; FACHINI, F. F. Asymptotic analysis of stationary adiabatic premixed-flames in inert porous media. **Combustion and Flame**, v.156, p.152-165, 2009.

PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M.; FACHINI, F. F. Theoretical analysis of ultra-lean premixed flames in porous inert media. **Journal of Fluid Mechanics - Cambridge University Press,** v.657, p.285-307, 2010.

PEREIRA**,** F. M.; OLIVEIRA, A. A. M.; FACHINI, F. F. Maximum superadiabatic temperature for premixedflames within porous inert media. **Combustion and Flame**, v.158, p.2283-2288, 2011.

RASHIDI, M. Calculation of Equilibrium Composition in Combustion Products, **Chemical Engineering and Technology**, v. 20, p. 571-575, 1997.

SMITH, I. E. **Combustion temperatures: The future?** 1955. PhD Thesis – Imperial College, London, 1955.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**, 7º ed., Rio de Janeiro. Editora LTC., 2010.

SOUZA, L. C. E. O. **Estudo teórico-experimental de uma caldeira de queimador poroso recíproco aplicada ao biogás**. 2009. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica com área de concentração em energias renováveis) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

TAKENO, T.; SATO, K.; HASE, K. A theoretical study on an excess enthalpy flame. *In*: SYMPOSIUM INTERNATIONAL ON COMBUSTION THE COMBUSTION INSTITUTE PITTSBURGH, v.1, p. 465-471, 1981.

TRIMIS, D. *et al*. Porous media combustor versus combustion systems with free flames. *In*: ISSHTEEC 97, Guangzhou, China, 1997. p. 339-345.

TURNS, S. R. **An Introduction to Combustion**, 3°ed, Editora McGraw Hill, 2013.

ZELDOVICH, Y. B.; SADOVNIKOV, P. Y.; FRANKKAMENETSKII, D. A.; **Oxidation of nitrogen in combustion**, translated by M. Shetef, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1947.

ZHDANOK, S. A.; MARTYNENKO, V. V.; SHABUNYA S, I. Obtaining superadiabatic temperatures in combustion of gaseous fuel in a system of two porous plates with a periodic change of the direction of pumping. **Journal of Engineering Physics and Thermophysics,** v. 64, n°5, 1993.

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

WAKAO, N.; KAGUEI, S. Heat and mass transfer in packed beds, **Gordon and Breach Science Publications**, New York, NY, p.86–150, 1982.

WEINBERG, F. J. *et al*. Partial oxidation of fuel-rich mixtures in a spouted bed combustor. **Combustion and Flame**, v. 72, p. 235-239, 1988.

WICHMAN, I. S.; VANCE, R. A study of one-dimensional laminar premixed flame annihilation. **Combust. Flame**, v.110, p.508–523, 1997.

WILLIAMS, F. **Combustion theory the fundamental theory of chemically reacting flow systems**. Perseus Publishing, 2nd edition, 1985.

ANEXOS

A.1 Imagens do aparato experimental

Figura 37 – Tubo de quartzo + fio resistível + isolante térmico de Kaowool.

Fonte: O Autor

Figura 38 – Caldeira Superadiabática sem a carcaça de proteção.

Fonte: O Autor

Figura 39 – Trocadores de calor

Fonte: Camelo (2012)

Figura 40 – Caldeira Superadiabática.

Fonte: O Autor

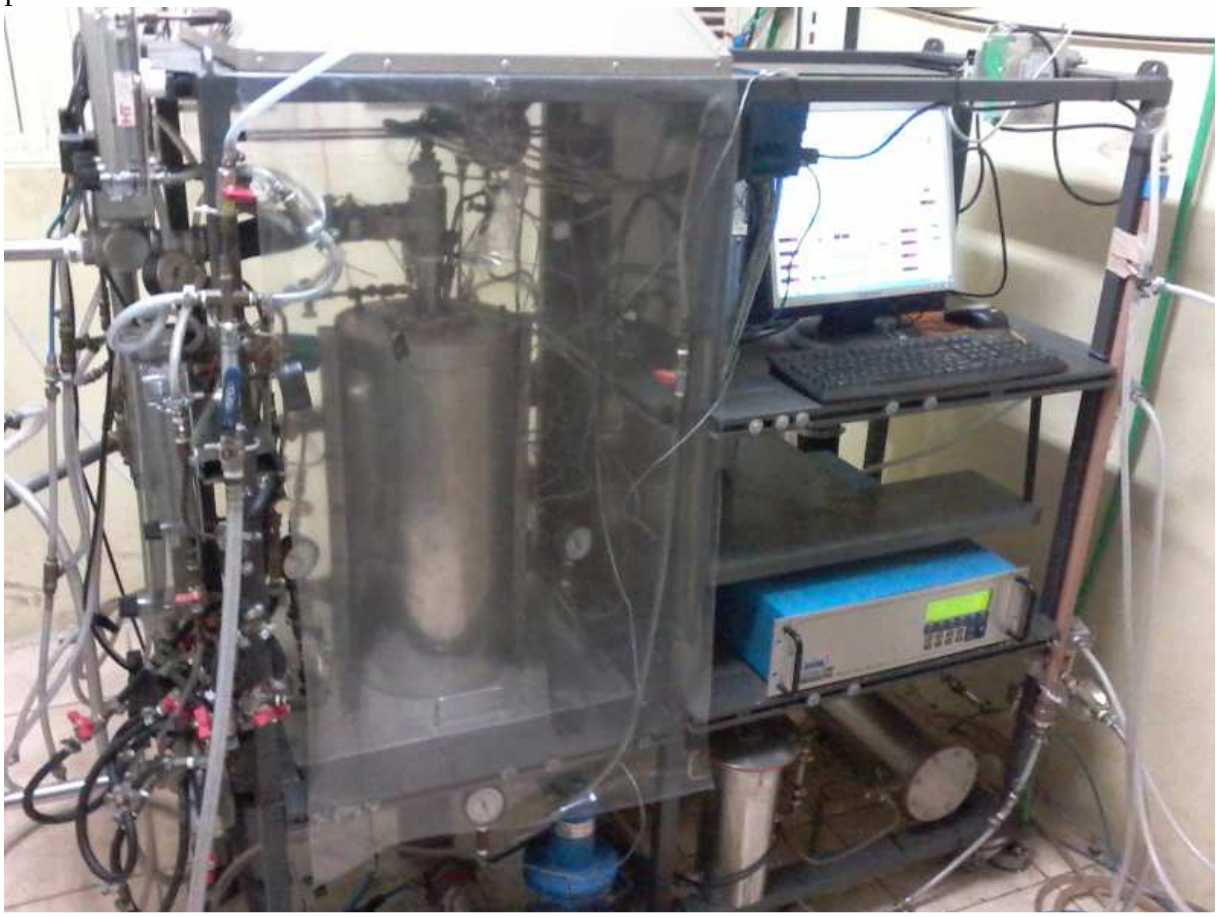
Figura 41 – Analisador de CO.

Fonte: O Autor

Figura 42 – Analisador de NO_x.

Fonte: O Autor

Figura 43 – Vista geral da bancada experimental. Caldeira Superadiabática + Sistemas periféricos



Fonte: O Autor

A.2 Biogás do LCCV

O biogás utilizado nesta dissertação foi proveniente do tratamento anaeróbio do Líquido da Casca do Coco Verde (LCCV), produzido através de um reator biológico de fluxo ascendente do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), tecnologia essa que tem sido desenvolvido pela EMBRAPA e compartilhada com pesquisadores do LACER/UFC, através de uma parceria de pesquisa em torno de um programa de aproveitamento do potencial energético de biomassa. Esse biogás, que tem elevada concentração de metano, como mostra a Tabela 1 a respeito da composição química, tem uma pureza razoável (composição com poucos gases), considerando o fato que não há qualquer pós-tratamento na linha de saída do reator biológico. Essa pureza é resultante de uma tecnologia apurada em termos de bioprocesso, o que permite com certa facilidade a aplicação do modelo numérico de simulação de combustão utilizado no estudo do metano.

Tabela 1 – Composição do Biogás do LCCV

Espécie	Amostra 1	Amostra 2
CH_4	74,10%	74,00%
CO_2	21,60%	18,20%
N_2	3,90%	4,20%
Isobutano [C_4H_{10}]	0,40%	0,30%

Fonte: Souza (2009).

A.3 Minimização da Energia de Gibbs através dos Multiplicadores de Lagrange

De acordo com Moran e Shapiro (2009) e Smith,VanNess e Abbott (2010), a energia total de Gibbs pode ser considerada uma função da temperatura, da pressão e do número de mols de cada componente presente em um sistema de múltiplos componentes de fase única, Equação 44.

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \tag{44}$$

O problema está em determinar o número de mols de cada espécie (n_i) que minimiza a função G^t na temperatura e pressão especificada, sujeito as restrições de balanço de massa. A resolução desse tipo de problema está baseado no método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange (SMITH,VAN NESS e ABBOTT, 2010).

Neste método, a primeira etapa é formular as equações de restrição. O Balanço de massa para cada elemento do sistema é mostrado pela Equação 45.

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, w) \tag{45}$$

Onde:

k –identifica um átomo em particular

w- numero total de elementos químicos presentes no sistema

A_k - número total de átomos do k-ésimo elemento no sistema

a_{ik} - número de átomos do k-ésimo elemento presente em cada molécula da espécie química i

n_i – número de mols de cada espécies químicas i

Em seguida é realizado o somatório da multiplicação de cada balanço de massa pelo o respectivo multiplicador de Lagrange(λ_k), Equação 46.

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0\right) (k = 1, 2, \dots, w) \tag{46}$$

Então, uma função F, Equação 47, é formada pela adição desse ultimo somatório a Equação 44.

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \tag{46}$$

Segundo Smith,VanNess e Abbott (2010), essa função F é idêntica a G^t , pois o termo do somatório é igual a zero. Entretanto, as derivadas parciais de F e G^t em relação a n_i são diferentes devido as restrições do balanço de massa que são incorporadas a F.

O valor mínimo de F e G^t é obtido quando as derivadas parciais de F em relação a n_i são zero. Derivando a equação 47 em função de n_i, tem-se a Equação 48.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \text{ (i = 1, 2 , ... , N)} \tag{48}$$

De acordo com Moran e Shapiro (2009) e Smith,VanNess e Abbott (2010), a derivada parcial da energia livre de Gibbs do componente i em uma mistura de gases ideais em relação ao número de moles de cada espécie na mistura é definida como potencial químico, Equação 49.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) \tag{49}$$

Assim, a Equação 48 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad \text{(i = 1, 2 , ... , N)} \tag{50}$$

Logo, o potencial químico de uma substância pode ser representado pela Equação 51.

$$\mu_i = G_i^\circ + RT\ln(\hat{a}_i) \tag{51}$$

Onde:

$\hat{a}_i$ – Atividade da espécie i na mistura reacional, definida como a razão da fugacidade da espécie i na mistura sobre a fugacidade da espécie no estado padrão.

G_i°-função de Gibbs da espécie i à temperatura T e à pressão de 1 atm.

Substituindo a Equação 51 na Equação 50, temos:

$$G_i^{\circ} + RTln(\hat{a}_i) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2 , ... , N) \tag{52}$$

Esta equação representa N equações de equilíbrio, uma para cada espécie química. O sistema de equações a ser minimizado está escrito abaixo.

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k = 1, 2 , ... , w) \tag{45}$$

$$G_i^{\circ} + RTln(\hat{a}_i) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 (i = 1, 2, ... , N) \tag{52}$$

$$\sum_i n_i = n_t \quad (i = 1, 2 , ... , N) \tag{53}$$

$$\sum_i n_i = n_g (i = 1, 2 , ... , N-1) \tag{54}$$

Ele é composto por essas N equações de equilíbrio, Equação 52, w equações de balanço de massa, Equação 45, uma para cada elemento. Além dessas equações, o sistema possui duas equações de restrição, Equações 53 e 54, uma para o balanço de massa da fase gasosa e a outra o balanço de massa global do sistema, totalizando um conjunto de N+ w+ 2 equações. As incógnitas são o número de mols total de cada espécie, que são em número de N componentes, w multiplicadores de Lagrange, o somatório de mols da fase gasosa e o número de mols total do sistema. Desta forma, o número de equações é suficiente para determinação de todas as incógnitas N+w+2 incógnitas do sistema.

A.4 Detalhes sobre o modelo numérico. Single step “One-Step”

A transiência faz parte do modelamento das propriedades da CMP. A reversão periódica do escoamento na CQPFR causa o confinamento da onda de reação sem forçá-la a se estabilizar. Na verdade, o comportamento assintótico da CQPFR é mais propriamente definido pelo adjetivo “*periódico*” do que por “*transiente*”. Devido a essa peculiaridade, a única maneira de simular a operação da CQPFR é fazendo uma integração temporal das equações. Como será discutido a seguir, a solução das equações governantes a cada passo de integração possui uma complexidade computacional modesta. Não obstante, o número de passos necessários para atingir o comportamento periódico é bastante alto. É por isso que a complexidade do modelo precisa ser reduzida ao máximo de modo a permitir tempos computacionais razoáveis.

O conjunto de equações diferenciais governantes (Equações 21, 22 e 23) é afetado por certa rigidez numérica. Isto é devido à coexistência de um fenômeno muito rápido, a reação química, e um muito lento, a transferência de calor no meio poroso. A presença dos termos da reação nos forçaria a usar passos de tempo extremamente pequenos de forma a evitar divergência numérica na integração temporal. Por outro lado, o tempo de simulação necessário para atingir a configuração de estabilidade é relativamente alto devido à considerável inércia térmica da matriz porosa. Isso faria com que o número de iterações necessárias fosse extremamente alto.

Para resolver esse problema de consistência, a solução das equações é dividida em duas etapas:

i. Solução das equações de conservação de energia fase gás e das espécies em regime permanente, para um perfil constante de temperatura, o qual é dado pela iteração anterior.

ii. Integração temporal das equações de energia das fases gás e sólido, para um calor de reação liberado constante, computado na etapa anterior. Isso significa que a taxa de reação é computada através da solução de equações em regime permanente, considerando uma distribuição de temperatura do sólido *congelada*.

Então, a distribuição calculada de calor de reação liberado é inserida como termo constante (sobre a iteração) na equação de energia na fase gás, que é integrada no tempo com a equação da energia na fase sólida.

Com o objetivo de chegar a um resultado mais preciso, a densidade dos pontos da malha na zona de reação precisa ser relativamente alta. Por outro lado, essa alta densidade não é necessária nas outras regiões do domínio computacional, onde aumentaria desnecessariamente o *tamanho* do problema. Esse problema é particularmente enfatizado pelo fato de que a espessura da zona de reação é extremamente pequena se comparado com o comprimento do reator. Por essas razões, empregar uma malha uniforme é definitivamente inviável. Além do que, a zona de reação se movimenta e modifica a sua morfologia durante a integração temporal. Consequentemente, a malha deve ser capaz de adaptar-se às variações das condições.

O modelo *one-step* possui o máximo grau de simplificação, que consiste basicamente na consideração da Reação Global:

Reagentes → Produtos

Onde:

Reagentes: $CH_4 + \frac{2}{\Phi}(O_2 + 3{,}76N_2)$

Produtos: $CO_2 + 2H_2O + 2\left(\frac{1}{\Phi} - 1\right)O_2 + \frac{2}{\Phi}(O_2 + 3{,}76N_2)$

Usando a simplificação de uma única variável (por exemplo, a fração mássica dos produtos) é suficiente para descrever a composição química da mistura em uma determinada posição. Isto permite limitar o número total de funções incógnitas por três. Tal consideração priva o modelo da capacidade de predizer a estrutura química da reação. Não obstante, a vantagem em obter tempos de CPU relativamente pequenos é suficiente para ser a escolha preferida, ao menos durante a fase preliminar do estudo. Além disso, o modelo *one-step* pode ser usado como base para um modelo mais detalhado.

As características térmicas e geométricas foram descritas no código para que se pareça com a CQPFR utilizada nos experimentos. Algumas propriedades foram variadas nas simulações de forma a verificar suas influências. Como antecipado logo no início desta seção, a fase gás é considerada como uma mistura de apenas duas *espécies generalizadas*: os *reagentes* e os *produtos*. A simplificação introduzida por essa consideração de reação *single-step* permite que o número de funções incógnitas seja reduzido a três:

1. T_s: Temperatura da fase sólida.
2. T_g : Temperatura da fase gás.
3. y_p : Fração mássica dos produtos.

Observe que a escolha da fração mássica ser dos produtos, ao invés dos reagentes, é meramente arbitrária. Tanto a distribuição de temperatura como a fração mássica dos produtos dentro do meio poroso são consideradas unidimensionais. A validade dessa consideração é apoiada por pesquisas experimentais conduzida em reatores similares. As três equações diferenciais dependentes do tempo, necessárias para encontrar a solução, estão descritas nas Equações 21, 22 e 23.

Na Equação 55, w representa a taxa de produção de massa de produtos por unidade de volume, dada pela lei de Arrhenius para reações de primeira ordem:

$$w = \rho_g (1 - y_p) A_{pf} exp\left({-E_{act}}/{R_u T} \right) \tag{55}$$

O fator pré-exponencial e a energia de ativação são: E_{act}/R_uT=24358 K, A_{pf} = 2,6x108 s^{-1} ,como sugerido por Contarin *et al.* (2003b). O calor de reação é computado como:

$$H_{rec} = \gamma PCI_{CH_4} \tag{56}$$

onde γ é a fração mássica do metano da mistura não queimada, e é dada por:

$$\gamma = \frac{PM_{CH_4}}{PM_{CH_4} + \frac{2}{\Phi}(PM_{O_2} + 3{,}76 PM_{N_2})} \tag{57}$$

Na Equação 22, ρ_s é a densidade do sólido, que pode ser diretamente calculada a partir da densidade da esfera de alumina (ρ_{al}) como ρ_s=(1- ε) ρ_{al}. De maneira análoga, k_s é a condutividade do sólido, estimada por Contarin *et al*. (2003b) como igual a 5 x $10^{-3}k_{al}$, onde k_{al} é a condutividade da alumina. Com vistas a relacionar a velocidade local do gás com a temperatura, a equação da continuidade foi utilizada:

$$\frac{\partial \varepsilon \rho v_g}{\partial x} = 0 \tag{58}$$

Onde v_g é a velocidade intersticial do gás. Note que tem sido referido tanto a uma *velocidade do fluxo de gás* (escoamento no tubo livre), v_{gf} , como também a uma *velocidade intersticial*, v_g . Contarin *et al.* (2003b) estabeleceram uma relação numérica entre as duas:

$$\dot{m} = v_{gf}(T_o)\rho_g(T_o)A = \varepsilon v_g \rho_g A \tag{59}$$

onde A é a seção transversal do reator.

Os termos restantes das Equações 21, 22 e 23 representam os termos de acumulação. No lado direito da equação da energia na fase sólida, na ordem de aparição temos:

1. Termo de condução
2. Termo de troca de calor na interfase
3. Termos de perdas pela parede

A transferência de calor por radiação esta sendo levada em conta pelo modelo de condutividade radiante proposto por Kaviany (1995). O coeficiente de condutividade radiante é definido por:

$$k_r = 4Fd\sigma T_s^3 \tag{60}$$

onde F é o fator de troca radiativa, com o valor de 0,4, d é o diâmetro das esferas e σ = $5{,}67 \times 10^{-8}$ $W/m^{-2}K^{-4}$ é a constante de Stephan-Boltzmann. O coeficiente de transferência de calor convectivo volumétrico h_v é encontrado como:

$$h_v = \frac{6\varepsilon}{d^2} Nu k_g \tag{61}$$

como sugerido por Wakao e Kaguei (1982). Onde Nu é o numero de Nusselt, computado como:

$$Nu = 2 + 1{,}1 Pr^{1,3} Re^{0,6} \tag{62}$$

O fluxo de calor que escoa através das paredes do queimador é considerado proporcional à diferença de temperatura de dentro para fora, por um fator β [W/(K.m^3)]. Ambas as equações de conservação da energia da fase gás e das espécies são similares a equações de fase homogênea convencionais, exceto pelo termo de troca de calor na interfase. Observe também que ambos os fenômenos de transferência de massa e calor são melhorados pela dispersão, por meio do coeficiente de dispersão axial D_{ax} estimado por Wakao e Kaguei (1982). Este é dado por:

$$D_{ax} = 0{,}5 d v_g \tag{63}$$

A capacidade calorífica, a condutividade térmica e a densidade da matriz porosa são consideradas constantes com relação à temperatura. Para levar em conta a dependência da temperatura nas propriedades do gás (c_p, k_g, μ), as bibliotecas das sub-rotinas CHEMKIN e TRANSPORT são utilizadas. Comparando soluções obtidas usando esse método assumindo propriedades de valores médios constantes, concluímos que o efeito de suas dependências da temperatura pode ser desprezado. Por outro lado, o uso dessas sub-rotinas aumenta significativamente o custo computacional.

O modelo analítico descrito nesta seção é basicamente similar ao usado por Hanamura e Echigo (1993) e Hanamura, Echigo e Zhadanok (1993). Embora, alguns termos das equações foram refinados, o efeito da dispersão foi levado em conta, o coeficiente de transferência de calor convectivo foi relacionado com as propriedades locais do escoamento e grande parte das propriedades físicas e termodinâmicas como sendo dependentes da temperatura. Por outro lado, o cálculo do fluxo radiante foi simplificado. No entanto, a principal propriedade introduzida no modelo remanesce no termo de Perdas de Calor / Calor Extraído.

A presença de trocadores de calor nas extremidades do reator é simulada pela imposição de uma distribuição não-uniforme de β. Por isso, um valor menor para o coeficiente de perdas de calor nas paredes é usado para a zona central, enquanto que um valor maior é imposto onde o berço é resfriado pelos trocadores de calor. Os valores numéricos de β foram avaliados experimentalmente para serem: β≈200W /(K.m^3) , na secção central de extração livre de calor, e β≈5474W /(K.m^3) nas demais posições. A potência extraída instantânea é computada integrando o fluxo de calor através das paredes sobre a secção resfriada:

$$\dot{Q}_{ex} = A\int_{0}^{l_{ex}} \beta_{ex}(T_s(x) - T_0)dx + A\int_{L-l_{ex}}^{L} \beta_{ex}(T_s(x) - T_0)dx \tag{64}$$

Após fazer a média, esse valor instantâneo sobre um número inteiro de ciclos, a eficiência η pode ser calculada como:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{extraído}}{\gamma \dot{m}_{mix} PCI_{CH_4}} \tag{65}$$

O balanço da energia global do sistema pode ser escrito como:

$$\dot{Q}_{extraídoico} = \dot{Q}_{quim} - \dot{Q}_{parede} - \dot{Q}_{convectivo} \tag{66}$$

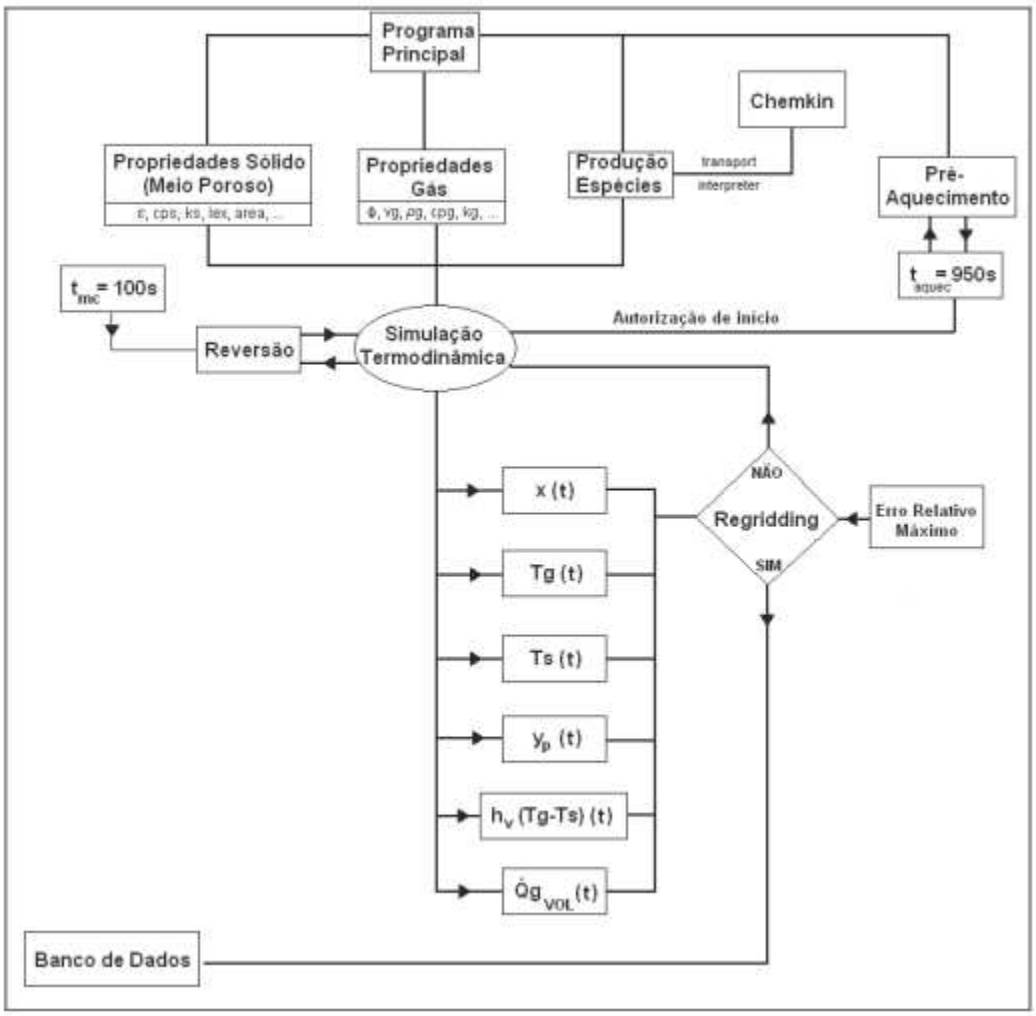
Para valores realísticos de β_{ex} e l_{ex} , o último termo da Equação 64 é desprezível se comparado com os outros dois. Isto significa que quase toda a energia perdida é através das paredes do reator.

O modelo mencionado foi implementado em um código FORTRAN90. O programa gerado pode simular a operação da CQPFR para parâmetros de escoamento dados e uma distribuição de temperatura inicial no berço poroso. Essa condição inicial poderia ser tanto uma solução anterior ou um berço *frio*. Neste último caso, é necessária uma etapa de pré-aquecimento para iniciar a combustão. Um termo de aquecimento uniforme é então introduzido na equação de conservação da energia fase sólida, e removido assim que a combustão é iniciada.

A simulação continua até atingir um comportamento periódico. Essa condição, dependendo das condições iniciais, da velocidade e do conteúdo da mistura, é alcançado após 5000 s a 10000 s de tempo simulado. A saída do programa consiste na evolução do tempo da distribuição da temperatura de ambas as fases, gás e sólido, e fração mássica dos produtos. Essa saída é então pós-processada com o objetivo de determinar a potência extraída instantânea e média do reator. Em suma, o modelo *one-step* pode prever o comportamento térmico no CQPFR, porém, não fornece informação acerca da química da reação.

De modo a resumir o funcionamento do modelo empregado neste estudo, a Figuras 42 mostram o fluxograma para esse modelo.

Figura 44 -– Fluxograma do código *one-step*



Fonte: Souza (2009)