



## **Solução pelo Método Analítico Finito de um Modelo de Transferência de Calor com Reação Química Aplicado a um Reator de Pirolítico de Biomassa**

**Sávio Leandro Bertoli<sup>1</sup>, Juscelino de Almeida Junior<sup>2</sup>, Silvana Licodiedoff<sup>3</sup>, Carolina Krebs de Souza<sup>4</sup>, Jaci Carlo Schramm Câmara Bastos<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, FURB (savio@furb.br)

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, FURB (junior@eqx.com.br)

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Alimentos, FURB (silvana.lico@yahoo.com.br)

<sup>4</sup>Departamento de Engenharia de Alimentos, FURB (carolinakrebs@furb.br)

<sup>5</sup>Departamento de Engenharia Química, FURB (jcsbastos@furb.br)

### **Resumo**

A busca por alternativas aos combustíveis fósseis vem sendo amplamente investigada pela comunidade científica. Os biocombustíveis mostram-se promissores neste quesito. A pirólise é um processo cuja reação ocorre a temperaturas elevadas, num ambiente quase ou desoxigenado. A modelagem matemática é essencial para estudos de otimização e ampliação de escalas. A pirólise mostra-se como uma excelente alternativa para produção de combustíveis oriundos de matérias primas advindas de fontes renováveis, os biocombustíveis. O presente trabalho propõe um modelo matemático a parâmetros concentrados que descreve os fenômenos de transferência de calor e conversão química de um reator em leito de arrasto. O modelo é resolvido utilizando os conceitos do Método Analítico Finito. O método também é utilizado para resolver um modelo cinético de craqueamento térmico de óleo de fritura.

Palavras-chave: Reator de Biomassa. Pirólise. Método Analítico Finito.

Área Temática: Biocombustíveis.

## **Solution of a Heat Transfer Model with Chemical Reaction Applied to a Reactor Pyrolytic Biomass**

### **Abstract**

*The search for alternatives to fossil fuels has been widely investigated by the scientific community. Biofuels show promise in this regard. Pyrolysis is a process whose thermochemical reaction occurs at higher temperatures, in an almost deoxygenated environment. Mathematical modeling is essential for optimization studies and scale up. Pyrolysis is shown as an excellent alternative for biofuels which derived from raw materials that come from renewable sources. This paper proposes a mathematical model to concentrated parameters describing the heat transfer phenomena and chemical conversion, at moving bed reactor. The model is solved using the concepts of the Finite Analytic Method. The method is also used to resolve a kinetic model of thermal cracking cooking oil.*

*Key words: Reactor biomass. Pyrolysis. Finite Analytic Method.*

*Theme Area: Biofuels.*



## 1 Introdução

Há algumas décadas a humanidade busca novas fontes de energia que não sejam oriundas do petróleo. Uma vasta gama de processos, equipamentos e matérias-primas têm sido amplamente estudadas ao longo do tempo. Porém existe uma forte preocupação de que essas fontes de energia não sejam somente renováveis, mas que também possam impactar o mínimo possível no meio ambiente.

Partindo-se do princípio de que parte significativa da tecnologia desenvolvida pela humanidade até o presente é direcionada para combustíveis oriundos de hidrocarbonetos do petróleo, há uma busca incessante no desenvolvimento de processos alternativos que possibilitem o uso de matérias-primas de fontes renováveis, que minimizem o impacto ambiental e que sejam também economicamente viáveis (WIGGERS, 2007).

A pirólise é um termo usado para uma transformação química irreversível de substâncias ricas em carbono e hidrogênio, provocada pela ação do calor numa atmosfera desprovida de oxigênio. A reação é predominantemente endotérmica e acontece na faixa de temperatura compreendida entre 300 a 800°C (BAUM et al., 1974). Bridgwater (2003) amplia a faixa de temperatura, propondo temperaturas de até 1000°C.

Uma das principais vantagens da pirólise é que, em algumas configurações de equipamentos, permite que a combustão dos gases combustíveis tenha lugar numa câmara fisicamente separada da matéria prima, de modo que a combustão possa ser completada a temperaturas elevadas e com excesso de ar, possibilitando maximizar a eficiência térmica (LEWIS, 1976).

Diaz (2008) demonstrou que quando os processos de pirólise são utilizados para a recuperação de energia, o potencial para a poluição do ar é menor do que quando são usados métodos convencionais, como, por exemplo, a incineração direta para o processamento térmico de resíduos.

Nos últimos anos, este processo tem sido testado em um grande número de plantas piloto, como por exemplo, Wiggers (2003), e vem sendo utilizado como uma alternativa para a conversão química de resíduos sólidos a produtos com maior valor agregado (MOURA, 2012).

Uma vez que a humanidade vislumbra a necessidade de matérias-primas provenientes de recursos renováveis, os estudos da fenomenologia dos processos envolvidos são fundamentais para a compreensão e análise dos mesmos em uma base racional, possibilitando maior compreensão do processo e ampliação de escala.

## 2 Modelagem Matemática

Para construir um modelo matemático é necessário realizar uma análise com base nas leis de conservação de massa, energia e quantidade de movimento onde o limite do sistema termodinâmico deve ser especificado em torno do sistema analisado. A Figura 1 mostra um sistema de processamento térmico típico para pirólise.

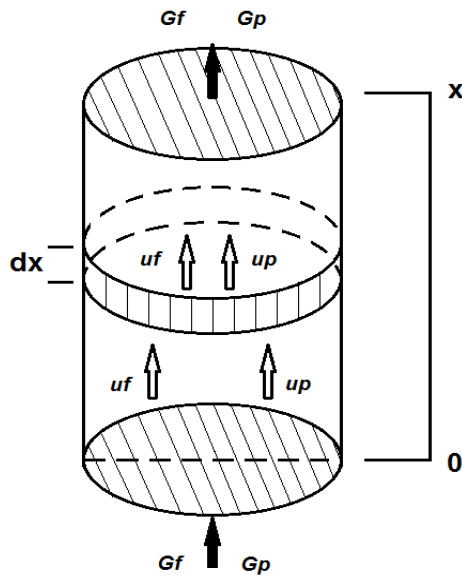
O modelo reacional e de transferência de calor proposto a seguir tem como base o modelo de Walas (1965) para o craqueamento de butano, e a modificação sugerida por Leung et al. (1965) para o cálculo da queda de pressão no leito.

As hipóteses do modelo são as seguintes:

- Estado estacionário;
- não existe gradiente de temperatura no interior da partícula;
- reator adiabático;
- leito diluído;
- reação química de primeira ordem em fase gasosa;



Figura 1 - Reator de Leito Móvel



- escoamento desenvolvido em ambas as fases;
- propriedades físicas constantes;
- a transferência de calor pela colisão de partículas entre si ou com a parede do reator é insignificante;
- as partículas são esféricas e estão uniformemente distribuídas na seção transversal do tubo;
- a temperatura das partículas não varia com a posição radial no reator;
- a velocidade do fluido é uniforme na seção transversal do reator;
- não ocorre transferência de calor por radiação.

Utilizando-se a definição de “tempo de residência”, escreve-se:

$$dx = u_p \cdot dt$$

Desta forma, as equações do modelo podem ser escritas na forma a seguir:

Balanco de Espécie Química

$$\frac{dF_n}{dt} = -\alpha \cdot F_n \quad (1)$$

Balanco de Energia

$$\frac{dT_f}{dt} = \beta_1 \cdot (T_p - T_f) + \beta F_n \quad (2)$$

$$\frac{dT_p}{dt} = \beta_2 \cdot (T_f - T_p) \quad (3)$$

Balanco de Quantidade de Movimento (LEUNG et al. ,1965)

$$\frac{dP}{dt} = \frac{u_p \cdot 1,635 \cdot w^2 \cdot (1 - \varepsilon)}{\left(1,77 \cdot d_p \cdot \frac{w}{\mu} \cdot (1 - \varepsilon)^{0,05} - 0,81\right) \cdot g_c \cdot d_p \cdot \varepsilon^3 \cdot \rho_g} \quad (4)$$

Equações auxiliares

$$\alpha = \frac{u_p \cdot \varepsilon \cdot k \cdot P_{l-1}}{(1 + \varepsilon \cdot x_{l-1}) \cdot R \cdot T_f \cdot G_f} \quad (5)$$

$$\beta_1 = \frac{u_p \cdot A \cdot h_p}{G_f \cdot \bar{M} \cdot c_f} \quad (6)$$



$$\beta = \frac{\varepsilon \cdot k \cdot P \cdot (-\Delta H_T)}{\kappa \cdot \rho_f \cdot c_f \cdot (1 + \varepsilon \cdot x) \cdot R \cdot T_f} \quad (7)$$

$$\beta_2 = \frac{A \cdot h_p}{\rho_p \cdot c_p \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (8)$$

$$k = 10^{\left(12,450 - \frac{22100}{T_{f_{l-1}}}\right)} \quad (9)$$

$$U_p = \frac{G_p}{(1 - \varepsilon)} \quad (10)$$

$$F_n = 1 - x \quad (11)$$

A solução semianalítica desenvolvida para este modelo considera a não linearidade do sistema de equações através do seccionamento do reator em intervalos finitos. Nestes intervalos os termos são mantidos lineares e avaliados nas condições de temperatura no início do intervalo em questão. A solução a seguir é para o modelo apresentado nas equações 1 à 3 e foi desenvolvida utilizando os conceitos do Método Analítico Finito - MAF.

$$T_f = T_{fo} - \frac{\beta_2}{\beta_1} (T_p - T_{po}) + \int_0^t \beta_t f_n dt \quad (12)$$

$$T_p = e^{-\beta_1 t} T_{po} + e^{-\beta_1 t} \int_0^t T_f e^{\beta_1 t'} dt' \quad (13)$$

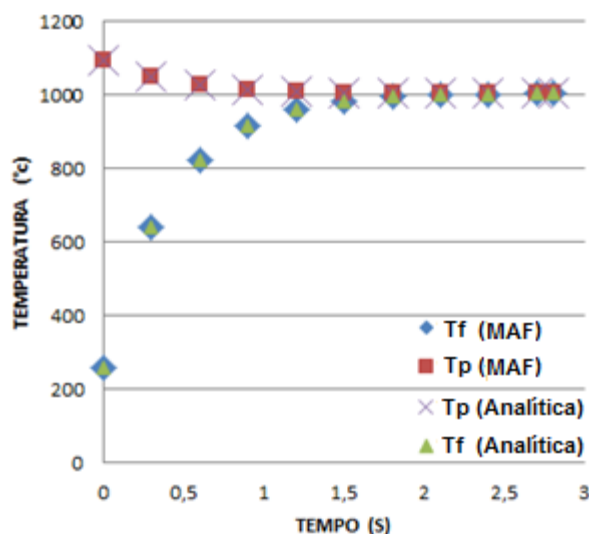
$$f_n = -e^{-\int_0^t \alpha_t dt} \quad (14)$$

### 3 Resultados

Com o intuito de convalidar o modelo e o método de solução (restringindo-se apenas ao fenômeno de transferência de calor) os resultados foram comparados à solução analítica para transferência de calor em leito móvel adiabático que pode ser encontrada em Bertoli et al. (2000). O resultado obtido pela simulação numérica é muito próximo da solução analítica. Para uma discretização temporal de  $10^{-2}$  o maior erro encontrado é na ordem de  $10^{-6}$ . Na Figura 2 é possível notar a precisão do método.

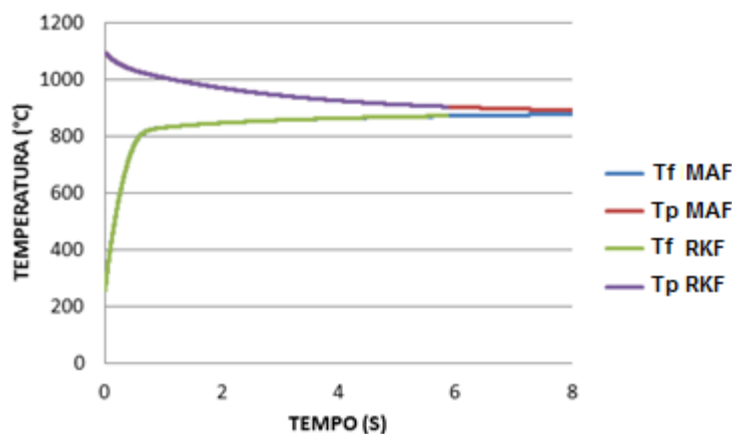


Figura 2 - Perfil de temperatura ao longo do tempo (sem reação química)



A Figura 3 permite a comparação das soluções (Método Analítico Finito - MAF *versus* Runge Kutta Fehlbberg - RKF) do modelo proposto. Inicialmente, existe um aumento acentuado na temperatura do fluido e uma ligeira diminuição da temperatura de sólido, o qual é devido à pequena taxa de capacitância térmica  $[(G_f.M.c_f)/(W_p.c_p)] \ll 1$  e o fato de que, durante o período de indução não há geração de calor.

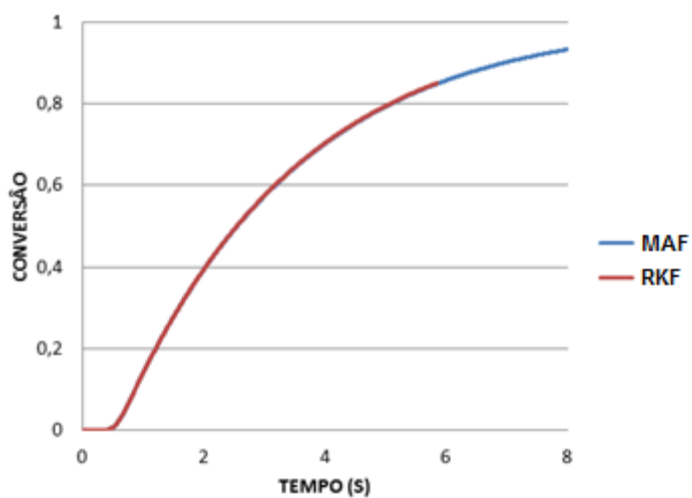
Figura 3 - Perfil de temperatura ao longo do tempo (com reação química)



Analisando a Figura 3, após cerca de 1s (tempo de residência), inicia-se a reação química endotérmica, abrandando a taxa de aquecimento do fluido. Analisando esta última imagem, é possível perceber que ambas estão sobrepostas, logo a solução pelo Método Analítico Finito mostrou-se tal qual a solução pelo método Runge-Kutta-Fehlberg com tolerância (erro) de  $10^{-5}$ . Na Figura 4 os perfis de concentração ao longo do tempo de residência são mostrados, onde pode ser observado um período de indução inicial (aprox. 0,3s) e depois o aumento exponencial da concentração até a conversão máxima ser atingida.



Figura 4 - Perfil de conversão ao longo do tempo



As Figuras de 5 à 6, são resultados da aplicação do MAF para um modelo cinético de craqueamento de óleo de fritura proposto e resolvido analiticamente por Meier et al. (2015).

Figura 5 - Perfil de concentração ao longo do tempo.

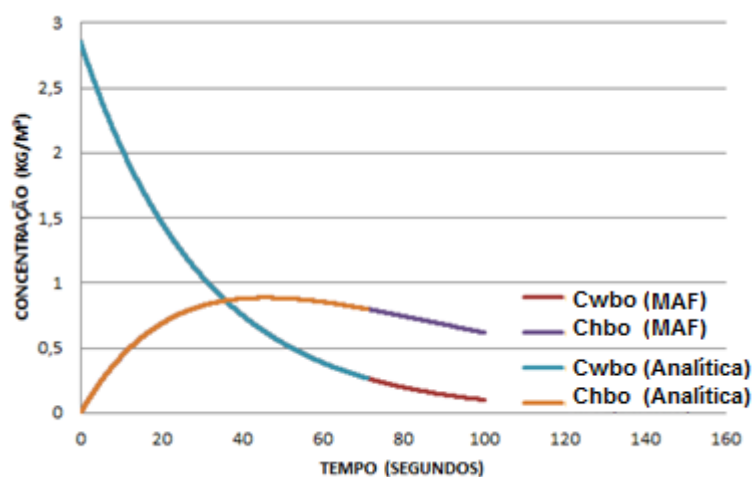
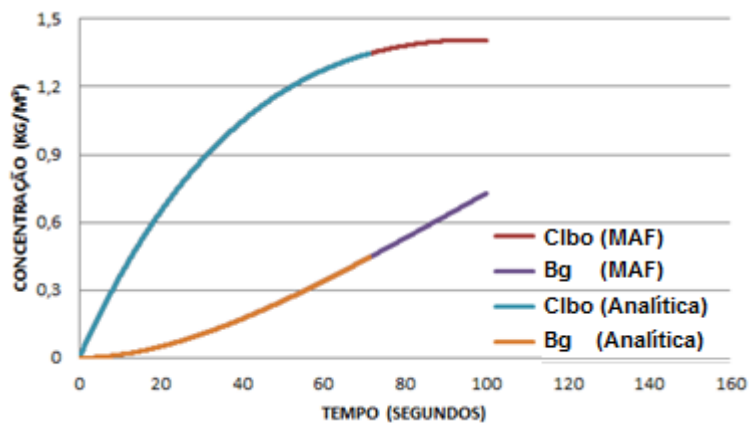


Figura 6 - Perfil de concentração ao longo do tempo.





A análise das Figuras 5 e 6 permite observar que o MAF apresenta ótimos resultados para uma discretização temporal de  $10^{-3}$  a ordem do erro é de  $10^{-6}$ .

#### 4 Conclusões

A utilização da pirólise traz uma excelente alternativa para o descarte do óleo de fritura usado, visto que, quando disposto em aterros sanitários, são descartadas sem nenhum tipo de tratamento ou são despejados nas redes de escoamento de águas pluviais e dispersos em meios aquáticos com impactos ambientais imensuráveis (WIGGERS, 2007).

A necessidade da minimização dos impactos ambientais traz consigo a necessidade do desenvolvimento de processos, ou mesmo do aprimoramento das tecnologias existentes, que por sua vez necessita de trabalhos como este que são uma ferramenta para um melhor entendimento do processo de pirólise em leito de arrasto.

A ideia principal é proporcionar um novo viés no que tange a sustentabilidade ambiental, com potencialidades para o uso de biomassa como fonte de energias renováveis visando sempre um menor impacto ambiental.

#### Simbologia e nomenclatura

$A$ = Área da secção de vazios ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )	$T$ = Temperatura (K)
$d_p$ = Diâmetro da partícula (m)	$u$ = Velocidade ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$G_f$ = Fluxo molar de gás ( $\text{moles} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$w$ = Fluxo mássico do fluido ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$G_p$ = Fluxo de sólidos ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$x$ = Conversão
$P$ = Pressão (atm)	$\varepsilon$ = Porosidade do leito
$t$ = Tempo (s)	$\mu$ = Viscosidade absoluta ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$k$ = Constante da taxa ( $\text{s}^{-1}$ )	$\rho$ = Massa específica ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$h_p$ = Coef. de transf. de calor conv. gás-sólido ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )	
$\overline{M}$ = Massa molecular média do fluido ( $\text{kg} \cdot \text{kgmol}^{-1}$ )	
$\epsilon$ = Variação fracionária do volume por mol de A reagido.	
$\Delta H_T$ = Calor de reação na temperatura T ( $\text{J} \cdot \text{kgmol}^{-1}$ )	
$g_c$ = Fator de conversão=32,174 $\text{lbm} \cdot \text{ft} \cdot \text{lbf}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$	
$c$ = Capacidade calorífica ( $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )	
$R$ = Constante dos gases ideais ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	
	<b>Subscritos</b>
	p = sólido
	f = gás
	(l - 1) = passo anterior

#### Referências

BAUM, B., PARKER C. H. **Solid Waste Disposal**. Reuse, Recycle and Pyrolysis Arbor Science Publishers Inc, 1974.

BERTOLI S.L., **Radiant and convective heat transfer on pneumatic transport of particles: an analytical study**. International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, p. 2345-2363, 2000.



BERTOLI, S. L., VALLE, J. A. B., GERENT, A. G., ALMEIDA, J., 2012, **Heat transfer at pneumatic particle transport — Limit solutions**, Powder Technology, v. 232, 64–77, 2012.

BRIDGWATER, A. V. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**. Chemical Engineering Journal, v. 91, p. 87-102. 2003.

DIAZ, F. A. M. **Desenvolvimento de Modelo Computacional para Craqueamento Térmico**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campina – SP. 2008.

LEUNG, P. K., QUON D., **A Computer Model for Moving Beds – Chemical Reaction in Fluid Phase Only**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, p. 45-48, 1965.

LEWIS, F. M., **Thermodynamic Fundamentals for the Pyrolysis of Refuse**. National Waste Process Conference, 1976.

MEIER H. F., WIGGERS V.R., ZONTA G.R., SCHARF D.R., SIMIONATTO E.L., ENDER L. **A kinetic model for thermal cracking of waste cooking oil based on chemical lumps**. Fuel, 144, p. 50–59, 2015.

MOURA J. P.; **Estudo das Viabilidades Técnica, Econômica e Ambiental Referentes à Produção de Energia Elétrica a Partir da Biomassa de Resíduos Agrícolas**. Educação Ambiental em Ação, 39, 2012.

SUN Y. P., WU J. H. **The Stability and Convergence of the Finite Analytic Method for the Numerical Solution of Convective Diffusion Equation**. Applied Mathematics and Mechanics, 10, p. 521-528. 1989.

WALAS, S. M., **Cinetica de Reacciones Químicas**. McGraw-Hill Book Co. Madrid, 1965.

WIGGERS V. R. **Simulação, Projeto e Construção de uma Unidade Piloto Multi-Propósito para Pirólise de Resíduos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas– SP, 2003.

WIGGERS V. R.. **Produção de biocombustíveis por craqueamento térmico de óleos e gorduras**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas– SP, 2007.