

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA COMBUSTÃO DO GLICEROL

por

Matheus Ramage Paz

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, novembro de 2013.

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA COMBUSTÃO DO GLICEROL

por

Matheus Ramage Paz

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof^a. Thamy Cristina Hayashi
Coordenadora do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: **Ciências Térmicas**

Orientador: Prof^a. Thamy Cristina Hayashi

Comissão de Avaliação:

Prof. Volnei Borges

Prof. Luiz Alberto Oliveira Rocha

Prof. Paulo Smith Schneider

Porto Alegre, 14 de novembro de 2013.

A meus pais,
meus familiares,
meus amigos,
e meus professores.

PAZ, M. R. **Simulação Numérica da Combustão do Glicerol**. 2013. 21 folhas. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

RESUMO

O aumento da disponibilidade de glicerol, originado da produção de biodiesel, torna relevante o desenvolvimento de aplicações alternativas para ele. Como o glicerol é um álcool, uma aplicação possível é a utilização como combustível. Para isso, deve-se analisar o comportamento da combustão do glicerol. Neste trabalho, realizou-se a simulação numérica, no código CHEMKIN, de uma chama unidimensional de pré-mistura do álcool com o ar. Isso para determinar a influência da razão de equivalência e da temperatura de ignição da chama, no perfil de temperatura e na velocidade axial da chama. Os resultados indicaram que, para uma combustão mais eficiente, deve-se utilizar temperaturas de ignição mais altas que combustíveis comuns, como gasolina e gás natural, próximas à temperatura de autoignição do glicerol, 643,15 K. Já a razão de equivalência deve ser próxima a um, para evitar a formação de acroleína devido redução da temperatura de chama. Desta forma, conclui-se que a utilização do glicerol como combustível é viável, caso a combustão seja realizada com os parâmetros adequados.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol, Combustão, Simulação Numérica.

PAZ, M. R. **Numerical Simulation of Glycerol Combustion**. 2013. 21 folhas. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

ABSTRACT

The increasing availability of glycerol, from biodiesel production, creates a need to develop new applications for it. As the glycerol is an alcohol, a possible application is to use it as a fuel. For this, it is necessary to analyze the behavior of glycerol combustion. In this work, it is done a numerical simulation, with CHEMKIN package, of one dimensional premixed fuel-air flame. This is to determine the influence of the equivalence ratio and the ignition temperature of the flame, on the temperature profile and the flame axial velocity. The results of simulation indicated that, for a more efficient combustion, it must use higher ignition temperatures than common fuels, as gasoline and natural gas, close to the self-ignition temperature of glycerol, about 643,15 K. In addition, the equivalence ratio should be close to one, to avoid the formation of acroleyn due the reduction of flame temperature. Therefore, it is concluded that glycerol can be used as the fuel, with the appropriate parameters of combustion.

KEYWORDS: Glycerol, Combustion, Numerical Simulation.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	1
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
4. METODOLOGIA.....	2
4.1 Mecanismo de Reação do Glicerol	2
4.2 Combustão do Glicerol	4
4.2.1 Acroleína	5
4.3 Equações de Governantes	5
4.4 Simulação Computacional	7
4.4.1 Construção da Malha	7
4.4.2 Diferenças Finitas.....	7
4.4.3 Método de Newton amortecido modificado	7
4.4.4 Condições de Contorno	8
4.4.5 Critério de Convergência das Soluções.....	8
5. EXPERIMENTO ANALISADO	8
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
7. CONCLUSÕES	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14

1. INTRODUÇÃO

O glicerol ($C_3H_8O_3$), também conhecido como glicerina, é um álcool com grande aplicação na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica e na indústria de cosméticos. Este álcool é obtido através do processamento de gorduras e de óleos de origem vegetal e animal. Um desses processos é a transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel. Com o aumento do interesse em produção de biocombustíveis, lembrando que um dos principais é o biodiesel, haverá um crescimento da disponibilidade de glicerol. Esse aumento significativo da oferta induz ao desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol, além daquelas já tradicionalmente conhecidas, ou ele pode ser um grande problema econômico e ambiental. (Fairbanks, 2009).

O aumento de glicerol disponível fará com que seu preço caia no mercado, fazendo com que sua comercialização fique pouco atraente. Outro aspecto relevante é que o glicerol obtido através da produção do biodiesel possui características que o impedem de ser utilizado nas principais aplicações atuais, devido a presença de impurezas resultantes de catalizadores utilizados na transesterificação. Dessa maneira, grandes quantidades do álcool podem ficar estocadas ou serem despejadas ilegalmente na natureza, acarretando prejuízos ambientais. Para tornar o glicerol um produto atraente, é indispensável descobrir e desenvolver novas aplicações para o álcool. Esses novos usos podem ser considerados um fator crítico para o aumento da atratividade do biodiesel.

A utilização de glicerol, como combustível, é uma das novas possibilidades de aplicação para ele. É importante lembrar que o glicerol, além de ser um subproduto dos biocombustíveis, também é uma forma de energia sustentável. Isso porque ele é obtido a partir de fonte renováveis, como vegetais oleaginosos. Pelo fato de poder ser considerada uma maneira de sustentabilidade, é relevante compreender que a combustão do glicerol é atrativa tanto economicamente, como ecologicamente.

Porém, precisa-se perceber que a pouca utilização do glicerol, como fonte de energia, deve-se às dificuldades que este álcool possui para a combustão. Características como a alta viscosidade à temperatura ambiente, a alta temperatura de autoignição – aproximadamente 370°C – e a possibilidade de emissão de gases tóxicos – como a acroleína – quando queimado em temperaturas inferiores a 300°C , são empecilhos na popularização do glicerol como fonte de energia. Entretanto, caso os parâmetros de combustão sejam adequados, a acroleína é eliminada, viabilizando, dessa maneira, a utilização do glicerol como combustível.

Para isso, devem ser desenvolvidos estudos sobre o comportamento do glicerol como combustível e a construção de um mecanismo de reação que represente a combustão do álcool. O interesse recente no glicerol pode ser notado na pouca quantidade de pesquisa já desenvolvida sobre novas possibilidades de utilização deste álcool, principalmente como combustível. Desta forma, este trabalho é relevante para analisar a viabilidade da combustão do glicerol.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem objetivo geral simular numericamente o comportamento da combustão do glicerol em uma chama livre unidimensional estacionária em pré-mistura. Desta forma, busca-se analisar a influência da razão de equivalência e da temperatura de ignição no perfil de temperatura e na velocidade axial da chama.

Os objetivos específicos deste trabalho são o desenvolvimento de um mecanismo de combustão do glicerol para possibilitar a realização das simulações de combustão, e a análise da formação de acroleína devido à variação dos parâmetros de combustão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O interesse em estudar a combustão de glicerol é recente, como pode se ver na literatura nos trabalhos de Metzger, 2007, de Bohon et alli, 2011, e de Steinmetz *et alli*, 2012. Este crescimento recente deve-se a busca de alternativas sustentáveis para fontes de energia, neste caso, biocombustíveis.

Em Metzger, 2007 e em Bohon et alli, 2011, analisaram-se as propriedades químicas do glicerol e o seu comportamento em combustão. Discutiu-se a densidade energética do álcool de aproximadamente 16 MJ/kg, sendo considerado um combustível de baixo poder calorífico, sendo superior a lenha, que possui densidade de 11 MJ/kg. Analisaram as dificuldades que o álcool apresenta para combustão, como a alta viscosidade em temperatura ambiente e a alta temperatura de autoignição, 370°C, muito superior a da gasolina, 280°C. Esta alta temperatura deve-se a grande energia de ativação necessária pelo álcool para a oxidação. Quanto às emissões, a grande quantidade de cinzas é identificada em glicerol cru, podendo estas virem a ser reduzidas se houver purificação do álcool. Referente à acroleína, o glicerol apresentou níveis muito inferiores ao limite de 90 ppb.

A determinação do mecanismo de reação do glicerol foi estudada por Barker-Hemings et alli, 2011. Foram propostas reações primárias de propagação do glicerol e as constantes necessárias para a construção do mecanismo de reação baseado na fórmula modificada de Arrhenius. Foi realizada uma validação do mecanismo criado a partir das reações e das constantes determinadas. Esta validação foi feita comparando os resultados obtidos na simulação com três experimentos distintos de queima de glicerol disponíveis na literatura: Stein et indicou que as reações propostas geraram um mecanismo de reação que representou a combustão do glicerol em concordância com os dados obtidos experimentalmente.

Em Steinmetz *et alli*, 2012, se analisou a combustão de glicerol cru, resultante da transesterificação de gorduras para produção de biodiesel, em queimadores de alta circulação (*high swirl*). Foi identificado que este tipo de equipamento é adequado para a combustão do glicerol, oferecendo as características ideais de queima, como temperatura de ignição alta, estabilização de chama e queima quase completa. Analisando as emissões, observou-se que as cinzas geradas são predominantemente de origem de carbonatos, fosfatos e sulfatos, vindos dos catalisadores da transesterificação. Desta forma, o glicerol cru não é indicado para utilização em caldeiras devido a grande potencial de corrosão das cinzas. Mas com potencial de utilização em aplicações onde grande quantidade de cinzas não são problema. A presença de acroleína – gás tóxico – foi detectada em quantidade similar, ou inferior, a da combustão de gás natural, não sendo essa espécie um problema para o glicerol. Como sugestão para a utilização do glicerol como combustível, é citado que se deve adicionar o álcool em ambiente de alta temperatura para uma melhor queima.

4. METODOLOGIA.

4.1 Mecanismo de Reação Do Glicerol

A fim de realizar a simulação numérica da combustão de um combustível, deve-se primeiramente possuir o mecanismo de reação dele. Este mecanismo apresenta as propriedades que regem o comportamento do combustível durante a queima. Também compõe o mecanismo de reação as reações que ocorrem entre os reagentes, as espécies químicas intermediárias e os produtos.

As informações necessárias para construção de um mecanismo de reação são as constantes de Arrhenius, as propriedades termodinâmicas e as propriedades de transporte das espécies envolvidas. A constante de reação k determina qual é a taxa das reações em função da temperatura. Para aplicação desta hipótese presume-se que cada reação obedeça a Lei de Ação das Massas. Em mecanismos de reação, a constante de reação k é descrita pela fórmula de Arrhenius modificada – equação 4.1.

$$k(T) = AT^b \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.1)$$

onde E_A é a energia de ativação, A é o fator de frequência e b é o expoente de temperatura, T é a temperatura em Kelvin e R é a constante universal dos gases.

Partindo do mecanismo de reação de álcoois de Frassoldati et alli, 2012, e das reações do glicerol propostas em Barker-Hemings et alli, 2011, montou-se um mecanismo para glicerol. As reações e as constantes utilizadas estão nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Tabela 4.1 – Reação primárias de propagação do glicerol (Barker-Hemings et alli, 2011).

Glicerol: C ₃ H ₈ O ₃ - 1,2,3-propanotriol		
Reações	A (cm ³ /mol.s)	E _a (cal/mol)
GLICEROL=>CH ₂ OH+H+CH ₂ OHCHO	1.00E16	80000
GLICEROL=>CH ₂ OH+OH+CH ₃ CHO	1.00E16	80000
R+GLICEROL=>RH+OH+C ₃ H ₆ O ₂	4 H primários alfa	
R+GLICEROL=>RH+OH+ACETOL	1 H secundário alfa	
R+GLICEROL=>RH+CH ₂ OH+CH ₂ OHCHO	1 H de hidroxila	
R+GLICEROL=>RH+CH ₂ O+OH+CH ₃ CHO	2 H de hidroxila	
GLICEROL=ACETOL+H ₂ O	4.00E13	65000
GLICEROL=C ₃ H ₆ O ₂ +H ₂ O	2.00E13	65000

Tabela 4.2 – Reação primárias de propagação do acetol e do 3-hidroxiopropanal (Barker-Hemings et alli, 2011).

Acetol: C ₃ H ₆ O ₂ - 1-hidroxiopropan-2-ona		
Reações	A	E _a
ACETOL=CH ₂ OH+CH ₃ CO	1.00E16	80000
ACETOL=>CH ₂ OH+CH ₃ +CO	1.00E16	80000
R+ACETOL=>RH+CH ₂ CO+CH ₂ OH	3 H primário	
R+ACETOL=>RH+CH ₃ +CHOCHO	2 H primário alfa	
R+ACETOL=>RH+CH ₂ O+CH ₃ CO	1 H de hidroxila	
ACETOL=CH ₃ CHO+CH ₂ O	2.00E13	
C ₃ H ₆ O ₂ - 3-hidroxiopropanal		
Reações	A	E _a
C ₃ H ₆ O ₂ =CH ₂ CH ₂ OH+HCO	1.00E16	82000
C ₃ H ₆ O ₂ =CH ₂ OH+CH ₂ CHO	1.00E16	81000
R+C ₃ H ₆ O ₂ =>RH+CH ₂ CH ₂ OH+CO	1 H acíclico	
R+C ₃ H ₆ O ₂ =>RH+CH ₂ CHCHO+OH	2 H secundário	
R+C ₃ H ₆ O ₂ =>RH+CH ₃ CHO+HCO	2 H primário alfa	
R+C ₃ H ₆ O ₂ =>RH+CH ₂ O+CH ₂ CHO	1 H de hidroxila	
C ₃ H ₆ O ₂ =CH ₂ CHCHO+H ₂ O	2.00E13	51000
C ₃ H ₆ O ₂ =CH ₃ CHO+CH ₂ O	2.00E13	54000

Para a modelagem completa das reações do glicerol, Barker-Hemings et alli, 2011, adicionaram reações de abstração de hidrogênio do álcool e dos seus intermediários. As

constantes cinéticas necessárias para o mecanismo das reações de abstração de hidrogênio foram obtidas de Grana et alli, 2010, como podem ser vistas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Constantes cinéticas da reação de abstração de hidrogênio do glicerol e das espécies intermediárias (Grana et alli, 2010).

Tipo de átomo de H	Constantes cinéticas		
	A (cm ³ /mol.s)	b	E _a (cal/mol)
Hidroxila	1.70E6	2	-6525
Primário	3.60E6	2	-3950
Secundário	3.60E6	2	-2660

Já para o cálculo das propriedades termodinâmicas das espécies, que sejam válidas em dois intervalos de temperatura – um intervalo de 300 K até 1000 K e outro de 1000K até 5000 K – são necessários até sete coeficientes (a_1 até a_7) para o cálculo das propriedades termodinâmicas de cada espécie em cada um dos intervalos de temperatura. Estes coeficientes são obtidos experimentalmente para cada espécie e eles resultam nas seguintes propriedades: o calor específico, a entalpia e a entropia.

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (4.2)$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 \ln T + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (4.3)$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (4.4)$$

onde c_p é o calor específico, H^0 é a entalpia, S^0 é a entropia, $a_{1,\dots,7}$, são os coeficientes experimentais de cada espécie.

As propriedades de transporte necessárias para a construção do mecanismo de reação são a profundidade de potencial de Lennard-Jones ε/k_B ; o diâmetro de colisão de Lennard-Jones σ , o momento do dipolo elétrico μ , a polarizabilidade α e o numero de relaxação de colisão rotacional Z_{rot} . Também deve-se informar a geometria molecular, sendo ela linear ou não-linear. A partir destas propriedades e da geometria da molécula, pode-se obter propriedades como a viscosidade, a condutividade térmica, coeficientes de difusão binária e difusividade térmica.

Com todos as informações de propriedades termodinâmicas, de transporte e de geometria molecular, citados acima, montou-se o mecanismo de reação do glicerol, seguindo a formatação utilizada pelo código CHEMKIN. Este mecanismo deve fornecer as informações necessárias para o código simular o comportamento do combustível, dos diversos intermediários e dos produtos durante a reação de combustão. Mais informações sobre formatação do mecanismo de reação e o funcionamento dele podem ser vistas em Kee *et alli*, 1995a e 1995b.

4.2 Combustão do Glicerol

Primeiramente, analisou-se a composição química do glicerol. A molécula do álcool é composta por três átomos de Carbono, 8 átomos de Hidrogênio e 3 átomos de oxigênio, constituindo uma molécula conforme a figura 4.1.

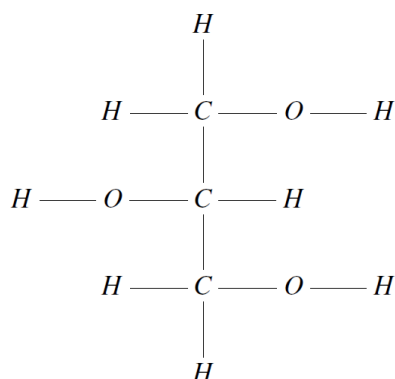


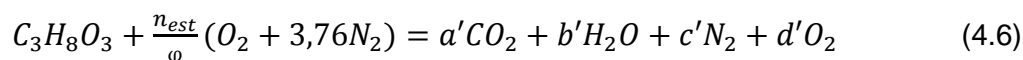
Figura 4.1 – Molécula de Glicerol (Castelló, 2009)

O processo de combustão envolve a reação entre um combustível, neste caso o glicerol e um comburente, neste caso o ar representado através de O_2 e N_2 . Para este trabalho, deseja-se analisar a combustão do glicerol. Para isso foi necessário determinar o balanço de composição de reagentes e produtos para uma mistura estequiométrica – sem excesso de comburente – da reação de combustão do glicerol. Este balanço de composição molar das espécies envolvidas na combustão se dá segundo a equação de reação global:



onde n_{est} é a composição molar estequiométrica para a combustão do glicerol em ar; a , b e c são as composições molares de cada produto da queima completa do álcool.

Outro ponto de interesse do trabalho é analisar a combustão do álcool com excesso de ar. Assim, a equação que rege a reação de combustão com excesso de ar é dada por:



onde φ é a razão de equivalência; a' , b' , c' e d' são as composições dos quatro produtos da reação de combustão em excesso de ar do combustível.

A razão de equivalência φ é um parâmetro que determina a quantidade de excesso de ar ou de excesso de combustível presente na mistura.

4.2.1 Acroleína

Um dos principais empecilhos da combustão do glicerol é a formação de acroleína. Ela é obtida pela desidratação da molécula do glicerol em temperatura próximas a $280^\circ C$, formando um aldeído altamente tóxico e reativo (Metzger, 2007). Em temperatura ambiente é um gás com odor e sabor amargo. Seu principal uso é na síntese de ácido acrílico usado como suplemento na alimentação animal e como biocida no controle de algas, plantas aquáticas e crescimento de microrganismos (EPA, 2003). A acroleína é encontrada em produtos da combustão incompleta de carvão, madeira, plástico, tabaco e petróleo.

4.3 Equações de Governantes

Para a análise da combustão do glicerol, utilizou-se a simulação de uma chama livre unidimensional estacionária de pré-mistura de combustível com ar, no módulo PREMIX do código CHEMKIN (Kee *et alli*, 1996). Este modelo desconsidera o efeito do escoamento dos gases envolvidos na reação, pois a chama obedece a um regime laminar, sendo a difusão

dependente das propriedades de transporte das espécies envolvidas. Mais informações sobre as considerações do modelo podem ser vistas em Kee *et alli*, 1996.

As equações que regem o este tipo de chama são a equação da continuidade (4.7), a equação da conservação de energia (4.8), a equação da conservação das espécies (4.9) e a equação do estado (4.10). Estas equações utilizam os parâmetros médios de misturas obtidos das propriedades das espécies envolvidas no mecanismo de reação em função da distância em relação ao longo da chama. As referidas equações seguem abaixo.

$$\dot{M} = \rho u A_i \quad (4.7)$$

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\gamma A_i \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A_i}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A_i}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0 \quad (4.8)$$

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} - \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - A_i \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K) \quad (4.9)$$

$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT} \quad (4.10)$$

onde x representa a coordenada espacial, \dot{M} a vazão mássica independente de x , T a temperatura em Kelvin, Y_k é a fração de massa da k -ésima espécie, p a pressão, u a velocidade da mistura, ρ a massa específica da mistura, W_k o peso molecular da k -ésima espécie, \bar{W} o peso molecular médio da mistura, R a constante universal dos gases, γ a condutividade térmica da mistura, c_{pk} o calor específico à pressão constante da k -ésima espécie, $\dot{\omega}_k$ a taxa de produção molecular da k -ésima espécie devido às reações químicas por unidade de volume, h_k a entalpia específica da k -ésima espécie, V_k a velocidade de difusão da k -ésima espécie e A_i a área da seção transversal do tubo que contém a chama, que por definição é constante e igual à unidade.

A taxa de produção molecular da k -ésima espécie resulta da competição de todas as reações envolvendo esta espécie, sendo cada reação regida pela fórmula modificada de Arrhenius, equação 4.1.

Como os parâmetros para o cálculo da combustão levam em consideração os valores médios da mistura, as propriedades de transporte precisam de uma análise específica. Desta forma, assume-se que a velocidade de difusão V_k é composta por três componentes (equação 4.11)

$$V_k = \vartheta_k + w_k + V_c \quad (4.11)$$

onde ϑ_k é a velocidade de difusão ordinária dada pela aproximação de Curtis e Hirschfelder, 1949, equação 4.12.

$$\vartheta_k = -D_{km} \frac{1}{X_k} \frac{dX_k}{dx} \quad (4.12)$$

onde X_k é a fração molar e o coeficiente de difusão médio da mistura D_{km} é dado de forma explícita pelo coeficiente de difusão binária ∂_k (equação 4.13).

$$D_{km} = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k}^K X_j / \partial_{kj}} \quad (4.13)$$

O segundo termo da velocidade w_k , o coeficiente de difusão térmica não nula (*non-zero thermal diffusion coefficient*), é adicionado devido as espécies menores presentes no mecanismo, como H, H₂ e He. Para a determinação deste coeficiente o limite de componente leve é empregado (equação 4.14)

$$w_k = - \frac{D_{km} \theta_k}{X_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (4.14)$$

onde θ_k é a razão de difusão térmica, e o seu sinal indica a difusão das moléculas leves das zonas de baixa temperatura para as zonas de alta temperatura (Chapman e Cowling, 1970).

O último termo, V_c , é a velocidade de correção, é independente da espécie e da função de x . Sua função é garantir que a soma das frações molares seja igual a um (Coffee e Heimerl, 1981). Mais informações sobre as equações governantes da combustão podem ser vistas em Kee at alli, 1988.

4.4 Simulação Computacional

Devido a complexidade do problema e a necessidade de serem resolvidas equações não lineares, é comum a utilização de métodos computacionais e códigos para a resolução de problemas de combustão. No caso deste trabalho, o código utilizado para a realização da simulação foi CHEMKIN, da *Reaction Design*. Para a solução do problema da chama unidimensional estacionária descrito no subcapítulo 4.2, utiliza-se o método das diferenças finitas do módulo PREMIX do CHEMKIN.

4.4.1 Construção da Malha

A metodologia da construção da malha empregada pelo CHEMKIN consiste na implementação inicial de uma malha grosseira, com aproximadamente 6 pontos e um perfil de temperatura inicial estabelecido pelo usuário como condição de contorno. Partindo disso, o código obtém uma solução prévia. A partir desta solução o código analisa onde existem maiores gradientes nas variáveis e realiza um refino da malha, repetindo este processo sucessivamente até a obtenção da malha adequada para cada região do problema. Esta técnica visa o ganho de tempo e a redução de gastos computacionais, evitando o refino da malha em zonas desnecessárias.

4.4.2 Diferenças Finitas

O método de discretização do problema empregado pelo código CHEMKIN é o método das diferenças finitas, e no caso deste trabalho, a diferenciação é *windward*, ou seja, segue o fluxo da chama. Este método consiste em aproximar as equações diferenciais por diferenças finitas. Desta forma, o método discretiza e resolve as equações governantes da chama apresentadas na seção 4.2. Informações mais detalhadas do processo de diferenças finitas pode ser encontradas em Kee at alli, 1988.

4.4.3 Método de Newton Amortecido Modificado

Depois das equações governantes serem discretizadas pelo método das diferenças finitas, existe um sistema de equações não lineares a ser resolvido. O módulo PREMIX do CHEMKIN conta com o *solver Twopnt* que utiliza o método de Newton amortecido modificado (*modified damped Newton's method*). Este método realiza iterações partindo do perfil de temperatura inicial estabelecido pelo usuário, desta forma obtém-se uma solução inicial mais próxima da solução real. Primeiramente o método resolve as equações para a temperatura fixa, depois da convergência do sistema, o *solver* agrega a equação de energia e resolve o sistema como um todo. Esta metodologia pode ser vista de forma mais aprofundada em Grcar, 1992.

4.4.4 Condições de Contorno

Para a simulação numérica da combustão do glicerol, deve-se informar as condições de contorno conforme o modelo de chama a ser analisado. Para satisfazer os requisitos do modelo utilizado, se faz necessário a informação do perfil de temperatura e a temperatura de ignição. Este perfil de temperatura é utilizado como solução prévia para o cálculo das concentrações das espécies e da equação de energia, servindo de ponto de partida para as demais iterações realizadas pelo código.

Para a simulação da combustão do glicerol foi construído um perfil de temperatura baseado nas informações da literatura. Este perfil possui temperatura inicial de 298 K e temperatura final de 1747 K, sendo a temperatura final a maior temperatura adiabática de chama obtida por Metzger, 2007.

4.4.5 Critério de Convergência das Soluções

Para a resolução dos problemas pelo método citado na seção 4.4.4 os critérios de convergência utilizados foram: diferença mínima entre dois valores absolutos igual a $1.0E-6$ e a diferença relativa entre dois valores consecutivos de $1.0E-4$. Estes critérios de convergência foram mantidos em todas as simulações.

5 EXPERIMENTO ANALISADO

Para avaliar a combustão do glicerol, foram realizadas simulações variando a razão de equivalência da mistura de ar e combustível e a temperatura de ignição da chama. Como visto em Metzger, 2007, devido à presença de três átomos de oxigênio na molécula de glicerol, a combustão do álcool não necessita de um excesso de ar significativo. Pois, aumentando o excesso de ar, pode-se reduzir a temperatura da chama, prejudicar a estabilidade da combustão e propiciar a formação de acroleína.

A definição das frações molares dos reagentes e dos produtos para cada caso analisado foi realizada pela equação 4.6. Com ela, pode-se equilibrar a concentração dos reagentes e dos produtos, conforme a razão de equivalência estabelecida. No caso de combustão completa com mistura estequiométrica de ar e combustível – razão de equivalência $\varphi=1$ – utilizou-se a equação 4.5. A composição dos reagentes e produtos obtidos para cada caso de variação de φ pode ser visto na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Condições utilizadas nos três casos analisados.

CASO	REAGENTES (fração molar)			PRODUTOS (fração molar)				Razão de equivalência	Temperatura (K)
	$C_3H_8O_3$	O_2	N_2	CO_2	H_2O	O_2	N_2		
1	0,0566	0,1982	0,7452	0,1488	0,1984	0	0,6528	1	643.15
2	0,0513	0,1993	0,7494	0,1339	0,1786	0,0347	0,6528	0,9	643.15
3	0,0403	0,2016	0,7581	0,1042	0,1389	0,1042	0,6528	0,7	643.15

A influência da temperatura no comportamento de combustão do glicerol também foi avaliada. Para isso, utilizou-se a combustão completa com proporção estequiométrica com duas temperaturas de ignição de chama diferentes. A primeira temperatura avaliada foi de 400 K, para analisar o comportamento do glicerol em temperaturas relativamente baixas. Já a segunda temperatura escolhida foi temperatura de autoignição do glicerol, que, segundo Metzger, 2007, é de 643,15 K.

Para a validação dos resultados obtidos, devido a falta de resultados experimentais disponíveis na literatura, comparou-se a distribuição dos produtos, dos intermediários e dos reagentes resultantes das simulações com o perfil de referência dado em Kee *et alli*, 1996, fig. 5.1.

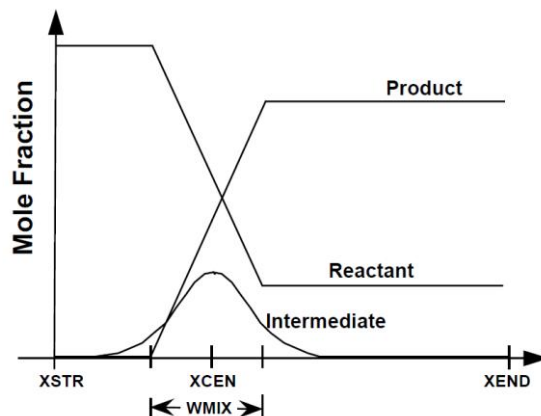


Figura 5.1 – Perfil de concentrações de espécies (Kee *et alli*, 1996).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, analisou-se a influência da temperatura de ignição no comportamento da chama. A temperatura de 400 K não foi suficiente para iniciar a combustão, desta forma, não se obteve a solução do sistema, desta forma, assume-se que o combustível necessita de temperaturas mais altas para iniciar a queima.

No Caso 1, no qual se analisou a combustão com razão de equivalência igual a um e temperatura de 643.15 K, houve a ignição da mistura. Como pode se ver na figura 6.1, ocorreu uma chama estável. A distribuição da composição dos reagentes e produtos indica que os parâmetros estabelecidos foram adequados para simular corretamente a queima do glicerol.

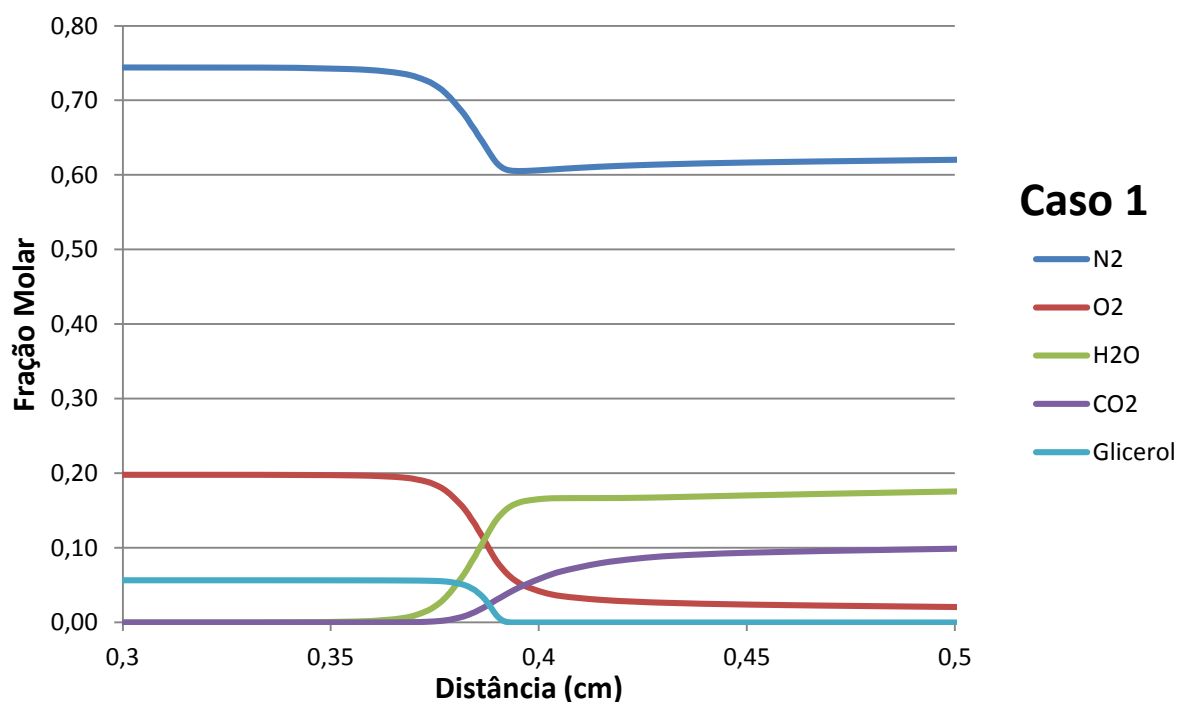


Figura 6.1 – Fração molar dos produtos e reagentes do Caso 1.

No Caso 2, com razão de equivalência igual a 0,9, obteve-se a distribuição de composição de reagentes e produtos que pode ser vista na figura 6.2. Pode-se notar que a distribuição é similar à da combustão estequiométrica. As diferenças são o aumento da produção de O_2 e uma queda na produção de H_2O , devido à redução da proporção de glicerol na mistura.

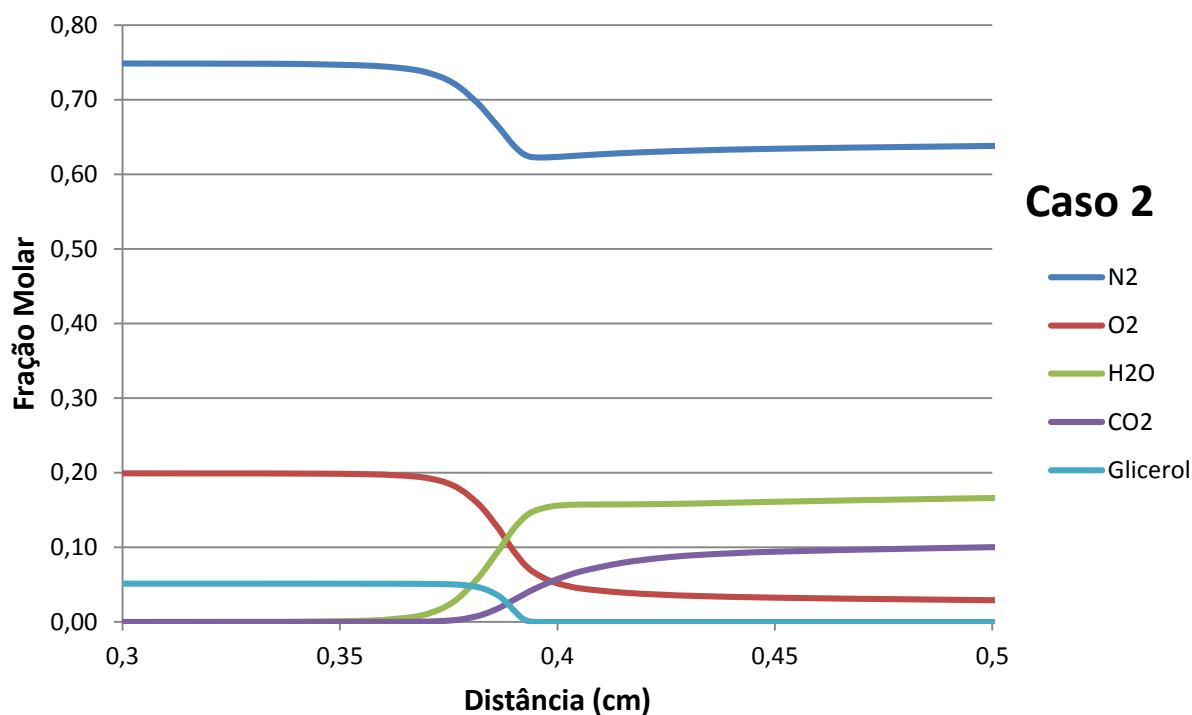


Figura 6.2 – Fração molar dos produtos e reagentes do Caso 2.

No Caso 3, obteve-se a distribuição de reagentes e de produtos da figura 6.3.

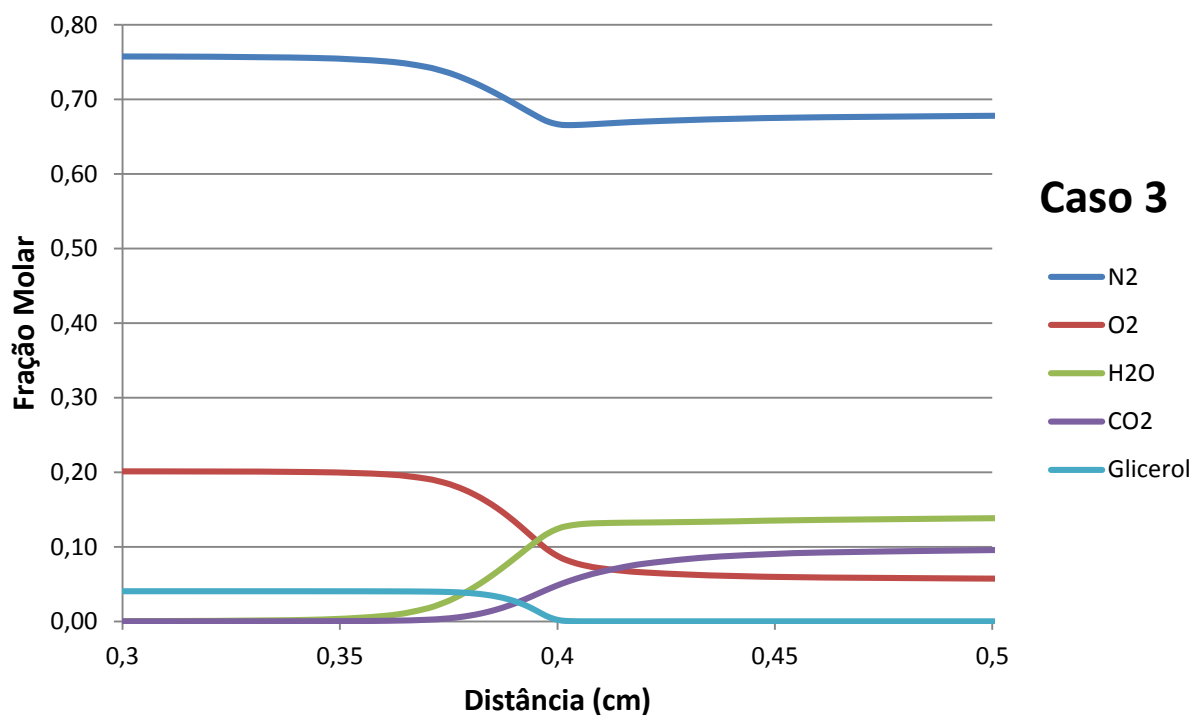


Figura 6.3 – Fração molar dos produtos e reagentes do Caso 3.

Pode-se notar o aumento da produção de O_2 e uma queda na produção de H_2O no Caso 3. Essas variações são consequência da redução da proporção de glicerol na mistura, como observado no Caso 2, só que de forma mais significativa. Também se pode notar que o glicerol percorreu uma distância maior até ser totalmente consumido, causando uma chama de maior comprimento.

Analisando os outros dois produtos da combustão, CO_2 e N_2 , pode-se notar que não houve variação significativa nas proporções encontradas nos três casos, sendo a proporção de N_2 constante para todas as simulações. Quanto ao tamanho da chama, pode-se notar que o excesso de ar desloca o ponto de estabilização da chama para direita e aumenta a sua zona de reação, devido a maior quantidade de ar e a menor temperatura da chama.

Para analisar o comportamento da combustão dos Casos 1, 2 e 3, a figura 6.4 compara as curvas de temperatura obtidas pela simulação.

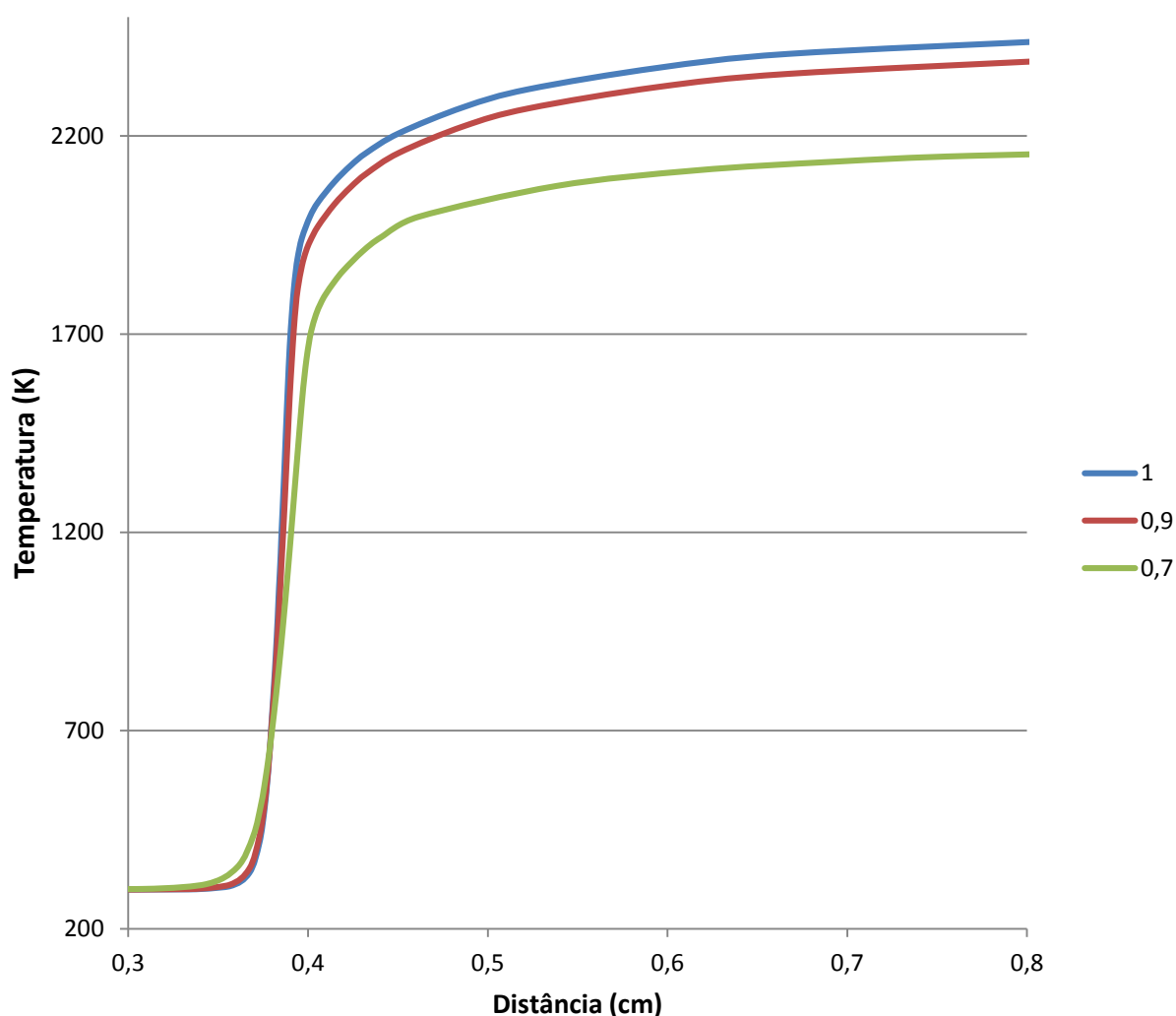


Figura 6.4 – Curvas de temperatura para cada razão de equivalência.

Analisando as figuras 6.4, pode-se notar que a combustão estequiométrica atingiu uma temperatura mais alta, quando comparada aos casos com excesso de ar. Esse comportamento deve-se a maior concentração de combustível disponível para a queima. O Caso 2, com razão de equivalência igual a 0,9, teve comportamento pouco inferior ao caso estequiométrico, devido a redução do combustível na mistura. Também se percebe que a razão de equivalência 0,7 – Caso 3 – apresentou a temperatura mais baixa e também teve a chama mais prolongada, pelo mesmo motivo da redução do Caso 2, só que de forma mais acentuada pelo maior excesso de

ar. Desta forma, quanto maior a razão de equivalência, maior a temperatura atingida pela chama, conseguindo um melhor aproveitamento da energia disponível no glicerol.

Como foi verificado em Metzger, 2007, a diminuição da razão de equivalência causou uma redução da temperatura da chama. Esta redução foi apontada na literatura como prejudicial, podendo aumentar a chance de aparecimento de acroleína devido à degradação incompleta do glicerol. Para analisar este aspecto, a figura 6.5 compara a curva de acroleína presente ao longo da chama em cada um dos três casos.

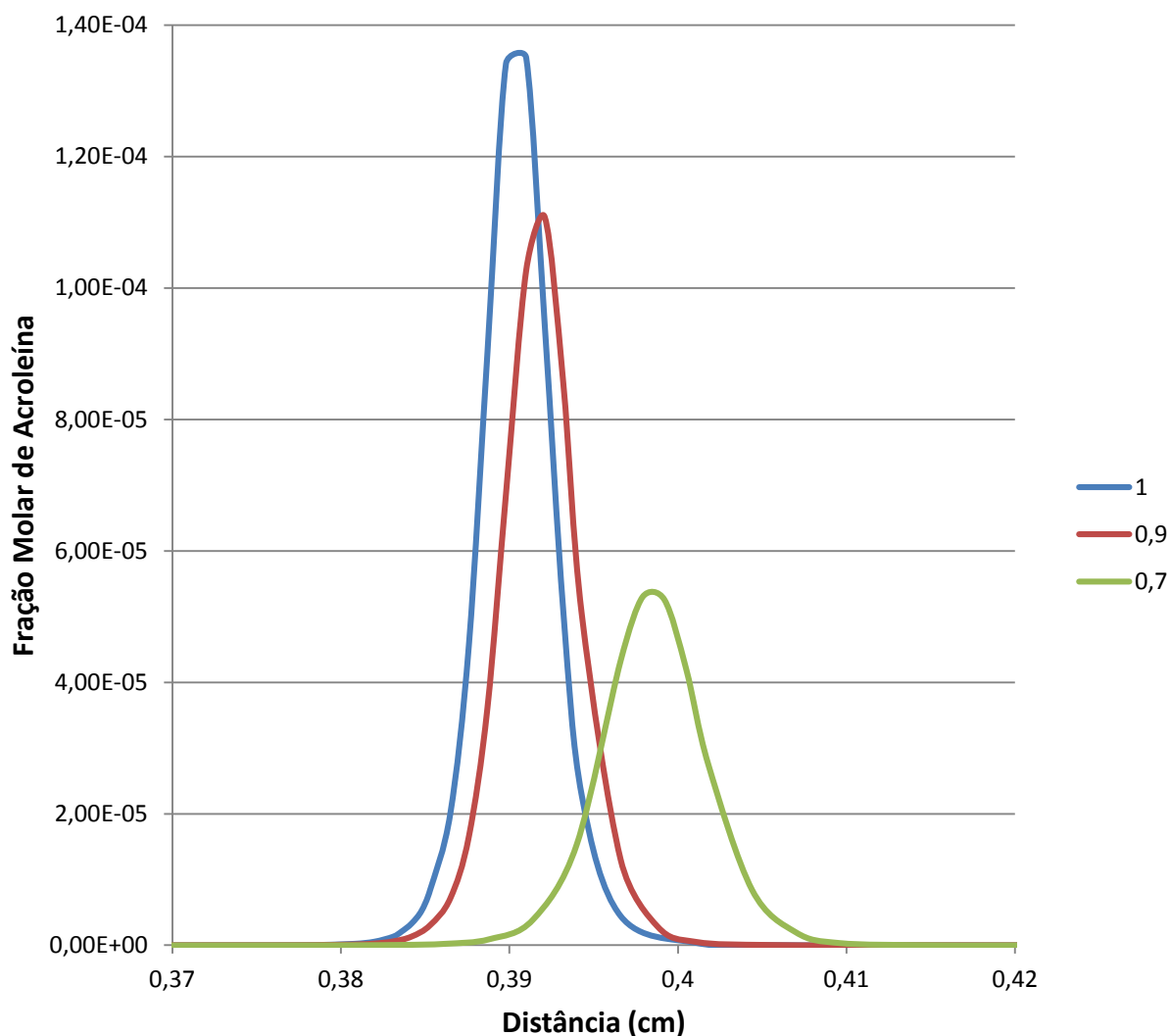


Figura 6.5 – Distribuição de acroleína na chama para cada razão de equivalência.

Como se pode notar na figura 6.5, a redução de temperatura do caso com razão de equivalência igual à 0,7 – Caso 3 – não causou aumento de acroleína presente no processo de combustão. Isso, porque a temperatura atingida na combustão foi muito superior a 280°C – temperatura de degradação do glicerol em acroleína (Metzger, 2007) – como pode ser visto na nos perfis de temperatura da chama na figura 6.4.

Por outro lado, o aumento do excesso de ar teve ação benéfica para a redução de acroleína presente durante a combustão. Esse efeito foi consequência da maior quantidade de O₂ disponível em relação a quantidade de combustível. Desta forma, a acroleína produzida na combustão foi consumida pela oxidação mais rapidamente.

Outro aspecto analisado foi a influência da razão de equivalência na velocidade da chama. Para isso, a figura 6.6 compara as velocidades axiais atingidas nas simulações.

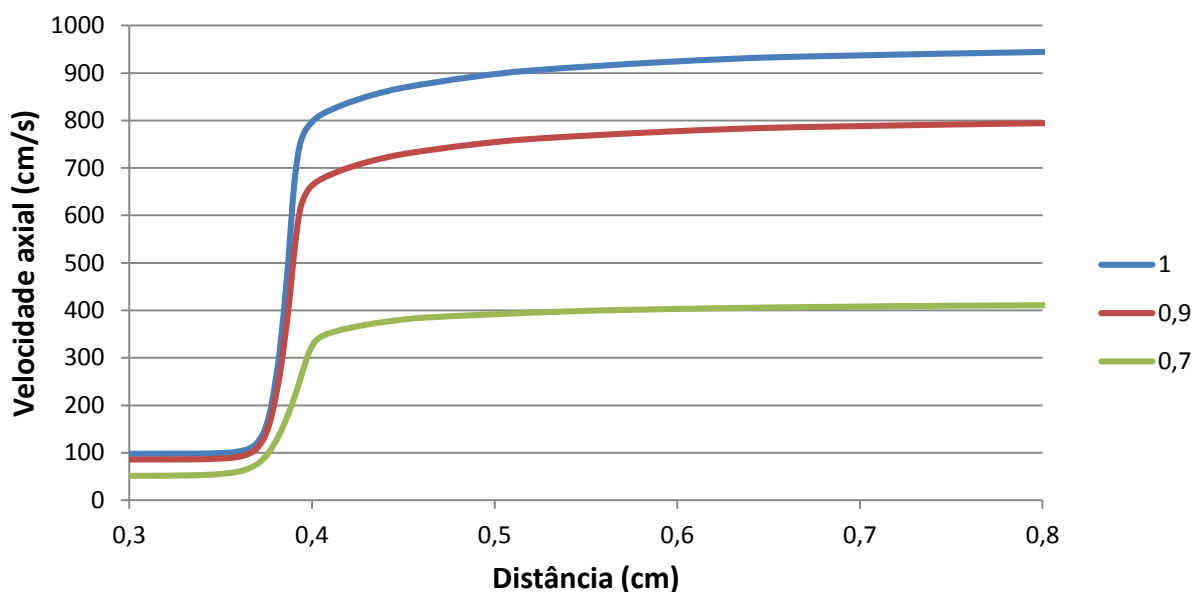


Figura 6.6 – Velocidade axial da chama para cada razão de equivalência.

Como pode ser visto na figura 6.6, a velocidade axial de chama sofre influência significativa da razão de equivalência. Pode-se notar que a velocidade da razão de equivalência igual a 0,7 é inferior a 50% da velocidade da combustão com mistura estequiométrica. A razão de equivalência de 0,9 também apresentou uma velocidade significativamente inferior à da combustão estequiométrica. Essas velocidades inferiores devem-se a menor quantidade de combustível, proporcionalmente, presente na mistura. Desta forma, a energia disponível é menor quanto menor for a razão de equivalência. Por outro lado, nota-se que a velocidade de chama menor, Caso 3, causou uma menor quantidade de acroleína, isso indica que esta redução de velocidade permitiu que a mistura ficasse mais tempo na zona de reação, permitindo uma melhor decomposição dos intermediários.

7. CONCLUSÕES

O modelo de combustão de glicerol construído conseguiu representar a queima do álcool, desenvolvendo um perfil de uma chama conforme o esperado e de acordo com o comportamento normal de combustão. O mecanismo mostrou-se eficaz na representação do comportamento das reações que ocorrem durante todo o processo de combustão, reproduzindo a dificuldade da combustão do glicerol em temperaturas, relativamente, baixas.

Referente ao comportamento do glicerol durante a combustão, pode-se concluir que este combustível necessita de temperaturas altas para a ignição da chama e para manter um processo de queima estável, temperaturas superiores a 643,15 K. Para temperaturas mais baixas, em torno de 400 K, não se consegue a ignição do glicerol, não sendo possível a realização da combustão do álcool.

Quanto a razão de equivalência, o álcool mostrou que permite pequenas variações no excesso de ar mantendo desempenho de combustão semelhante à combustão estequiométrica. Também se pode notar que a acroleína produzida durante a combustão tem sua maior parte consumida durante a queima, devido as altas temperaturas atingidas pelas chamas. Desta forma, com os parâmetros de combustão adequados, o glicerol tem potencial de ser utilizado como combustível.

O aprimoramento do mecanismo de reação construído e a realização de experimentos de combustão de glicerol para uma análise mais detalhada do comportamento do álcool podem motivar trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barker-Hemings, E.; Cavallotti, C.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Ranzi, E.; **“A Detailed Kinetic Study Of Pyrolysis And Oxidation Of Glycerol (Propane-1,2,3-Triol)”**, Politecnico di Milano, Italy, 2011.

Bohon, M.D.; Metzger, B.A.; Linak, W.P.; King, C.J.; Roberts, W.L. **“Glycerol combustion and emissions”**. Proceedings of the Combustion Institute. vol. 33, pp 2717-2724, 2011.

Castelló, M.L.; **“Estudo da glicerina por análises térmicas. Rio de Janeiro”**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

Chapman S.; Cowling T. G.; **“The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases Cambridge”**, University Press, Cambridge, Reino Unido, 1970.

Coffee, T. P.; Heimerl, J. M.; **“Combustion and Flame”**, vol. 43, pp 273, 1981.

Dee, V.; Shaw, B. D.; **“Combustion of propanol-glycerol mixture droplets in reduced gravity”**, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 47, pp 4857–4867, 2004.

EPA, **“Toxicological review of acrolein”**, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, CAS No. 107-02-8, EPA/635/R-03/003, 2003.

Frassoldati A.; Grana R.; Faravelli T.; Ranzi E.; **“High Temperature mechanism (C1-16) for heavy hydrocarbons and alcohols: Ethanol, Propanol and Butanol isomers”**, <http://creckmodeling.chem.polimi.it/>, Politécnico de Milão, 2012, acessado em 07/09/2013.

Grcar, J. F.; **“The Twopnt Program for Boundary Value Problems”**, SAND91-8230, Sandia, 1992

Grana R.; Frassoldati A.; Faravelli T.; Niemann U.; Ranzi E.; **“An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol”**, Combustion and Flame, vol. 157, pp 2137-2154, 2010.

Grana, R.; Frassoldati, A.; Faravelli, T.; Niemann, U.; Ranzi E.; **“An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol”**, Combustion and Flame, vol. 157, pp 2137-2154, 2010.

Kee, R. J., Miller, J., and Evans, G., **“A computational model of the sctructure and extinction of strained, opposes flow, premixed methane-air flames”**, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The combustion Institute, pp 1479-1494, 1988.

Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A., **“CHEMKIN-II: a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics”**, Sandia National Laboratories report SAND89-8009B.UC-706, Albuquerque, USA, 1995-a.

Kee, R.J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M.E., and Miller, J.A., **“A Fortran computer package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties”**, Sandia National Laboratories report SAND86-8246.UC-401, Albuquerque, USA, 1995-b.

Kee, R.J., Grcar, J.F., Smooke, M.D. and Miller, J.A., "**PREMIX – A Fortran program for modeling laminar one-dimensional premixed flames**", Sandia National Laboratories report SAND85-8240, Albuquerque, USA, 1996.

Metzger, B.; "**Glycerol Combustion**", Thesis to North Carolina State University, Mechanical Engineering, Raleigh, NC, USA, Agosto, 2007.

Stein, Y. S.; Antal, M. J.; Jones, M.; "**A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol**", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 4, pp 283–296, 1983.

Steinmetz, S. A.; Herrington, J.S.; Winterrowd, C.K.; William L. Roberts, W.L; Wendt, J.O.L.; Linak, W.P.; "**Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic**", Proceedings of the Combustion Institute. vol. 34, pp 2749-2757, 2013.

Valliyappan, T.; Ferdous D.; Bakhshi N. N.; Dalai A. K.; "**Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor**", Topics in Catalysis, vol. 49, pp 59–67, 2008.