

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

COMPARAÇÃO DE MECANISMOS DE REAÇÃO DE METANO EM CHAMAS DIFUSIVAS DE  
CONTRACORRENTE

por

Bernardo Glaeser Mattioda

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

Porto Alegre, junho de 2012



Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Departamento de Engenharia Mecânica

COMPARAÇÃO DE MECANISMOS DE REAÇÃO DE METANO EM CHAMAS DIFUSIVAS DE  
CONTRACORRENTE

por

Bernardo Glaeser Mattioda

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

Prof. Arnaldo Ruben Gonzalez  
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: **Ciências Térmicas**

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Thamy Cristina Hayashi

Comissão de Avaliação:

Prof<sup>a</sup>. Adriane Prisco Petry

Prof. Cristiano Frandalozo Maidana

Prof. Sergio Luiz Frey

Porto Alegre, 15 de junho de 2012.

A meus pais, Paulo e Janine;  
a meu irmão, Humberto.

MATTIODA, B. G. **COMPARAÇÃO DE MECANISMOS DE REAÇÃO DE METANO EM CHAMAS DIFUSIVAS DE CONTRACORRENTE**. 2012. 17. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

## **RESUMO**

Este trabalho visa identificar o conjunto de reações que permita a melhor eficiência na modelagem da formação de dióxido de carbono para estudos de radiação em chamas. Para tanto, compara diferentes mecanismos de reação em chamas de metano-ar, difusivas em escoamento contracorrente através de simulação computacional com o software CHEMKIN. A solução numérica é confrontada a dados experimentais, a fim de validar os resultados. Os mecanismos analisados são GRI-Mech 3.0, GRI-Mech 2.11, mecanismo de Kazakov e Frenklach e Global de Dois Passos. Os resultados obtidos mostraram boa concordância com os valores experimentais. O mecanismo de Kazakov e Frenklach se destacou por ser mais compacto que os mecanismos detalhados e ainda assim capaz de apresentar resultados extremamente precisos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mecanismo de reação, metano, simulação numérica

MATTIODA, B. G. **COMPARISON OF METHANE REACTION MECHANISMS IN OPPOSED-FLOW DIFFUSION FLAMES**. 2012. 17. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

## **ABSTRACT**

This study aims to identify the set of reactions that allow a better performance in modeling the formation of carbon dioxide for studies of radiation in flames. To do so, compares different reaction mechanisms in methane-air opposed-flow diffusion flames through numerical simulation using the software CHEMKIN. The numerical solution is confronted to experimental data in order to validate the results. The analyzed mechanisms are GRI-Mech 3.0, GRI-Mech 2.11, Kazakov and Frenklach mechanism and Two Step Global mechanism. The results showed good agreement with experimental values. The Kazakov and Frenklach mechanism stood out for being more compact than the detailed mechanisms and still able to deliver extremely accurate results.

**KEYWORDS:** Reaction mechanism, methane, numerical simulation

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO .....	1
3. MECANISMOS DE REAÇÃO DE METANO .....	1
3.1 Mecanismos utilizados .....	3
4. CHAMAS DIFUSIVAS EM ESCOAMENTOS CONTRACORRENTE .....	4
4.1 Modelagem matemática .....	4
4.2 Condições de Contorno .....	6
5. SIMULAÇÃO NUMÉRICA .....	6
5.1 Critérios de Convergência .....	7
6. EXPERIMENTO ANALISADO .....	7
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	8
7.1 Frações molares de CO <sub>2</sub> .....	8
7.2 Frações molares de CH <sub>4</sub> .....	10
7.3 Frações molares de N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	12
7.4 Posição de estabilização da chama.....	13
8. CONCLUSÕES .....	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	15
APÊNDICE I.....	16

## 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento, ao longo dos anos, de estudos referentes à combustão, ficou evidente a grande importância da correta modelagem das reações químicas no comportamento de uma chama. Esforços têm sido continuamente desenvolvidos para descrever a transformação dos reagentes em produtos e associá-la aos efeitos macroscopicamente observados. As reações globais foram as primeiras a serem utilizadas para essa finalidade. Contudo, com a evolução das teorias e dos métodos experimentais, em muitas situações, as reações globais já não eram capazes de representar e simular o desenvolvimento de uma chama de maneira satisfatória. Efetivamente, estão presentes reações elementares e essas também são responsáveis pelo comportamento final da combustão [Kaufmann, 1982]. Sendo assim, o caminho percorrido pelo reagente, até sua transformação em produto, é proposto como uma combinação de reações elementares de maneira cada vez mais detalhada e completa, visando à melhor representação possível do processo real. A esse conjunto de reações, que visam representar e descrever uma situação real, é dado o nome de mecanismo de reação.

Os mecanismos de reação têm grande aplicação em simulações numéricas, e sua crescente complexidade demanda cada vez mais capacidade computacional para obtenção da solução do problema. Apesar disso, nem sempre um grande aumento na quantidade de reações consideradas, conseqüentemente um grande aumento no tempo de processamento computacional, garante valores significativamente mais próximos aos obtidos experimentalmente [Smith *et alli*, 1999]. Isso se deve ao fato de que ainda não é possível definir exatamente as reações que têm impacto realmente significativo na modelagem e as que não tem [Turns, 2000]. Sendo assim, a correta seleção do mecanismo a ser utilizado em uma simulação para obtenção da melhor solução nem sempre é trivial.

## 2. OBJETIVO

Este trabalho visa a analisar mecanismos de reações propostos para a oxidação de metano em uma chama conhecida experimentalmente, com o intuito de identificar o conjunto de reações que permita a melhor eficiência na modelagem da formação de dióxido de carbono para estudos de radiação em chamas.

Para tanto, é tomado como objeto de estudo o problema da combustão de metano em ar em escoamento contracorrente, já realizado experimentalmente. A chama de referência foi simulada computacionalmente através do software CHEMKIM, utilizando mecanismos de reação disponíveis na literatura. Os resultados obtidos numericamente - utilizando cada mecanismo de reação - foram analisados, comparados com os obtidos experimentalmente e apresentados ao final deste estudo juntamente com os desvios em relação aos valores medidos

## 3. MECANISMOS DE REAÇÃO DE METANO

Devido a sua estrutura molecular tetraédrica e a grande energia de ligação entre o carbono e o hidrogênio, o metano chama atenção por deter características de combustão únicas [Turns, 2000]. Talvez por essa razão, os mecanismos de reação para metano são os mais estudados e desenvolvidos. Foram os primeiros mecanismos a serem publicados, seguidos pelos referentes à combustão do metanol [Westbrook, 2005]. Com a grande quantidade de diferentes grupos de pesquisa trabalhando em mecanismos de reação para um mesmo combustível, surgiram diversos diferentes mecanismos. Posteriormente, a união de muitos desses grupos de pesquisa possibilitou criar e desenvolver otimizações de mecanismos detalhados e reduzidos [Smith *et alli*, 1999]. Na tentativa de quantificar o esforço dos diferentes grupos na evolução do tema Kaufmann, 1982, relata que na década de 70, o número de

reações consideradas em mecanismos de metano quadruplicou e que o número de espécies também teve um grande aumento, chegando a ordem de 120% no mesmo período.

Para definir o comportamento de um processo de combustão são necessários, além da informação de quais reações químicas estão presentes: a taxa com que cada uma das reações consideradas ocorrem, valores para propriedades termodinâmicas das espécies, valores para as equações de transporte e modelagem matemática do escoamento.

De acordo com Turns, 2000, a taxa de reação pode ser entendida como a velocidade de consumo instantânea do reagente. O consumo do reagente é relacionado à concentração dos reagentes através da constante de velocidade  $k$ . Visando expressar matematicamente essas relações, assumiremos a reação-modelo abaixo:



sendo assim, a taxa com que a reação ocorre pode ser definida como:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A][B] \quad (3.2)$$

onde  $[A]$  e  $[B]$  são a concentração molar, respectivamente, de A e B.

O valor de  $k$  é fortemente dependente da temperatura e para reações bimoleculares – que são majoritariamente as reações presentes em mecanismos de reação detalhados – tem embasamento na teoria de colisões moleculares. É resultado do produto entre o número de colisões entre duas moléculas e a probabilidade das mesmas moléculas reagirem entre si quando da colisão. Sendo assim, o sentido físico da constante de velocidade pode ser entendido como:

$$k = \left[ \frac{\text{Número de colisões entre A e B}}{\text{Tempo} \times \text{Volume}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{Probabilidade de uma colisão}}{\text{acarretar em uma reação}} \right] \quad (3.3)$$

O número de colisões entre A e B foi desenvolvido a partir da Teoria Cinética dos Gases e pode ser expresso matematicamente como:

$$Z_{AB} = \left( \frac{n_A}{V} \right) \left( \frac{n_B}{V} \right) \pi \sigma_{AB}^2 \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{0,5} \quad (3.4)$$

onde  $n_A$  e  $n_B$  o número de moléculas de A e B,  $\sigma_{AB}$  o diâmetro médio das moléculas A e B,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\mu$  a massa reduzida das moléculas A e B e  $T$  a temperatura.

A probabilidade da reação ocorrer pode ser expressa por outros dois fatores: o de energia e o geométrico. A teoria de colisões moleculares não fornece expressões para cálculo desses últimos fatores. Somente teorias mais recentes e avançadas que versam sobre a estrutura das moléculas durante a quebra e surgimento de ligações, fornecem diretrizes para o cálculo destes fatores. Sendo assim, parâmetros experimentais são usados para determinar o valor da constante de velocidade  $k$ . Em situações em que a temperatura não é extremamente alta a forma experimental de Arrhenius – equação 3.5 - pode ser usada, porém em mecanismos de reação tradicionalmente é utilizada a forma funcional de três parâmetros – equação 3.6.

$$k(T) = A \exp \left( - \frac{E_A}{R_u T} \right) \quad (3.5)$$



$$k(T) = AT^b \exp\left(-\frac{E_A}{R_u T}\right) \quad (3.6)$$

onde  $E_A$ , energia de ativação;  $b$ , expoente da temperatura;  $A$ , fator de frequência.

Os dados para as equações de transporte fornecidos são: a profundidade do potencial de Lennard-Jones,  $\frac{\epsilon}{k_B}$ ; o diâmetro de colisão de Lennard-Jones,  $\sigma$ ; o momento do dipolo elétrico,  $\mu$ ; a polarizabilidade,  $\alpha$ ; número de relaxação de colisão rotacional,  $Z_{rot}$ . A partir destes valores é possível calcular propriedades como condutividade, calor específico, etc. E também coeficientes de transporte como coeficientes de difusão binários, coeficientes de difusão térmicos, etc.

### 3.1 Mecanismos utilizados

Dentre os mecanismos desenvolvidos ao longo dos anos, os mecanismos selecionados para serem comparados neste estudo, são os descritos abaixo:

a) Kazakov e Frenklach [Kazakov and Frenklach, 1994]

O mecanismo de Kazakov e Frenklach foi desenvolvido baseado no Gri-mech 1.2. Através de truncamentos no mecanismo original foi possível obter um mecanismo com um número menor de reações e com a capacidade de reproduzir de maneira próxima as principais características da combustão previstas com a utilização do mecanismo completo. O mecanismo de Kazakov e Frenklach é composto por 22 espécies e 104 reações, frente a 32 espécies e 175 reações do mecanismo original.

b) GRI-Mech 3.0 [Smith *et alli*, 1999]

O mecanismo denominado GRI-Mech 3.0 é atualmente o mecanismo detalhado que é melhor otimizado para combustão de metano. Possui 325 reações com seus respectivos coeficientes e 53 diferente espécies. Foi desenvolvido para temperaturas entre 1000 e 2500K e pressões da ordem de 10Torr a 10atm, e razão de equivalência para pré-misturas de 0.1 a 5. Apesar de sua grande complexidade, alguns aspectos como formação de fuligem e a química envolvida em reações de redução não-catalíticas de NO não são levados em conta pelo mecanismo. Após sua publicação, diversos autores o utilizaram para simulações obtendo resultados adequados.

c) GRI-Mech 2.11 [Bowman *et alli*, 1996]

O mecanismo denominado GRI-Mech 2.1 é a evolução do seu predecessor - e base para o mecanismo de Kazakov e Frenklach - GRI-Mech 1.2. Expande de 175 para 277 o número de reações através da inclusão de 17 espécies e 102 reações contendo nitrogênio, mas não apresenta modificações nas propriedades químicas e taxas das reações já presentes na versão 1.2.

d) Global de Dois Passos [Westbrook e Dryer, 1981, adaptado por Centeno, 2011]

O mecanismo Global de Dois Passos considera somente espécies estáveis, sem levar em conta a formação e consumo de radicais intermediários. Apesar deste mecanismo possuir um número muito menor de reações que os descritos a cima, será apresentado com o objetivo de comparar seu resultado aos de mecanismos extremamente detalhados.

#### 4. CHAMAS DIFUSIVAS EM ESCOAMENTOS CONTRACORRENTE

Em situações em que se está interessado exclusivamente na modelagem química da combustão, ou seja, onde não há necessidade de inferir o comportamento da chama baseado no trajeto do fluxo dos reagentes ou na geometria do queimador ou ainda na geometria da câmara de combustão, a escolha por escoamentos contracorrentes axissimétricos se faz interessante. Essa configuração permite importantes reduções matemáticas que diminuem a demanda computacional e possibilitam menores tempos de processamento [Im, 2000]. Se aplicada a teoria desenvolvida por Von Karman, 1921, para este tipo de escoamento, é possível adaptar o sistema de coordenadas tridimensional a um conjunto de equações unidimensional. Levando em conta o propósito deste trabalho e a consideração acima feita, para o desenvolvimento deste estudo, foi selecionado o caso de uma chama difusiva em escoamento contracorrente. O sistema consiste de dois bocais circulares concêntricos, posicionados um contra o outro, um fornecendo o combustível e outro o oxidante, Figura 4.1.

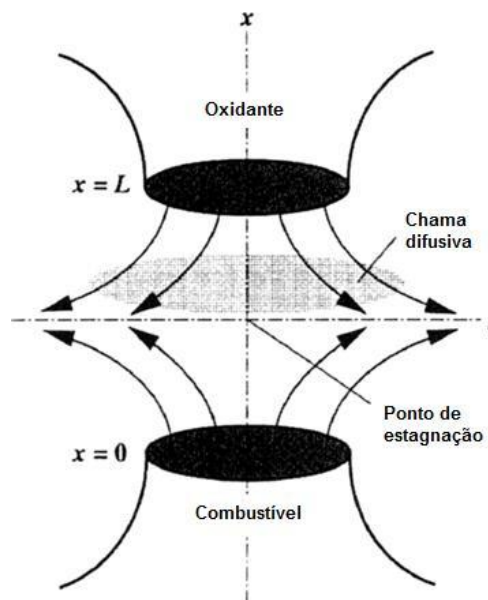


Figura 4.1 Disposição dos bocais de combustível e oxidante em configuração contracorrente, com indicações do ponto de estagnação e da região de estabilização da chama. [adaptado de Im, 2000]

##### 4.1 Modelagem matemática

Seguindo a metodologia proposta por Kee *et alli*, 2004, e baseado na teoria de Kee *et alli*, 1988, é modelado o escoamento dos fluidos – Figura 4.1 - partindo das equações Navier-Stokes para conservação de massa já adaptadas a um sistema axissimétrico em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho v r)}{\partial r} = 0 \quad (4.1)$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $u$  a velocidade axial,  $v$  a velocidade radial,  $r$  a componente radial e  $x$  a componente axial.

Recorrendo às adaptações quanto a tridimensionalidade do problema, comentadas anteriormente, desenvolvidas por von Karman, 1921, elas atestam que  $u$  é função exclusivamente dependente de  $x$  e que  $v$  varia linearmente com  $r$ . Sendo assim, também assume-se como unicamente dependentes de  $x$ : a temperatura  $T$ , a densidade  $\rho$ , fração

mássa  $Y_k$ . Visando adaptar o problema para facilitar a interpretação numérico-computacional definimos duas funções:

$$G(x) = \frac{\rho v}{r} \quad (4.2)$$

$$F(x) = \frac{\rho u}{2} \quad (4.3)$$

Substituindo  $G(x)$  e  $F(x)$  na equação (4.1) temos:

$$G(x) = \frac{dF(x)}{dx} \quad (4.4)$$

para a velocidade axial  $u$ .

Agora, aplicando as considerações a cima mencionadas às equações de quantidade de movimento, temos:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -4F \frac{d}{dx} \left( \frac{F}{\rho} \right) - 2\mu \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{\rho} \frac{dF}{dx} \right) + \frac{4}{3} \frac{d}{dx} \left[ 2\mu \frac{d}{dx} \left( \frac{F}{\rho} \right) + v \frac{dF}{dx} \right] \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{d}{dx} \left( \frac{2F}{\rho} \frac{dF}{dx} \right) - \frac{3}{\rho} \left( \frac{dF}{dx} \right)^2 - \frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{\rho} \frac{dF}{dx} \right) \right] \quad (4.6)$$

onde  $p$  é a pressão e  $\mu$  a viscosidade.

Isolando os gradientes de pressão, fica claro que estes são unicamente dependentes de  $x$ . Reconhecendo que:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 0 \quad (4.7)$$

a única possibilidade é  $\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r}$  ser uma constante. Essa constante é denominada  $H$  e é o autovalor do gradiente de pressão radial.

Enunciando a equação da conservação de energia, a equação da conservação das espécies – particularizadas ao problema – e reescrevendo as equações já discutidas, chegamos ao conjunto de equações final para descrever o escoamento. Temos:

$$G(x) = \frac{dF(x)}{dx} \quad (4.8)$$

$$-2 \frac{d}{dx} \left( \frac{2FG}{\rho} \right) + \frac{3G^2}{\rho} + \frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{G}{\rho} \right) \right] + H = 0 \quad (4.9)$$

$$2F \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{1}{c_p} \sum_{k=1}^K h_k \dot{w}_k + \frac{\rho}{c_p} \sum_{k=1}^K Y_k C_{p_k} V_k \frac{dT}{dx} = 0 \quad (4.10)$$

$$2F \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - W_k \dot{w}_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K) \quad (4.11)$$

onde  $C_p$  é o calor específico,  $h_k$  a entalpia molar de cada espécie,  $\dot{w}_k$  a taxa de produção de cada espécie pelas reações químicas,  $W_k$  a massa molar de cada espécie,  $\lambda$  a condutividade térmica. As propriedades de transporte (viscosidade, condutividade térmica, coeficientes de difusão) são dadas numa formulação multicomponente, como a velocidade  $V_k$ :

$$V_k = \frac{1}{X_k \bar{W}} \sum_{j \neq k}^K W_j D_{k,j} \frac{dX_j}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k T} \frac{dT}{dx} \quad (4.12)$$

ou então na formulação de valor médio de mistura:

$$V_k = -\frac{1}{X_k} D_{km} \frac{dX_k}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k T} \frac{dT}{dx} \quad (4.13)$$

sendo:

$$D_{km} = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k}^k \left( \frac{X_j}{D_{jk}} \right)} \quad (4.14)$$

onde  $X_k$  é a fração molar;  $D_{k,j}$ ,  $D_{km}$ ,  $D_{jk}$  e  $D_k^T$  são os coeficientes de difusão binário e térmico na formulação multicomponente e formulação média de mistura, respectivamente.

#### 4.2 Condições de Contorno

Ainda de acordo com a formulação proposta por Kee *et alli*, 1988, e considerando que a composição da mistura, a velocidade e a temperatura de saída em cada bocal sejam conhecidas temos as seguintes equações para o Oxidante (O) e o Combustível (C):

$$\text{em } x = 0 \quad F = \frac{\rho_F u_F}{2}; \quad G = 0; \quad T = T_F; \quad \rho u Y_k + \rho Y_K V_k = (\rho u Y_k)_F \quad (4.15)$$

$$\text{em } x = L \quad F = \frac{\rho_O u_O}{2}; \quad G = 0; \quad T = T_O; \quad \rho u Y_k + \rho Y_K V_k = (\rho u Y_k)_O \quad (4.16)$$

Vale ressaltar que as condições de contorno especificam o fluxo total de massa, incluindo difusão e convecção, permitindo assim uma possível difusão para dentro do bocal.

### 5. SIMULAÇÃO NUMÉRICA

O método numérico para simulação computacional parte da adaptação da modelagem matemática proposta por Kee *et alli*, 1988. É realizada a discretização das equações diferenciais através de técnicas de diferenças finitas para malhas não uniformes. Os termos

diferenciais difusivos são aproximados através de diferenças centrais, com erros de truncamento de segunda ordem. Para a melhor convergência, os termos convectivos usam diferenciação *upwind*, a qual utiliza o sinal da velocidade para escolher em qual direção a diferenciação espacial irá. Com as equações diferenciais já discretizadas e com a criação de uma malha inicial, o *solver* Twopnt é utilizado. Através deste código, partindo da malha inicial entre os bocais, o sistema de equações algébricas é processado. O código Twopnt utiliza o método de Newton para realizar as iterações buscando a solução do problema [Grcar, 1992]. A fim de facilitar a convergência do problema, o conjunto de equações pode ser resolvido em dois estágios. Primeiramente, considera-se o perfil de temperaturas inicial como fixo e resolve-se o sistema unicamente para as equações de velocidade e conservação de espécies. Após a convergência com temperatura fixa, inclui-se a equação de energia e o problema é resolvido como um todo. O Twopnt é capaz de automaticamente refinar a malha inicial fornecida pelo usuário. O solver se vale do resultado obtido com a malha inicial para gerar uma malha mais refinada e já com estimativas iniciais mais próximas do resultado final. Esse processo é repetido diversas vezes até obter uma discretização do meio coerente com o problema em questão e com isso, mesmo com o aumento da malha a solução do sistema se torna mais fácil, já que a estimativa inicial é cada vez mais próxima do valor final.

O método a cima descrito é denominado OPPDIF. Foi desenvolvido por Lutz *et alli*, 1996, e integra o módulo *Opposed-Flow Diffusion Flame* do software CHEMKIN [Kee *et alli*, 2004]. Este módulo foi o utilizado nas simulações computacionais realizadas neste trabalho. O software CHEMKIN teve seu início nos laboratórios *Sandia*, localizados nos Estados Unidos da América. É aplicado amplamente nas indústrias automotiva, química, microeletrônica entre outras, e atualmente é desenvolvido pela empresa *Reaction Design*.

## 5.1 Critérios de Convergência

Neste trabalho foi estabelecido como critério de convergência a diferença absoluta de  $1 \times 10^{-6}$  entre dois valores consecutivos e  $1 \times 10^{-3}$  como máxima diferença relativa. Estes valores foram utilizados em todas as simulações como critérios para a convergência.

## 6. EXPERIMENTO ANALISADO

Levando em conta as vantagens, já descritas, dos escoamentos contracorrente para estudos com objetivos como o deste trabalho, e o interesse por mecanismos de reação de metano, foi selecionado como modelo para simulação computacional um experimento que atendesse a essas características. O experimento escolhido, conduzido por Lim *et alli*, 2000, visava identificar os efeitos do pré-aquecimento do ar na estrutura de chamas metano/ar. Para isso foi montado em laboratório um sistema composto de dois bocais opostos, distantes em 15mm, com diâmetros internos de 20.1mm. Um dos bocais liberava metano e o outro ar. Foi utilizado um fluxo de nitrogênio paralelo ao de ar para garantir a estabilização da chama. Durante os três procedimentos experimentais, o ar foi aquecido a três temperaturas diferentes: 300K, 440K e 560K. O metano, por sua vez, foi mantido a 300K. As velocidades de saída do bocal do metano foram mantidas em 70cm/s em todos procedimentos experimentais, enquanto que a do ar variou de 70cm/s, no primeiro experimento, para 72,6cm/s no segundo e terceiro procedimentos. As frações molares das principais espécies foram medidas através de uma microsonda de quartzo.

Tabela 6.1: Resumo das condições de operação do procedimento experimental.

Número da Chama	Temperatura do Ar (K)	Velocidade do Ar (cm/s)	Temperatura do Metano (K)	Velocidade do Metano (cm/s)
1	300	70	300	70
2	440	72,6	300	70
3	560	72,6	300	70

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os gráficos e dados a seguir, apresentam os resultados da simulação realizada através do software CHEMKIN para os três diferentes procedimentos experimentais realizados por Lim *et alli*, 2000. Os mecanismos utilizados estão indicados na legendas do gráfico e são os seguintes: mecanismo Global de Dois Passos, mecanismo detalhado GRI-Mech 2.11, mecanismo detalhado GRI-Mech 3.0, e mecanismo detalhado de Kazakov e Frenklach. Estes mecanismos foram apresentados com detalhamento no capítulo 3 deste trabalho.

As três diferentes condições experimentais foram denominadas Chama 1, 2 e 3 e são detalhadas na tabela 6.1. Para as três chamas serão apresentados gráficos para valores das frações molares de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.

### 7.1 Frações molares de CO<sub>2</sub>

As Figuras 7.1 a 7.3 apresentam frações molares de CO<sub>2</sub> das chamas 1, 2 e 3 em função da distância do bocal de combustível.

De maneira geral, as Figuras 7.1, 7.2 e 7.3 mostram uma boa concordância entre os mecanismos GRI-Mech 3, GRI-Mech 2.11, Kazakov e Frenklach e os resultados experimentais, apesar dos valores máximos de fração molar de CO<sub>2</sub>, obtidos experimentalmente, não serem atingidos por esses três mecanismos. Lim *et alli*, 2000, atribui esse diferença de valores à oxidação do CO em CO<sub>2</sub> na sonda de amostragem, principalmente em regiões de altas temperaturas. O aumento das discrepâncias nas medições da Chama 2 em relação a Chama 1 e da Chama 3 em relação a Chama 2 corroboram essa hipótese, já que a temperatura do ar de entrada cresce com o número da chama. Na Chama 1, o mecanismo Global de Dois Passos prevê um comportamento da fração de CO<sub>2</sub> deslocado em relação aos resultados experimentais, nas Chamas 3 e 4, apesar de continuar fornecendo previsões menos precisas que os outros três mecanismos, o mecanismo Global de Dois Passos acompanha de maneira mais próxima a fração molar de CO<sub>2</sub> medida experimentalmente.

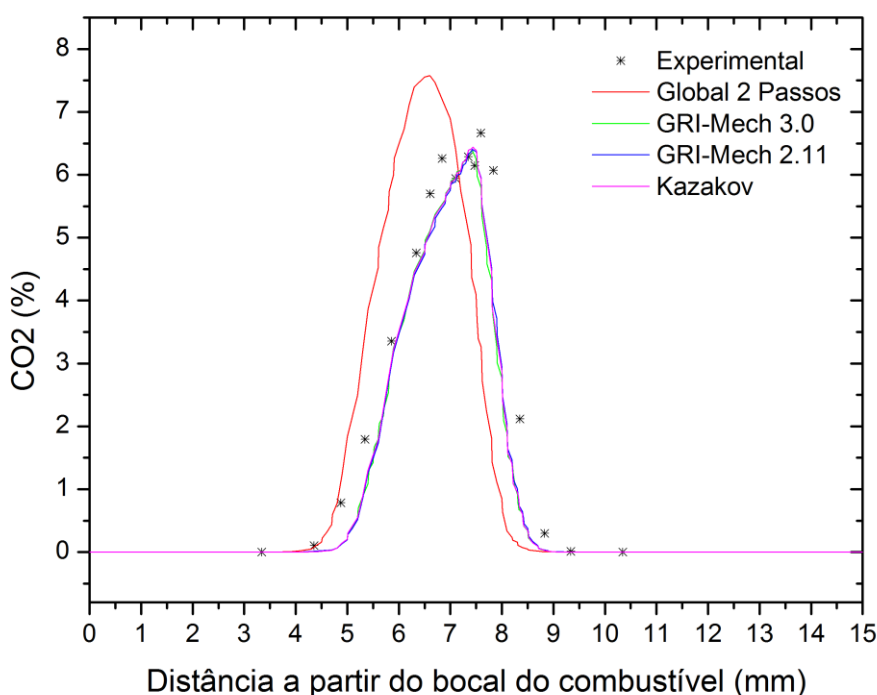


Figura 7.1 – Curvas para fração molar de CO<sub>2</sub> – Chama 1

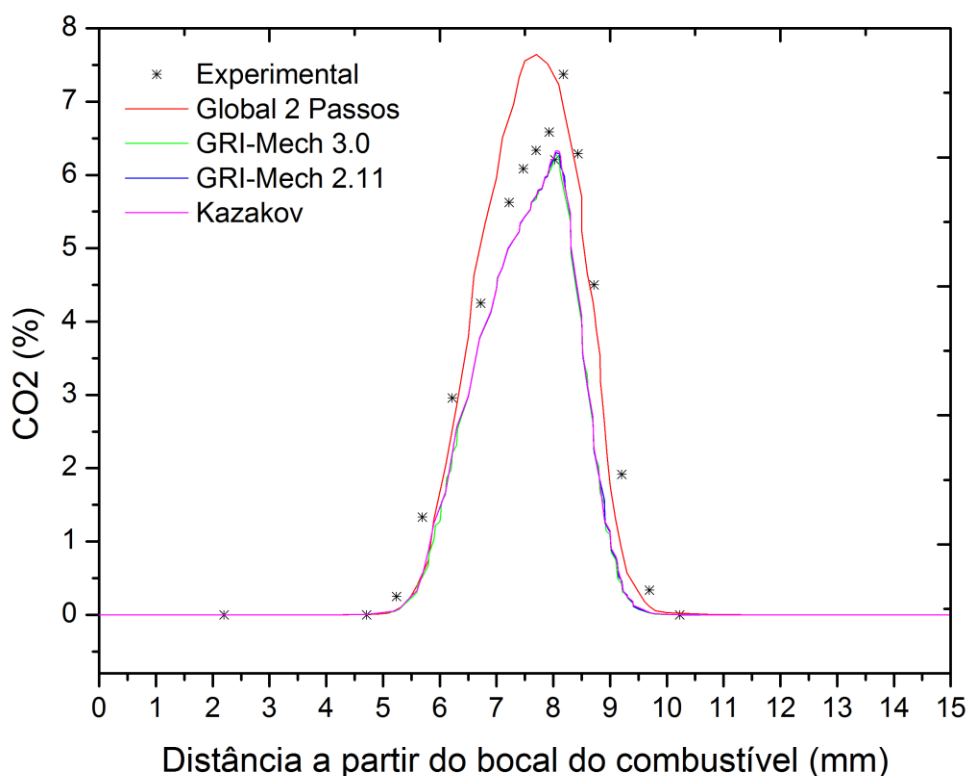


Figura 7.2 – Curvas para fração molar de CO<sub>2</sub> – Chama 2

Na Figura 7.2 é possível observar o aumento da fração molar de CO<sub>2</sub> medida no processo experimental, apresentando valores próximos a 8% na região central. Também pode-se destacar a melhor distribuição do perfil proposto pelo mecanismo Global de Dois Passos, se comparado a sua predição da Chama 1. Na Figura 7.3 percebe-se de forma ainda mais acentuada a oxidação de CO através do aumento dos valores medidos de CO<sub>2</sub>. Novamente o perfil do mecanismo Global acompanha os resultados experimentais e os outros três mecanismos.

A variação das condições de temperatura e velocidade do ar fornecido ao sistema ocasiona mudança no ponto de estabilização da chama e conseqüentemente na posição do início do surgimento de CO<sub>2</sub>, do pico e posterior redução de sua concentração. Na Figura 7.1 o início do aumento da fração molar de CO<sub>2</sub> presente se dá por volta dos 5mm, seu pico por volta dos 8mm; na Figura 7.2, 5,5mm e 8,5mm; na Figura 7.3, 6mm e 9mm. Este já é um indício da sensibilidade da resposta dos mecanismos ao acompanhar às variações dos valores de entrada do sistema.

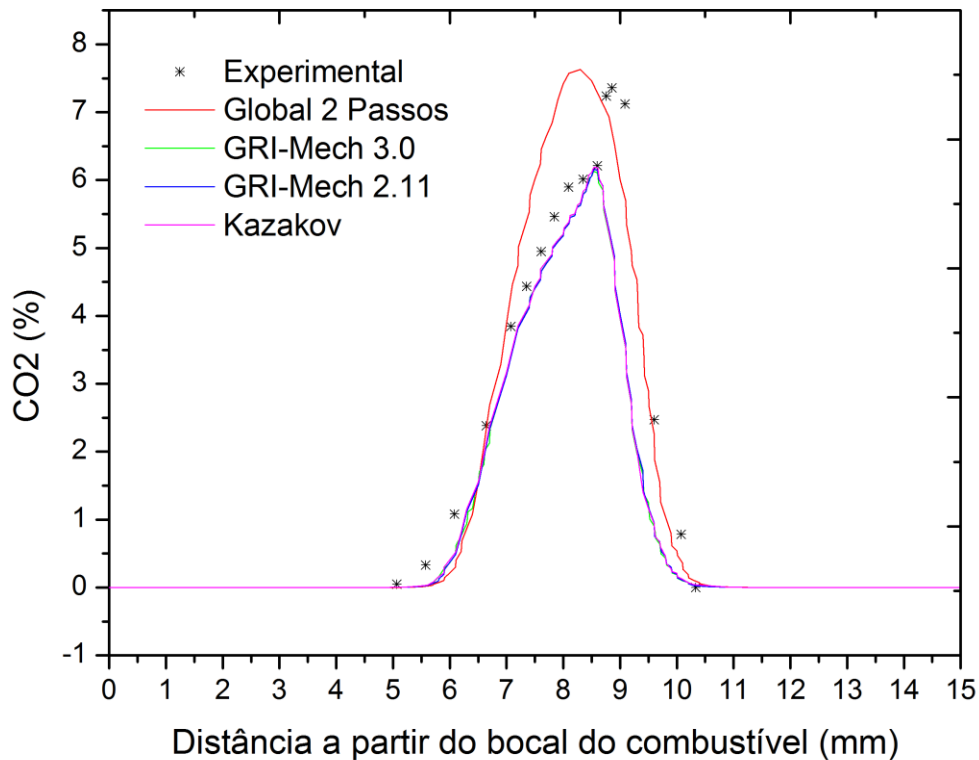


Figura 7.3 – Curvas para fração molar de CO<sub>2</sub> – Chama 3

## 7.2 Frações molares de CH<sub>4</sub>

As Figuras 7.4, 7.5 e 7.6 referem-se respectivamente a fração molar de CH<sub>4</sub> na Chama 1, Chama 2 e Chama 3. De maneira geral é apresentada uma boa concordância entre as previsões dos mecanismos e os valores medidos experimentalmente.

Na Figura 7.4, percebe-se que o mecanismo Global de Dois Passos apresentou um excelente desempenho na predição da concentração de CH<sub>4</sub>. Na parte inicial da reação do combustível, foi capaz de acompanhar os dados experimentais de maneira mais eficiente que os mecanismos mais detalhados. Já nas Figuras 7.5 e 7.6, apesar de acompanhar os resultados experimentais com um perfil coerente, o mecanismo Global de Dois Passos afastou-se um pouco dos mesmos. Os mecanismos GRI-Mech 3.0, GRI-Mech 2.11 e Kazakov e Frenklach, por sua vez, mostraram um resultado satisfatório, com pequenos desvios em relação ao resultado experimental.

Novamente os três mecanismos detalhados descreveram curvas extremamente próximas umas das outras, comprovando a coerência dos resultados. Percebe-se também, assim como nas figuras apresentadas na seção 7.1, que a variação dos parâmetros do ar fornecido foi acompanhada e traduzida pelos mecanismos de reação, com diferentes pontos para o início e fim das reações de CH<sub>4</sub>.



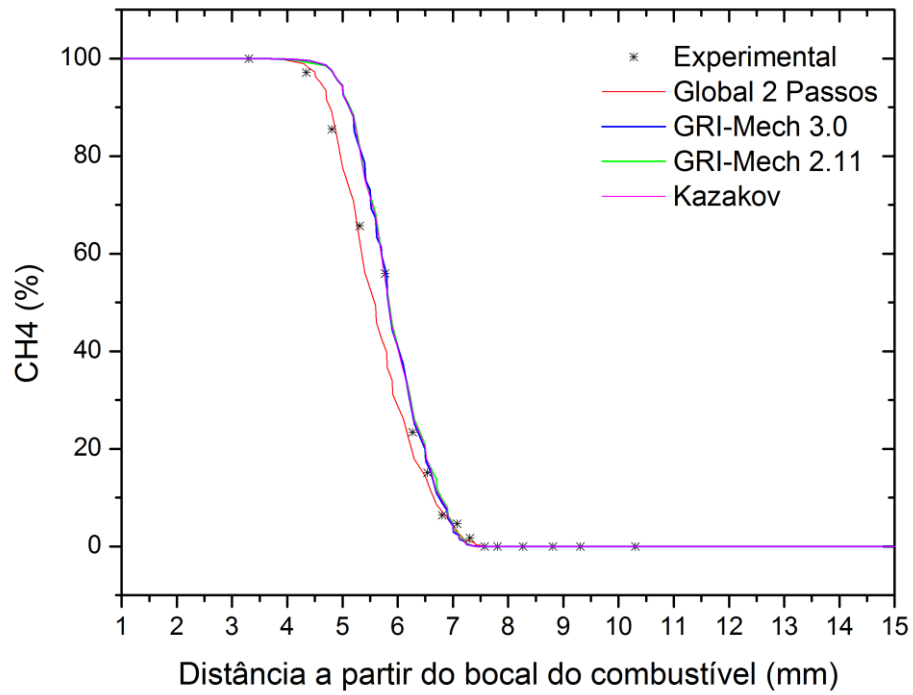


Figura 7.4 – Curvas para fração molar de CH<sub>4</sub> – Chama 1

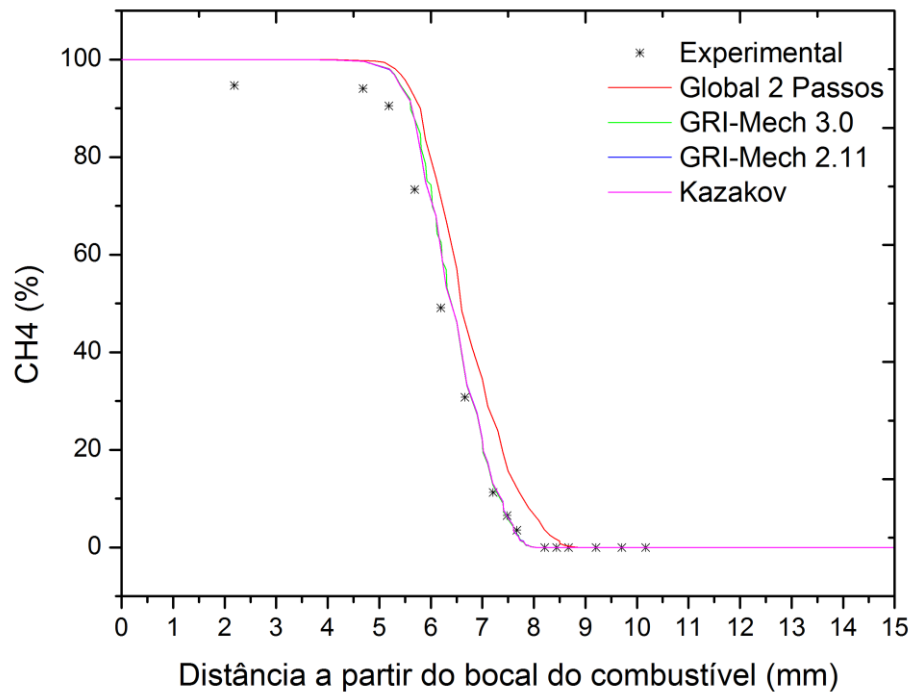


Figura 7.5 – Curvas para fração molar de CH<sub>4</sub> – Chama 2

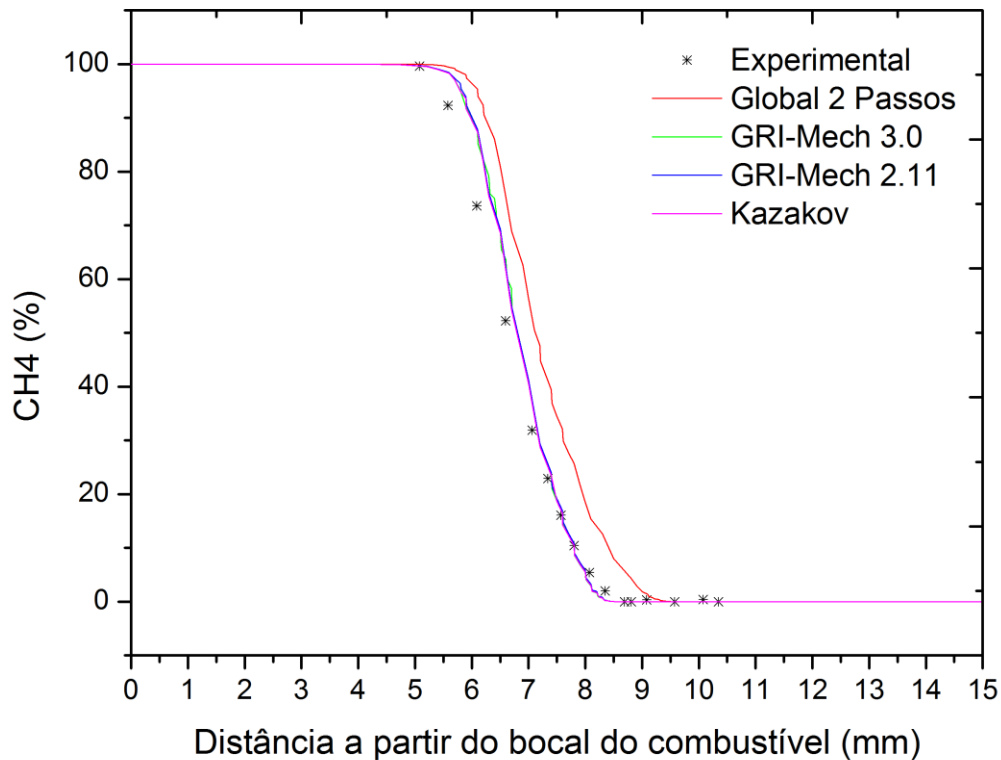


Figura 7.6 – Curvas para fração molar de CH<sub>4</sub> – Chama 3

### 7.3 Frações molares de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

Devido à semelhança do comportamento dos mecanismos de reação em relação às espécies N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, seus gráficos serão apresentados e analisados em conjunto.

Na Figura 7.7 identifica-se uma excelente predição para frações molares de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> por parte dos mecanismos GRI-Mech 3.0, GRI-Mech 2.11 e Kazakov e Frenklach. Especialmente no caso do gráfico de N<sub>2</sub>, a inclinação da curva dos mecanismos, no início das reações de nitrogênio, está perfeitamente de acordo com os resultados obtidos experimentalmente. Para as duas espécies – N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> – na Chama 1, o mecanismo Global apresenta curva com perfil satisfatório porém resultados levemente afastados do valor experimental.

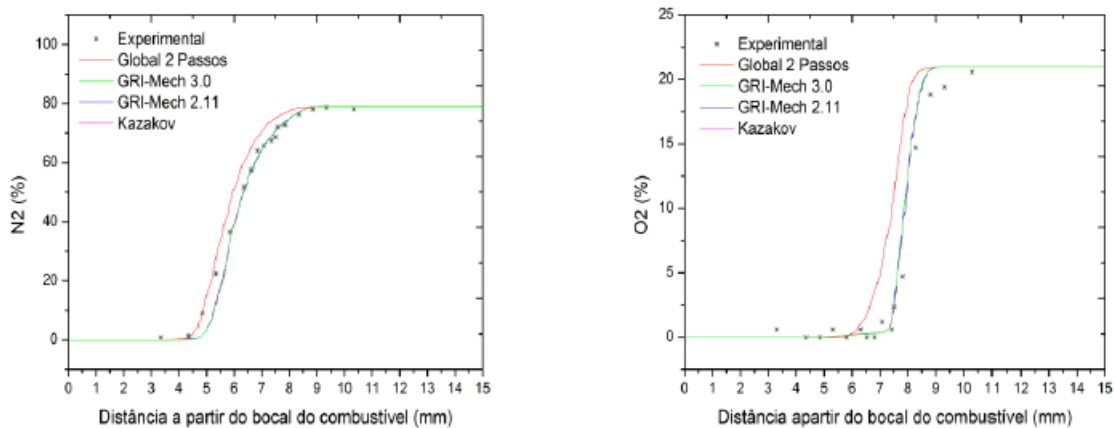


Figura 7.7 – Curvas para fração molar de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> – Chama 1

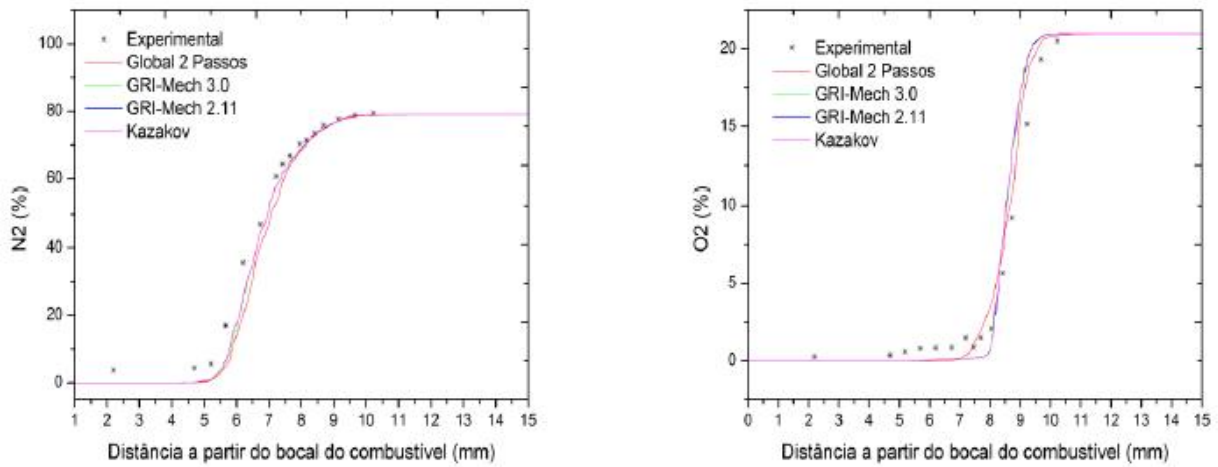


Figura 7.8 – Curvas para fração molar de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> – Chama 2

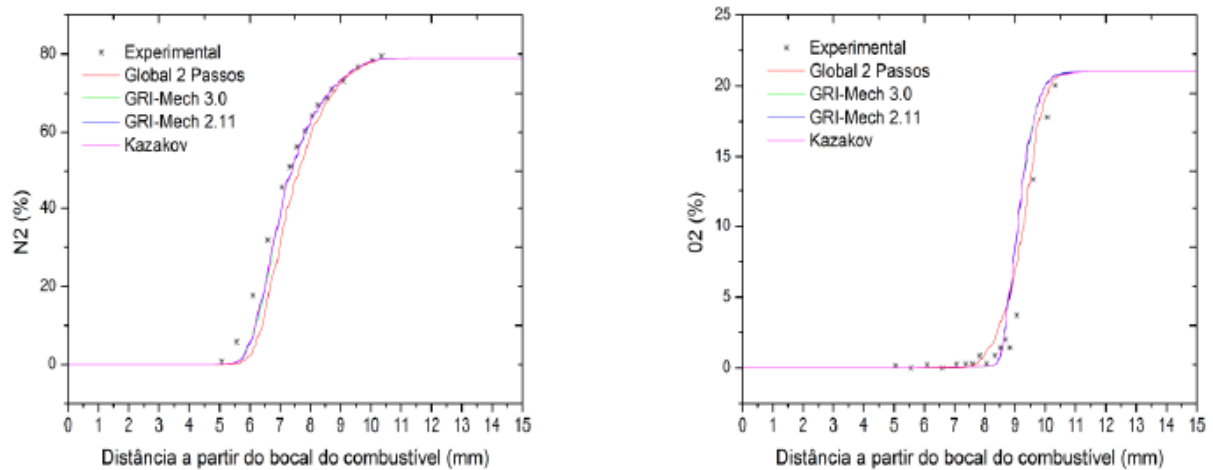


Figura 7.9 – Curvas para fração molar de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> – Chama 3

Nas Figuras 7.8 e 7.9 tanto os mecanismos detalhados - GRI-Mech 3.0, GRI-Mech 2.11 e Kazakov e Frenklach – como o Global de Dois Passos apresentam excelente concordância entre suas previsões e o resultado obtido experimentalmente. Com destaque para os resultados de N<sub>2</sub> que, assim como na Chama 1, simulam com perfeição os dados experimentais, no caso dos mecanismos detalhados.

Vale ressaltar que os dados experimentais para frações molares de O<sub>2</sub>, quando chegam a valores próximos a 3%, não decaem rapidamente. Ao invés disso, sua taxa de consumo reduz e a fração molar suavemente diminui até zero.

#### 7.4 Posição de estabilização da chama

Nos gráficos da temperatura em função da distância a partir do bocal do combustível, para as três chamas, é possível localizar o ponto de estabilização da chama através do ponto de temperatura máxima.

Novamente os três mecanismos detalhados apresentam valores próximos, nas três diferentes condições. O mecanismo Global de Dois Passos apresenta valores coerentes com

os mecanismos detalhados nas Chamas 2 e 3, porém na Chama 1 descreve uma posição deslocada à esquerda. A tabela 7.1 resume o posicionamento e temperaturas máximas das três chamas para os diferentes mecanismos.

Tabela 7.1: Temperaturas máximas e seus respectivos pontos.

Mecanismo	Chama 1		Chama 2		Chama 3	
	Posição (mm)	Temperatura (K)	Posição (mm)	Temperatura (K)	Posição (mm)	Temperatura (K)
Global 2 Passos	6,70	1993	7,91	1996	8,50	2021
GRI-Mech 3.0	7,34	1978	7,98	2049	8,44	2104
GRI-Mech 2.11	7,34	1970	7,97	2040	8,44	2098
Kazakov	7,32	1967	7,95	2042	8,43	2102

Nota-se a modificação do ponto de temperatura máxima para longe do bocal de combustível com a variação da velocidade do ar de entrada e o aumento de sua temperatura. Fica evidente também a grande concordância entre os valores dos mecanismos detalhados para posição e temperatura máxima nas Chamas 1, 2 e 3. Salienta-se também a boa resposta do mecanismo Global de Dois Passos nas Chamas 2 e 3.

## 8. CONCLUSÕES

Este trabalho comparou diferentes mecanismos de reação para descrever a combustão de metano em ar – GRI-Mech 3.0, GRI-Mech 2.11, Kazakov e Franklach, Global de Dois Passos – através da simulação numérica no software CHEMKIN de uma chama difusiva em escoamento contracorrente. Os resultados das simulações foram comparados ao experimento conduzido por Lim *et alii*, 2000.

Os resultados obtidos, de maneira geral, se mostraram coerentes com os valores experimentais. O mecanismo Global de Dois Passos se mostrou eficiente na predição das frações molares de  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $O_2$ , porém apresentou significativos desvios para frações molares de  $CO_2$  – sinalizando a necessidade de se incluir mais reações de  $CO_2$  para permitir um melhor detalhamento da modelagem da formação e consumo do dióxido de carbono. Tanto o mecanismo GRI-Mech 3.0, como o GRI-2.11 e o mecanismo de Kazakov e Frenklach, mostraram resultados muito semelhantes uns aos outros para todas as espécies e condições analisadas. Além de coerentes entre si, os mecanismos detalhados apresentaram resultados muito próximos aos valores experimentais, deixando clara sua excelente capacidade de predição para concentrações de  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$  neste tipo de condição. Kazakov e Frenklach, 1994, é o mecanismo com o menor número de espécies e reações entre os mecanismos detalhados e se mostrou capaz de apresentar resultados extremamente precisos, quando comparado a dados experimentais e outros mecanismos. Sendo assim, se torna o mecanismo mais indicado para ser utilizado em chamas contracorrente semelhantes às ensaiadas, garantindo uma reduzida demanda computacional e um resultado excelente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bowman, C.T., Hanson, R.K., Davidson, D.F. Gardiner Jr., W.C., Lissianski, V., Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach M., and Goldenberg, M., “**GRI-Mech 2.11**”, 1996. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/) acessado em 28/05/2012

Centeno, F. R., “**Mecanismos de Reação de Metano em chamas difusivas de contracorrente para aplicação na modelagem da transferência de calor radiante**”, Mec127 – Combustão II, UFRGS, 2011

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

Im, H., “**Numerical Studies of Transient Opposed-Flow Flames using Adaptive Time Integration**”, KSME International Journal, vol. 14, No. 1, pp 103-112, 2000

Kaufman, F., “**Chemical Kinetics and Combustion: intricate paths and simple steps**”, Nineteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, pp 1-10, 1982

Kazakov, A., and Frenklach, M. “**Reduced Reaction Sets based on GRI-Mech 1.2**”, 1994. <http://www.me.berkeley.edu/drm/> acessado em 28/05/2012

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

Lim, J.; Gore, J., and Viskanta, R., “**A Study of the Effects of Air Preheat on the Structure of Methane/Air Counterflow Diffusion Flames**”, Combustion and Flame, vol. 121, p 262-275, 2000

Lutz, A. E., Kee, R. J., Grcar, J. F., and Ruply, F. M., “**OPPDIFF**”, Sandia Report SAND96-8243, 1996.

Smith, Gregory P.; Golden, David M.; Frenklach, Michael; Moriarty, Nigel W.; Eiteneer, Boris; Goldenberg, Mikhail; Bowman, C. Thomas; Hanson, Ronald K.; Song, Soonho; Gardiner Jr., William C.; Lissianski, Vitali V.; and Qin, Zhiwei, “**GRI-Mech 3.0**”, 1999. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/) acessado em 28/05/2012

Turns, Stephen R., “**An Introduction to Combustion – Conception and Applications**”, McGraw-Hill, 2000

Von Karman, T., “**Über laminare und turbulente Reibung**” Math. Mech. 1 pp 233-252, 1921.

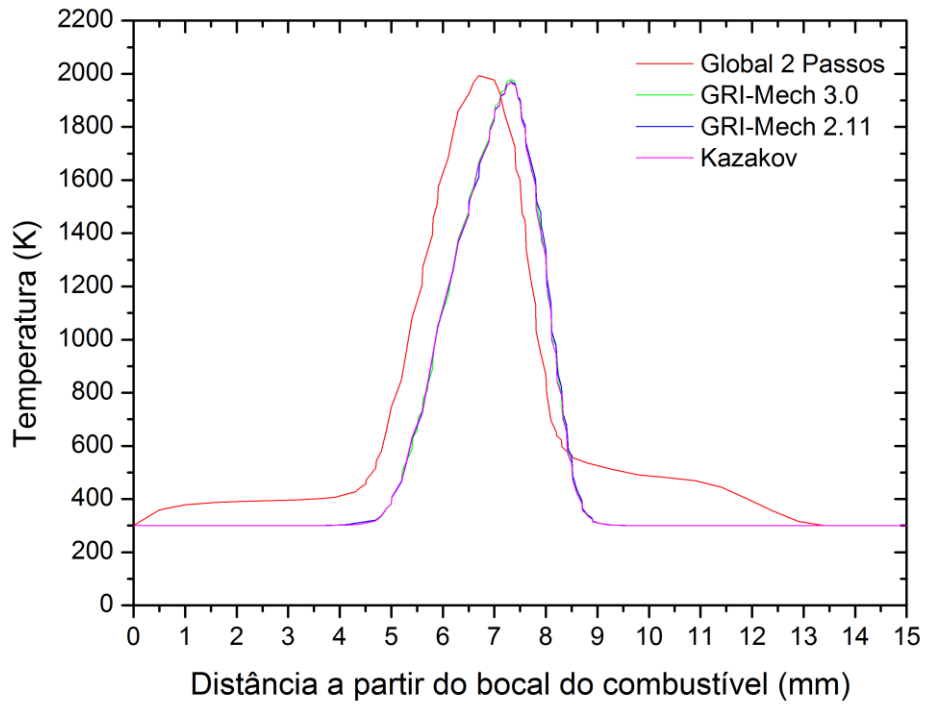
Westbrook, C., Mizobuchi, Y., Poinot, T., Smith, P., Warnatz, J., “**Computational combustion**”, Proceedings of the Combustion Institute, vol. 30, pp 125–157, 2005.

Westbrook, C., and Dryer, F., “**Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames**”, Combustion Science and Technology, vol. 27, pp 31-43, 1981.

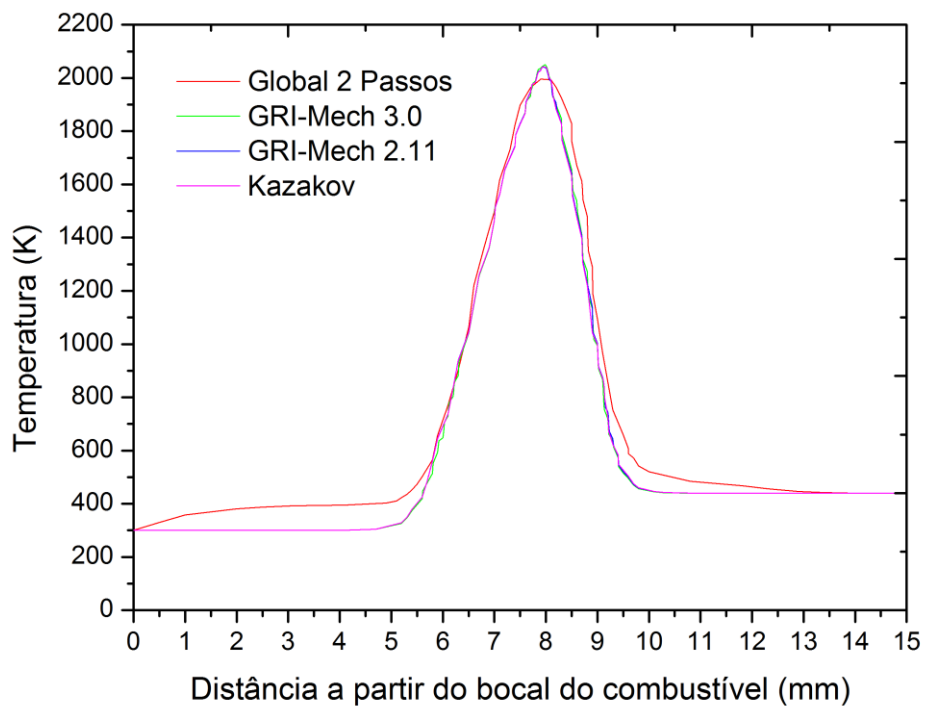
## APÊNDICE I

## Curvas de Temperatura

Chama 1:



Chama 2:



Chama 3:

