

MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO NÃO ESTEQUIOMÉTRICO DA COMBUSTÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO OBTIDO DE PNEUS, ÓLEO DIESEL E MISTURAS

CON-2016-0507

Resumo: Neste trabalho foi desenvolvido um modelo de equilíbrio termoquímico não estequiométrico com o objetivo de prever a temperatura de chama adiabática e as frações molares dos produtos em equilíbrio termoquímico, obtidos da reação de combustão do óleo pirolítico de pneus (OPP), do óleo pirolítico de pneus de baixo teor de enxofre (OPPBE), do óleo diesel (OD), e a mistura de ambos nas proporções volumétricas de 90OPP, 70OPP, 50OPP, 30OPP e 10OPP, à pressão constante. O oxidante utilizado para o modelo foi o ar atmosférico na temperatura de 25 °C, tendo sido considerado apenas para a combustão do OPP, ar pré-aquecido nas temperaturas de 100 °C e 200 °C. O método empregado na solução do modelo foi o método da minimização da energia livre de Gibbs. O software matemático MATLAB foi utilizado na solução das equações não lineares obtidas. Os resultados mostraram que as frações molares de CO₂ e CO, em base seca, são muito próximas para o OPP e OD, e ainda mais próximas quando o ar é pré-aquecido a 200 °C. As frações molares de SO₂ na combustão das misturas de OPP e OD foram diminuindo proporcionalmente com o aumento da proporção volumétrica do OD na mistura, enquanto que a fração molar de SO₂ na combustão do OPPBE apresentou valores de 1.23 vezes superiores aos calculados na combustão simulada do OD.

Palavras-chave: pneus inservíveis, combustão, energia livre de Gibbs, sustentabilidade, meio ambiente.

1. INTRODUÇÃO

A eliminação de alguns resíduos sólidos, como os pneus inservíveis, tem se transformado em um problema ambiental e econômico, devido à grande quantidade destes que é continuamente gerada. No mundo são produzidos aproximadamente 1,4 bilhões de pneus (Sienkiewicz et al., 2012 e Ramarad et al., 2015), sendo praticamente, a mesma quantidade disposta como resíduo (Frigo et al., 2014). No Brasil em 2015 houve a produção de 68,6 milhões de pneus, segundo a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP, 2015).

Ao se levar em consideração o descarte e recuperação de pneus inservíveis, respeitando-se a legislação imposta em cada país, acredita-se que o processo termoquímico de pirólise, classificado como tecnologia de reciclagem, apresenta-se como boa alternativa para sua eliminação ambientalmente correta, tanto do ponto de vista energético quanto ambiental (Frigo et al., 2014 e Martinez et al., 2015).

Do processo de pirólise de pneus é possível obter três produtos de valor agregado, hidrocarbonetos líquidos, compostos gasosos (pirogás) e carvão (ROMBALDO, 2008). O hidrocarboneto líquido é chamado de óleo pirolítico e por apresentar propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel tem sido estudado como combustível alternativo em fornos (Williams et al., 1998), caldeiras (Contreras et al., 2015) e motores de ignição por compressão (Frigo et al., 2014; Murugan et al., 2008; Murugan et al., 2009; Sharma e Murugan, 2013; Martinez et al., 2014 e Dogan et al., 2012). Porém, por possuir um baixo número de cetanos, entre 20-30 (Sharma e Murugan, 2013), é misturado com o óleo diesel ou biodiesel, os quais apresentam valores mais elevados deste composto.

Uma desvantagem de empregar o OPP como combustível é seu alto teor de enxofre (1% em base mássica). Assim, muitos esforços têm sido realizados para diminuir sua quantidade, embora para o óleo diesel marítimo, o limite máximo de enxofre é de 2 %, de acordo com a norma ISO 8217. Para o caso de óleos combustíveis médios, para uso em fornalhas e caldeiras, o limite máximo é de 3 % (Acevedo e Barriocanal, 2014). Alguns trabalhos apresentam uma remoção de 83,75% (Aydin e Ilkiliç, 2012) e 87.8% (Jantaraksa et al., 2015) do teor de enxofre do OPP, o que diminui consideravelmente as emissões de óxidos de enxofre para a atmosfera.

As propriedades do óleo pirolítico obtido de pneus faz deste uma atrativa fonte energética e uma alternativa de solução à eliminação ambientalmente correta dos pneus inservíveis.

Neste trabalho é feita uma avaliação para a predição dos produtos da combustão e de sua temperatura de chama adiabática em condições de pressão constante, do OPP, OD, OPPBE, além das misturas de OPP e OD, com a finalidade de comparar as emissões de gases poluentes obtidos na combustão destes.

Foi desenvolvido um modelo de equilíbrio químico não estequiométrico, o qual emprega o método de minimização da energia livre de Gibbs, por considerar o processo de equilíbrio em condições de pressão e temperatura constante.

Em geral, existem duas técnicas para determinar a composição em equilíbrio de uma mistura reagindo à temperatura e pressão constantes, a constante de equilíbrio e a minimização da energia livre de Gibbs, sendo estas equivalentes (Rashidi, 1998). A primeira técnica é aplicada a sistemas com apenas dois, ou no máximo três reações ocorrendo simultaneamente. Por outro lado, se um grande número de reações simultâneas (maior ou igual a três) é considerado no sistema que está reagindo, esta técnica não é computacionalmente atrativa para dar solução ao conjunto de equações de equilíbrio não lineares (Balzhiser et al., 1972). Neste caso, o emprego de algum método de otimização deve ser utilizado, nomeadamente o da minimização da energia livre de Gibbs, o qual foi descrito pela primeira vez por White, Johnson e Dantzig (Balzhiser et al., 1972 e Kayadelen e Ust, 2013).

O modelo de equilíbrio químico dos produtos da combustão do OPP, OD e suas misturas consideraram doze espécies químicas, as quais reagem simultaneamente com a mesma pressão constante do processo de combustão e à temperatura constante de chama adiabática, calculada a partir da primeira lei da termodinâmica, aplicada aos reagentes e produtos da combustão, em equilíbrio químico.

2. DESENVOLVIMENTO DO MODELO

2.1. Fórmula Química do Combustível

O modelo partiu dos dados da composição elementar dos combustíveis considerados: OPP, OPPBE e OD. O OPP foi obtido mediante doação da empresa POLIMIX. A composição elementar e características do OPP, obtidas por análises laboratoriais são apresentadas na Tab. 1, bem como a do OPPBE e OD. Para o caso do OPPBE e OD, essas informações foram fornecidas da literatura (Williams et al., 1998 e Aydin e Ilkiliç, 2012). A Tab. 1 mostra a composição elementar dos combustíveis de interesse.

Tabela 1 Composição elementar em base mássica e Poder Calorífico superior do OPP, OPPBE e do OD.

Propriedade	OPP	OPPBE	OD
Carbono	87,10	87,47	87,10
Hidrogênio	9,65	10,14	12,6
Nitrogênio	0,60	1,19	0,05
Oxigênio	1,76	0,98	0,05
Enxofre	0,89	0,22	0,20
Poder Calorífico Superior [MJ/kg]	42,04	43,57	46,00

Da composição elementar é estimada uma fórmula empírica para a molécula do OPP, OPPBE e OD da forma $C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S}$, similar à empregada por (Kayadelen e Ust, 2013), sendo x_j o número de mols da espécie química elementar j (C, H, O, N e S) na molécula de combustível. A quantidade x_j , relativa a um mol de carbono ($x_C = 1$) é calculada pela Eq. (1).

$$x_j = \frac{\% X_j \cdot PM_C}{\% X_C \cdot PM_j} \quad (1)$$

2.2. Equações Empíricas para o Ajuste de Funções Termodinâmicas

O cálculo das funções termodinâmicas das espécies químicas envolvidas no modelo utilizou os coeficientes Glenn NASA (McBride et al., 2002). A partir dos coeficientes Glenn NASA, uma equação empírica de ajuste de sete termos é empregada para obter o valor do calor específico à pressão constante, no estado padrão e na temperatura especificada \bar{c}_p^o das espécies químicas, Eq. (3).

$$\frac{\bar{c}_p^o}{R} = c_1 T^{-2} + c_2 T^{-1} + c_3 + c_4 T + c_5 T^2 + c_6 T^3 + c_7 T^4 \quad (2)$$

A entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são calculadas da integração da Eq. (2) relativo à T. Assim, são obtidas as Eq. (3), (4) e (5).

$$\frac{\bar{h}^o(T)}{RT} = -c_1 T^{-2} + c_2 \frac{\ln T}{T} + c_3 + \frac{c_4}{2} T + \frac{c_5}{3} T^2 + \frac{c_6}{4} T^3 + \frac{c_7}{5} T^4 + d_1 T^{-1} \quad (3)$$

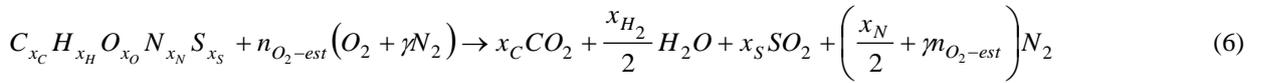
$$\frac{\bar{s}^o(T)}{R} = -\frac{c_1}{2} T^{-2} - c_2 T^{-1} + c_3 \ln T + c_4 T + \frac{c_5}{2} T^2 + \frac{c_6}{3} T^3 + \frac{c_7}{4} T^4 + d_2 \quad (4)$$

$$\frac{\bar{g}^o(T)}{R} = -\frac{c_1}{2} T^{-2} + c_2 T^{-1} \ln(eT) - c_3 \ln \frac{T}{e} - \frac{c_4}{2} T - \frac{c_5}{6} T^2 - \frac{c_6}{12} T^3 - \frac{c_7}{20} T^4 + d_1 T^{-1} - d_2 \quad (5)$$

2.3. Entalpia de Formação

A entalpia de formação do OPP, OPPBE e OD não é um dado conhecido, e desta forma, uma estimativa de seu valor é determinada a partir da definição do poder calorífico superior, conforme Tab. 1. Segundo Carvalho e McQuay (2004), para um combustível com presença de enxofre em sua composição elementar, a entalpia de formação é calculada considerando que o enxofre todo é convertido em SO_2 .

A reação global estequiométrica da combustão completa de uma molécula de combustível com ar como oxidante é apresentada na Eq. (6).



Da reação estequiométrica 6), a quantidade n_{O_2-est} é calculada pela Eq. (7).

$$n_{O_2-est} = x_C + \frac{x_H}{4} + x_S - x_{O_2} \quad (7)$$

A entalpia de formação de um mol de combustível no estado padrão é calculada pela equação (8), a partir das entalpias de formação no estado padrão das espécies químicas na reação estequiométrica (6).

$$\left(\bar{h}_f^o \right)_{C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S}} = x_C \left(\bar{h}_f^o \right)_{CO_2} + \frac{x_H}{2} H_2 \left(\bar{h}_f^o \right)_{H_2O(l)} + x_S \left(\bar{h}_f^o \right)_{SO_2} + PCS \quad (8)$$

2.4. Minimização da Energia Livre de Gibbs dos Produtos da Combustão

Antes de 1958, todos os cálculos de equilíbrio foram realizados utilizando-se o método da constante de equilíbrio (Zelesnik e Gordon, 1967), o qual emprega reações independentes, que associam um subconjunto das espécies químicas do sistema, individualizando subsistemas. Enquanto o método de minimização de energia livre de Gibbs considera o sistema todo, o qual ao sofrer uma transformação a pressão e temperatura constantes, alcança uma condição de equilíbrio, quando o valor da energia livre de Gibbs do sistema atinge um mínimo. A energia livre de Gibbs total do sistema a uma pressão P e uma temperatura T, constituído por diferentes espécies químicas, é expressa como uma função destas variáveis, $G_{sistema}(T, p, n_i^\alpha)$. Para um processo de combustão, os produtos podem estar em fase condensada (sólida e líquida) ou não condensada (gasosa). A energia livre de Gibbs total de um sistema formado por diversas espécies químicas em diferentes fases (gasosa, líquida e sólida) é calculada pela expressão a seguir:

$$G_{sistema} = \sum_{i=1}^N n_i^g \left[\bar{G}_{f,i}^o + RT \ln(a_i) \right]_g + \sum_{i=N+1}^L n_i^{l,s} \left[\bar{G}_{f,i}^o + RT \ln(a_i) \right]_{l,s} \quad (9)$$

O modelo de equilíbrio químico para o problema de combustão em questão leva em consideração apenas espécies químicas em fase gasosa, para as quais é suposto um comportamento ideal. Assim, a Eq. (9) pode ser simplificada, eliminando-se o termo associado às espécies químicas condensadas. Para o caso do sistema apresentar componentes em fase condensada, a atividade destas espécies químicas em seu estado padrão é igual à unidade ($a_{i(l,s)} = 1$), enquanto que as espécies químicas com comportamento de gás ideal têm sua atividade calculada, baseando-se em sua fração molar e na pressão do sistema (Balzhiser et al., 1972; Ott e Goates, 2000 e Néron et al., 2012). A Eq. (9) na forma adimensional, aplicada aos produtos em fase gasosa de um processo de combustão é expressa como:

$$\frac{G_{sistema}}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left[\frac{\bar{G}_{f,i}^o}{RT} + \ln \left(\frac{n_i p}{n_i p^o} \right) \right]_g \quad (10)$$

Nos processos de combustão em condições adiabáticas, altas temperaturas são alcançadas, produzindo a dissociação das espécies majoritárias dos produtos (Turns, 2013). Porém, a massa dos elementos químicos que compõem as espécies químicas de um sistema é constante, antes e depois de sofrer alguma reação, independentemente de como os elementos químicos estão redistribuídos nas espécies químicas (Zelesnik e Golordon, 1967). Os reagentes e produtos envolvidos em um processo de combustão estão sujeitos a esta mesma restrição (princípio de conservação da massa), Eq. (11). A Eq. (11) é escrita para a espécie elementar j (1, 2, ..., K), sendo N o número de espécies químicas presentes nos produtos da combustão, b_{ji} o número de mols da espécie elementar j na espécie química i (1, 2, ..., K), b_j o número de mols totais do elemento j . Os subscritos P e R referem-se aos produtos e aos reagentes, respectivamente.

$$\sum_{i=1}^N n_i (b_{ji} n_i)_P - (b_j)_R \quad (11)$$

O problema de minimizar a Eq. (10), sujeita às restrições de conservação de massa das espécies elementares do sistema é resolvido empregando-se técnicas de otimização, sendo utilizado neste trabalho o método de multiplicadores de Lagrange, método este empregado por alguns autores como Razhidi (1998), Zelesnik e Golordon (1967), Shabbar e Janajreh (2013), Mendiburu et al. (2014), Jarungthammachote e Dutta (2008) e Gordon e McBride (1994).

O método de otimização mencionado, define uma função chamada de Lagrange, a qual é uma combinação linear das Eq. (11) e (12). Utilizando-se os multiplicadores de Lagrange (λ_j) vinculados a cada espécie elementar, a função de Lagrange é expressa pela Eq. (12).

$$L(n_i, \lambda_j) = \frac{G_{sistema}}{RT} - \sum_{j=1}^K \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N (b_{ji} n_i)_P - (b_j)_R \right) \quad (12)$$

Com relação a $G_{sistema}$ depender da temperatura e pressão, a transformação ocorrida nos produtos da combustão é levada à pressão e temperatura constantes (temperatura de chama adiabática), e assim, a função L depende apenas de n_i e λ_j , que estão mudando, até atingir a condição de equilíbrio químico. As equações necessárias para determinar o valor das variáveis n_i e λ_j são fornecidas pela Eq. (12), a partir da condição necessária de L de possuir um extremo (Rao, 1996).

$$\frac{\partial L}{\partial z_i} = 0 \quad (13)$$

Sendo z_i , a variável independente da função L, que é utilizada para representar as variáveis n_i e λ_j . Para $z_i = n_i$, a Eq. (13) é expressa pela Eq. (13a) como segue:

$$\left[\frac{\bar{G}_{f,i}^o}{RT} + \ln \left(\frac{n_i p}{n_i p^o} \right) \right]_g - \sum_{j=1}^K \lambda_j (b_{ji})_P = 0 \quad (13a)$$

Para o caso de $z_i = \lambda_j$, a Eq.(13) resultante é igual à Eq. (11), isto é, a equação de conservação de massa das espécies elementares.

O número de incógnitas associadas ao problema de otimização correspondem ao número de variáveis independentes da função de Lagrange L, isto é, N+K (cardinal de z_i) incógnitas. Por outro lado, a Eq. (11) fornece K equações e a Eq. (13a) proporciona N equações, correspondentes ao número de espécies elementares e à quantidade de espécies químicas no sistema, respectivamente. Portanto o valor das incógnitas n_i e λ_j do problema pode ser determinado. Porém, em modelos de combustão, quando a temperatura dos produtos da combustão é uma incógnita, a primeira lei da termodinâmica é aplicada, podendo ser simplificada considerando-se a variação da energia cinética e potencial desprezíveis.

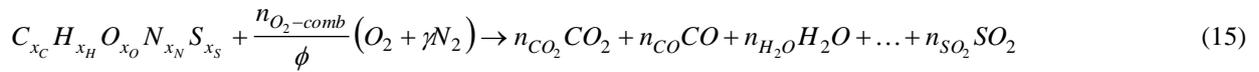
$$\sum_{i=1}^K (\dot{n}_i \bar{h}_i)_P - \sum_{i=1}^N (\dot{n}_i \bar{h}_i)_R = 0 \quad (14)$$

2.5. Produtos do Processo de Combustão

Devido ao OPP apresentar características similares ao óleo diesel (Banar et al., 2012), supõe-se que o processo de combustão de ambos são similares, sendo que, durante sua combustão, todo o teor de enxofre no combustível se oxida a SO₂ (Carvalho e Lacava, 2003).

Na fórmula empírica empregada no estudo da combustão do OPP, OPPBE e OD (por possuir enxofre) foi considerada a presença de apenas SO₂ nos produtos da combustão, como dito anteriormente, juntamente com 11 espécies químicas, nomeadamente, CO₂, CO, H₂O, H₂, H, OH, O, O₂, NO, N₂ e N, como foi considerado por Rakoupolos (1994). Outros trabalhos de modelos de equilíbrio químico dos produtos da combustão consideraram 10 (sem presença do átomo de nitrogênio, N) (Kayadelen e Ust, 2013) e 13 espécies químicas (Rashidi, 1998), respectivamente. As duas espécies adicionais consideradas por Rashidi (1998) foram o N₂O e NO₂, mas no presente modelo de equilíbrio químico, estas espécies químicas foram desconsideradas, pois a quantidade de NO é muito maior que as anteriores (Carvalho e McQuay, 2004).

A reação global de combustão do OPP, OPPBE e OD com as doze espécies químicas presentes nos produtos é representada de forma geral como:



A reação global apresentada acima é modificada para o caso da mistura do OPP com OD, sendo substituído um mol de combustível com a fórmula $C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S}$, por:

$$\left(C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S} \right)_{OPP+OD} = n_{OPP} \left(C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S} \right)_{OPP} + n_{OD} \left(C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S} \right)_{OD} \quad (16)$$

A Eq. (16) foi considerada para preservar os resultados relativos a um mol de combustível queimado ($n_{OPP} + n_{OD} = 1$). Os cálculos das concentrações das espécies químicas dos produtos em equilíbrio foram feitos para uma faixa de razão de equivalência (Φ) entre 0.6 e 1.4, com a finalidade de simular condições de combustão pobre e rica, e assim, prever o comportamento da formação das espécies químicas envolvidas na reação global de combustão.

As equações necessárias para dar solução ao modelo de equilíbrio químico proposto são fornecidas pelas Eq. (11) e (13a). O sistema de equações formado por equações lineares e não lineares foi resolvido empregando-se uma função incorporada do software matemático MATLAB: "solve".

3. RESULTADOS

Os resultados deste trabalho apresentam os valores calculados das frações molares em base seca, com a temperatura dos produtos provenientes de um processo adiabático de combustão, desenvolvido à pressão constante de 100 kPa. O valor da temperatura dos combustíveis foi considerado igual a 25 °C. Estes resultados são subdivididos em três partes, mostrados na sequência.

3.1. Resultados da combustão do OPP com pré-aquecimento do ar da combustão

Os efeitos da queima do OPP, quando o ar da combustão é pré-aquecido a 100°C e 200°C é analisado. A Fig. 1 apresenta a temperatura de chama adiabática e as frações molares, em base seca, dos compostos: (a) CO₂, CO, O₂, H₂, N₂ e (b) NO, OH, N, H, O e SO₂. Os valores calculados das frações molares dos produtos, conforme Fig. 1a, indicam que a máxima formação de CO₂ é atingida para uma razão de equivalência de 0,98 aproximadamente, ou seja, quando a mistura dos reagentes é ligeiramente pobre em combustível e a presença de CO é menor a 1,66 %. A presença de CO nos produtos em condições pobres de combustível é devido à alta temperatura alcançada, próprio de um processo adiabático, a qual promove a dissociação do CO₂ em CO e O. Os resultados mostram que o pré-aquecimento do ar promove a dissociação do CO₂, causando uma diminuição do mesmo e por sua vez, aumenta a formação de CO e O. A presença simultânea de CO, O₂ e H₂ nas condições estequiométricas é consequência da dissociação. Sob condições estequiométricas de combustão completa, isto é, sem dissociação, as concentrações dessas espécies químicas seria zero.

A quantidade formada de NO é máxima para o intervalo de razão de equivalência entre 0,8 e 0,9, Fig. 1b. Para um valor de razão de equivalência maior que 0,9, a quantidade de NO começa a diminuir como consequência da menor presença de O₂ na mistura reagente. Por outro lado, em razões de equivalência menores a 0,8 a quantidade de NO é menor, pois sua formação depende principalmente do mecanismo térmico, e os valores de temperatura para estes

valores têm uma diminuição significativa. No entanto, com o pré-aquecimento do ar, a formação de NO é favorecida, aumentando com o pré-aquecimento do ar.

A quantidade de SO₂ calculada é fixa, e igual à quantidade de enxofre na composição elementar do combustível, mas sua concentração nos produtos de combustão aumenta com a diminuição do número de mols dos produtos, isto é com o aumento da razão de equivalência, como é observado na Fig 1b. A fração molar de SO₂ para o intervalo de razão de equivalência entre 0,6 e 1,4 se encontra entre 375 e 810 ppm, sendo a influência da temperatura do ar de combustão não significativa.

A temperatura de chama adiabática é afetada pelo pré-aquecimento do ar, o qual proporciona uma quantidade de energia adicional ao sistema adiabático. Os resultados apresentados na Fig. 1a indicam que o valor máximo da temperatura de chama adiabática para ar pré-aquecido a 100 °C e 200 °C é de 2082 °C e 2121 °C, respectivamente. Enquanto que, para o caso sem pré-aquecimento do ar, a temperatura alcançada é de 2051 °C. Os três casos correspondem a uma razão de equivalência de 1,08 aproximadamente, isto é, em condições ligeiramente ricas de combustível.

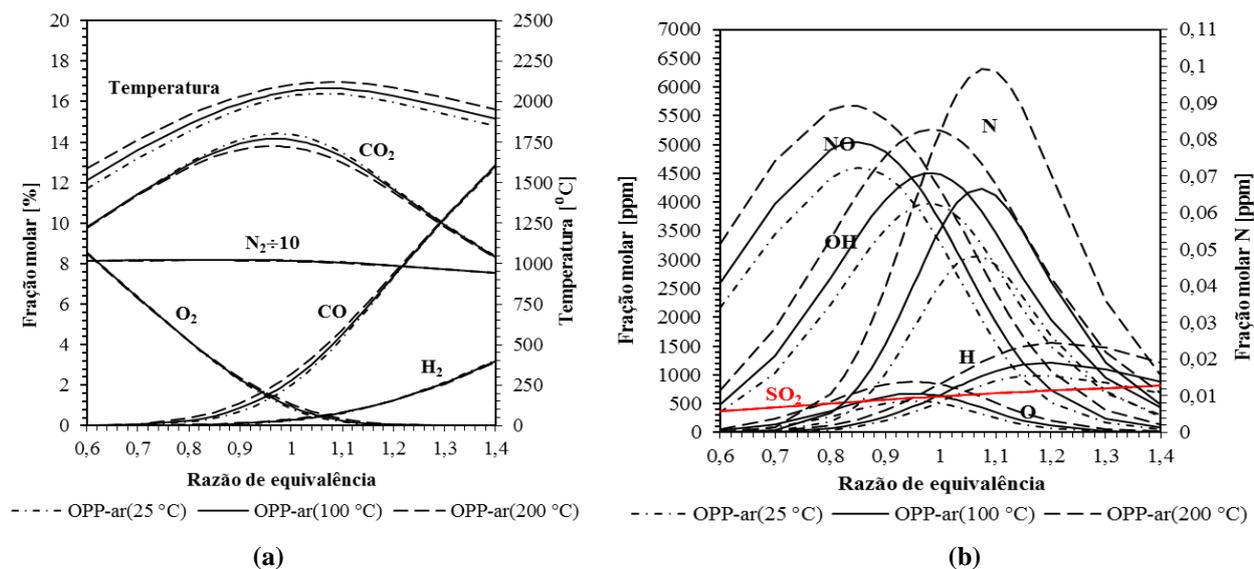


Figura 1. (a) Temperatura de chama adiabática e frações molares em base seca de (a) CO₂, CO, O₂, H₂, N₂ e (b) NO, OH, N, H, O e SO₂, produtos da combustão do OPP utilizando ar pré-aquecido a 100 e 200 °C.

Segundo Turns (2013), o fato de se ter a temperatura máxima do lado da combustão rica é uma consequência do comportamento de dois fatores, respectivamente, do calor de combustão e da inércia térmica da mistura dos produtos da combustão. Ambos decrescem para valores de razão de equivalência acima da estequiométrica ($\phi=1$), com a diferença de que o segundo decresce mais abruptamente com a razão de equivalência do que o primeiro, até o valor da razão de equivalência onde a temperatura é máxima. Por outro lado, acima da razão de equivalência onde a temperatura é máxima, o calor de combustão diminui mais abruptamente do que a inércia térmica.

3.2. Resultados da combustão do OPP, OPP e OD

Os resultados da queima do OPP, do OPP e OD sem pré-aquecimento do ar da combustão são apresentados na Fig. 2. Nesta são apresentados a temperatura de chama adiabática e as frações molares, em base seca, dos compostos: (a) CO₂, CO, O₂, H₂, N₂ e (b) NO, OH, N, H, O e SO₂. Pela Fig. 1 é verificado que a combustão de OD produz uma menor quantidade de emissões de CO₂ e CO em comparação ao OPP e OPPBE, mas essa diferença não é significativa. A fração molar de CO₂ calculada para o processo de combustão do OPP é aproximadamente 1,2 vezes à calculada para o OD, enquanto que as determinadas para o OPPBE é de apenas 1,1 vezes maior. A máxima concentração de CO₂ calculada para a queima de OPP, OPPBE e OD foi de 14,42, 14,10 e 12,02, respectivamente, para $\phi=0,98$.

A fração molar de SO₂ produzida na combustão do OPP é maior que para o OD em aproximadamente 5 vezes, mas a quantidade de SO₂ produzida na combustão do OPPBE são ligeiramente maiores que as do OD, apenas 1,23 vezes, aproximadamente. Para a faixa de razão de equivalência entre 0,6 e 1,4, os valores das frações molares de SO₂ para a combustão do OPPBE se encontram entre 93 e 201 ppm respectivamente, enquanto que para a queima de OD esse valores estão entre 73 e 151 ppm.

Relativo à formação de NO, não há alteração significativa entre a combustão do OD e OPPBE. Os valores calculados das frações molares de NO em equilíbrio na combustão do OD são ligeiramente menores que as avaliadas no OPPBE, sendo a do OPPBE somente 1,1 vezes maior que a do OD, aproximadamente. O valor máximo calculado da fração molar de NO correspondente à combustão de OPP, OPPBE e OD é de 4598, 4879 e 4594 ppm, respectivamente, Figura 2b. Os maiores valores calculados para o caso do OPPBE em comparação ao OD e OPP estão associados à maior

temperatura alcançada no processo de combustão adiabática, que contribui a uma maior formação de NO pelo mecanismo térmico. As baixas quantidades do átomo de N nos produtos é consequência da ausência da dissociação das moléculas de N_2 , as quais possuem uma forte ligação covalente tripla.

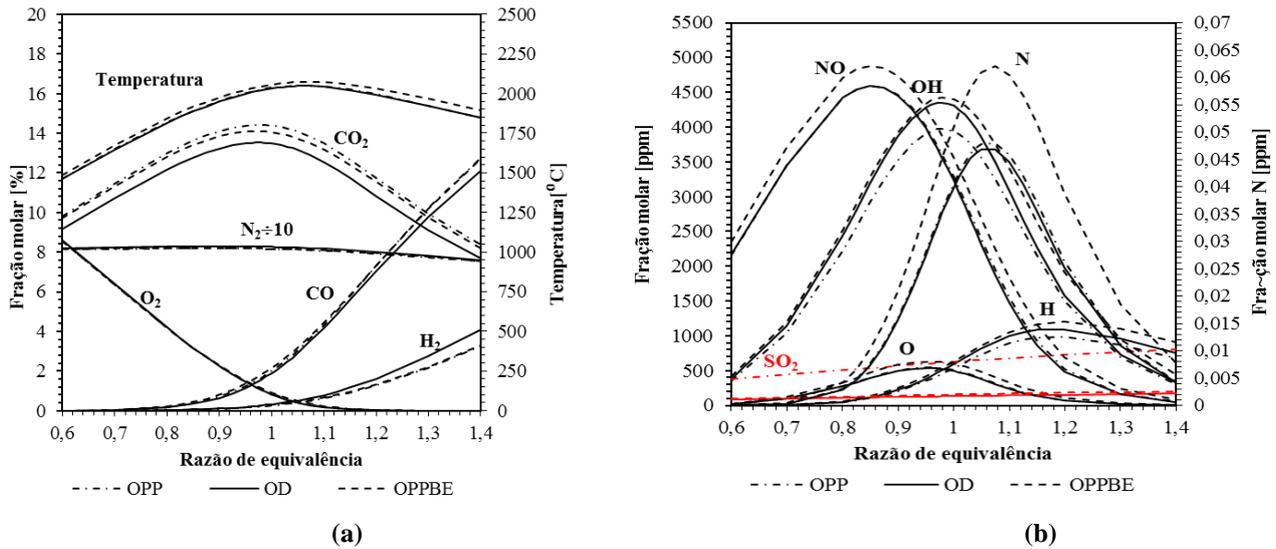


Figura 2. Temperatura de chama adiabática e frações molares em base seca de (a) CO_2 , CO , O_2 , H_2 , N_2 e (b) NO , OH , N , H , O e SO_2 , produtos da combustão do OPP, OD e OPPBE

3.3. Resultados da combustão da mistura OPP-OD

Os efeitos da queima da mistura entre o OPP e OD em diferentes porcentagens de mistura são apresentados na Fig. 3. São apresentados os resultados da temperatura de chama adiabática e das frações molares em base seca, dos compostos: (a) CO_2 , CO , O_2 , H_2 , N_2 e (b) NO , OH , SO_2 . A Fig. 3 (b) mostra uma mudança significativa entre os valores das frações molares dos produtos da combustão da mistura OPP-OD relativo à formação de SO_2 , devido à adição do OD na mistura. O processo de combustão do OPP é melhorado, ao se analisar as emissões de SO_2 , quando a este é misturado o OD. A redução das frações molares de SO_2 nos produtos da combustão da mistura OPP-OD é diretamente proporcional à proporção volumétrica de OD na mistura.

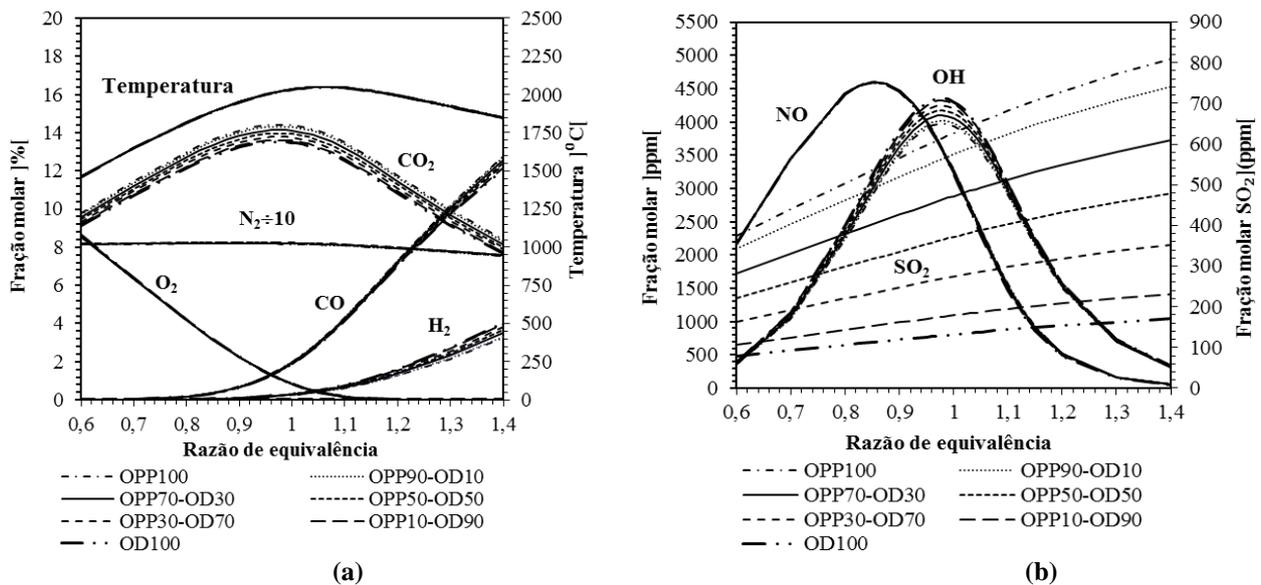


Figura 3. (a) Temperatura de chama adiabática e frações molares em base seca de (a) CO_2 , CO , O_2 , H_2 , N_2 e (b) NO , OH , SO_2 , produtos da combustão da mistura do OPP-OD em diferentes porcentagens de mistura.

A Fig. 4 (a) e (b) apresentam as frações molares, em base seca, de SO_2 provenientes da combustão da mistura OPP-OD e o limite máximo imposto pelo CONAMA da concentração de SO_2 , em base seca, corrigido os valores a 3 % de O_2 . A Fig.4 (a) mostra a tendência das emissões de SO_2 com o acréscimo do OD na mistura, sendo observado que as emissões de SO_2 em condições ricas de combustível, $\phi=1,2$, diminuem linearmente de 729 ppm até 153 ppm,

correspondentes ao caso de 0% e 100% de OD na mistura. Verifica-se ainda que para $\phi=0,8$ a tendência de redução da concentração de SO_2 nos produtos da combustão é levemente menor quando comparado a $\phi=1,2$, conforme Fig.4 (a).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) com a resolução N° 436, estabelece os limites máximos de emissão de SO_x (como SO_2), para fontes fixas instaladas de geração de calor da combustão externa de óleo combustível. Os valores máximos permitidos de SO_x pelo CONAMA para equipamentos de potência térmica nominal menor que 10 MW e entre 10 - 70 MW é de 2700 mg/Nm^3 , em base seca, corrigidos os valores de concentração a 3 % de O_2 (CONAMA, 2011), conforme Fig. 4b.

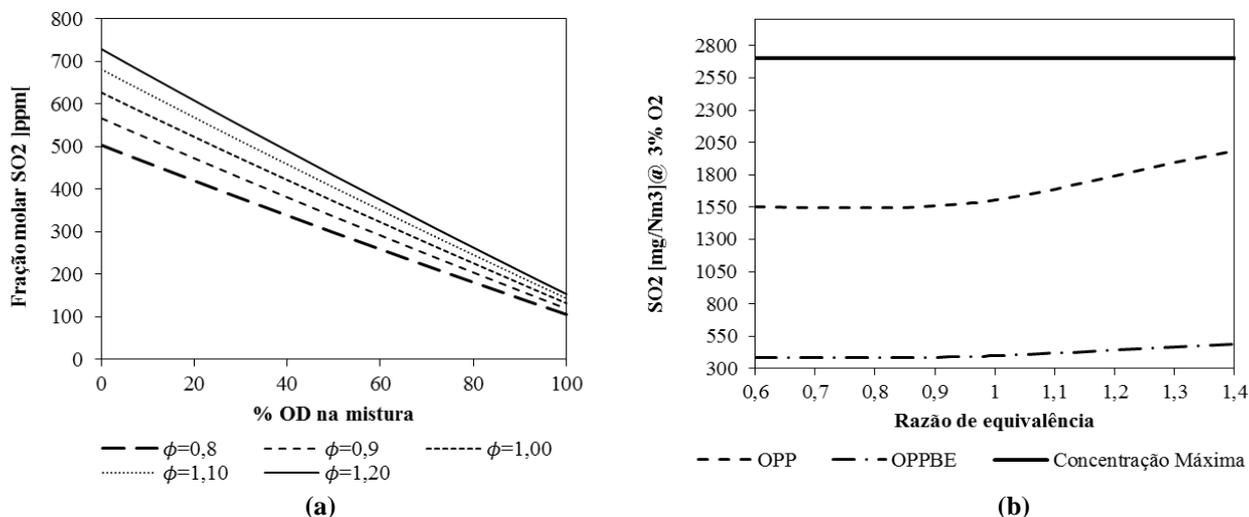


Figura 4. (a) Frações molares em base seca de SO_2 da combustão da mistura OPP-OD e (b) Limite máximo da concentração de SO_2 , em base seca, corrigido a 3 % de O_2 , em conformidade com o CONAMA

Os cálculos de equilíbrio das frações molares de SO_2 na combustão do OPP indicam os valores máximos formados em um processo real. Assim, os valores obtidos no modelo de equilíbrio para o caso do SO_2 e CO_2 estabelecem os valores limites que seriam emitidos em condições de queima real do OPP, onde a atomização, evaporação e mistura com o oxidante não é perfeita. No caso das frações molares do CO , os resultados apresentados constituem os valores mínimos emitidos, pois uma queda de temperatura afeta consideravelmente a oxidação do mesmo. As concentrações de NO em um processo real é bem menor que os obtidos a partir de um modelo de equilíbrio, devido à alta velocidade de formação do mesmo.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho desenvolveu um modelo de equilíbrio termoquímico não estequiométrico com o objetivo de prever a temperatura de chama adiabática e as frações molares dos produtos em equilíbrio termoquímico, obtidos da reação de combustão do óleo OPP, OPPBE, OD e da mistura de OPP-OD em diferentes proporções.

O modelo de equilíbrio químico permitiu estimar os valores limite das concentrações das principais espécies químicas poluentes como o CO_2 , CO , NO e SO_2 . Calcular os valores limite das frações molares de espécies poluentes, formados na combustão de combustíveis como o OPP poupa recursos e tempo. O modelo de equilíbrio apresenta-se como uma técnica prática e econômica, a qual permite simular condições de queima sem a necessidade de realizar testes experimentais, reduzindo-se os recursos financeiros, com economia de tempo e reduzindo-se riscos de segurança com possíveis erros de projeto ou operacionais.

Verifica-se ainda que o valor da concentração de SO_2 máxima calculada na combustão do OPP não ultrapassa o valor limite imposto pelo CONAMA, o que viabiliza seu uso como combustível alternativo, sem violar essa restrição ambiental no Brasil.

5. BIBLIOGRAFIA

- Acevedo, B., Barriocanal, C., 2014, "Fuel-oils from co-pyrolysis of scrap tyres with coal and a bituminous waste. Influence of oven configuration". Fuel, Vol. 125, pp. 155-163.
- ANIP. Associação Nacional de Indústria de Pneus. Número de fábricas no Brasil 2015.
- Aydin, H., Ilkiliç, C., 2012, "Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods". Fuel, Vol. 102, pp. 605-612.
- Balzhiser, R., Samuels, M., Eliassen, J., 1972, "Chemical Engineering Thermodynamics: the study of energy, entropy and equilibrium. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice - Hall, 696p.
- Banar, M., Akyildiz, V., Ozkan, A., Çokaygil, Z., Onay, O., 2012, "Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)". Energy Conversion and Management, Vol. 62, pp. 22-30.

- Brasil, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução N° 456, de 22 de Dezembro de 2011.
- Carvalho, J., Lacava, P., 2003, “Emissões em processos de combustão”. São Paulo: Editora UNESP, 2003. 135p.
- Carvalho, J., MCQuay, M., 2004, “Princípios de Combustão Aplicada”. Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 178p.
- Contreras, R., Martinez, J., Armas, O., Murillo, R., Garcia, T., 2015, “Study of a residential boiler under start-transient conditions using a tire pyrolysis liquid (TPL)/diesel fuel blend”. *Fuel*, Vol. 158, pp. 744-752.
- Dogan, O., Bahattin, Ç., Ozdalyan, B., 2012, “The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions”. *Fuel*, Vol. 95, pp. 340-346.
- Frigo, S., Seggiani, M., Puccini, M., Vitolo, S., 2014, “Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine”. *Fuel*, Vol. 116, pp. 399-408.
- Gordon, S., McBride, B., 1994, “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications”. Ohio. National Aeronautics and Space Administration, 58p.
- Jantaraksa, N., Prasassarakich, P., Reubroycharoen, P., Hinchiranan, N., 2015, “Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil”. *Energy Conversion and Management*, Vol. 95, pp. 424-434.
- Jarunthammachote, S., Dutta, A., 2008, “Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers”. *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, n. 6, pp. 1345-1356.
- Kayadelen, H., Ust, Y., 2013, “Prediction of equilibrium products and thermodynamic properties in H₂O injected combustion for C_αH_βO_γN_δ type fuels”. *Fuel*, Vol. 113, p. 389-401.
- Martínez, J., Fernandez, J., Valdepeñas, J., Murillo, R., Garcia, T., 2014, “Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend”. *Fuel*, Vol. 115, pp. 490-499.
- Martínez, J., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M., Mastral, A., 2013, “Waste tyre pyrolysis - A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 23, pp. 179-213.
- McBride, B., Zehe M, Gordon S., 2002, “NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species”. Ohio. National Aeronautics and Space Administration.
- Mendiburu, A., 2012, “Simulação da produção e combustão de gás de síntese oriundo de gaseificadores de leito fixo”. 2012. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Energia) - Faculdade de Engenharia do Campo de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- Mendiburu, A., Carvalho, J., Zanzi, R., Coronado, C., Silveira, J., 2014, “Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models”. *Energy*, Vol. 71, pp. 624-637.
- Murugam, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., 2009, “Assesment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines”. *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 67-74.
- Murugan, S., Ramaswamy, C., Nagarajan, G., 2008, “The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines”. *Waste Management*, Vol. 28, n. 12, pp 2743-2749.
- Néron, A., Lantagne, G., Marcos, B., 2012, “Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 82, pp. 260-271.
- Ott, B., Goates, B., 2000, “Chemical thermodynamics: Principles and Applications”. Academic Press, 664p.
- Rakopoulos, C., Hountalas, D., Tzanos, E., Taklis, G., 1994, “A Fast Algorithm for Calculating the Composition of Diesel Combustion Products Using 11 Species Chemical-Equilibrium Scheme”. *Advances in Engineering Software*, Vol. 19, pp. 109-119.
- Ramarad, S., Khalid, M., Ratnam, C.T., Luqman Chuah, A., Rashmi, W., 2015, “Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future”. *Progress in Materials Science*, Vol. 72, pp. 100-140.
- Rao, S., 1996, “Engineering Optimization: Theory and Practice”. 3 ed. New York: John Wiley and Sons, 875p.
- Rashidi, M., 1998, “Calculation of equilibrium composition in combustion products”. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 18, n. 3-4, p. 103-109.
- Shabbar, S., Janajreh, I., 2013, “Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method”. *Energy Conversion and Management*, Vol. 65, pp. 755-763.
- Sharma, A., Murugan, S., 2013, “Investigation on the behaviour of a DI diesel engine fueled with Jatropha Methyl Ester (JME) and Tyre Pyrolysis Oil (TPO) blends”. *Fuel*, Vol. 108, pp. 699-708.
- Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J., Janik H., Balas A., 2012, “Progress in used tyres management in the European Union: A review”. *Waste Management*, Vol. 32, pp. 1742-1751.
- Turns, S., 2013, “Introdução à Combustão: Conceitos e aplicações”. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 404p.
- White, W., Johnson, S., Dantzig, G., 1957, “Chemical Equilibrium in Complex Mixtures”. California, The RAND Corporation, 14p.
- Williams, P. T., 2013, “Pyrolysis of waste tyres: A review”. *Waste Management*, Vol. 33, n. 8, p. 1714-1728.
- Williams, P. T., Bottrill, R. P., and Cunliffe, A. M., 1998, “Combustion of Tyre Pyrolysis Oil”. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 76, v. 4, pp. 291-301.
- Zelesnik, F., Gordon, S., 1967, “Calculation of complex chemical equilibria”. National Aeronautics and Space Administration. 84 p.

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL:

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

NOMENCLATURA

x	Número de mols da espécie elementar (mol)	y_i	Fração molar (%)
% X	Fração mássica	d_i, c_i	Coefficiente NASA Glenn
PM	Massa molecular (g/mol)	L	Função de Lagrange
c_p^o	Calor específico (kJ/mol-K)	M	Número de espécies químicas
T	Temperatura (K)	N	Número de elementos
a	Atividade	Subíndice	
h	Entalpia absoluta (kJ/mol)	ad	Adiabático
s	Entropia molar (kJ/mol-K)	l	Líquido
g	Energia livre de Gibbs molar (kJ/mol)	s	Sólido
R	Constante universal dos gases (kJ/mol-K)	g	Gasoso
h_f	Entalpia de formação (kJ/mol)	est	Estequiométrico
PCS	Poder calorífico superior (MJ/kg)	ar	Ar
b	Número de mols do elemento i (mol)	i	Referente à espécie química
$G_{sistema}$	Energia livre de Gibbs do sistema (kJ)	j	Referente à espécie elementar
p	Pressão (kPa)	$comb$	Combustão
n	Número de mols da espécie (mol)	Superíndice	
G_f	Energia livre de Gibbs de formação (kJ/mol)	o	Estado de referência padrão
		$-$	Quantidade molar

NON-STOICHIOMETRIC CHEMICAL EQUILIBRIUM MODEL OF COMBUSTION OF TYRES PYROLYTIC OIL, DIESEL OIL AND BLENDS

CON-2016-0507

Abstract. In this work was developed a non-stoichiometric equilibrium chemical model in order to predict the adiabatic flame temperature and molar fractions of the products in chemical equilibrium obtained from the combustion reaction at constant pressure from the tyre pyrolytic oil (TPO), diesel oil (DO), low sulfur tyre pyrolytic oil (LSTPO), and the blends of TPO and DO in the volumetric proportions of 50TPO, 40TPO, 30TPO, 20TPO e 10TPO. The oxidant employed for the model was the atmospheric air at 25 °C, and only for the TPO was considered preheated air at temperatures of 100 e 200 °C. The method used in the model solution was the minimization of the Gibbs free energy. The MATLAB mathematical software was used in the solution of nonlinear equations obtained. The results showed that molar fractions of CO₂ and CO on a dry base are very close between TPO and DO, and even more when the air is preheated to 200 °C. The molar fractions of SO₂ in the combustion of blends of TPO and DO were reduced proportionately with the increased of the DO in the blend, while the SO₂ mole fraction in the combustion of LSTPO showed 1.23 times the values calculated in the simulation combustion of DO.

Keywords: Unserviceable tyres, combustion, Gibbs free energy, sustainability, environment.