



X Oktoberfórum – PPGEQ

04 a 07 de outubro de 2011

SOLUÇÃO VIA LES DE CHAMAS DIFUSIVAS DE METANO, METANOL E ETANOL

Greice da Silva Lorenzetti Andreis¹, Álvaro Luiz de Bortoli¹, Lígia Damasceno Ferreira Marczak¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

¹ Departamento de Matemática Pura e Aplicada, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Av. Bento Gonçalves, 9500. Campus do Vale. CEP: 91509-900 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: greice.lorenzetti@ufrgs.br, dbortoli@mat.ufrgs.br, ligia@enq.ufrgs.br

Resumo: Neste trabalho apresenta-se a modelagem de chamas difusivas na forma de jato, sob a hipótese de baixo número de Mach e elevado número de Damköhler. O modelo é baseado nas equações flamelet para a parte química e na fração de mistura para o fluxo. Resultados numéricos são apresentados utilizando a técnica LES (Large-Eddy Simulation) com o modelo de Smagorinsky para a viscosidade turbulenta. A discretização das equações governantes é feita em diferenças finitas, com a aplicação da técnica TVD (Total Variation Diminishing). Além disso, apresentam-se mecanismos cinéticos reduzidos multietapas para o metano, o metanol e o etanol. A modelagem de chamas de metanol e etanol diferencia-se da modelagem de chamas de metano por ocorrer uma mudança de fase durante a combustão. Modela-se o efeito global das gotas usando uma descrição Lagrangeana que é incorporada à descrição Euleriana do escoamento, via termos fonte. Os resultados obtidos comparam favoravelmente com os dados numéricos e experimentais encontrados na literatura. A contribuição deste trabalho está na solução numérica de chamas difusivas de metano, metanol e etanol com a utilização da técnica LES, na obtenção de um processo de redução de mecanismos cinéticos detalhados, e na obtenção de um mecanismo de 5 etapas para o etanol.

Palavras-chave: chamas difusivas, LES, metano, metanol, etanol, mecanismos cinéticos reduzidos

1. Introdução

A necessidade de diminuir o consumo de petróleo, a busca por fontes alternativas de energia, e o crescente aumento da emissão de poluentes, tornam o estudo da combustão uma área em grande expansão (ALIM & MALALASEKERA, 2005). Compreendendo melhor os fenômenos de combustão e turbulência, pode-se tratar de maneira mais adequada a emissão de poluentes, a estabilidade da combustão, a eficiência do combustível utilizado e o ruído produzido durante a combustão (BUCKMASTER *et al.*, 2005).

Em 1954 foi fundado o *Combustion Institute*, com o propósito de promover pesquisas em combustão (BUCKMASTER *et al.*, 2005). Nos anos 50 e 60 os interesses em aeropropulsão e propulsão de foguetes emergiram juntamente com os motores de combustão interna. Nos anos 60 as preocupações voltaram-se aos poluentes gerados nos processos de combustão, como a formação de óxidos de nitrogênio e fuligem. O interesse pela eficiência da combustão surgiu principalmente na década de 70. Nas décadas de 80 e de 90 o papel da combustão nas mudanças climáticas foi reconhecido, e o potencial de sintetizar materiais por combustão gerou muito interesse (SEERY & LAW, 2004). Todos estes estudos perduram até hoje.

O estudo da combustão exige conhecimentos em

termodinâmica, cinética das substâncias químicas e mecânica dos fluidos; é um tópico de pesquisa multidisciplinar. As chamas podem ser classificadas como pré-misturadas, parcialmente pré-misturadas e não pré-misturadas (difusivas), dependendo de como o combustível e o oxidante entram na zona de combustão, e também como chamas laminares ou turbulentas, dependendo da velocidade com que o combustível é injetado na zona de combustão (PETERS, 1992). A maior parte das aplicações de interesse envolve fluxos não pré-misturados e turbulentos.

A combustão envolve múltiplas espécies reagindo em múltiplas reações químicas. As equações de Navier-Stokes são geralmente aplicadas para fluxo de gases com múltiplas reações e espécies. As espécies são caracterizadas pelas suas frações mássicas $Y_i = (W_i n_i) / (W \sum_{i=1}^n n_i)$ para $i = 1, 2, \dots, n$, onde W é a massa molar, n_i o número de moles da espécie i e n o número de espécies reagindo na mistura. A combustão requer a resolução de $n + 5$ variáveis, sendo uma variável para a massa específica, três para a velocidade, uma para a energia (pressão, entalpia ou temperatura) e n para as frações mássicas das espécies. Sabe-se que a maioria dos esquemas químicos envolve um grande número de espécies, sendo n maior que 50 para muitos combustíveis de hidrocarbonetos simples. A forma completa da equação da energia não é sempre necessária; assim formas

simplificadas são frequentemente utilizadas em códigos computacionais de combustão (POINSOT & VEYNANTE, 2001).

A estrutura de uma chama difusiva depende da temperatura T e da fração de mistura $Z = \dot{m}_1/(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)$, onde \dot{m}_1 é o fluxo de massa do jato de combustível e \dot{m}_2 é o fluxo de massa do jato de oxidante. Cada elemento da frente da chama pode ser visto como uma pequena chama laminar, cujo conjunto chamamos de *flamelet*, que é a base de muitos modelos para a combustão turbulenta (PETERS, 2006).

A mistura pode ser intensificada pela interação entre chama e vórtices (RENARD *et al.*, 2000), e a geração de calor exerce uma influência significativa na evolução da chama e na turbulência. Em regiões de níveis de queima elevados a escala de tempo dos vórtices é pequena (BAURLE, 2004; PETERS, 2006; WARNATZ *et al.*, 2006). A mistura turbulenta tem um papel importante na combustão quando os reagentes são injetados separadamente. Neste caso, a massa específica, a temperatura, a massa molar e as propriedades de transporte da mistura variam (DIMOTAKIS, 2005; KEMPF *et al.*, 2006).

A técnica LES (*Large-Eddy Simulation*) tem sido utilizada como uma ferramenta no estudo da combustão em fase gasosa nos últimos anos (KAWAI & LELE, 2008; KEMPF, 2008; VICQUELIN *et al.*, 2008), e é útil para a simulação da combustão turbulenta em um *spray*, como pode ser encontrado na literatura (LEDERLIN & PITSCH, 2008; WATANABE *et al.*, 2007). Como a combustão em um *spray* é um fenômeno complexo onde ocorre a dispersão das gotículas de um combustível líquido, evaporação e reações químicas, os mecanismos que regem estes processos não são ainda completamente compreendidos.

Os primeiros mecanismos cinéticos foram obtidos e publicados em meados da década de 1980 para chamas de metano pré-misturadas e não pré-misturadas e, pouco tempo depois, estes mecanismos foram usados na análise assintótica e numérica. Na década de 1980 alguns grupos de pesquisa focaram sua atenção em chamas de metano, desenvolvendo técnicas úteis na redução sistemática de mecanismos cinéticos detalhados (PETERS & ROGG, 1993). Constatou-se que os modelos cinéticos para hidrocarbonetos possuem uma lógica hierárquica, onde o mecanismo cinético de qualquer combustível tem, como um subconjunto, os mecanismos de todos os combustíveis de moléculas menores. Isto acaba reduzindo drasticamente o tempo e o esforço requeridos para desenvolver mecanismos de reação de grandes espécies (WESTBROOK *et al.*, 2005).

2. Metodologia

Nesta seção, apresentam-se as equações para o escoamento a baixo número de *Mach* de chamas difusivas. A formulação é baseada na fração de mistura para o fluxo do fluido (BILGER, 1980), e no modelo *flamelet* para a parte química. Como os combustíveis em estudo envolvem a combustão em fase gasosa (metano) e a combustão com mudança de fase, de líquida para gasosa (metanol e etanol), apresenta-se o modelo Euleriano/Lagrangeano para um *spray*.

As simulações computacionais com mecanismos

cinéticos detalhados são complicadas pela existência de radicais altamente reativos, o que induz em uma rigidez significativa do sistema de equações governantes, devido às diferenças nas escalas de tempo das espécies. Consequentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos reduzidos com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e a abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados (LU & LAW, 2006). Portanto, propõe-se também uma estratégia para a redução de mecanismos detalhados, e apresentam-se mecanismos cinéticos reduzidos para as chamas de metano, metanol e etanol.

2.1. Obtenção das Equações Governantes

A combustão é a conversão da energia de ligação química em calor através de reações químicas (PETERS, 2006). Formalmente, uma equação de reação pode ser escrita na forma

$$\sum_{i=1}^n v_i' \mathcal{M}_i = \sum_{i=1}^n v_i'' \mathcal{M}_i$$

onde n é o número de espécies químicas envolvidas no sistema, v_i' representa o coeficiente estequiométrico do reagente i , v_i'' o coeficiente estequiométrico do produto i e \mathcal{M}_i o símbolo químico da espécie i . Além disso, o coeficiente estequiométrico líquido é escrito como $v_i = v_i'' - v_i'$.

Aplica-se a formulação a baixo número de *Mach*, pois dentro de um queimador o número de *Mach* é tipicamente baixo, a pressão permanece aproximadamente constante e as perdas de calor nas paredes são pequenas (PETERS, 2006; POINSOT & VEYNANTE, 2001).

Alternativamente, a equação da energia pode ser escrita em termos da temperatura. Quando as dimensões do domínio são muito maiores que o diâmetro do jato de combustível, em uma chama difusiva na forma de jato, as perdas de calor pelas paredes são normalmente pequenas e a contribuição devido à radiação torna-se negligenciável (LAW, 2006). Desprezando os efeitos da gravidade e da radiação, o conjunto de equações governantes, que inclui as equações da quantidade de movimento, fração de mistura, fração mássica das espécies e energia, é escrito como ($i, j = 1, 2, 3$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} &= -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \\ \frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z)}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_Z \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \\ \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_i)}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) \pm \dot{w}_i, i = 1, 2, \dots, n \\ \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j T)}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_T \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_T \end{aligned}$$

onde ρ é a massa específica, u_j o vetor velocidade, t o tempo, x_j a coordenada cartesiana espacial, p a pressão, τ_{ij} o tensor das tensões viscosas (*viscous stress tensor*), Z a fração de mistura, D_Z a difusividade molar (*molecular diffusion coefficient*) da fração de mistura, Y_i a fração mássica da espécie i , D_i a difusividade mássica da espécie i com respeito a uma espécie abundante, como por exemplo o nitrogênio, \dot{w}_i o termo fonte químico, que é a massa da espécie i produzida por unidade de volume e

unidade de tempo, T a temperatura, D_T a difusividade térmica (*heat diffusivity*) e \dot{w}_T a taxa volumétrica de geração de calor devido a reações químicas.

O termo relativo à pressão não aparece na equação da energia, pois para baixo número de *Mach* as variações espaciais da pressão podem ser desconsideradas (PETERS, 1992), e quando não existe variação forçada de volume, a derivada temporal da pressão também pode ser negligenciada. A pressão é determinada da equação de *Poisson*.

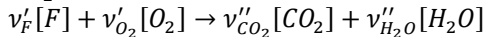
O tensor das tensões viscosas é escrito como $\tau_{ij} = \rho\nu \left(2S_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} S_{kk} \right)$, onde ν é a viscosidade cinemática, δ_{ij} a função delta de *Kronecker* ($\delta_{ij} = 1$ para $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$), e o tensor deformação (*rate of strain tensor*) S_{ij} é dado pela expressão $S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$.

O termo fonte químico e a taxa de geração de calor são dados (PETERS, 2006), respectivamente, por $\dot{w}_i = W_i \sum_{k=1}^r \nu_{ik} w_k$ e $\dot{w}_T = \frac{1}{c_p} \sum_{k=1}^r Q_r w_k$, onde W_i é a massa molar da espécie i , r o número de reações químicas do mecanismo, ν_{ik} o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação k , c_p o calor específico a pressão constante, $Q_r = -\sum_{i=1}^n \nu_{ik} W_i h_i$ o calor de combustão da reação k e h_i a entalpia da espécie i . A taxa da reação w_k no mecanismo contendo r reações químicas é dada por (PETERS, 2006)

$$w_k = k_{fk} \prod_{j=1}^n \left(\frac{\rho Y_j}{W_j} \right)^{\nu'_{jk}} - k_{bk} \prod_{j=1}^n \left(\frac{\rho Y_j}{W_j} \right)^{\nu''_{jk}}$$

onde k_{fk} e k_{bk} são os coeficientes da taxa da reação k das reações direta e inversa, respectivamente. Geralmente, estes coeficientes dependem da temperatura e podem também depender da pressão. Os expoentes ν'_{jk} e ν''_{jk} são os coeficientes estequiométricos da espécie j na reação k dos reagentes e produtos, respectivamente.

Para um mecanismo de uma etapa, uma reação irreversível envolvendo combustível F (hidrocarboneto) e oxidante O_2 assume a forma



e os termos fonte \dot{w}_i e \dot{w}_T tornam-se $\dot{w}_i = \nu_i W_i w$ e $\dot{w}_T = \frac{Q}{c_p} w$, onde a taxa de reação é aproximada como

$$(PETERS, 2006) \quad w = A \left(\frac{\rho Y_F}{W_F} \right)^{n_F} \left(\frac{\rho Y_{O_2}}{W_{O_2}} \right)^{n_{O_2}} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right),$$

com A sendo o fator pré-exponencial, E a energia de ativação, R a constante dos gases ideais, e n_F e n_{O_2} as ordens de reação. Para uma reação de primeira ordem, $n_F = n_{O_2} = 1$.

O conceito *flamelet* para a combustão turbulenta aplica-se quando a reação é rápida se comparada com a mistura a nível molecular. Neste regime, a parte química de uma chama e a turbulência podem ser tratadas separadamente. O conceito *flamelet* aproxima-se da solução de *Burke-Schumann* para número de *Damköhler* elevado e reação de uma etapa. A taxa de dissipação escalar que aparece nas equações na forma *flamelet* relaciona os efeitos causados pela difusão e pela convecção. Esta taxa é grande nas escalas menores, mas suas flutuações são principalmente governadas pelas grandes escalas, as quais são resolvidas usando LES.

Quando o modelo *flamelet* é aplicado a uma chama

difusiva, assume-se geralmente que as difusividades molar, mássica e térmica são todas iguais ($D_Z = D_i = D_T$) e que os números de Lewis são iguais a unidade ($Le_i = D_T/D_i = \kappa/(\rho c_p D_i) = 1$), introduzindo, portanto, um coeficiente de difusão comum definido como $D = \kappa/(\rho c_p)$, onde κ é a condutividade térmica. Estas hipóteses produzem melhores resultados em chamas de hidrocarbonetos do que em chamas de hidrogênio (PETERS, 1992).

As equações *flamelet* descrevem a estrutura reativa-difusiva na vizinhança da superfície da chama como uma função da fração de mistura, ao invés do espaço (PETERS, 2006). Inicialmente, faz-se uma transformação de coordenadas, aplicada à superfície da chama, e em seguida uma análise da ordem de magnitude dos termos é usada para mostrar que as derivadas dos escalares reativos nas direções tangenciais podem ser negligenciados quando comparados com as derivadas na direção normal.

Para a transformação de coordenadas, assume-se que a camada de consumo de combustível está localizada em condições estequiométricas, tal que a superfície da chama é definida como a superfície de mistura estequiométrica $Z(x_j, t) = Z_{st}$. Se o gradiente da fração de mistura local é suficientemente alto, a combustão ocorre em uma fina camada na vizinhança da superfície estequiométrica. Na Figura 1, a coordenada x_1 definida como sendo localmente normal à superfície da chama é substituída por Z , enquanto que as coordenadas tangenciais x_2 e x_3 são iguais às novas coordenadas Z_2 e Z_3 , respectivamente, e t é substituído por τ . Assim, Z é localmente normal à superfície de mistura estequiométrica (PETERS, 1992).

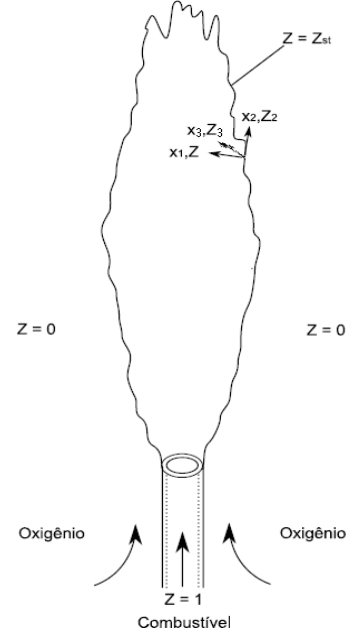


Figura 1. Superfície da mistura estequiométrica na chama difusiva de um jato.

Aplicam-se, então, as transformações $\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\partial Z}{\partial t} \frac{\partial}{\partial Z}$ e $\frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Z}$ ($k = 2, 3$) e $\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial Z}$ às equações da fração mássica das espécies e da temperatura, resultando em

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \pm \dot{w}_i$$

$$\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \dot{w}_T$$

onde $\chi = 2D(\partial Z/\partial x_j)^2$ é a taxa de dissipação escalar.

Na simulação em grandes escalas (LES) empregada neste trabalho, as grandes escalas turbulentas são explicitamente calculadas, sendo os efeitos das menores escalas aproximados por modelos submalha. As equações do balanço para as simulações em grandes escalas são obtidas pela filtragem das equações do balanço instantâneas. Em LES, trabalha-se com malhas menos refinadas (apenas as grandes escalas são resolvidas) e pode-se ter números de *Reynolds* mais elevados que em DNS (*Direct Numerical Simulation*) (POINSOT & VEYNANTE, 2001). A qualidade da computação e a precisão dos resultados estão diretamente relacionadas aos modelos submalha.

Para fluxos com grandes variações na massa específica, como ocorre na combustão, é conveniente introduzir uma média ponderada pela massa específica, chamada média *Favre* (PETERS, 2006). As equações adimensionais com a aplicação da média *Favre* tornam-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{u}_j)}{\partial x_j} &= -\frac{1}{Ma^2} \frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{Re} \bar{\sigma}_{ij} \right) + \tilde{S}_{u_i} \\ \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Z})}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\rho}}{Re Sc} \frac{\partial\tilde{Z}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_Z \\ \frac{\partial\tilde{Y}_F}{\partial \tau} &= a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{Y}_F}{\partial \tilde{Z}^2} - \frac{1}{\gamma+1} \tilde{w} \\ \frac{\partial\tilde{Y}_{O_2}}{\partial \tau} &= a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{Y}_{O_2}}{\partial \tilde{Z}^2} - \frac{\gamma}{\gamma+1} \tilde{w} \\ \frac{\partial\tilde{Y}_P}{\partial \tau} &= a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{Y}_P}{\partial \tilde{Z}^2} + \tilde{w} \\ \frac{\partial\tilde{T}}{\partial \tau} &= a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{T}}{\partial \tilde{Z}^2} + \tilde{w} \end{aligned}$$

onde $\bar{\sigma}_{ij} = \bar{\mu}_t \left(2\tilde{S}_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\tilde{S}_{kk} \right)$, D_t é o coeficiente de difusão turbulento (PITSCH & STEINER, 2000), $a = 2\Delta Z Z_{st}(1 - Z_{st}) = \frac{2\Delta Z \gamma}{(1+\gamma)^2}$, $\Delta Z \sim 2Z_{st}$, $\gamma = \frac{v_{O_2} W_{O_2} Y_{F,u}}{v_F W_F Y_{O_2,u}}$,

$$\tilde{w} = Da \frac{(\gamma+1)^2}{\gamma} \exp(\beta_{ref} - \beta) Y_F Y_{O_2} \exp\left(-\frac{Ze(1-\tilde{T})}{1-\alpha(1-\tilde{T})}\right),$$

$\beta = \frac{E}{RT_b}$, Ma é o número de *Mach*, Re o *Reynolds*, Sc o *Schmidt*, Ze o *Zel'dovich* e Da o *Damköhler*. O subíndice F refere-se às condições no combustível, u no estado não queimado, b no estado queimado, ref em um valor de referência e st na condição estequiométrica.

O modelo submalha de *Smagorinsky* é popular pela sua formulação simples, e a viscosidade turbulenta é modelada como $\bar{\mu}_t = \bar{\rho}(C_s \Delta)^2 |\tilde{S}_{ij}|$, onde $\Delta = (dx dy dz)^{1/3}$ é o tamanho do filtro, $|\tilde{S}_{ij}| = \sqrt{2\tilde{S}_{ij}\tilde{S}_{ij}}$ a norma de *Frobenius* da taxa de deformação e C_s o coeficiente de *Smagorinsky*. Resultados satisfatórios são obtidos com C_s na faixa de 0,1 – 0,3, dependendo do fluxo e da resolução da malha (POINSOT & VEYNANTE, 2001).

Modela-se o efeito global das gotas usando uma descrição Lagrangeana, a qual é incorporada à descrição Euleriana do escoamento, através da inserção de termos fonte nas equações. As equações são escritas, convenientemente, na forma Lagrangeana para as gotas e

na forma Euleriana para a fase gasosa. Neste trabalho, o efeito global do conjunto de gotas é adicionado ao jato através de termos fonte nas equações da fase gasosa.

As equações adimensionais em LES na forma Euleriana para a fase gasosa assumem a forma (DE BORTOLI & LORENZZETTI, 2010; LEDERLIN & PITSCH, 2008; PETERS, 2006; PITSCH & FEDOTOV, 2001; WATANABE *et al.*, 2007)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{u}_j)}{\partial x_j} &= -\frac{1}{Ma^2} \frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{Re} \bar{\sigma}_{ij} \right) + \tilde{S}_{u_i} \\ \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Z})}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_t}{Re Sc} \frac{\partial\tilde{Z}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_Z \\ \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Y}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Y}_i)}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_t}{Re Sc} \frac{\partial\tilde{Y}_i}{\partial x_j} \right) \pm \tilde{w}_i + \tilde{S}_{Y_i} \\ \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{h})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{h})}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_t}{Re Pr} \frac{\partial\tilde{h}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_h \end{aligned}$$

Pr é o número de *Prandtl* e os termos fonte são dados por

$$\tilde{S}_{u_i} = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left(f_1 \frac{m_d}{\tau_d} (u_i - u_{d,i}) + \frac{dm_d}{dt} u_{d,i} \right)$$

$$\tilde{S}_Z = -\frac{\psi}{\psi + Y_{O_2}} \left(\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \frac{dm_d}{dt} \right)$$

$$\tilde{S}_h = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2Ec} \frac{d}{dt} (m_d u_{d,i} u_{d,i}) + Q_d + \frac{dm_d}{dt} h_{v,s} + Q_{rad} \right)$$

$$\tilde{S}_{Y_i} = -\frac{1}{Y_{F,u} V} \sum_{i=1}^N \frac{dm_d}{dt}, \text{ se } i = F, \tilde{S}_{Y_i} = 0, \text{ se } i \neq F$$

onde V é o volume da célula para o cálculo na fase gasosa, m_d a massa da gota, $\tau_d = \rho_d d_d^2 / 18\mu$ o tempo de vida da gota, ρ_d a densidade da gota, d_d o diâmetro da gota, μ a viscosidade dinâmica da fase gasosa, $u_{d,i}$ a velocidade da gota, $h_{v,s}$ a entalpia de vaporização na superfície da gota, $Q_d = f_2 m_d Nuc_p (T - T_d) / (3PrT_d)$ a transferência de calor no interior da gota (pequena), Q_{rad} a transferência de calor devido à radiação, N o número de gotas, ψ a taxa de equivalência, Ec o número de *Eckert*, f_1 e $f_2 \sim 1$ são fatores de correção devido ao arraste de *Stokes*, $Nu \sim 2 + 0,6Re^{0,5} Pr^{0,333}$ o número de *Nusselt*, $c_p \sim 1400 J/(KgK)$ e T_d a temperatura da gota.

As equações Lagrangeanas para as gotas são

$$\frac{dm_d}{dt} = -\frac{Sh}{3Sc} \frac{m_d}{\tau_d} \ln(1 + B_M)$$

$$\frac{du_{d,i}}{dt} = \frac{f_1}{\tau_d} (u_i - u_{d,i}) + g_i$$

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{Q_d}{m_d c_{p,d}} + \frac{L_v}{m_d c_{p,d}} \frac{dm_d}{dt}$$

onde $Sh \sim 2 + 0,6Re^{0,5} Sc^{0,333}$ é o número de *Sherwood*, $B_M \sim 10^0$ o número de transferência de massa (*Spalding*), g_i a força gravitacional, $L_v = hv^0 - (c_p - c_{p,v})T_d$ o calor latente de vaporização, $hv^0 \sim 10^5 J/K$ e $c_{p,v} \sim 2000 J/(KgK)$ o calor específico da gota.

2.2. Obtenção de Mecanismos Cinéticos Reduzidos

A estratégia proposta aqui, inspirada no trabalho de PETERS (1988), consiste em estimar a ordem de magnitude da velocidade específica das reações, definir um caminho principal, introduzir as hipóteses de equilíbrio parcial e regime permanente, identificar as reações globais e suas taxas de reação e justificar as

hipóteses utilizadas através da análise assintótica.

A velocidade específica k de cada reação elementar κ é obtida através da relação

$$k_{\kappa} = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

onde A é o fator de frequência. Com este cálculo, estima-se a ordem de magnitude das velocidades e define-se um caminho principal para o processo.

Em um sistema homogêneo, a hipótese de regime permanente é válida para as espécies intermediárias que são produzidas por reações lentas e consumidas por reações rápidas, de forma que suas concentrações permanecem pequenas. A hipótese de equilíbrio parcial justifica-se quando as velocidades específicas das reações direta e inversa são muito maiores do que todas as outras velocidades específicas de reação do mecanismo (PETERS & ROGG, 1993).

As hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial ajudam a simplificar o sistema de equações cinéticas, minimizando o tempo computacional exigido para sua solução, mas não são aplicadas em regimes de baixas temperaturas. Estas hipóteses podem ser usadas desde que o erro entre as soluções simplificada e completa seja reduzido a um nível aceitável (GLASSMAKER, 1999).

Considera-se o mecanismo reduzido para chamas de metano/ar proposto por PETERS (1992). Este mecanismo contém apenas hidrocarbonetos de cadeia C_1 , e é então esperado ser insuficiente para chamas ricas em metano, pois um mecanismo satisfatório para a oxidação do metano exige um mecanismo adicional para a oxidação do etano, devido às reações de recombinação (WARNATZ *et al.*, 2006).

O caminho principal de reações para o metano é apresentado na Figura 2, e é obtido a partir da análise da velocidade específica de cada reação elementar, considerando $T = 1300 K$ e $R = 1,98 cal/(mol K)$. Eliminam-se as reações com velocidade específica superior a $2 \times 10^{15} cm/s$. Aplicando a hipótese de equilíbrio parcial às reações com alta velocidade específica de reação direta e inversa, e regime permanente para as espécies CH_3 , CH_3O , CH_2O , HCO , OH e O , obtém-se o seguinte mecanismo reduzido de 4 etapas envolvendo 7 espécies para chamas de metano

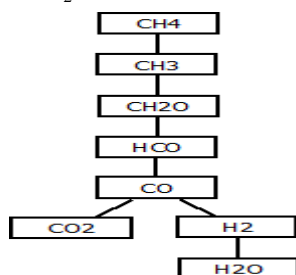
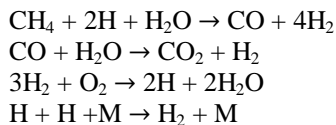


Figura 2. Diagrama do caminho principal para o metano.

A partir de um mecanismo composto por 352 reações elementares reversíveis entre 56 espécies reativas apresentado por MARINOV (1999) para a oxidação do etanol, aplica-se a estratégia de redução apresentada para o

metano, a fim de obter um mecanismo reduzido para o metanol. Consideram-se as primeiras 129 reações reversíveis, entre 31 espécies.

A partir da análise da ordem de magnitude das reações, através do cálculo das velocidades específicas considerando $T = 800 K$ e $R = 1,98 cal/(mol K)$, obtém-se o caminho principal para o metanol, apresentado na Figura 3.

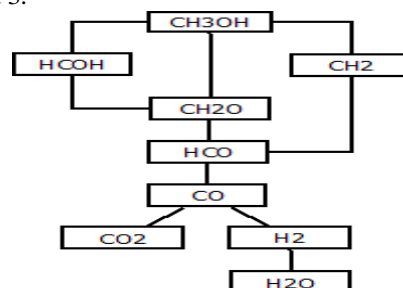
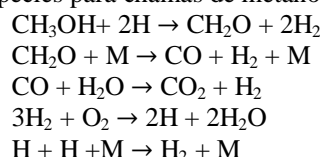


Figura 3. Diagrama do caminho principal para o metanol.

Aplicando a hipótese de equilíbrio parcial às reações com alta velocidade específica de reação direta e inversa, e regime permanente para as espécies HCO e OH , obtém-se o seguinte mecanismo reduzido de 5 etapas envolvendo 8 espécies para chamas de metanol



Para o etanol, considera-se o mecanismo completo de oxidação do etanol apresentado por MARINOV (1999).

A partir da análise da ordem de magnitude das reações, através do cálculo das velocidades específicas considerando $T = 800 K$ e $R = 1,98 cal/(mol K)$, obtém-se o caminho principal para o etanol, apresentado na Figura 4.

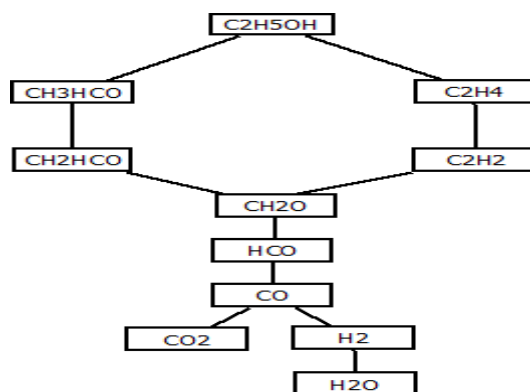
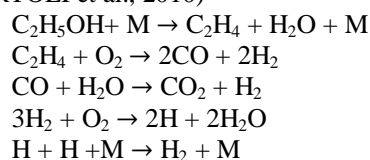


Figura 4. Diagrama do caminho principal para o etanol.

Aplicando a hipótese de equilíbrio parcial às reações com alta velocidade específica de reação direta e inversa, e regime permanente para as espécies C_2H_2 , CH_2 e OH , obtém-se o seguinte mecanismo reduzido de 5 etapas envolvendo 8 espécies para chamas de etanol (DE BORTOLI *et al.*, 2010)



Estes mecanismos cinéticos reduzidos podem ser justificados através de uma análise assintótica (DE BORTOLI & ANDREIS, 2011; LORENZZETTI *et al.*, 2011b). Esta análise consiste em assumir regime permanente para certas espécies, obtendo equações algébricas entre as taxas de reação.

3. Resultados e Discussões

Nesta seção apresentam-se os resultados numéricos obtidos com o modelo descrito na seção 2, para os mecanismos cinéticos reduzidos encontrados para o metano, o metanol e o etanol.

A chama na forma de jato foi escolhida, pois esta é uma representante da classe de chamas não pré-misturadas. Para a validação do modelo proposto, no caso do metano, utilizam-se resultados experimentais bem definidos e documentados para a comparação com resultados numéricos (BARLOW & FRANK, 2003). Para construir um queimador podemos cercar um jato de combustível gasoso de alta velocidade com uma chama estabilizadora (*pilot*) de baixa velocidade (LEWIS & ELBE, 1961). Entre as chamas com estabilizador na forma piloto, observa-se que a chama Sandia D é preferida (BARLOW & FRANK, 2003; PITSCH & STEINER, 2000; SCHNEIDER *et al.*, 2003; SHEIKHI *et al.*, 2005) quando se fazem comparações, pois um alto número de *Reynolds* é desejado para a validação do modelo. A chama Sandia D é composta por um jato principal com uma mistura de 25% de metano e 75% de ar. Este jato é circundado por ar, e a chama é estabilizada por um *pilot*, conforme Figura 5 (esquerda).

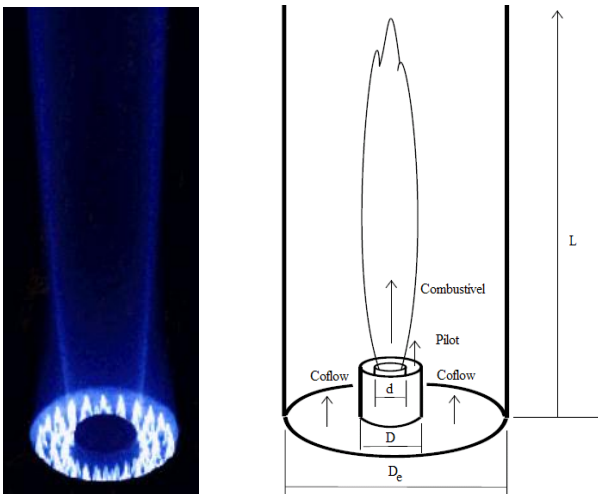


Figura 5. Chama Sandia D e esquema de seu queimador.

A Figura 5 (direita) mostra o queimador utilizado para a validação do modelo, formado por um duto com diâmetro D_e e comprimento L . O tubo cilíndrico que injeta combustível possui diâmetro $d = 7,2 \text{ mm}$ e o tubo do *coflow* tem diâmetro $D = 18,2 \text{ mm}$. O número de pontos da malha foi tomado como $199 \times 51 \times 51$ nas direções (x, y, z) , respectivamente, onde x corresponde à direção axial. Para este caso, o número de *Reynolds* vale 22400.

A Figura 6 (superior) mostra a comparação entre o perfil da fração de mistura instantânea experimental e numérica ao longo da linha central do queimador (LORENZZETTI *et al.*, 2011a). A fração de mistura mede a mistura de reagentes e está principalmente relacionada com os movimentos de grandes escalas do fluxo. A solução mostra o comportamento decrescente axial da fração de

mistura. O resultado numérico para a velocidade ao longo da linha central do queimador é mostrado na Figura 6 (inferior) e observa-se uma razoável concordância com os dados experimentais. Para evitar falsas oscilações na vizinhança de altos gradientes, principalmente próximas à saída do jato, o esquema TVD é aplicado para a advecção de Z .

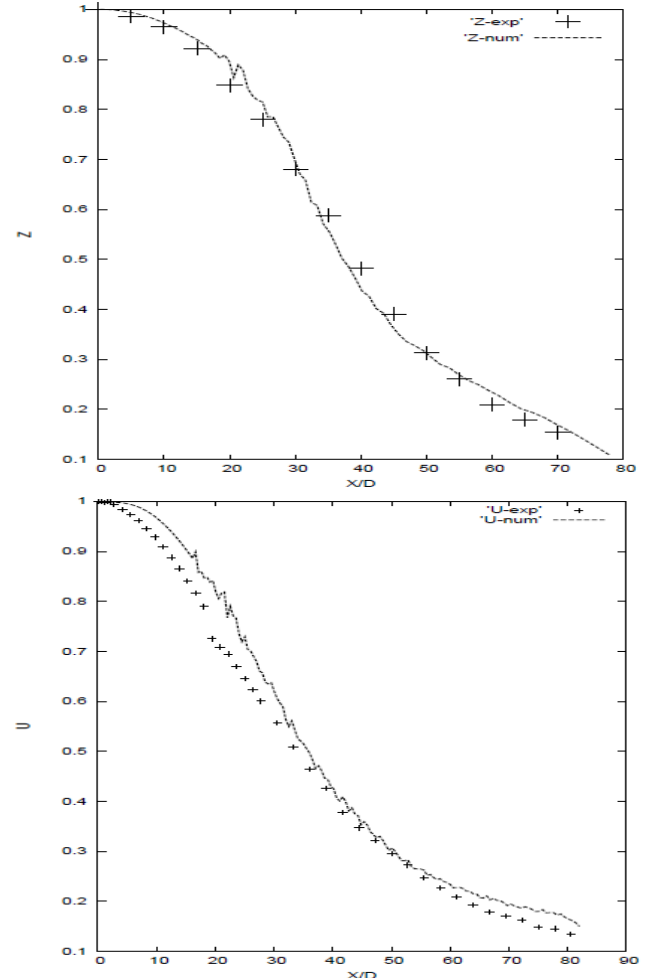


Figura 6. Comparação dos resultados numéricos com dados experimentais (BARLOW & FRANK, 2003) para a fração de mistura (superior) e perfil de velocidade (inferior) ao longo da linha central do queimador.

A Figura 7 mostra as frações mássicas de CO_2 e de H_2O ao longo da linha central do queimador. A fração mássica do dióxido de carbono foi razoavelmente bem estimada, enquanto o valor máximo de vapor de água foi subestimado. Afastado da linha central, o campo de fluxo é mais suave com pequenos gradientes e, consequentemente, baixas flutuações.

Os resultados em LES para fluxos não pré-misturados reagindo, para a chama Sandia D, estão de acordo com os dados encontrados na literatura. A formulação para baixo número de *Mach*, com relaxação de massa específica, colabora na obtenção de bons resultados. Observa-se que as equações na forma *flamelet* representam adequadamente chamas difusivas para alto número de *Damköhler* ($> 10^2$).

A Figura 8 mostra os resultados numéricos obtidos para as frações mássicas dos principais produtos de combustão do metanol, H_2O , CO_2 e CO , no espaço da fração de mistura, para valores iniciais $Y_{F,1} = 1$, $Y_{O_2,2} = 0$

e $Y_{O_2,u} = 0,232$. A condição estequiométrica ocorre em $Z \sim 0,14$. YALAMANCHILI *et al.* (2005) utilizaram também um mecanismo reduzido de 5 etapas para o metanol, e obtiveram como valores máximos das frações mássicas aproximadamente 0,14 para o H_2O , 0,12 para o CO_2 e 0,04 para o CO , o que está de acordo com os resultados numéricos obtidos neste trabalho.

A simulação numérica foi realizada com um código próprio desenvolvido em FORTRAN90. Para a simulação de 1 segundo (tempo físico), levam-se aproximadamente 130 horas em um computador com processador Intel Quadri-Core 64-bit, 2.40 GHz, 8MB L2 cache e 4GB de memória ram.

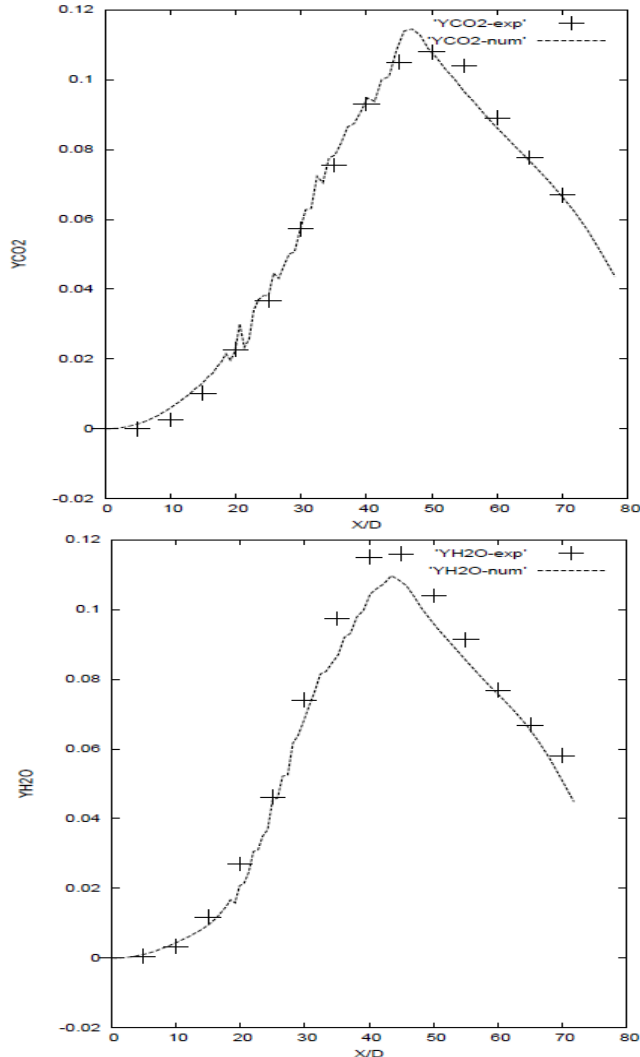


Figura 7. Comparação dos resultados numéricos para as frações mássicas de CO_2 (superior) e H_2O (inferior) ao longo da linha central do queimador com dados experimentais (BARLOW & FRANK, 2003).

4. Conclusão

A simulação numérica direta das equações governantes para os processos de combustão, sem a utilização de qualquer modelo para a turbulência, exige um tempo computacional proibitivo. Portanto, as simplificações utilizadas neste trabalho colaboram para a obtenção de bons resultados, com custo computacional apropriado às condições de pesquisa.

Este trabalho contribui para um melhor entendimento de chamas difusivas para combustíveis de grande

importância. A partir de chamas simples como as de metano, é possível compreender melhor como ocorre a combustão de álcoois, como o metanol e o etanol, que vêm ganhando destaque no mercado.

Mecanismos reduzidos para o etanol não eram encontrados na literatura. Os mecanismos cinéticos reduzidos são muito úteis nestes problemas, uma vez que os mecanismos cinéticos detalhados requerem um alto custo computacional, devido às equações necessárias para cada espécie envolvida no sistema.

A comparação dos resultados para o etanol é similar a do metanol, e estes não foram aqui colocados devido à limitação de espaço.

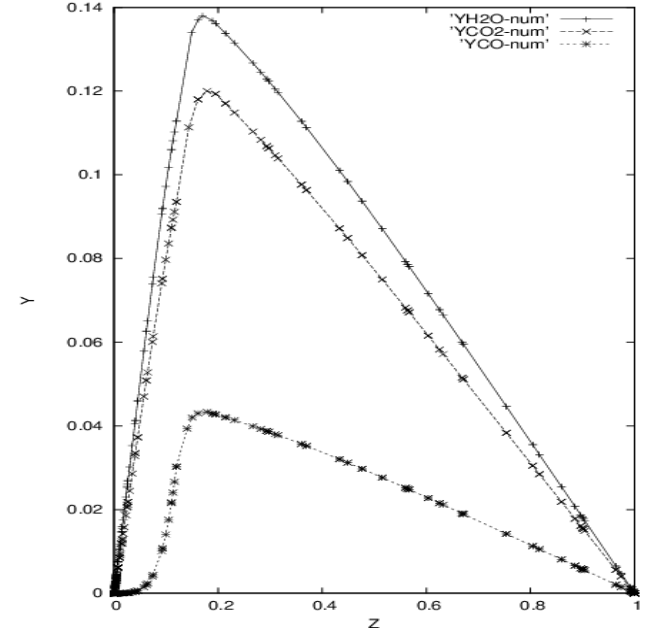


Figura 8. Resultados numéricos para as frações mássicas de H_2O , CO_2 e CO no espaço da fração de mistura ($Y_i \times Z$) para chamas de metanol.

5. Referências

- ALIM, M. A.; MALALASEKERA, W. Transport and chemical kinetics of H_2/N_2 jet flame: a flamelet modelling approach with NO_x prediction. *Journal of Naval Architecture and Marine Engineering*, v. 1, p. 33-40, 2005.
- BARLOW, R.; FRANK, J. Piloted CH_4 /air flames C, D, E and F – release 2.0. *Sandia National Laboratories*. Consultado em: 15 de Julho de 2008, <<http://www.ca.sandia.gov/TNF/>>, 2003.
- BAURLE, R. A. Modeling of high speed reacting flows: established practices and future challenges. *42nd AIAA – American Institute of Aeronautics and Astronautics, Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, Nevada, p. 1-15, 2004.
- BILGER, R.W. Turbulent Flows with Nonpremixed Reactants. In: *Turbulent Reacting Flows*. Topics in Applied Physics, Springer Berlin Heidelberg, v. 44, 1980.
- BUCKMASTER, J.; CLAVIN, P.; LIÑÁN, A.; MATALON, M.; PETERS, N.; SIVASHINSKY, G.; WILLIAMS, F. A. Combustion theory and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 1-19, 2005.
- DE BORTOLI, A. L.; ANDREIS, G. S. L. Asymptotic analysis for coupled hydrogen, carbon monoxide, methanol and ethanol reduced kinetic mechanisms. *Latin American Applied Research*, aceito para publicação, 2011.

- DE BORTOLI, A. L.; LORENZZETTI, G. S. *Introdução à Combustão*. Biblioteca Nacional, número de registro 513.299, livro 973, folha 143, p. 1-134, 2010.
- DE BORTOLI, A. L.; VAZ, F. A.; LORENZZETTI, G. S.; MARTINS, I. Systematic reduction of combustion reaction mechanisms of common hydrocarbons and oxygenated fuels. *AIP - American Institute of Physics Conference Proceedings of ICNAAM*, v. 1281, p. 558-561, 2010.
- DIMOTAKIS, P. E. Turbulent mixing. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 37, p. 329-356, 2005.
- GLASSMAKER, N. J. Intrinsic low-dimensional manifold method for rational simplification of chemical kinetics. *University of Notre Dame, Department of Aerospace and Mechanical Engineering*. Consultado em: 13 de Julho de 2010, <<http://www.nd.edu/~powers/nick.glassmaker.pdf>>, p. 1-37, 1999.
- KAWAI, S.; LELE, S. K. Large-eddy simulation of jet mixing in a supersonic turbulent crossflow. *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs*, p. 139-151, 2008.
- KEMPF, A. LES validation from experiments. *Flow, Turbulence and Combustion*, v. 80, p. 351-373, 2008.
- KEMPF, A.; LINDSTEDT, R. P.; JANICKA, J. Large-eddy simulation of a bluff-body stabilized nonpremixed flame. *Combustion and Flame*, v. 144, p. 170-189, 2006.
- LAW, C. K. *Combustion Physics*. Cambridge University Press, 2006.
- LEDERLIN, T.; PITSCH, H. Large-eddy simulation of an evaporating and reacting spray. *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs*, p. 479-490, 2008.
- LEWIS, B.; ELBE, G. von. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. 2ª ed., Academic Press Inc., New York, 1961.
- LORENZZETTI, G. S.; DE BORTOLI, A. L.; MARCZAK, L. D. F. Existence of solutions for the Eulerian flamelet model equations. *Mathematical and Computer Modelling*, DOI: 10.1016/j.mcm.2011.05.053, 2011.
- LORENZZETTI, G. S.; VAZ, F. A.; DE BORTOLI, A. L. Development of reduction reaction mechanisms for the hydrogen and methanol. *Mathematical and Computer Modelling*, DOI: 10.1016/j.mcm.2011.08.049, 2011.
- LU, T.; LAW, C. K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame*, v. 144, p. 24-36, 2006.
- MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 31, n. 3, p. 183-220, 1999.
- MÜLLER, C. M.; SESHADRI, K.; CHEN, J. Y. Reduced kinetic mechanisms for counterflow methanol diffusion flames. In: *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Lecture Notes in Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- PETERS, N. Systematic reduction of flame kinetics: Principles and Details. In: *Dynamics of Reactive Systems. Part I: Flames*. *Progress in Astronautics and Aeronautics, American Institute of Astronautics and Aeronautics*, Monmouth Junction, 1988.
- PETERS, N. *Fifteen lectures on laminar and turbulent combustion*. Ercoftac Summer School, Aachen, Germany. Consultado em: 15 de Julho de 2008, <<http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/Combustion/SummerSchool.pdf>>, 1992.
- PETERS, N. *Turbulent Combustion*. Cambridge University Press, 2006.
- PETERS, N.; ROGG, B. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Lecture Notes in Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- PITSCH, H.; FEDOTOV, S. Investigation of scalar dissipation rate fluctuations in nonpremixed turbulent combustion using a stochastic approach. *Combustion Theory and Modelling*, v. 5, p. 41-57, 2001.
- PITSCH, H.; STEINER, H. Large-eddy simulation of a turbulent piloted methane/air diffusion flame (Sandia Flame D). *Physics of Fluids*, v. 12, n. 10, p. 2541-2554, 2000.
- POINSOT, T.; VEYNANTE, D. *Theoretical and Numerical Combustion*. R. T. Edwards, Inc., 2001.
- RENARD, P.-H.; THÉVENIN, D.; ROLON, J. C.; CANDEL, S. Dynamics of flame/vortex interactions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 26, p. 225-282, 2000.
- SCHNEIDER, C.; DREIZLER, A.; JANICKA, J.; HASSEL, E. P. Flow field measurements of stable and locally extinguishing hydrocarbon-fuelled jet flames. *Combustion and Flame*, v. 135, p. 185-190, 2003.
- SEERY, D. J.; LAW, C. K. In celebration of the fiftieth anniversary of the combustion institute. *The Combustion Institute*. Consultado em: 15 de Julho de 2010, <<http://www.combustioninstitute.org>>, 2004.
- SHEIKHI, M. R. H.; DROZDA, T. G.; GIVI, P.; JABERI, F. A.; POPE, S. B. Large eddy simulation of a turbulent nonpremixed piloted methane jet flame (Sandia Flame D). *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 549-556, 2005.
- VICQUELIN, R.; FIORINA, B.; DARABIHA, N.; VEYNANTE, D.; MOUREAU, V.; VERVISCH, L. Coupling tabulated chemistry with large-eddy simulation of turbulent reactive flows. *Center for Turbulence Research, Proceedings of the Summer Program*, p. 237-249, 2008.
- WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R.W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. 4ª ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- WATANABE, H.; KUROSE, R.; HWANG, S.-M.; AKAMATSU, F. Characteristics of flamelets in spray flames formed in a laminar counterflow. *Combustion and Flame*, v. 148, p. 234-248, 2007.
- WESTBROOK, C. K.; MIZOBUCHI, Y.; POINSOT, T. J.; SMITH, P. J.; WARNATZ, J. Computational combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 125-157, 2005.
- YALAMANCHILI, S.; SIRIGNANO, W. A.; SEISER, R.; SESHADRI, K. Reduced methanol kinetic mechanisms for combustion applications. *Combustion and Flame*, v. 142, p. 258-265, 2005.