

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**ESTUDO NUMÉRICO DE CHAMAS LAMINARES DIFUSIVAS DE CH_4
DILUÍDO COM CO_2 EMPREGANDO MECANISMOS CINÉTICOS
GLOBAIS E A TÉCNICA *FLAMELET-GENERATED MANIFOLD***

por

Cristian Alex Hoerlle

Dissertação para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Fevereiro de 2015.

**ESTUDO NUMÉRICO DE CHAMAS LAMINARES DIFUSIVAS DE CH_4
DILUÍDO COM CO_2 EMPREGANDO MECANISMOS CINÉTICOS
GLOBAIS E A TÉCNICA *FLAMELET-GENERATED MANIFOLD***

por

Cristian Alex Hoerlle

Engenheiro Mecânico

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira

Aprovada por:

Prof. Dra. Thamy Cristina Hayashi (PROMEC - UFRGS/ Porto Alegre - Brasil)

Prof. Dra. Adriane Prisco Petry (PROMEC - UFRGS/ Porto Alegre - Brasil)

Prof. Dr. Rogério Gonçalves dos Santos (FEM - UNICAMP/ São Paulo - Brasil)

Prof. Dr. Luiz Alberto Oliveira Rocha

Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 27 de Fevereiro de 2015.

"Inspiration is hard to come by. You have to take it where you find it."

Bob Dylan

AGRADECIMENTOS

Essa Dissertação não poderia ter sido produzida sem a ajuda de muitas pessoas: professores, colegas, amigos e família. Eu gostaria de agradecer o Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira, meu orientador, por suas contribuições, seu tempo e dedicação durante a realização deste trabalho, e ao Leonardo Zimmer pelo auxílio com a técnica FGM. Também gostaria de expressar meus agradecimentos aos demais integrantes do Laboratório de Combustão pelas produtivas discussões, cobranças e também pelos momentos de descontração. Todos contribuíram muito para meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Quero agradecer a CAPES pelo auxílio financeiro, a toda equipe do Departamento de Engenharia Mecânica - UFRGS - pelo auxílio institucional. Ao PROMEC, espero ter retribuído com dedicação à oportunidade de realizar o mestrado com essa excelente equipe de professores.

Por último e mais importante, deixo o mais caloroso obrigado ao meu pai Pécio Enio, a minha mãe Cledi Esther e a minha irmã Sara Thaís pela confiança, compreensão e incentivo; e em especial, a minha namorada Camila pelo amor, apoio, senso de humor e otimismo que me dão energias para seguir em frente e tornam minha vida muito mais agradável.

Ratificando, à todas estas pessoas que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para o sucesso de mais essa etapa na minha vida: muito obrigado.

RESUMO

Simulações de chamas empregando mecanismos cinéticos detalhados são problemas computacionalmente demandantes. Por esse motivo, mecanismos reduzidos e técnicas de redução de cinética química vêm sendo desenvolvidos buscando uma melhor eficiência computacional. Mecanismos globais de poucos passos são particularmente populares pela simplicidade de programação nos códigos disponíveis. Assim, o objetivo da presente dissertação é avaliar modelagens simplificadas de cinética química na simulação numérica de chamas laminares 1D e 2D de metano diluído com dióxido de carbono. Mecanismos globais de 1, 2 e 4-passos são avaliados em comparação com o mecanismo detalhado GRI-Mech 3.0 na simulação unidimensional de chamas difusivas contra-corrente. O mecanismo global de melhor desempenho é então usado nas simulações bidimensionais de chamas difusivas tipo jato em comparação com a técnica de redução *Flamelet-Generated Manifold*. Observou-se que o mecanismo de 4-passos estudado apresenta bons resultados para o campo de temperaturas e para as principais espécies químicas, tanto nas simulações unidimensionais quanto nas bidimensionais. No entanto, espécies minoritárias como o CO e H_2 não são bem reproduzidas. Fenômenos como posição de estabilização e penetração de oxidante na base de chamas tipo jato também não são capturadas quando o mecanismo global é usado. Por outro lado, a técnica FGM se mostrou capaz de prever tais fenômenos e resultou, adicionalmente, em um ganho computacional expressivo.

Palavras-chave: mecanismo global de reação, *flamelet-generated manifold*, chamas difusivas laminares, diluição com CO_2 .

ABSTRACT

Numerical simulations of flames employing detailed kinetic mechanisms are computationally demanding problems. For this reason, reduced mechanisms and techniques of chemical kinetic reduction have been developed aiming better computational efficiency. Global mechanisms formed by few steps are particularly popular due to the simplicity of programming them in available codes. Thus, the objective of the present dissertation is to evaluate simplified chemical kinetics models in 1D and 2D numerical simulations of methane diluted with carbon dioxide laminar flames. Global mechanisms formed by 1, 2 and 4-steps are evaluated in comparison with the detailed mechanism GRI-Mech 3.0 in one-dimensional simulations of counterflow diffusive flames. The global mechanism with best performance is then used in two-dimensional simulations of diffusive jet flames for a comparison with the chemical reduction technique FGM. It was observed that a 4-step mechanism presented good results for temperature and major chemical species for both one and two-dimensional simulations. However, minor species like CO and H_2 are not well reproduced. Phenomena such as stabilization position and oxygen penetration in the jet flame base are also not captured when the global mechanism is used. On the other hand, the technique *Flamelet-Generated Manifold* demonstrated to predict those phenomena and resulted, additionally, in an expressive computational gain.

Keywords: Global reaction mechanism, flamelet-generated manifold, methane combustion, laminar diffusion flame, CO_2 dilution.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Diluição do combustível com CO_2	5
1.2	Estudos numéricos em chamas laminares de metano	7
1.3	Objetivos	10
1.4	Organização do trabalho	11
2	MODELAGEM DE CHAMAS LAMINARES DIFUSIVAS	12
2.1	Equações de conservação	12
2.1.1	Equação da conservação de massa	12
2.1.2	Equação de conservação da quantidade de movimento linear	12
2.1.3	Equação de conservação de massa das espécies químicas	13
2.1.4	Equação de conservação de energia	15
2.2	Considerações gerais	17
2.3	Modelagem da cinética química	18
2.4	Modelagem da radiação térmica	19
2.4.1	Aproximação para meios opticamente finos	20
2.5	Método dos Volumes Finitos	21
3	ESTUDO DE MECANISMOS CINÉTICOS EM CHAMAS UNIDIMENSIONAIS CONTRA-CORRENTE	23
3.1	Modelagem de chamas unidimensionais contra-corrente	24
3.2	Mecanismos de cinética química	25
3.2.1	Mecanismo Detalhado	26
3.2.2	Mecanismo <i>Skeleton</i>	27
3.2.3	Mecanismos globais	28
3.3	Descrição do problema	31
3.4	Resultados e discussões	34
3.4.1	Perfis de Velocidade	35
3.4.2	Consumo dos reagentes	37

3.4.3	Perfis de temperatura e espécies químicas	37
3.4.4	Temperatura máxima em relação a taxa de deformação de chama.....	43
3.4.5	Precisão dos mecanismos globais	45
3.4.6	Influência da radiação térmica	48
3.5	Conclusões parciais	51
4	COMPARAÇÃO ENTRE O MECANISMO DE 4-PASSOS E A TÉCNICA FGM PARA SIMULAÇÕES DE CHAMAS TIPO JATO DE CH_4 DILUÍDAS COM CO_2	54
4.1	Descrição do problema	54
4.2	Técnicas de redução de cinética química	55
4.2.1	<i>Flamelet-Generated Manifold</i>	56
4.3	O método numérico	63
4.3.1	Técnicas para aceleração do processo iterativo para simulações empregando mecanismo global	65
4.3.2	Procedimento de solução empregando mecanismo global	66
4.3.3	Procedimento de solução empregando a técnica FGM.....	67
4.4	Validação da Metodologia FGM.....	68
4.4.1	Construção do <i>Manifold</i>	68
4.4.2	Simulações bidimensionais	69
4.5	Simulação de chamas difusivas tipo jato de $CH_4 - CO_2$	72
4.5.1	Construção do <i>manifold</i>	73
4.5.2	Simulações bidimensionais	75
4.6	Conclusões parciais	88
5	CONCLUSÕES	90
5.1	Proposta para trabalhos futuros.....	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
	APÊNDICE A	102
	APÊNDICE B	105

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
a	Taxa de deformação de chama
a_i	Fator de ponderação da espécie i
c_p	Calor específico
$\mathcal{D}_{i,j}$	Coefficiente de difusão binária da espécie i em relação à espécie j
$D_{i,j}$	Coefficiente de difusão binária multicomponente
$\mathcal{D}_{i,M}$	Coefficiente médio de difusão mássica da espécie i na mistura
\mathcal{D}_i^T	Coefficiente de difusão térmica
E_a	Energia de ativação
\vec{g}	Vetor de forças de campo
h	Entalpia
\hat{I}	Tensor de identidade
\vec{J}_i	Vetor do fluxo difusivo mássico
k	Constante de reação
K	Estiramento de chama
\mathbf{k}_p	Coefficiente de absorção médio de Planck
K_c	Constante de equilíbrio baseado na concentração
K_p	Constante de equilíbrio baseado na pressão
Le	Número de Lewis
MW	Massa molecular
p	Pressão
r	Direção radial
R_u	Constante universal dos gases
t	Tempo
T	Temperatura
\vec{v}	Vetor velocidades
X_i	Fração molar da espécie i

x	Direção axial
\mathcal{Y}	Variável de controle \mathcal{Y}
Y_i	Fração mássica da espécie i
Z_t	Fração de mistura transportada
Z	Fração de mistura

Símbolos Gregos

α	Ordem da reação
β	Expoente da temperatura da equação de Arrhenius
ρ	Massa específica
λ	Condutividade térmica
μ	Viscosidade dinâmica
ν	Coefficiente estequiométrico
ϕ	Escalar qualquer
ε_φ	Parâmetro de precisão
$\dot{\omega}$	Termo fonte químico da equação de conservação das espécies químicas
$\bar{\omega}_j$	Taxa de reação líquida da reação j
$\hat{\tau}$	Tensor de tensões
ξ_t	Função de transição para taxas de reações globais

Sub-Índices

f	Sentido direto de reação
r	Sentido reverso de reação
i	Espécie i
j	Espécie ou reação j
<i>GRI.3.0</i>	Mecanismo detalhado GRI-Mech 3.0
<i>Glob.</i>	Mecanismo global qualquer

Super-Índices

'	Reagentes
"	Produtos

Lista de abreviaturas

<i>CSP</i>	<i>Computational Singular Perturbation</i>
<i>CFD</i>	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
<i>DNS</i>	<i>Direct Numerical Simulation</i>
<i>DRG</i>	<i>Direct Relation Graph</i>
<i>ETR</i>	Equação da Transferência Radiante
<i>FGM</i>	<i>Flamelet-Generated Manifold</i>
<i>ILDm</i>	<i>Intrinsic-Low Dimensional Mnifold</i>
<i>ISAT</i>	<i>In-Situ Adaptative Tabulation GRI – Mech3.0</i>
<i>LBL</i>	<i>Line-By-Line</i>
<i>LES</i>	<i>Large Eddies Simulation</i>
<i>OTA</i>	<i>Optical Thin Aproximation</i>
<i>QSSA</i>	<i>Quasi Steady-State Assumption</i>
<i>RANS</i>	Reynolds Average Navier-Stokes

Lista de Figuras

3.1	Configuração do queimador para chamas difusivas tipo contra-corrente.	23
3.2	Perfis de velocidade para chamas diluídas contra-corrente unidimensionais, obtidos para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (a) e (b), e para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (c) e (d).	36
3.3	Perfis de consumo de combustível (vermelho) e oxidante (azul) para chamas diluídas contra-corrente unidimensionais, obtidos para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (a) e (b), e para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (c) e (d)	38
3.4	Perfis de temperatura nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 100 \text{ s}^{-1}$	39
3.5	Perfis de espécies químicas nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 100 \text{ s}^{-1}$	41
3.6	Perfis de temperatura nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 10 \text{ s}^{-1}$	42
3.7	Perfis de espécies químicas nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 10 \text{ s}^{-1}$	44
3.8	Relação da temperatura máxima com a taxa de deformação da chama para as condições de simulação $D20$ e $D40$	45
3.9	Parâmetro de precisão ε_φ de algumas variáveis dos mecanismos globais em relação ao GRI-Mech 3.0 para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (marcadores azuis) e $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (marcadores vermelhos), para duas condições de diluição: (a) $D20$ e (b) $D40$	46
3.10	Parâmetro de precisão dos perfis de CO obtidos com os mecanismos globais em relação ao GRI-Mech 3.0 para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (marcadores azuis) e $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (marcadores vermelhos), para duas condições de diluição: $D20$ e $D40$	47
3.11	Valores médios do parâmetro de precisão referentes aos mecanismos globais.	47
3.12	Relação da temperatura máxima com a taxa de deformação da chama para as condições de simulação $D20$ e $D40$. Simulações considerando radiação térmica computada pelo modelo OTA	50
3.13	Perfis de temperatura e espécie química nas condições de simulação $D20$ e $D40$, para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ e $a = 10 \text{ s}^{-1}$ considerando radiação térmica.	52

4.1	Configuração do queimador para chamas difusivas tipo jato.	55
4.2	Metodologia empregada na técnica FGM.	62
4.3	Condições de contorno do problema, de acordo com as simulações pertinentes a cada abordagem da cinética química.	64
4.4	Refino dos volumes de controle baseados no nível de refino do algoritmo de malhas adaptativas.	65
4.5	Representação do termo fonte da variável de controle $\dot{\omega}_Y$ (a) e da temperatura (b) em função das variáveis Z_t e \mathcal{Y} , para o <i>manifolds</i> obtido por Verhoeven et al., 2012.	69
4.6	Comparação dos perfis da variável de progresso entre o mecanismo detalhado e a técnica FGM em simulações unidimensionais de chama contra-corrente para $a = 1 \text{ s}^{-1}$	70
4.7	Comparação dos perfis de temperatura (a) e fração mássica de H_2 (b) entre mecanismo detalhado e a técnica FGM em simulações unidimensionais de chama contra-corrente para $a = 1 \text{ s}^{-1}$	70
4.8	Perfis radiais de temperatura e Y_{CO} obtidos a altura de 0.01 m da saída do queimador pertinentes a cada nível de refino da malha para o caso de Verhoeven et al., 2012	71
4.9	Representação na malha sujeita a nível 2 de refino por gradientes de Z_t e \mathcal{Y} , e do campo de \mathcal{Y} (com valores entre 0 e 1).	71
4.10	Perfis de temperatura (a) e fração mássica de CO (b) em $h = 0,01 \text{ m}$ (superior), $h = 0,04 \text{ m}$ (intermediário) e $h = 0,08 \text{ m}$ (inferior) para a solução detalhada e FGM de Verhoeven et al., 2012 e o calculado.	73
4.11	Comparação dos perfis de fração mássica das espécies CO (a) e H_2 (b) entre o mecanismo detalhado e a técnica FGM. Simulações unidimensionais de chama contra-corrente para $a = 1, 10$ e 100 s^{-1}	75
4.12	Representação do termo fonte da variável de progresso ($\dot{\omega}_Y$) (a) e da temperatura (b) em função das variáveis Z_t e \mathcal{Y} , para o <i>manifolds</i> obtido para a mistura combustível de $D20$	76
4.13	Perfis radiais de temperatura e Y_{CO} obtidos para $h = 0.01 \text{ m}$ pertinentes a cada nível de refino da malha. Simulação $D20$ empregando o mecanismo global.	77

4.14	Campos de temperatura para as chamas de $CH_4 - CO_2/Ar$ obtidos pela técnica FGM (campos do lado esquerdo, de -0,02 m a 0,00 m) e pelo mecanismo global $4stp-JL$ (campos do lado direito, 0,00 m a 0,02 m).	78
4.15	Perfis de temperatura no eixo de simetria para chamas bidimensionais do tipo jato diluídas com CO_2	79
4.16	Perfis radiais de fração mássica do combustível (linhas vermelhas) e oxidante (linhas azuis) para chamas bidimensionais tipo jato diluídas, para $h = 0,01$ m.	80
4.17	Perfis de fração mássica do combustível (CH_4) e oxidante (O_2) no eixo de simetria para chamas bidimensionais tipo jato diluídas.	81
4.18	Fração mássica de O_2 obtidas para a condição $D40$ empregando o FGM (de -0,02 m a 0,00 m) e o $4stp-JL$ (de 0,00 m a 0,20 m).	82
4.19	Perfis radiais da temperatura para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.	83
4.20	Perfis radiais da fração mássica de H_2O para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.	84
4.21	Perfis radiais da fração mássica de CO_2 para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.	85
4.22	Perfis radiais da fração mássica de CO para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.	86
4.23	Perfis radiais da fração mássica de H_2 para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,8 m (figuras superiores), a 0,4 m (figuras intermediárias) e a 0,1 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.	87
B-1	Perfis de fração mássica de CO e H_2 obtidos com mecanismo detalhado e <i>skeleton</i> para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ e $a = 10 \text{ s}^{-1}$, nas condições de simulação $D20$ e $D40$	105

Lista de Tabelas

2.1	Coeficientes de ajuste polinomial para o cálculo dos coeficientes de absorção média de Planck das espécies emitantes.	22
3.1	Passos de reação em mecanismos globais para a oxidação de metano.	29
3.2	Taxas de reação (no sistema SI) dos mecanismos globais em estudo. As reações consideradas são apresentados na Tab. 3.1.	32
3.3	Composição da mistura de combustível (em fração molar e mássica) empregadas nas simulações de chamas difusivas do tipo jato.	32
4.1	Composição da mistura de combustível (em fração molar e mássica) empregadas nas simulações de chamas difusivas do tipo jato.	74

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que o controle do fogo pelo Homo Erectus ocorreu a 500000 a.C., aproximadamente 1,3 milhões de anos após seu surgimento. Ele interferiu na forma do hominídeo comer, pensar, se proteger, criar e conviver em sociedade. Wrangham, 2010, defende que o cozimento dos alimentos permitiu alterações biológicas e sociais na vida dos hominídeos, entre elas se destacam o crescimento do cérebro e o surgimento de relações comunitárias, além de permitir mais tempo livre para as demais tarefas. Segundo Goudsblom, 2004, o domínio sobre o fogo também tornou os hominídeos menos dependentes dos fenômenos e processos naturais, o que permitiu estabelecer residência. Estes fatos levaram ao estreitamento das relações entre indivíduos, resultando, mais tarde, na domesticação de plantas e animais, além da criação de armas de defesa. Assim, o fogo pode ser considerado como a primeira tecnologia capaz de modificar o mundo, sendo importante no desenvolvimento de tecnologias mais avançadas. Além de melhorar a qualidade de vida, sob ponto de vista tecnológico o fogo permitiu a criação de novos materiais e ferramentas, e impulsionou (mais recentemente na história de seu uso) o surgimento das primeiras indústrias através das máquinas a vapor. Conseqüentemente, a multiplicação das indústrias com a Revolução industrial no século XVIII levou à necessidade de se utilizar combustíveis mais eficientes, e de se criar novas tecnologias de combustão. Assim, percebe-se que a combustão e o desenvolvimento humano sempre andaram lado a lado.

Atualmente a combustão representa uma grande parcela de conversão energética no mundo. De toda energia utilizada pela humanidade, aproximadamente 90% é proveniente direta ou indiretamente dos diferentes processos de combustão. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2014) no ano de 2012 o fornecimento primário de energia no mundo foi proveniente de óleo, 31,4%, carvão e turfa, 29,0%, gás natural, 21,3%, biocombustíveis e lixo, 10,0%, nuclear, 4,8%, hidráulica, 2,4%, e outras energias renováveis (solar, eólica, geotérmica) com 1,1%. As expectativas são de que os combustíveis fósseis ainda representarão a maior parcela do fornecimento energético no planeta até o ano de 2035, mesmo com o aumento do uso de energias renováveis e nuclear. Em 2013 no Brasil, mesmo sendo um dos países com maior disponibilidade de energias renováveis em sua matriz energética, de acordo com Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014) apenas 20,4% do fornecimento

primário de energia não foi proveniente de processos de combustão. Assim, embora o modo como vivemos venha sendo continuamente revolucionado pelos avanços tecnológicos, ainda continuamos dependentes de combustíveis como principal fonte energética.

A combustão é de grande importância devido à sua presença em equipamentos e processos industriais e domésticos. Como exemplos de sua aplicação é possível citar: fogões residenciais, aquecedores de água, turbinas a gás, motores de combustão interna, caldeiras geradoras de vapor, fornos industriais e secadores. Em todos estes equipamentos, parte da energia disponível no combustível é liberada em sua queima na forma de gases quentes e radiação térmica. As chamas estão geralmente confinadas em uma câmara de combustão ou estabilizadas em um queimador, onde a energia liberada durante o processo de oxidação pode sofrer dois tipos de conversão: mecânica e térmica. No primeiro caso, a expansão dos gases é aproveitada para produzir trabalho mecânico, como ocorre em turbinas a gás e motores. No segundo caso, há a transferência de calor por convecção e radiação para as paredes de trocadores de calor ou para cargas inseridas em fornos.

Nestes equipamentos, as chamas se classificam quanto à mistura dos reagentes em dois grupos: não pré-misturadas (difusivas) e pré-misturadas. Em chamas difusivas os reagentes se encontram inicialmente separados e a combustão depende da difusão das espécies químicas na direção normal à interface entre o combustível e o oxidante, chamada de frente de chama. O combustível e o oxidante se difundem em direção a essa interface, enquanto os produtos da combustão se difundem para longe dela. A frente de chama se localiza na região onde os reagentes alcançam determinado nível de mistura (proporção estequiométrica), e assim, as chamas difusivas tendem a ser mais estáveis. Por outro lado, as chamas pré-misturadas ocorrem quando os reagentes se encontram inicialmente misturados em nível molecular. Estas chamas se propagam com determinada velocidade, perpendicularmente à frente de chama, na direção oposta ao escoamento, ou seja, em direção à região de injeção dos gases. Assim, esse tipo de chama apenas se estabiliza quando a velocidade dos gases não queimados se iguala à velocidade de propagação da chama. Como consequência, as chamas pré-misturadas exigem maior cuidado controle para garantir sua estabilização e a não ocorrência da propagação da reação em direção ao queimador (retorno de chama - *flashback*), afim de evitar riscos de explosão e danos aos equipamentos, ou extinção por descolamento da chama (*blowoff*). Neste contexto, as chamas difusivas são preferíveis em

aplicações industriais por questões de segurança.

Indiferente do tipo de chama e de sua aplicação, a formação de poluentes é intrínseca ao processo de combustão e indesejada. Conhecer em detalhes os fenômenos envolvidos na combustão é importante para a redução de impactos ambientais. Assim, um processo de combustão eficiente apresenta, dentre outros aspectos, baixas emissões de produtos nocivos. Dentre as atividades humanas, o processo de oxidação de combustíveis é responsável por uma significativa parcela de emissões de gases poluentes e particulados na atmosfera. Poluentes como hidrocarbonetos não queimados (HC), monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), óxidos de nitrogênio (NO e NO_x), dióxido de carbono (CO_2) e fuligem causam degradações do meio ambiente e danos na saúde humana. Políticas governamentais visando à redução da emissão de gases tóxicos e de efeito estufa vêm sendo adotadas em todo o mundo. Essas maiores exigências tornam a redução de poluentes um dos aspectos significativos para a competitividade de indústrias que usam intensamente o processo de combustão.

Conhecer detalhadamente os diversos fenômenos físicos envolvidos em processos de combustão é de suma importância, dado o intenso emprego da combustão na geração de energia e potência. Sistemas de combustão modernos visam alta eficiência energética, alta confiabilidade e mínima emissão de poluentes. Desta forma, o desenvolvimento de equipamentos e processos que atendam estas exigências trás importantes desafios. Uma característica do estudo desta área é relacionar em um único problema diversos campos de conhecimento como mecânica dos fluidos, termodinâmica, transferência de calor e cinética química. Neste contexto, ferramentas numéricas de modelagem, capazes de prever as características deste processo, assumem um papel estratégico.

O fenômeno da combustão tem sido estudado numericamente por décadas. Alguns dos primeiros trabalhos datam do início dos anos 70 (Westbrook e Dryer, 1984). No entanto, em muitos casos ainda é difícil alcançar soluções satisfatórias com eficiência computacional, como no caso de simulações multidimensionais empregando mecanismos detalhados de cinética química ou quando modelos de formação de fuligem e radiação térmica são considerados. Nestes casos, as simulações podem demorar semanas até que os resultados estejam disponíveis para análise. A grande não-linearidade das taxas de reações e o forte acoplamento entre as equações de transporte tornam a convergência do sistema um grande desafio.

Estudos da combustão por métodos numéricos estão crescendo em importância como

uma ferramenta para pesquisas científicas e desenvolvimento e otimização industrial. Trabalhos experimentais são usualmente custosos e difíceis de serem realizados devido à escala ou à complexidade dos fenômenos, assim, os métodos numéricos se posicionam como uma alternativa mais acessível para a compreensão da estrutura e dinâmica de chamadas. Porém, um dos seus maiores problemas é o aumento significativo do custo computacional quando simulações visam representar fenômenos multi-escala em geometrias complexas empregando o modelo de taxas de reação de Arrhenius. Este tempo é proporcional à dimensão da malha computacional e a segunda ou terceira ordem do número de espécies reagentes (Frassoldati et al., 2009). Por esse motivo, a química da combustão frequentemente necessita ser reduzida para apenas algumas reações e espécies, mesmo com o constante aumento do poder computacional. A adoção de uma modelagem química detalhada em simulações de combustão é possível, porém, seu uso ainda é restrito à áreas de pesquisa, o que resulta na necessidade de desenvolvimento de mecanismos globais ou métodos de redução como ferramentas de engenharia.

Vários mecanismos têm sido desenvolvidos para a modelagem da oxidação de metano. Justifica-se isso porque o gás natural desempenha uma papel importante na matriz energética mundial, com o metano correspondendo aproximadamente 90% de sua composição. Os mecanismos cinéticos de reação química podem ser divididos em detalhados, *skeleton*, reduzidos por aproximação de equilíbrio parcial e estado estacionário, e globais. Os mecanismos detalhados (Westbrook, 1985, Lutz, 1988, Miller e Bowman, 1989, Frenklach et al., 1994, Konnov, 2009) contabilizam somente reações elementares, isto é, reações que supostamente ocorrem no nível molecular. Mecanismos *skeleton* (Miller et al., 1984, Kazakov e Frenklach, 1994, Sankaran et al., 2007 e Lu e Law, 2008) são geralmente reduzidos de mecanismos detalhados, dos quais são descartadas as reações pouco importantes. Eles são formados por dezenas de reações em detrimento de centenas de reações dos mecanismos detalhados e visam modelar adequadamente o processo de combustão com maior eficiência computacional. Mecanismos globais (Westbrook e Dryer, 1981, e Jones e Lindstedt, 1988) são opções frequentemente utilizadas como uma primeira aproximação para resolver numericamente problemas de combustão com eficiência computacional, pois eles apresentam somente poucos passos de reação. Mecanismos reduzidos também podem ser obtidos através de um uso sistemático de aproximações de estado estacionário e equilíbrio parcial para deter-

minadas espécies reagentes (Peters e Williams, 1987), todavia, as expressões resultantes são complicadas funções de taxas de reação, em que o ganho na redução do tempo computacional é usualmente menor que o esperado. Outras técnicas de redução de cinética química, como o *Flamelet-Generated Manifold* (FGM) apresentado por de Goey e ten Thije Boonkkamp, 1999, o *Intrinsic Low Dimensional Manifold* (ILDM) desenvolvido por Maas e Pope, 1992, e o *In-Situ Adaptive Tabulation* (ISAT) apresentado por Pope, 1997, são capazes de lidar com mecanismos detalhados mantendo um tempo computacional reduzido.

O FGM é uma técnica de redução de tempo computacional para lidar com cinética química detalhada. Essa técnica foi desenvolvida pelo grupo de combustão da Universidade Tecnológica de Eindhoven (TU/e), e segundo van Oijen e de Goey, 2000, ela é capaz de reduzir os tempos computacionais em até 100 vezes, mantendo boa qualidade dos resultados. Dessa forma, a técnica FGM permite a realização de simulações detalhadas de chamas dos mais variados combustíveis mantendo um modelo numérico compatível com as necessidades de projetos industriais.

1.1 Diluição do combustível com CO_2

A descoberta do pré-sal e o início de sua exploração representam um novo marco ao setor energético do Brasil. Segundo Ferro e Teixeira, 2009, estima-se que as reservas de petróleo recuperável ultrapassem 50 bilhões de barris, cujas jazidas possuem uma parcela significativa de gás natural na presença de 8% a 12% de CO_2 (essa quantidade pode ainda ser maior). Os relatores também afirmam que várias áreas relacionadas ao ramo petrolífero deverão ser impulsionadas, entre elas, a caracterização de reservatórios, a engenharia de poços, a logística de transporte e armazenamento de gás, as unidades de produção e a engenharia submarina. Além dos avanços tecnológicos e a auto-suficiência em petróleo, o gás natural pode desempenhar um papel de destaque na matriz energética brasileira.

Seguindo no âmbito de gases combustíveis, pode-se citar ainda o biogás e o gás de síntese. Misturas de metano diluído com dióxido de carbono formam a composição majoritária do biogás, sendo este formado pela decomposição da matéria orgânica por bactérias anaeróbias. A formação de CO_2 ocorre pela ineficiência da decomposição da biomassa em gás. Devido ao baixo poder calorífico e a presença de espécies químicas corrosivas, a implementação de biogás em processos de combustão tradicionais pode ser problemática, induzindo

estudos de processos de combustão sem chama visível (Hosseini et al., 2014) como forma de aumentar a eficiência energética e redução de poluentes. Os gases de síntese (*Syngas*) são compostos principalmente por H_2 , CO e CO_2 , podendo ser empregados tanto na produção de hidrocarbonetos quanto diretamente como combustível em processos de queima. Os gases de síntese chamam atenção como uma alternativa para redução dos gases causadores do efeito estufa, já que podem ser formados a partir da reforma catalítica de CH_4 com CO_2 conforme apresentado por Quincoces e González, 2001. De forma geral, as composições destes gases combustíveis ocorrem em diferentes proporções, dependendo da origem do gás e dos mecanismos pelos quais eles são produzidos.

A mistura de CH_4-CO_2 também se torna uma alternativa para estudos de processos de combustão com reduzidas emissões de poluentes. A redução das emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera se tornou obrigatória para combater o aquecimento global e alterações climáticas. Neste âmbito, esforços vêm sendo aplicados no desenvolvimento de tecnologias focadas na captura e armazenamento de carbono (Kim e Edmonds, 2000). Estas tecnologias de acordo com Wall, 2007, podem realizar a separação e o armazenamento do CO_2 . Além do mais, a recirculação dos gases quentes da exaustão como diluente dos reagentes levam a redução da temperatura e conseqüentemente à redução de NO_x (Abtahizadeh et al., 2012, e Lee e Choi, 2009).

A diluição dos reagentes também é uma maneira simples de influenciar os parâmetros da combustão. Ela limita a colisão dos átomos devido a redução da concentração dos reagentes, e afeta as propriedades térmicas das chamas através da alteração do calor específico da mistura combustível. O CO_2 também participa diretamente nas reações químicas por não ser um inerte, promovendo alterações na cinética química. Em complemento, por se tratar de um meio participante, o CO_2 infere mudanças nas características de emissão, absorção, e em menor grau do espalhamento da radiação térmica da chama. Assim, o CO_2 no combustível pode atuar como agente de extinção de chamas tanto por efeitos cinéticos químicos quanto radiantes. Além do mais, a diluição de chamas difusivas com dióxido de carbono reduz consideravelmente a fração volumétrica de fuligem, pois limita a formação de seus precursores (Liu et al., 2001). Por fim, a diluição ainda pode alterar os comportamentos difusivos das espécies químicas e o perfil do escoamento (vorticidade, extinções locais e regiões de mistura).

Uma avaliação de mecanismos globais de cinética química e da técnica de redução de cinética química FGM, em chamas laminares de CH_4 diluído com CO_2 , será o foco deste trabalho. Conhecer os limites de aplicação dos mecanismos globais no âmbito de chamas difusivas diluídas é importante tanto para trabalhos acadêmicos quanto para aplicações industriais.

1.2 Estudos numéricos em chamas laminares de metano

Muitos trabalhos têm investigado chamas diluídas unidimensionais através de mecanismos globais. Alguns destes trabalhos são apresentados a seguir.

Kozubková et al., 2012, estudou a influência de diluição do oxidante com nitrogênio e argônio na oxidação do metano. Perfis de temperatura e espécies são apresentados por chamas planas pré-misturadas e chamas difusivas contra-corrente para diversos mecanismos globais. O autor conclui que a confiabilidade dos mecanismos globais muda consideravelmente com o aumento da diluição.

Bibrzycki et al., 2010, compararam mecanismos de dois e quatro passos em chamas pré-misturadas diluídas com dióxido de carbono observando o comportamento da velocidade de chama laminar. Devido à enorme discordância entre o mecanismo global e o detalhado para chamas de propagação livre, novos mecanismos foram propostos para específicas composições do oxidante. Correspondentemente, investigações sobre adição de CO_2 e efeitos da pressão foram conduzidas por Cohé et al., 2009, para chamas laminares e turbulentas pré-misturadas (pobres) em queimador do tipo bico de Bunsen. Resultados experimentais e numéricos (considerando somente mecanismo detalhado) indicaram reduzidas velocidades laminares e maiores comprimentos de chama com o aumento da diluição.

Frassoldati et al., 2009, comparou modelos globais de cinética química em chamas contra-corrente difusivas e pré-misturadas para combustão enriquecida com oxigênio. Após notar que a falta de reações de dissociação nos mecanismos globais poderiam ser a causa da discordância dos resultados em relação ao GRI-Mech 3.0, eles se basearam em procedimentos de regressão não-linear para criar um mecanismo de seis passos considerando dissociações de O_2 e H_2O . Então, com maior concordância nas soluções, a formação de NO foi analisada para diferentes diluições do combustível e do oxidante com N_2 em chamas contra-corrente.

Por outro lado, Lee et al., 2001, simularam chamas difusivas contra-corrente conside-

rando mecanismos globais e detalhados com o objetivo de determinar o impacto da diluição do oxidante com CO_2 na estrutura da chama e na formação de NO_x . Neste trabalho, simulações realizadas para alta e baixa taxa de deformação, em casos com e sem radiação térmica, mostraram que a temperatura se reduz drasticamente para baixos estiramentos de chama quando a transferência de calor por radiação é modelada, também, a adição de CO_2 leva à diminuição de formação de NO simultaneamente para ambos os mecanismos térmico e químico.

Os efeitos da diluição do combustível e do oxidante com dióxido de carbono foram isolados por Hwang et al., 2005. As reações mais proeminentes no comportamento químico da formação do NO foram investigadas considerando mecanismo detalhado em chamas difusivas contra-corrente. Neste trabalho, os efeitos químicos da diluição foram isolados através do uso de uma espécie inerte artificial não participante na cinética química com as mesmas propriedades termo-físicas e químicas do CO_2 . Previamente, estudo similar foi realizado por Hwang et al., 2004, porém em chamas diluídas com H_2O .

Em complemento aos trabalhos citados anteriormente, estudos em chamas diluídas laminares tipo jato englobam os mais diversos fenômenos físicos. Estes estudos buscam compreender como os fenômenos se desencadeiam, e como eles interferem nas características das chama. Podemos citar, rapidamente, a formação de fuligem e demais poluentes, o impacto da radiação térmica, a influência da pressão e da gravidade, entre outros.

A pressão e a gravidade interferem significativamente na estrutura das chamas laminares difusivas e na formação de fuligem. De forma geral, chamas em micro-gravidade apresentam menores temperaturas e maior fração volumétrica de fuligem que em chamas sujeitas à gravidade normal sob mesma pressão (Charest et al., 2011). Demarco et al., 2013, apresenta a influência da radiação térmica na formação de fuligem para uma série de hidrocarbonetos de até três carbonos. Chamas difusivas normais e inversas foram estudadas experimentalmente e numericamente visando detectar os parâmetros que influenciam as perdas de calor por radiação, quantificar a contribuição da fuligem e dos demais produtos na radiação e identificar casos para os quais modelos simples de radiação podem ser adotados.

A iteração da diluição dos reagentes em chamas laminares difusivas de metano com o campo de escoamento é reportada por Hwang et al., 2009. Constatou-se que a diluição do combustível com CO_2 intensifica a mistura dentro de vórtices e aumento a deformação da

superfície da chama.

O efeito da diluição acarreta em alterações nas características de posicionamento de chamas laminares de CH_4/Ar em relação ao queimador. Neste âmbito, Guo et al., 2010, observaram que o valor crítico de diluição do ar para que ocorra o descolamento da chama difusivas é menor para a adição de CO_2 (devido a diluição e aos efeitos térmicos e químicos) do que N_2 (somente efeitos da diluição). Cao et al., 2015 discutem experimentalmente e numericamente os efeitos da diluição, velocidade de injeção dos gases e gravidade no formato e estrutura de chamas laminares difusivas. A influência da diluição dos reagentes no descolamento e extinção de chamas tipo jato difusivas e pré-misturadas é apresentada em Lock et al., 2007, o quais reportam menores alturas de estabilização e maiores diluições do combustível com CO_2 até a extinção para chamas difusivas em relação às chamas pré-misturas, enquanto exatamente o oposto ocorre quando a diluição se dá no ar.

Walsh et al., 2000, estudou numericamente e experimentalmente os efeitos de empuxo induzidos pela gravidade em chamas difusivas laminares em uma série de diluições entre $CH_4 - N_2$. Os resultados calculados obtiveram boa concordância com as medições para baixos níveis de diluição, com diferenças na pré-mistura entre reagentes que ocorre na base da chama. No entanto, grandes discrepâncias na estrutura de chama, posição de estabilização e pré-mistura são evidentes com o aumento da diluição. Além do mais, medições de formação de fuligem indicam que sua distribuição e concentração são sensíveis a gravidade, onde a fração volumétrica de fuligem pode ser aumentada em 15 vezes na ausência da força gravitacional.

Todos estes trabalhos empregaram cinética química detalhada, de forma que atualmente, os modelos globais de reação química são utilizados principalmente em modelagem de combustão turbulenta acoplado a radiação térmica e/ou fenômenos de formação de fuligem. Neste caso, é possível citar Centeno et al., 2014, o qual incorporou a modelagem da radiação térmica em uma chama turbulenta do tipo jato, resolvendo a combustão a partir de um modelo cinético de 2-passos e incorporando os efeitos da radiação térmica, porém, negligenciando a formação de fuligem.

Como exceção, há o estudo de Ray et al., 2000 sobre a estrutura e dinâmica de chamas triplas no ponto de estabilização de chamas tipo jato de $CH_4 - N_2/Ar$. Empregando um mecanismo global de 1-passo ajustado e malha adaptativa, os autores constataram a

permanência da estrutura tripla de chamas durante sua iteração com perturbações induzidos por vórtices em simulações transientes. No entanto, é comentado que as estruturas de chamas triplas não foram encontradas em estudos similares empregando cinética detalhada.

Ainda é possível destacar o trabalho de Venuturumilli e Chen, 2009, sobre características de extinção de chamas laminares tipo jato de metano diluídas com nitrogênio. Simulações transientes foram realizadas empregando mecanismo detalhado de 65 reações e 18 espécies e seu mecanismo reduzido (aproximação de estado estacionário para os radicais) de 4-passos e malha adaptativa. Nas situações estudadas, o mecanismo reduzido reproduziu adequadamente os perfis de temperatura, velocidade e principais produtos. Os limites de extinção também foram bem reproduzidos pelo mecanismo de 4-passos, embora as posições da base da chama nestes limites sejam diferentes. O diferente tratamento dado aos radicais em cada mecanismo foi justificado como responsável por este comportamento. Quanto ao tempo computacional, o mecanismo reduzido foi de 3 a 4 vezes mais rápido.

Apesar de características da oxidação de CH_4 serem amplamente investigadas, a literatura científica ainda carece de comparações sistemáticas entre mecanismos globais e detalhados para uma vasto leque de condições de chama. Entre estas condições é possível destacar a diluição do metano com o dióxido de carbono. Ainda se faz necessário um melhor entendimento do comportamento e precisão destes mecanismos em relação aos detalhados para perfis de temperatura e espécies químicas, e impacto da diluição do combustível na estrutura da chama.

1.3 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar modelagens simplificadas de cinética química (mecanismos globais e a técnica FGM) na simulação de chamas difusivas laminares de CH_4 diluído com CO_2 . Para alcançar o objetivo, as seguintes etapas serão seguidas em dois capítulos distintos:

I.a - Comparar diferentes mecanismos globais de cinética química em chamas unidimensionais contra-corrente diluídas com CO_2 , observando os perfis de velocidade do escoamento, temperatura e espécies químicas para duas taxas de estiramento de chama.

I.b - Identificar o mecanismo global que apresenta resultados mais próximos daqueles obtidos através de simulações empregando um mecanismo detalhado.

I.c - Avaliar o mecanismo global nestas mesmas configurações de chamas considerando perdas de calor por radiação térmica.

II.a - Validar a implementação da técnica FGM.

II.b - Comparar as soluções obtidas com o mecanismo global mais adequado e a técnica FGM em simulação de chama difusiva tipo jato, também diluída com CO_2 .

II.c - Avaliar a eficiência computacional de cada modelagem da cinética química.

1.4 Organização do trabalho

A organização desse trabalho segue da seguinte forma: o Cap. 2 descreve a modelagem geral de chamas laminares. No Cap. 3, vários mecanismos globais serão empregados em simulações de chamas difusivas contra-corrente unidimensionais, para determinar a acurácia deste mecanismos enquanto explorados os efeitos das taxas de deformação, diluição do combustível com CO_2 e radiação térmica. No Cap. 4, os efeitos da diluição serão explorados em chamas multidimensionais tipo jato comparando as soluções obtidas através de um mecanismo global (cujos resultados se apresentaram melhores nas simulações prévias) e a técnica FGM. O Cap. 5 apresenta as conclusões finais.

2. MODELAGEM DE CHAMAS LAMINARES DIFUSIVAS

Neste capítulo, são apresentadas as equações de conservação e as equações constitutivas para a modelagem de chama laminares difusivas.

2.1 Equações de conservação

O escoamento reativo é governado com um conjunto de equações que consideram a conservação da massa total (continuidade), o transporte das espécies químicas, quantidade de movimento linear e energia. O sistema é fechado com as equações de estado para gases ideais e modelos para as propriedades termodinâmicas e de transporte.

2.1.1 Equação da conservação de massa

A equação da conservação de massa de um sistema, também chamada de continuidade, é expressa como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade da mistura e \vec{v} é o vetor velocidade do escoamento.

2.1.2 Equação de conservação da quantidade de movimento linear

A conservação da quantidade de movimento do escoamento é representada pela equação de Navier-Stokes na forma compressível

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \rho \vec{g} + \vec{\nabla} \cdot \hat{\tau}, \quad (2.2)$$

onde p é a pressão, \vec{g} representa o vetor de forças de campo. Nesta equação, o termo entre parênteses do lado esquerdo da igualdade representa a derivada material do campo de velocidades, ou seja, a aceleração de uma partícula de fluido que se desloca nesse campo. O lado direito da igualdade é o somatório das forças (por unidade de volume) que agem sobre a partícula. Os dois primeiros termos são forças de pressão e de campo, respectivamente,

enquanto o restante da equação representa forças de origem viscosa. Assumindo a hipótese de Stokes, para um fluido Newtoniano, o tensor de tensão $\hat{\tau}$ é dado por

$$\hat{\tau} = \mu \left[\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T \right] - \frac{2}{3} \mu (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \hat{I} \quad (2.3)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica e \hat{I} é o tensor de identidade.

Em detrimento do cálculo de μ para misturas multicomponente (ver Apêndice A), é empregada a aproximação proposta por Smooke e Giovangigli, 1991, (para a viscosidade da mistura em combustões de metano em ar) a fim de reduzir o tempo computacional. Essa aproximação considera a viscosidade dinâmica da mistura como função apenas da temperatura e do calor específico da mistura conforme

$$\frac{\mu}{c_p} = 1,67 \times 10^{-8} \left(\frac{T}{298} \right)^{0,51} \quad (2.4)$$

2.1.3 Equação de conservação de massa das espécies químicas

E um escoamento reativo o campo das espécies i em fração mássica, para todas as N_s espécies, é determinada pela equação de transporte apresentada na Eq. 2.5.

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i + \dot{\omega}_i, \quad (2.5)$$

onde os termos a esquerda da igualdade representam a evolução temporal da fração mássica Y_i da espécie i e o seu transporte por advecção, respectivamente. Já os termos à direita representam o divergente do fluxo de difusão mássica (\vec{j}_i) da espécie i (mais detalhes sobre os fluxos difusivos se encontram no Apêndice A), e $\dot{\omega}_i$ representa a produção ou consumo da espécie química i .

Neste trabalho é considerado que a combustão ocorre em condições atmosféricas. Como os gradientes de pressão são muito pequenos, a difusão causada pelo gradiente de pressão pode ser negligenciada, bem como o efeito de Soret que é importante somente para espécies com baixo peso molecular (Coelho e Costa, 2007). Com essas considerações, a difusão de espécies ocorre somente por gradiente de concentração ($\vec{j}_i = \vec{j}_i^d$).

Uma forma de tratar a difusão em misturas multicomponentes com reduzido esforço

computacional é assumir a Lei de Fick para difusão binária. Nesta aproximação, o fluxo difusivo mássico é diretamente proporcional ao gradiente de concentração da própria espécie i , e é dado por

$$\vec{j}_i^d = -\rho \mathcal{D}_{i,M} \vec{\nabla} Y_i = \rho Y_i \vec{V}_i, \quad (2.6)$$

sendo \vec{V}_i a velocidade de difusão da espécie i

$$\vec{V}_i = -\frac{\mathcal{D}_{i,M}}{Y_i} \vec{\nabla} Y_i \quad (2.7)$$

Nestas expressões, $\mathcal{D}_{i,M}$ é o coeficiente médio de difusão mássica da espécie i na mistura. Este coeficiente pode ser obtido aplicando a aproximação de Hirschfelder et al., 1954:

$$\mathcal{D}_{i,M} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^{N_s} \frac{X_j}{\mathcal{D}_{i,j}}}, \quad (2.8)$$

onde $\mathcal{D}_{i,j}$ é o coeficiente de difusão binária da espécie i em relação à espécie j .

O cálculo de $\mathcal{D}_{i,j}$ pode ser realizado, por exemplo, considerando a relação para misturas binárias da teoria de Chapman-Enskog empregando os parâmetros moleculares de Lennard-Jones (Turns, 2000). Com os coeficiente de difusão binária determinados, esses valores podem ser tabulados em função da temperatura na forma polinomial

$$\ln(\mathcal{D}_{i,j}) = \sum_{n=1}^N b_{n,ij} (\ln T)^{n-1}, \quad i = 1 \dots N_s - 1, \quad j = i + 1 \dots N_s, \quad (2.9)$$

sendo $b_{n,ij}$ os valores tabulados.

Alternativamente, pode-se obter os coeficientes de difusão das espécies na mistura assumindo número de Lewis constante para cada espécie envolvida no processo de combustão. O número de Lewis associa a difusividade mássica das espécies com difusividade térmica da mistura, e é definido como

$$Le_i = \frac{\lambda}{\rho c_p \mathcal{D}_{i,M}}, \quad (2.10)$$

onde as propriedades térmicas λ e c_p são respectivamente a condutividade térmica e o calor

específico à pressão constante da mistura $cp = \sum_{i=1}^{N_s} c_{p,i} Y_i$, onde $c_{p,i}$ é a capacidade térmica à pressão constante da espécie i . O modelo para λ é mostrado na próxima seção.

Assim, substituindo as Eqs. 2.6 e 2.10 na Eq. 2.5 chegamos na expressão:

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = \frac{1}{Le_i} \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \vec{\nabla} Y_i \right) + \dot{\omega}_i, \quad i = 1 \dots N_s - 1 \quad (2.11)$$

Essa equação é resolvida para $N_s - 1$ espécies químicas. Dessa forma, dado que os fluxos difusivos não são modelados com precisão, a conservação de massa é garantida impondo os desvios resultantes à espécie abundante da mistura, geralmente o inerte N_2 , através da expressão

$$Y_{N_2} = 1 - \sum_{i=1}^{N_s-1} Y_i \quad (2.12)$$

Quando a Eq. 2.11 é resolvida para todas as N_s espécies, garante-se a conservação de massa ($\sum_{i=1}^{N_s} Y_i \vec{V}_i = Y_i \vec{V}_i$) empregando uma velocidade de correção \vec{V}_c da difusão das espécies

$$\vec{V}_c = - \sum_{i=1}^{N_s} Y_i \vec{V}'_i = \sum_{i=1}^{N_s} \mathcal{D}_i^M \vec{\nabla} Y_i \quad (2.13)$$

a qual é obtida assumindo o vetor de velocidades de difusão de cada espécie igual a

$$\vec{V}_i = \vec{V}'_i + \vec{V}_c, \quad i = 1, \dots, N_s \quad (2.14)$$

onde $\vec{V}'_i = -\mathcal{D}_i^M \vec{\nabla} Y_i$ (da Eq. 2.6).

Usualmente a velocidade de difusão é corrigida somente para a espécie abundante na mistura (N_2)

$$\vec{V}_{N_2} = \vec{V}'_{N_2} + \vec{V}_c / Y_{N_2} \quad (2.15)$$

2.1.4 Equação de conservação de energia

A equação de conservação da energia pode ser escrita em termos da entalpia específica da mistura, h ,

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} h) = \frac{Dp}{Dt} + \hat{\tau} : \vec{\nabla} \vec{v} - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_q + q_R''' \quad (2.16)$$

onde os termos a esquerda da igualdade representam a evolução temporal da entalpia h da mistura e o seu transporte por advecção, respectivamente. Já os termos à direita representam a derivada material da pressão, a dissipação viscosa, o divergente do vetor de fluxo de calor \vec{j}_q , e o termo fonte radiante por q_R''' . A aproximação para baixo Mach implica que o campo de pressões pode ser obtido diretamente da equação de estado dos gases ideais, de forma que a derivada material da pressão pode ser negligenciada. Por ser pequeno comparado com a liberação de calor na chama, o termo de dissipação viscosa também é desconsiderado. De forma semelhante ao fluxo difusivo mássico, o fluxo difusivo térmico também é composto por três fenômenos: o primeiro é o fluxo de calor pela condução causada por gradientes de temperatura (Lei de Fourier); o segundo é o fluxo de calor gerado pelo gradiente de concentração das espécies (efeito Dufour) que é usualmente negligenciado em processos de combustão; e o terceiro e último ocorre devido a difusão de massa. Sendo assim, o fluxo de calor pode ser representado pela Eq. 2.17, na qual h_i é a entalpia específica da espécie química i .

$$\vec{j}_q = \lambda \vec{\nabla} T + \sum_{i=1}^{N_s} h_i \vec{j}_i \quad (2.17)$$

Assumindo a Lei de Fick para o fluxo difusivo mássico e a expressão para o número de Lewis (conforme descritos na seção anterior), e relacionando o gradiente de temperatura com o gradiente de entalpia ($\vec{\nabla} h = c_p \vec{\nabla} T$), chega-se à seguinte expressão para o fluxo de calor

$$\vec{j}_q = -\frac{\lambda}{c_p} \vec{\nabla} h + \sum_{i=1}^{N_s} \left(1 - \frac{1}{Le_i}\right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \vec{\nabla} Y_i \quad (2.18)$$

Agora é possível substituir a Eq. 2.18 na Eq. 2.16, e após negligenciar a variação de pressão e o termo viscoso obtém-se a equação da energia no seguinte formato:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} h) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \vec{\nabla} h \right) - \vec{\nabla} \cdot \left[\sum_{i=1}^{N_s} \left(1 - \frac{1}{Le_i}\right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \vec{\nabla} Y_i \right] + q_R''' \quad (2.19)$$

Os efeitos das reações químicas são contabilizados pela entalpia específica da mistura, que é uma função da composição da seguinte forma

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} Y_i h_i, \quad (2.20)$$

$$h_i = h_{i,f}^0 + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}(T) dx \quad (2.21)$$

onde $h_{i,f}^0$ é a entalpia específica de formação na temperatura de referência T_{ref} .

É considerada a aproximação proposta por Smooke e Giovangigli, 1991, para λ , a qual assume uma condutividade da mistura em função da temperatura e do calor específico da mistura conforme a Eq. 2.22.

$$\frac{\lambda}{c_p} = 2,58 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{298} \right)^{0,69} \quad (2.22)$$

2.2 Considerações gerais

Neste trabalho o número de Lewis será considerado unitário ($Le_i = 1$). Com essa aproximação o fluxo difusivo mássico fica independente dos gradientes de concentração das espécies e dos demais coeficientes difusivos, de forma que se torna desnecessário o cálculo do coeficiente de difusão binário.

Quando se emprega $Le = 1$, massa e calor se difundem na chama a uma mesma taxa. Assim, a entalpia da mistura se mantém constante ao longo de toda a zona de reação, levando a difusão de calor na equação de conservação da energia ser contabilizada apenas pela Lei de Fourier. A aproximação para $Le = 1$ não contabiliza efeitos de difusão preferencial.

Para o fechamento do sistema de equações de conservação é considerada a equação de estados dos gases ideais no limite de baixo número de Mach conforme Eq. 2.23. Com a pressão p_0 constante, a densidade dos gases varia somente com a temperatura.

$$\rho = \frac{pMW}{R_u T} \cong \frac{p_0 MW}{R_u T} \quad (2.23)$$

2.3 Modelagem da cinética química

A região de reação química é caracterizada pela existência de inúmeras reações elementares que ocorrem simultaneamente. De forma geral, as reações são reversíveis e a taxa da reação reversa também é considerada. A modelagem da produção ou consumo das espécies químicas no termo fonte da equação de transporte das espécies é descrita nesta sessão.

Uma reação química genérica j pode ser escrita da seguinte forma:



onde \mathcal{M}_i representa a fórmula molecular da espécie i , $\nu_{i,j}$ são os coeficientes estequiométricos, os quais indicam quantos moles da espécie i que fazem parte da reação j , e os índices ' e '' indicam a presença da espécie nos reagentes e produtos respectivamente. A expressão geral para a taxa de reação líquida para a j – *sima* reação pode ser escrita como

$$\bar{\omega}_j = k_{f,j} \prod_{i=1}^{N_s} [\mathcal{M}_i]^{\nu'_{i,j}} - k_{r,j} \prod_{i=1}^{N_s} [\mathcal{M}_i]^{\nu''_{i,j}}, \quad (2.25)$$

onde a concentração da espécie i \mathcal{M}_i é dada por $[\mathcal{M}_i] = (Y_i MW / MW_i)(p_0 / R_u T)$ e k representa o coeficiente da taxa de reação. Os subscritos f e r indicam, respectivamente, os sentidos direto e reverso das reações.

O coeficiente da taxa de reação k é escrito na forma modificada de Arrhenius:

$$k = AT^\beta e^{-E_a/R_u T} \quad (2.26)$$

Com A sendo o fator pré-exponencial, β o expoente da temperatura e E_a a energia de ativação. Estes parâmetros são encontrados empiricamente por procedimentos de ajuste a resultados experimentais, ou teoricamente a partir de princípios mais fundamentais (*ab-initio*).

Quando não especificado, o coeficiente da taxa de reação reversa k_r pode ser calculado pela constante de equilíbrio K_c através da Eq. 2.27 (Turns, 2000).

No equilíbrio, a taxa de variação da concentração de qualquer espécie é zero. Isso

resulta que a razão entre a taxa de reação direta e a taxa de reação reversa é igual à constante de equilíbrio $K_{c,j}$ na reação j em questão.

$$K_{c,j}(T) = \frac{k_{f,j}(T)}{k_{r,j}(T)} \quad (2.27)$$

onde $K_{c,j}$ é calculado pela razão entre o produtório das concentrações dos produtos e o produtório das concentrações dos reagentes, no equilíbrio, e tabelado em função da temperatura. Verificar Apêndice A para mais detalhes.

Por fim, tem-se que o termo fonte total $\dot{\omega}_i$ presente na equação de conservação das espécies (Eq. 2.11), contendo a participação de todas as N_r reações presentes no mecanismo químico envolvendo a espécie i , é dado por

$$\dot{\omega}_i = MW_i \sum_{j=1}^{N_r} (\nu''_{i,j} - \nu'_{i,j}) \bar{\omega}_j \quad (2.28)$$

2.4 Modelagem da radiação térmica

A radiação térmica representa uma importante parcela da troca de calor em processos de combustão, principalmente quando a fuligem está presente. Trabalhos numéricos indicam alterações nos campos de temperatura considerando modelos para a radiação térmica em relação à condição adiabática. Essa diferença é grande o suficiente para afetar a predição das concentrações das espécies químicas devido à forte dependência das taxas de reação com a temperatura.

A transferência da energia radiante em um meio participante é descrita pela equação da transferência radiante (ETR). Ela determina a taxa de variação da intensidade de radiação ao longo de um caminho em função da absorção, emissão e espalhamento dessa radiação. A solução da ETR determina os fluxos radiantes que interagem com a equação de conservação de energia. Essa contribuição (a taxa líquida de transferência de calor radiante) é expressa pelo divergente do fluxo de calor radiante.

As dificuldades associadas à modelagem da radiação são a natureza multidimensional do fenômeno, a característica integro-diferencial da ETR e o acoplamento entre a ETR e a equação de conservação de energia. Desta forma, a radiação necessita de integrações espaciais e espectrais para ser apropriadamente considerada nos problemas abordados.

Na literatura pode-se encontrar vários modelos para a radiação térmica em meio participante (Siegel e Howell, 1992, e Modest, 2003). Esses modelos se classificam quanto à dependência espectral do coeficiente de absorção, à integração espacial, e ao tratamento dado ao detalhamento da radiação (apenas emissão, emissão e absorção, ou modelagem completa incluindo espalhamento). Os ganhos ou perdas de calor por radiação podem ser obtidos empregando desde modelos relativamente simples e com baixo esforço computacional como o modelo de aproximação para meios opticamente finos (*Optically Thin Approximation* - OTA) considerando gases cinzas e os coeficientes médios de absorção de Planck, até modelos mais complexos como o modelo linha-por-linha LBL (*Line-By-Line*) que resolve a ETR para todas as linhas espectrais de absorção para diferentes temperaturas e concentrações das espécies químicas; esse método pode considerar todos os fenômenos envolvidos na transferência radiante, e fornece os resultados mais precisos.

2.4.1 Aproximação para meios opticamente finos

A radiação térmica é tipicamente modelada assumindo a aproximação de meios opticamente finos para a transferência radiante entre os gases quentes da combustão e a vizinhança. Este modelo é largamente utilizado devido à sua simplicidade, fácil implementação e baixo esforço computacional (Bedir et al., 1997).

Neste modelo a emissão de radiação é o único fenômeno considerado já que a absorção e o espalhamento são negligenciados. Esta aproximação implica que para cada ponto do domínio computacional, a radiação é isotrópica e a transferência radiante dos gases com a vizinhança (a qual é considerada como um corpo negro) ocorre sem qualquer interferência do meio participante. Como o termo fonte radiante depende somente das condições locais e da temperatura da vizinhança, a ETR não precisa ser resolvida a fim de definir o termo fonte de perda de calor por radiação na equação da energia. No entanto, vale salientar que devido à omissão da reabsorção pelo modelo, sua acurácia é comprometida em condições nas quais a reabsorção da radiação é importante, como quando os níveis de fuligem produzidos na chama são altos.

Na equação de conservação da energia é necessário incluir o termo fonte radiante, o qual é expresso através do divergente do fluxo radiante. Ele contabiliza todos os fluxos líquidos radiantes em uma unidade de volume, e sua solução é obtida integrando as intensi-

dades radiantes no espaço e no espectro. Assim, o termo fonte radiante para o modelo OTA é definido por

$$\dot{q}_R''' = -4\sigma\mathbf{k}_p(T^4 - T_\infty^4), \quad (2.29)$$

sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann, T e T_∞ a temperatura local e do ambiente, respectivamente. O coeficiente de absorção médio de Planck para mistura de gases \mathbf{k}_p é dado por

$$\mathbf{k}_p = p_{CO_2}\mathbf{k}_{p,CO_2} + p_{H_2O}\mathbf{k}_{p,H_2O} + p_{CH_4}\mathbf{k}_{p,CH_4} + p_{CO}\mathbf{k}_{p,CO}, \quad (2.30)$$

onde p_i e $\mathbf{k}_{p,i}$ são respectivamente a pressão parcial e a constante de absorção média de Planck para a espécie química i . É usualmente assumido para combustão de metano em ar que as espécies radiantes em ordem de importância são: CO_2 , H_2O , CH_4 e CO .

Os coeficientes de absorção média de Planck para as espécies radiantes são calculados a partir do ajuste de uma curva polinomial conforme Eq. 2.31. Onde $k_{p,i,ref} = 1/(m.atm)$. Este equacionamento, bem como os coeficientes polinomiais apresentados na Tabela 2.1 encontram-se em Peters e Rogg, 1993.

$$\log_{10} \left(\frac{\mathbf{k}_{p,i}}{\mathbf{k}_{p,i,ref}} \right) = \sum_{n=0}^N A_{i,n} \left(\frac{T}{300} \right)^n, \quad i = CO_2, H_2O, CH_4, CO \quad (2.31)$$

sendo N , o número de coeficientes polinomiais.

2.5 Método dos Volumes Finitos

As equações diferenciais parciais de conservação envolvidas na modelagem de chamas difusivas podem ser resolvidas numericamente através do Método dos Volumes Finitos. O método consiste em dividir a região de interesse em pequenas regiões chamadas de volumes de controle, gerando a malha computacional. As equações diferenciais são integradas em cada volume, gerando um conjunto de equações algébricas conforme Patankar, 1980. A partir de um processo iterativo, um valor aproximado para cada uma das variáveis pode ser obtido em cada volume de controle do domínio computacional. Um dos aspectos cruciais

Tabela 2.1 – Coeficientes de ajuste polinomial para o cálculo dos coeficientes de absorção média de Planck das espécies emitantes.

	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	CO _{≤750K}	CO _{>750K}
$A_{i,0}$	0,22317E+01	0,38041E+01	6,6334E+00	4,7869E+00	1,009E+01
$A_{i,1}$	-0,15829E+01	-0,27808E+01	-3,5686E-03	-6,953E-02	-1,183E-02
$A_{i,2}$	0,13296E+01	0,11672E+01	1,6682E-08	2,95775E-04	4,7753E-06
$A_{i,3}$	-0,50707E+00	-0,28491E+00	2,5611E-10	-4,25732E-07	-5,87209E-10
$A_{i,4}$	0,93334E-01	0,38163E-01	-2,6558E-14	2,02894E-10	-2,5334E-14
$A_{i,5}$	-0,83108E-02	-0,26292E-02	-	-	-
$A_{i,6}$	0,28834E-03	0,37774E-04	-	-	-

deste método é que a solução resultante satisfaz um balanço de todos os escalares calculados em cada volume de controle do domínio computacional.

Neste método, as variáveis dependentes são calculadas em um ponto no interior de cada volume de controle e interpoladas para suas fronteiras a fim de garantir o balanço dos escalares. Essa interpolação é comumente baseada em aproximações lineares das propriedades e dos valores dos escalares entre dois pontos adjacentes da malha, de forma que os termos difusivos são discretizados pelo esquema de Diferenças Centrais, e os termos convectivos são usualmente tratados pelo esquema *Upwind*, *Power-Law* ou Exponencial. Para uma explicação detalhada de cada método, é sugerida a consulta a Versteeg e Malalasekera, 2007.

Resultados mais próximo da solução exata fisicamente são obtidos com o refino dos volumes de controle no método dos volumes finitos. Com o sistema de equações sendo resolvido para cada volume de controle, o aumento do número destes volumes do domínio computacional implica em maior quantidade de cálculos e acréscimo no tempo computacional até a convergência da solução.

O método dos volumes finitos se encontra implementado em ambos os *softwares* empregados no presente trabalho. As simulações unidimensionais serão conduzidas no *software* Chem-1D (Somers, 1994) baseado em programação Fortran, enquanto as simulações bi-dimensionais serão realizadas na plataforma Ansys-Fluent 15.1 (ANSYS, 2014) juntamente com rotinas de usuário.

3. ESTUDO DE MECANISMOS CINÉTICOS EM CHAMAS UNIDIMENSIONAIS CONTRA-CORRENTE

Estudos numéricos de chamas laminares difusivas contra-corrente são conduzidos neste capítulo. Visa-se explorar mecanismos de cinética química disponíveis na literatura para chamas de CH_4/Ar diluídas com CO_2 . Os seus resultados serão qualificados assumindo a solução do mecanismo detalhado *GRI-Mech 3.0* como referência.

O queimador contra-corrente consiste em dois bocais concêntricos de entrada de reagentes direcionados um em frente ao outro (Fig. 3.1). Neste caso é assumido que, ao longo de uma coordenada x , o combustível é injetado na posição $-L$ enquanto que o oxidante é injetado na posição $+L$. Esta configuração produz um campo de escoamento axissimétrico com plano de estagnação entre os bocais. A posição deste plano de estagnação depende da quantidade de movimento do fluido nos dois bocais. Neste tipo de escoamento, os gradientes radiais são muito menores que os axiais, podendo ser negligenciados nas equações de transporte das espécies químicas e da energia.

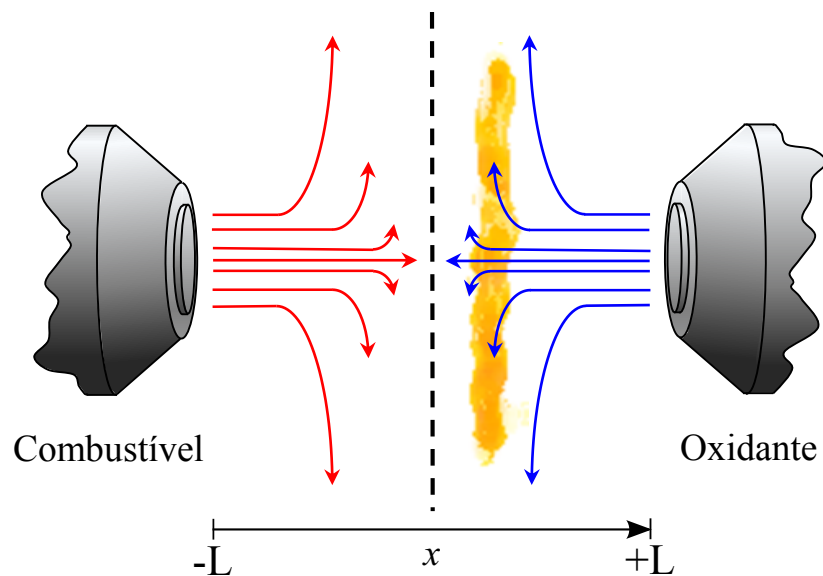


Figura 3.1 – Configuração do queimador para chamas difusivas tipo contra-corrente.

3.1 Modelagem de chamas unidimensionais contra-corrente

As chamas unidimensionais contra-corrente difusivas são resolvidas neste trabalho empregando o código Chem1D (Somers, 1994). O código resolve o sistema de equações de conservação para escoamento reativo com uma modificação do método de Newton puramente implícito.

Soluções em regime estacionário são obtidas para o problema de valor de contorno resolvendo o sistema unidimensional de equações de conservação Eqs. 3.3 a 3.6. Esse sistema é derivado do conjunto de equações de transporte tridimensionais (Eqs. 2.1, 2.2, 2.11 e 2.19) conforme de Goey e ten Thije Boonkkamp, 1999. Elas descrevem a conservação de massa, espécies, entalpia e deformação de chama. Os desvios da chama em relação à situação unidimensional são contabilizados pela taxa de estiramento K , que é definida por van Oijen e de Goey, 2000, como uma taxa relativa de mudança de massa $M(t)$ contida em um volume infinitesimal $V(t)$ da chama

$$M(t) = \int_{V(t)} \rho \mathbf{d}x \quad (3.1)$$

e que se move com a velocidade local da superfície desta chama, chegando a:

$$K = \frac{1}{M} \frac{\mathbf{d}M}{\mathbf{d}t} \quad (3.2)$$

Negligenciando a curvatura da chama, o sistema de equações fica:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial x} = -\rho K, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial \rho u Y_i}{\partial x} = \frac{1}{Le_i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \dot{\omega}_i - \rho K Y_i, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \rho u h}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x} + \sum_{i=1}^{N_s} h_i \frac{\lambda}{c_p} \left(\frac{1}{Le_i} - 1 \right) \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) - \rho K h + \dot{q}_R''', \quad (3.5)$$

onde os termos envolvendo a variável K contabilizam o desvio do comportamento unidimensional. A equação de transporte para a taxa de estiramento de chama $K(x)$ foi derivada a

partir da equação da quantidade de movimento radial. Em van Oijen e de Goey, 2000, é apresentada da seguinte forma

$$\frac{\partial \rho u K}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial K}{\partial x} \right) - \rho K^2 + \rho_2 a^2, \quad (3.6)$$

nas quais x , u e K representam respectivamente a coordenada espacial perpendicular à superfície da chama, velocidade e deformação de chama. N_s representa o número total de espécies. Na Eq. 3.6, a representa a taxa de deformação linear $a = -\partial u / \partial x$ [s⁻¹] e ρ_2 a densidade, ambos para o lado do oxidante.

Este conjunto de equações de transporte está sujeito as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned} u(x = 0) &= 0 \\ Y_i(x \rightarrow -L) &= Y_{i,1} & Y_i(x \rightarrow +L) &= Y_{i,2} \\ h(x \rightarrow -L) &= h_1 & h(x \rightarrow +L) &= h_2 \\ K(x \rightarrow -L) &= a \sqrt{\rho_2 / \rho_1} & K(x \rightarrow +L) &= a \end{aligned}$$

nas quais os sub-índices 1 e 2 representam o combustível e o oxidante, respectivamente. As posição onde se localizam as condições de contorno de injeção dos gases são definidas por $-L$ (combustível) e $+L$ (oxidante). Assim, a taxa de estiramento tende para a taxa de deformação linear junto ao local de injeção de oxidante $K(x \rightarrow +L) = a$.

A conservação de massa é garantida corrigindo a fração mássica de N_2 . Essa consideração é descrita pela Eq. 2.12.

3.2 Mecanismos de cinética química

Mecanismos de reação detalhados descrevem como as reações se desenvolvem em nível molecular. Ou seja, descrevem quais ligações são rompidas ou formadas e em quais passos as reações prosseguem, e também as taxas relativas a estes passos. Cada passo do mecanismo envolve o rearranjo de átomos dando origem a novas espécies químicas.

Mecanismos cinéticos detalhados são validados para específicos tipos de chama, condições de operação e combustíveis. A comunidade científica têm desenvolvido mecanismos medindo diretamente estas reações elementares (tubo choque, por exemplo), calculando os

parâmetros através de princípios fundamentais (*ab-initio*) e resolvendo o mecanismo para obter algum parâmetro experimental macroscópico: tempo de ignição ou velocidade de chama.

Outra prática bastante empregada é a criação de mecanismos globais a partir do ajuste dos parâmetros das taxas de reação a fim de que os mecanismos consigam representar adequadamente a chama nas condições em que se deu o ajuste. Em complemento aos mecanismos, propriedades termodinâmicas e de transporte para as espécies envolvidas devem ser especificadas nas condições de cada estudo. Vários mecanismos disponíveis na literatura e considerados neste trabalho para a modelagem química da oxidação do metano serão brevemente discutidos e classificados neste capítulo.

Quanto maior o nível de detalhe do mecanismo, espera-se que ele seja capaz de representar uma gama mais ampla de condições. No entanto, qualquer mecanismo tem validade apenas para as condições em que foi criado ou ajustado.

3.2.1 Mecanismo Detalhado

Como explicado por Westbrook e Dryer, 1984, matematicamente para N espécies há N^2 pares de reagentes, e para cada um destes pares podem existir diferentes possíveis produtos. No entanto, muitas destas reações matematicamente possíveis não ocorrem na realidade ou possuem taxas de reação muito pequenas para serem expressivas. A construção de um mecanismo detalhado e realístico, desta forma, envolve a identificação das reações que realmente ocorrem e que possuem impacto significativo na oxidação do combustível.

O *GRI-Mech* é um mecanismo de reações químicas detalhado otimizado para oxidação de metano e gás natural. A versão 3.0 Smith et al., 1999, é formada por 325 reações elementares com seus respectivos parâmetros de reação, e propriedades termoquímicas das 53 espécies envolvidas. O mecanismo, produto de parceria entre uma série de universidades pode ser encontrado em: <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech>.

Neste mecanismo estão incluídas reações químicas pertinentes aos demais hidrocarbonetos constituintes do gás natural. No entanto, aspectos relevantes à sua combustão não foram consideradas, e assim, o *GRI-Mech* não deve ser usado para modelagem da oxidação de combustíveis puros como metanol, propano, etileno, acetileno, entre outros. Embora o mecanismo contabilize reações de formação de NO_x , a redução seletiva não-catalítica do NO (importante na requeima de gás natural em baixas temperaturas) não está incluída no

modelo, assim como a formação de fuligem. Sua validação foi realizada para as faixas de temperatura de $1000K$ a $2500K$, pressão de 10 torr a 10 atm, e razões de equivalência de 0.1 até 5 para sistemas pré-misturados. Experimentos foram realizados avaliando tempo de ignição, velocidade de chama laminar, espécies reatores perfeitamente misturados, entre outros. As propriedades termoquímicas do GRI-Mech são baseadas em banco de dados padronizados (McBride et al., 1993; Burcat e McBride, 1993).

3.2.2 Mecanismo *Skeleton*

Mecanismos *skeleton* são geralmente reduzidos de mecanismos detalhados, considerando somente as reações mais significativas para o processo de combustão. Eles são formados por dezenas de reações elementares em detrimento das centenas de reações de um mecanismo completo. Assim, visam modelar adequadamente a oxidação do combustível com um custo computacional reduzido em relação aos mecanismos detalhados. Dentre os mecanismos disponíveis na literatura para queima de metano, aqui será apresentado o *skm-DRM19*.

Desenvolvido pelo truncamento do mecanismo detalhado *GRI-Mech 1.2* (Frenklach et al., 1994), o *skm-DRM19* desenvolvido por Kazakov e Frenklach, 1994, é formado por 84 reações elementares e 21 espécies químicas. O mecanismo representa um conjunto reduzido de reações capazes de reproduzir as características de tempo de ignição e a velocidade de chama laminar resultantes do mecanismo original. As propriedades termodinâmicas e de transporte das espécies químicas são as mesmas do *GRI-Mech 1.2*. O mecanismo *skm-DRM19* pode ser encontrado em: <http://www.me.berkeley.edu/drm/>.

O *skm-DRM19* foi testado em comparação ao GRI-Mech versão 1.2 em uma série de simulações de tempo de ignição e velocidade de chama laminar em pressões de 1 atm a 20 atm, e razão de equivalência de 0,6 a 1,5. Para o tempo de ignição de chama, o mecanismo manteve erros de aproximadamente 6-8% a baixas pressões em todo o intervalo da razão de equivalência, apresentando maiores desvios junto às menores temperaturas. Em pressões elevadas (10 atm) os erros em baixas temperaturas cresce significativamente, atingindo valores na ordem de 40%. Nas chamas pré-misturadas foi avaliado a velocidade de chama laminar e a fração molar dos radicais H , OH e CH_3 , apresentando erros de aproximadamente 8% na velocidade de chama (sendo 3-4% na condição estequiométrica de mistura) e erros máximos

da estimativa dos radicais na ordem de 20%, 80% e 15%, respectivamente para H, OH e CH_3 , sendo que estes elevados erros na fração molar apenas são encontrados em misturas com excesso de combustível (para razões estequiométricas próximas de 1 estes valores ficam em torno de 1-7,5%).

3.2.3 Mecanismos globais

Mecanismos globais são eficientes do ponto de vista numérico devido ao baixo custo computacional, o que os torna interessantes para simulações multidimensionais. Em situações nas quais as informações químicas fornecidas por mecanismos detalhados são desnecessárias, os mecanismos globais são em geral a opção escolhida. Contudo, mecanismos globais são ajustáveis somente a uma estreita faixa de condições o que limita a sua aplicação.

As reações envolvidas nos mecanismos globais testados neste trabalho e suas respectivas taxas estão representadas nas Tabs. 3.1 e 3.2. Em grande parte dos algoritmos para resolução de sistemas de equações englobando cinética química, é permitido que as ordens das reações assumam valores não inteiros, porém positivos a fim de permitir a solução. Westbrook e Dryer, 1981, explica que expoentes negativos podem resultar em dificuldades do ponto de vista numérico já que a taxa de consumo de combustível aumenta ilimitadamente quando sua concentração se aproxima de zero, levando à ocorrência de concentrações negativas dos reagentes. Apesar das possíveis soluções do problema apresentadas pelos autores, como o truncamento da taxa de reação em um determinado valor ou a utilização da reação reversa para providenciar um equilíbrio na concentração dos combustíveis e assim limitar a taxa de consumo, os mecanismos com ordens de reações negativas não são considerados neste trabalho por apresentarem dificuldades de convergência.

O mecanismo global mais simples é o que modela a combustão dos reagentes em produtos em apenas um passo. Esse mecanismo considera que a oxidação dos hidrocarbonetos forma apenas água e dióxido de carbono. Nesta classificação, tem-se o mecanismo apresentado por Lange, 1992 (*1stp-Lg*), o qual foi empregado pelo autor em modelagem de chamas pré-misturadas de metano e gás natural. Após apresentar uma metodologia para determinar os valores dos parâmetros das reações, o mecanismo foi empregado em modelagem de chamas unidimensionais e bidimensionais, obtendo resultados condizentes com experimentos para estrutura e estabilização de chama. Renner, 2008, em seu estudo numérico e

Tabela 3.1 – Passos de reação em mecanismos globais para a oxidação de metano.

Mecanismo de 1 passo	
R1	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Mecanismo de 2 passos	
R2	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$
R3	$CO + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO_2$
Mecanismo de 4 passos	
R4	$CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$
R5	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
R6	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
R7	$H_2 + 0,5O_2 \rightleftharpoons H_2O$

experimental sobre a dinâmica de chamas difusivas ajustou os parâmetros do mecanismo de reação química de um passo proposto inicialmente por Puri e Seshadri, 1986 (chamado aqui de *1stp-Rn*). Estes autores propuseram taxas de reação e energia de ativação para reações de metano e propano de acordo com diferentes frações de mistura estequiométrica. Ainda é possível citar o conjunto de parâmetros otimizados por Zambon e Chelliah, 2006 para chamas não pré-misturadas (mecanismo *1stp-ZC*), cujo trabalho baseou-se no estudo da interação de ondas acústicas com chamas contra-corrente.

Mecanismos globais de dois passos consideram a formação de monóxido de carbono. A primeira reação contabiliza a oxidação do combustível formando monóxido de carbono e vapor de água, e a segunda, representa a reação reversível entre monóxido de carbono e oxigênio. Para combustão de metano e ar, o mecanismo de dois passos proposto por Boudier, 2007 (*2stp-2S-CM2*), vem sendo utilizado em vários trabalhos: Kozubková et al., 2012, implementou o mecanismo em chamas difusivas e pré-misturadas diluídas com nitrogênio e argônio obtendo boas concordâncias para temperatura e concentração das espécies químicas para a chama pré-misturada, e Bibrzycki e Poinot, 2010, implementaram o mecanismo no estudo de velocidade de chama pré-misturada para misturas de $CH_4/N_2/O_2$ e $CH_4/CO_2/O_2$. Neste mesmo trabalho, Bibrzycki e seus coautores também propuseram correções no mecanismo (mecanismo *2stp-2S-CM2-JB2*) após verificarem sua deficiência em representar a dinâmica de chamas ricas, obtendo resultados mais satisfatórios em relação ao mecanismo original.

Os mecanismos globais de um e dois passos de Westbrook e Dryer, 1981, foram desenvolvidos para uma série de combustíveis para simulações de chamas pré-misturadas laminares. Os combustíveis considerados incluem parafinas (como metano até n-decano), olefinas, acetilenos, aromáticos e alcoóis. O mecanismo de 2-passos pertinente à combustão de metano é chamado neste trabalho de *2stp-WD-DG*. Os parâmetros de reação foram variados e seus efeitos foram estudados a fim de se obter os melhores resultados para velocidade de chama em diferentes pressões e razões de equivalência. Apesar da velocidade de chama obtida ser similar para os mecanismos de um ou dois passos, a temperatura adiabática de chama é mais bem representada quando a reação de $CO - CO_2$ é considerada. No entanto, os mecanismos apresentados para metano possuem ordem de reação negativos, assim, é encontrada na literatura a utilização dos parâmetros de reação apresentados por Dryer e Glassman, 1973, como uma alternativa. Dessa forma, o mecanismo resultante *2stp-WD-DG* emprega as reações propostas por Westbrook e Dryer com os parâmetro reação para a oxidação do metano propostos por Dryer e Glassman.

Jones e Lindstedt, 1988, apresentaram um mecanismo global de quatro passos (*4stp-JL*) validado para chamas difusivas e pré-misturadas de alcanos (de uma a quatro carbonos). Apresentando boa concordância com uma grande faixa de dados experimentais para perfis de temperatura e espécies químicas, esse mecanismo é composto por duas reações de consumo de combustível, e duas reações de formação de produtos saturados. As reações foram obtidas a partir de dados de sensibilidade e aproximações de equilíbrio parcial e de estado estacionário. Devido a presença de uma taxa de reação depende do expoente negativo, uma expressão alternativa foi sugerida pelo autor. De forma geral, os mecanismos apresentaram bons resultados de velocidade de chama para misturas pobres e moderadamente ricas e boa variação das características das chamas com a pressão para chamas pré-misturadas, e espessura de chama para várias taxas de deformação em chamas difusivas contra-corrente.

O mecanismo de seis passos desenvolvido por Frassoldati et al., 2009 para a combustão de metano em altas concentrações de oxigênio também foi testado. O mecanismo consiste em parâmetros de taxas de reação ajustados do mecanismo de quatro passos de Jones e Lindstedt, 1988, acrescido de duas reações de dissociação: do oxigênio biomolecular e da água. Este mecanismo foi aplicado, pelo autor, na simulação de um conjunto de chamas difusivas contra-corrente para as quais dados experimentais estavam disponíveis, apresen-

tando melhores resultados em relação ao mecanismo original de quatro passos. No entanto, as simulações empregando este mecanismo de seis passos não convergiram para as condições estudadas no presente trabalho.

Parâmetros cinéticos dos mecanismos estudados

Mecanismos de reação química podem ser reportados em diferentes sistemas de unidades. Os dois mais comuns são o CGS (cm-g-mol-cal-K) e o SI (m-kg-kmol-kJ-K). Para implementar adequadamente o mecanismo de reação, todos os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e propriedades de transporte devem estar no mesmo sistema de unidades. A conversão de unidade dos parâmetros de reação precisa contabilizar a ordem da reação na equação de Arrhenius. A conversão de unidades das taxas de reação pode ser realizada pelo uso das seguintes expressões:

$$k_{CGS} = k_{SI} \times 10^{-3(1-\sum \nu'_i)}, \quad (3.7)$$

$$k_{SI} = k_{CGS} \times 10^{3(1-\sum \nu'_i)}, \quad (3.8)$$

nas quais, o símbolo ν'_i representa o expoente das concentrações das espécies reagentes.

As taxas de reação ($\dot{\omega}$) dos mecanismos globais considerados são expressas na Tab. 3.2, em unidades do SI. É importante salientar que as taxas da reação reversa de R3 (dissociação de CO₂) para o mecanismo *2stp-2S-CM2-JB2*, R6 (*water-gas shift*) para *4stp-JL*, e R7 (dissociação de H₂O) para *4stp-JL* são calculadas através da constante de equilíbrio.

3.3 Descrição do problema

Neste capítulo são apresentados os resultados das simulações realizadas para chamas contra-corrente de metano diluído com dióxido de carbono, tendo o ar como oxidante, a pressão atmosférica. A solução é obtida com o conjunto de equações descritas na Seção 3.1 para baixa ($a = 10 \text{ s}^{-1}$) e alta ($a = 100 \text{ s}^{-1}$) taxa de deformação de chama, sendo que duas etapas distintas são seguidas: primeiramente negligenciando a radiação térmica a fim de avaliar somente os efeitos químicos dos mecanismos globais, e subsequentemente, observando a influência da radiação considerando o modelo de aproximação de meio opticamente finos

Tabela 3.2 – Taxas de reação (no sistema SI) dos mecanismos globais em estudo. As reações consideradas são apresentados na Tab. 3.1.

Mecanismo	Taxas de reação
<i>1stp-Lange</i>	$\dot{\omega}_1 = 1,4 \times 10^{19,0} T^0 \exp(-70,757/R_u T) [CH_4]^{2,8} [O_2]^{1,2}$
<i>1stp-Rn</i>	$\dot{\omega}_1 = 3,00 \times 10^{16,0} T^0 \exp(-118,406/R_u T) [CH_4]^{1,0} [O_2]^{2,0}$
<i>1stp-ZC</i>	$\dot{\omega}_1 = 1,35 \times 10^{14,0} T^0 \exp(-125,604/R_u T) [CH_4]^{1,0} [O_2]^{2,0}$
<i>2stp-2S-CM2</i>	$\dot{\omega}_2 = 2,00 \times 10^{12,0} T^0 \exp(-146,538,0/R_u T) [CH_4]^{0,9} [O_2]^{1,1}$
	$\dot{\omega}_{3,f} = 6,32 \times 10^{7,0} T^0 \exp(-50,241/R_u T) [CO]^{1,0} [O_2]^{0,5}$
	$\dot{\omega}_{3,r} = k_{equil.} [CO_2]^{1,0}$
<i>2stp-2S-CM2-JB2</i>	$\dot{\omega}_2 = 5,10 \times 10^{11,0} T^0 \exp(-146,538/R_u T) [CH_4]^{0,7} [O_2]^{1,3}$
	$\dot{\omega}_{3,f} = 1,61 \times 10^{7,0} T^0 \exp(-50,241/R_u T) [CO]^{1,0} [O_2]^{0,5}$
	$\dot{\omega}_{3,r} = k_{equil.} [CO_2]^{1,0}$
<i>2stp-WD-DG</i>	$\dot{\omega}_2 = 5,03 \times 10^{11,0} T^0 \exp(-200,129,0/R_u T) [CH_4]^{0,7} [O_2]^{0,8}$
	$\dot{\omega}_{3,f} = 2,24 \times 10^{12,0} T^0 \exp(-170,402/R_u T) [CO]^{1,0} [O_2]^{0,25} [H_2O]^{0,5}$
	$\dot{\omega}_{3,r} = 5,00 \times 10^{8,0} T^0 \exp(-170,402/R_u T) [CO_2]^{1,0}$
<i>4stp-JL</i>	$\dot{\omega}_4 = 4,40 \times 10^{11,0} T^0 \exp(-125,604/R_u T) [CH_4]^{0,5} [O_2]^{1,25}$
	$\dot{\omega}_5 = 3,00 \times 10^{8,0} T^0 \exp(-125,604/R_u T) [CH_4]^{1,0} [H_2O]^{1,0}$
	$\dot{\omega}_{6,f} = 2,75 \times 10^{9,0} T^0 \exp(-83,736/R_u T) [CO]^{1,0} [H_2O]^{1,0}$
	$\dot{\omega}_{6,r} = k_{equil.} [CO_2]^{1,0} [H_2]^{1,0}$
	$\dot{\omega}_{7,f} = 6,80 \times 10^{15,0} T^{-1,0} \exp(-167,472/R_u T) [H_2]^{0,25} [O_2]^{1,5}$
	$\dot{\omega}_{7,r} = k_{equil.} [H_2O]^{1,0}$

para gases cinzas. A formação de fuligem foi negligenciada. A composição da mistura de combustível usada em cada caso é especificada na Tab. 3.3. A temperatura na entrada dos bocais é de 298,0 K, e o calor específico das espécies químicas é o mesmo considerado no mecanismo detalhado GRI-Mech 3.0.

Um domínio computacional de 0,030 m foi considerado para resolver o problema através do Método dos Volumes Finitos. Ele foi primeiramente discretizado em 300 pontos equidistantes, e após, um algoritmo de refinamento de malha disponível no Chem1D foi empregado durante o processo de convergência do sistema de equações para aumentar o número de volumes nas regiões com gradientes de temperatura acentuados. Os termos difusivos das

Tabela 3.3 – Composição da mistura de combustível (em fração molar e mássica) empregadas nas simulações de chamas difusivas do tipo jato.

Condição	X_{CH_4}	X_{CO_2}	Y_{CH_4}	Y_{CO_2}
D20	0,80	0,20	0,593	0,407
D40	0,60	0,40	0,353	0,647

equações de conservação são tratados pelo método das Diferenças Centrais, enquanto os termos advectivos foram tratados pelo método Upwind.

Devido à aproximação de baixo número de Mach, a densidade é assumida como função apenas da temperatura. A equação da continuidade é usada para calcular a velocidade na direção x , tornando a equação da quantidade de movimento linear de x supérflua. O termo fonte da equação de transporte das espécies químicas é obtido através da equação de Arrhenius, conforme descrito no Seção 2.3. Considera-se o número de Lewis unitário para o cálculo das difusividades das espécies na mistura e as Eq. 2.4 e Eq. 2.22 para a viscosidade e condutividade da mistura como função da temperatura. Os efeitos difusivos de Soret e Duffor foram negligenciados. A equação de transporte da energia é resolvida em termos da entalpia total da mistura, com o fluxo de calor contabilizado somente pela Lei de Fourier, e a radiação térmica (quando empregada) é descrita pelo modelo de aproximação para meios opticamente finos (OTA) apresentado no Seção 2.4.1. Por fim, o modelo é completado com a equação de estado de gás ideal (Eq. 2.23) e a equação da entalpia (Eq. 2.21).

Os modelos cinéticos globais incluem reações não-elementares com ordens de reação (α) assumindo valores reais. Valores negativos de concentração das espécies podem ocorrer quando essas ordens são menores que um, e conseqüentemente, um tratamento numérico especial é necessário. Esta dificuldade pode ser solucionada definindo um pequeno valor limitante de concentração $[\mathcal{M}_i]_T$ para a espécie química problemática abaixo do qual a taxa de reação é alterada para uma dependência linear (Jones e Lindstedt, 1988). A transição entre as duas taxas de reação foi obtida implementando no *software* a seguinte expressão que evita descontinuidades na função e em suas derivadas (Frassoldati et al., 2009):

$$\bar{\omega} = (\xi_l k [\mathcal{M}_i]^\alpha + (1 - \xi_l) k [\mathcal{M}_i]_T^{\alpha-1} [\mathcal{M}_i]) \prod_{j=1, \neq i}^{N_{sr}-1} [\mathcal{M}_j], \quad (3.9)$$

onde, ξ_l representa uma função (Eq. 3.10) baseada na tangente hiperbólica que permite a transição contínua entre as expressões da taxa de reação, j representa as demais espécies reagentes na reação e N_{sr} é o número de espécies na reação. O limiar de concentração considerado é de $8,0\text{E-}12 \text{ kmol/m}^3$.

$$\xi_l = \frac{1}{2} \left[\tanh \left(23 \frac{[\mathcal{M}_i]}{[\mathcal{M}_i]_T} \right) + 1 \right] \quad (3.10)$$

Um exemplo deste comportamento pode ser visto assumindo-se uma espécie hipotética A a qual é consumida a uma dada taxa genérica

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha, \quad (3.11)$$

cuja solução ao longo do tempo t é

$$[A] = ([A]_0^{1-\alpha} - (1-\alpha)kt)^{1/(1-\alpha)} \quad (3.12)$$

Para a condição

$$t > [A]_0^{1-\alpha}/(1-\alpha)k, \quad (3.13)$$

a concentração de A se torna negativa. A implementação da linearização evita que esse comportamento indesejado ocorra limitando a concentração mínima a zero.

Para completar as análises, um parâmetro para quantificar a precisão dos mecanismos globais em relação ao mecanismo detalhado foi considerado. O parâmetro de acurácia (ε_φ) para cada escalar (φ) de interesse foi calculado em todo o domínio computacional conforme Eq. 3.14, onde NP representa o número total de pontos da discretização espacial, e os sub-índices representam o mecanismo detalhado *GRI-Mech 3.0* e os mecanismos globais. Pelo fato de ter sido considerado um algoritmo de adaptação de malha, os dados das simulações considerando os mecanismos globais são linearmente interpolados para que seus resultados possam ser comparados na mesma posição de cada ponto da malha da simulação empregando o *GRI-Mech 3.0*.

$$\varepsilon_\varphi = 1 - \frac{\sum_1^{NP} (\varphi_{GRI.3.0} - \varphi_{Glob.})^2}{\sum_1^{NP} \varphi_{GRI.3.0}^2} \quad (3.14)$$

3.4 Resultados e discussões

Dois parâmetros foram variados: o primeiro é a taxa de deformação na saída dos bocais, e o segundo é a presença de CO_2 na composição do combustível. A taxa de deformação $a = \partial u / \partial x$ pode ser compreendida como o recíproco do tempo de residência. Com $a \rightarrow 0$ a chama tende ao equilíbrio químico, no outro extremo, com $a \rightarrow \infty$ a chama se extingue. Quando a taxa de deformação é alta, as espécies reagentes residem por menor tempo na chama e sua conversão em produtos não é completa. O oposto ocorre quando a taxa de deformação é muito pequena. Neste caso, as espécies residem por mais tempo na zona de reação, e a conversão em produtos é mais completa.

O mecanismo de 6-passos proposto por Frassoldati et al., 2009, e os mecanismos de 4-passos modificados por Wang et al., 2012, foram implementados sem sucesso. Estes mecanismos foram desenvolvidos para combustão pré-misturada de CH_4/O_2 em moderadas e intensas diluições de oxigênio (MILD - *Moderate and Intensive Low-Oxygen Dilution*) sob oxidante a altas temperaturas. Estes mecanismos não convergiram para as condições de simulação do presente trabalho e por isso não serão apresentados.

3.4.1 Perfis de Velocidade

Perfis de velocidade são mostrados na Fig. 3.2 para ambas condições de simulação (mistura de combustível e taxa de deformação de chama). As curvas mais suaves representam $a = 10 \text{ s}^{-1}$ e as curvas com os maiores gradientes representam $a = 100 \text{ s}^{-1}$. A maioria dos hidrocarbonetos queimando em ar requer consideravelmente mais ar do que combustível em condições estequiométricas (condições nas quais ocorre a dissociação completa do hidrocarboneto em vapor d'água e dióxido de carbono), como consequência, o combustível deve difundir através do plano de estagnação até a frente de chama localizada no lado do oxidante. Para avaliar esse comportamento é possível considerar a fração de mistura. Ela representa a fração mássica da corrente de combustível na mistura reagente, e pode ser calculada conforme Bilger et al., 1990. Ponderada em relação à composição local dos elementos químicos, a fração de mistura assume valor igual a 1 junto à região de injeção do combustível, e 0 junto à região de injeção de oxidante. Assim, foi obtido que para a simulação chamada *D20* a fração de mistura na condição estequiométrica assume 0,089, enquanto que para a

simulação *D40* esse valor é de 0,141. Ou seja, por requerer menos ar para a oxidação do combustível, a frente de chama se move em direção ao ponto de estagnação com o aumento da diluição.

A taxa de deformação característica de uma chama é corretamente calculada no ponto onde o gradiente de velocidade axial é nulo, imediatamente a montante em ambos os lados da fronteira térmica da chama. Para uma dada taxa característica de deformação, as condições de contorno do escoamento não afetam o perfil da chama (Law, 2006). Perfis de velocidade e temperatura são idênticos junto à região afetada termicamente, indiferentemente das diferenças na condição de injeção dos bocais do queimador.

A velocidade dos gases aumenta em magnitude em resposta à redução de densidade, a qual é consequência da expansão dos gases. As velocidades máximas ocorrem próximas aos picos de temperatura, no lado do oxidante, e para o mecanismo detalhado assumem valores, respectivamente para a baixa e a alta deformação da chama, de $-0,148$ m/s e $-0,445$ m/s para a condição de menor diluição do combustível, e de $-0,117$ m/s e $-0,350$ m/s para a condição de maior diluição do combustível.

Para os mecanismos globais, bons resultados foram encontrados. Embora o pico de velocidade seja superestimado pela maioria dos mecanismos globais para taxa de deformação de $a = 100$ s⁻¹, as diferenças máximas situam-se entre 5,7% e 7,4% ambas para o mecanismo *2stp-WD-DG* em relação ao *dkm-Grimec3.0*. Os perfis obtidos pelo *4st-JL* são bastante semelhantes àqueles encontrados com o modelo de Westbrook e Dryer. O mecanismo de um passo *1st-Lg* apresentou a melhor concordância entre os perfis de velocidade para todas as condições simuladas neste trabalho.

3.4.2 Consumo dos reagentes

Perfis de fração mássica dos produtos são mostrados na Fig. 3.3 em escala logarítmica. Em ambas as condições de diluição, somente os mecanismos *4stp-JL* e *2stp-2S-CM2* predisseram adequadamente o consumo de combustível, todos os demais mecanismos globais apresentaram baixas taxas de consumo de metano, causando uma excessiva penetração de combustível no lado do oxidante. Por outro lado, a penetração de oxigênio no lado do combustível é bem capturada pelos modelos de um passo *1stp-Rn* e *1stp-ZC*. Os mecanismos globais remanescentes predizem um excesso de escape do oxigênio. O aumento do CO_2 no

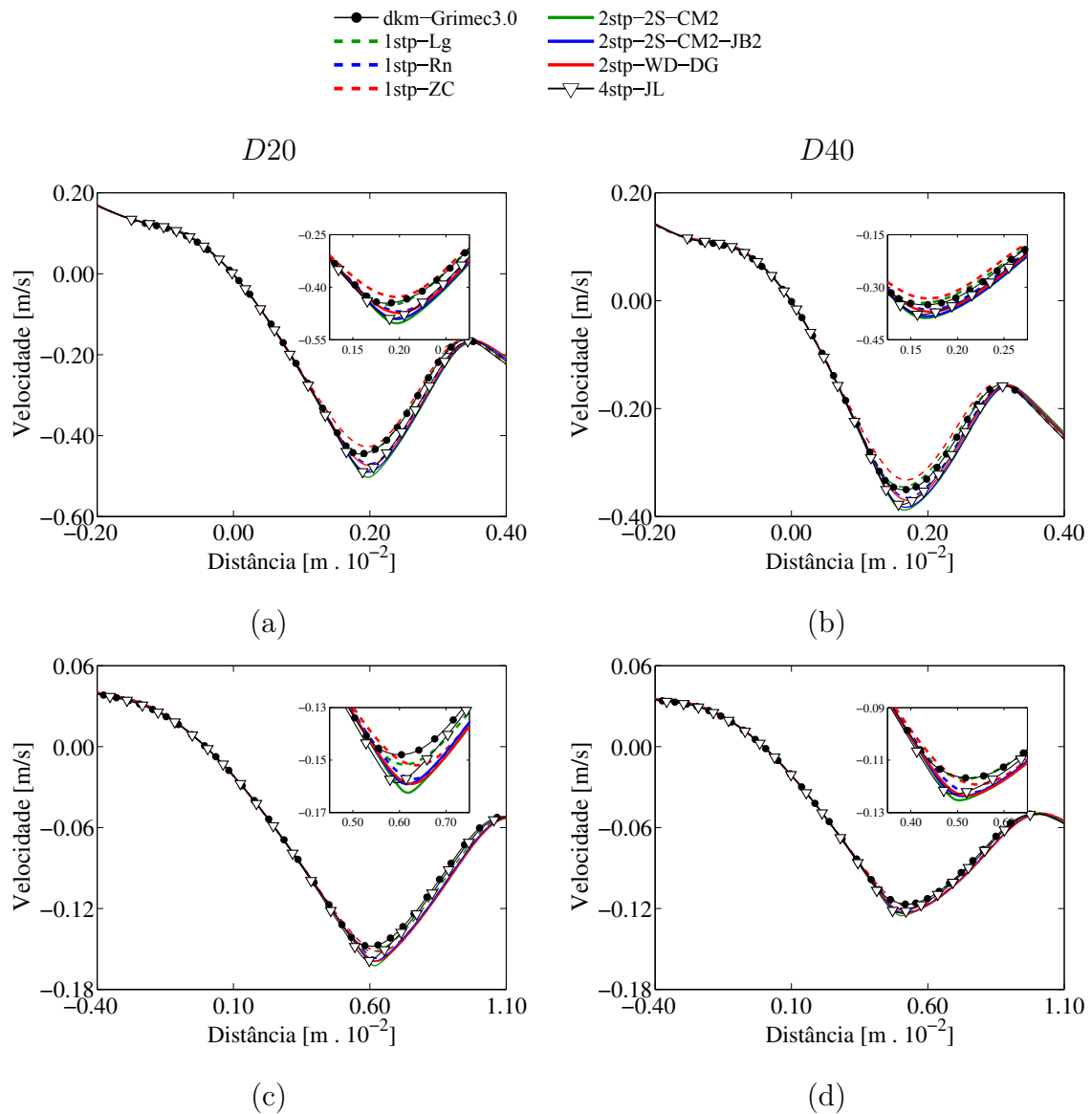


Figura 3.2 – Perfis de velocidade para chamas diluídas contra-corrente unidimensionais, obtidos para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (a) e (b), e para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (c) e (d).

combustível e o aumento da taxa de deformação levam à redução da temperatura e da taxa de reação permitindo que mais moléculas penetrem através da zona de reação em direção ao lado oposto de sua injeção.

A pré-mistura parcial pode alterar a estrutura das chamas difusivas, afetando a concentração das espécies intermediárias (Kozubková et al., 2012). Todavia, desvios significativos entre os perfis dos mecanismos globais e o detalhado somente ocorrem à frações mássicas dos reagentes a baixo de 10^{-2} , os quais não são considerados significativos.

3.4.3 Perfis de temperatura e espécies químicas

Perfis de temperatura e fração mássica das espécies químicas são apresentados para os casos $D20$ e $D40$ considerando taxas de deformação igual a 100 s^{-1} (Figuras 3.4 e 3.5) e 10 s^{-1} (Figuras 3.6 e 3.7).

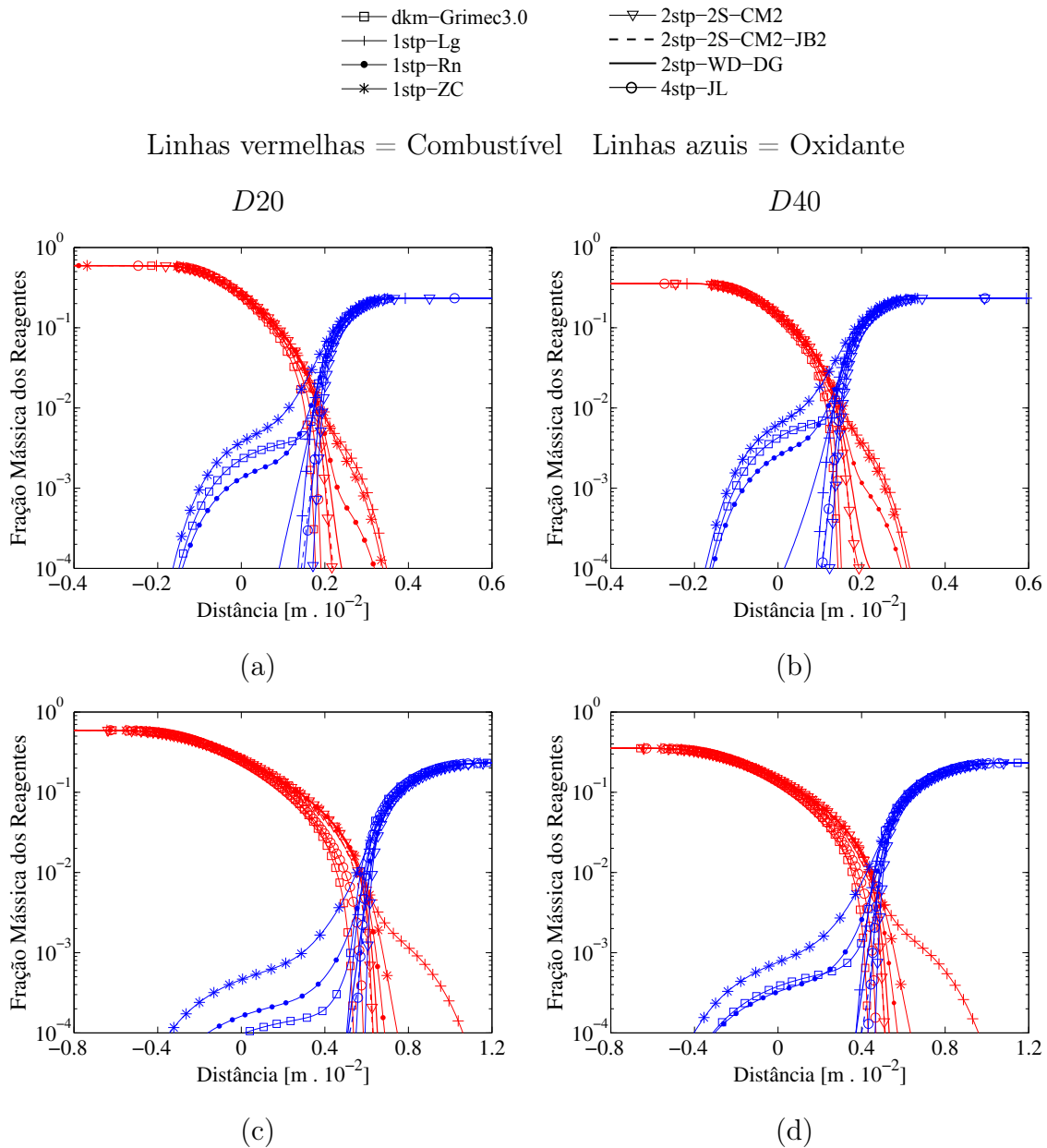


Figura 3.3 – Perfis de consumo de combustível (vermelho) e oxidante (azul) para chamas diluídas contra-corrente unidimensionais, obtidos para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (a) e (b), e para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (c) e (d) .

Na Fig. 3.4 para a condição $D20$, perfis de temperatura indicam que todos os mecanismos representam adequadamente a espessura da região da chama afetada termicamente de aproximadamente $0,576 \times 10^{-2}$ m. Entretanto, as temperaturas máximas são superestimadas pelos mecanismos globais. O *dkm-Grimec3.0* estimou a superfície de reação estando localizada na posição $0,172 \times 10^{-2}$ m, com a temperatura máxima sendo 1971 K. A posição da mistura estequiométrica é $0,185 \times 10^{-2}$ m com temperaturas aproximadamente 60 K menores que as máximas.

O comportamento dos mecanismos globais na condição de maior diluição (Fig. 3.4) é similar ao encontrado para a menor diluição. Uma vez que há menos combustível devido ao aumento da diluição, análises relacionadas ao mecanismo detalhado *dkm-Grimec3.0* indicam uma região afetada termicamente um pouco mais estreita ($0,546 \times 10^{-2}$ m), redução da temperatura de aproximadamente 90 K e menor formação de produtos (com H_2O e CO_2 apresentando menores picos de fração mássica). A região de reação está localizada na posição $0,136 \times 10^{-2}$ m e apresenta temperatura máxima de 1882 K a uma estequiometria levemente rica. A posição da mistura estequiométrica é $0,147 \times 10^{-2}$ m com temperatura cerca de 38 K menor que a máxima.

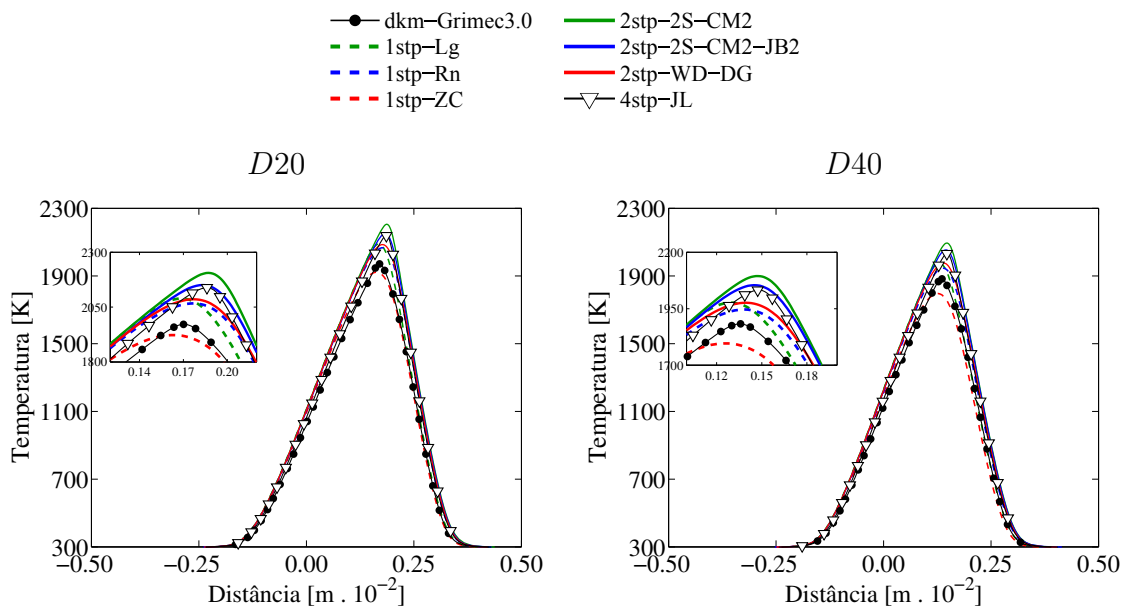


Figura 3.4 – Perfis de temperatura nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 100 \text{ s}^{-1}$.

A Fig. 3.5 apresenta os perfis de espécies obtidas nas simulações para 100 s^{-1} em

20% de diluição com CO_2 . Apesar de pequenos desvios, quase todos os mecanismos globais representaram satisfatoriamente a formação da água. Vale destacar que a máxima fração mássica de H_2O alcançada com o mecanismo *1stp-ZC* é consideravelmente menor que aquela obtida com os demais mecanismos globais, enquanto o *4stp-JL* e o *2stp-WD-DG* previram bem os picos de formação de vapor de água. Os perfis de fração mássica de CO_2 obtidos com os mecanismos globais apresentam, próximo a região de reação, maiores valores do que aqueles encontrados com a referência. Não são observadas diferenças significativas entre os mecanismos de um ou dois passos, enquanto o mecanismo de quatro passos representa qualitativamente o pico local de dióxido de carbono. Apesar dos mecanismos de dois passos contabilizarem a formação de CO, os perfis indicam uma importante discordância em relação a referência. As concentrações máximas desta espécie ocorrem em diferentes posições para cada mecanismo, e os valores calculados são consideravelmente menores que o *dkm-Grimec3.0*: aproximadamente $1/3$ para o *2stp-2S-CM2*, $1/4$ para o *2stp-2S-CM2-JB2*, e somente uma pequena fração para o *2stp-WD-DG*. Contrariamente, o modelo cinético de quatro passos mantém uma boa concordância com o perfil de referência. Com estas análises fica claro que os modelos de dois passos devem ser empregados apenas em simulações onde a formação de poluentes não é de suma importância.

O desempenho dos mecanismos globais na condição de simulação *D40* (Fig. 3.5) é qualitativamente similar ao caso *D20*. Comparando os perfis de fração mássica de CO em ambas as condições de simulação (Fig. 3.5), pode-se observar pequenas mudanças nos picos de formação. Quando a diluição aumenta, os mecanismos de 2-passos apresentam uma redução no valor máximo da fração das espécies na mistura, sendo muito mais visível no mecanismo *2stp-CM2*. Por outro lado, *4stp-JL* prevê uma maior presença de CO nos produtos, aumentando o valor máximo de $4,02 \times 10^{-2}$ (20% CO_2 no combustível) para $4,19 \times 10^{-2}$ (40% CO_2 no combustível), com os perfis de monóxido de carbono concordando melhor com o mecanismo detalhado. Isso ocorre em função da reação de dissociação do CO_2 (R6) que cresce com o aumento da diluição. O mesmo comportamento ocorre para o perfil de fração mássica de CO_2 , onde diferenças somente são visíveis próximo ao pico local. Embora não apresentados, os perfis de H_2 para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ estimados pelo mecanismo *4stp-JL* apresentaram valores aproximadamente 50% menores que os valores máximos encontrados pelo mecanismo detalhado em ambas as condições de diluição. O valor máximo de Y_{H_2}

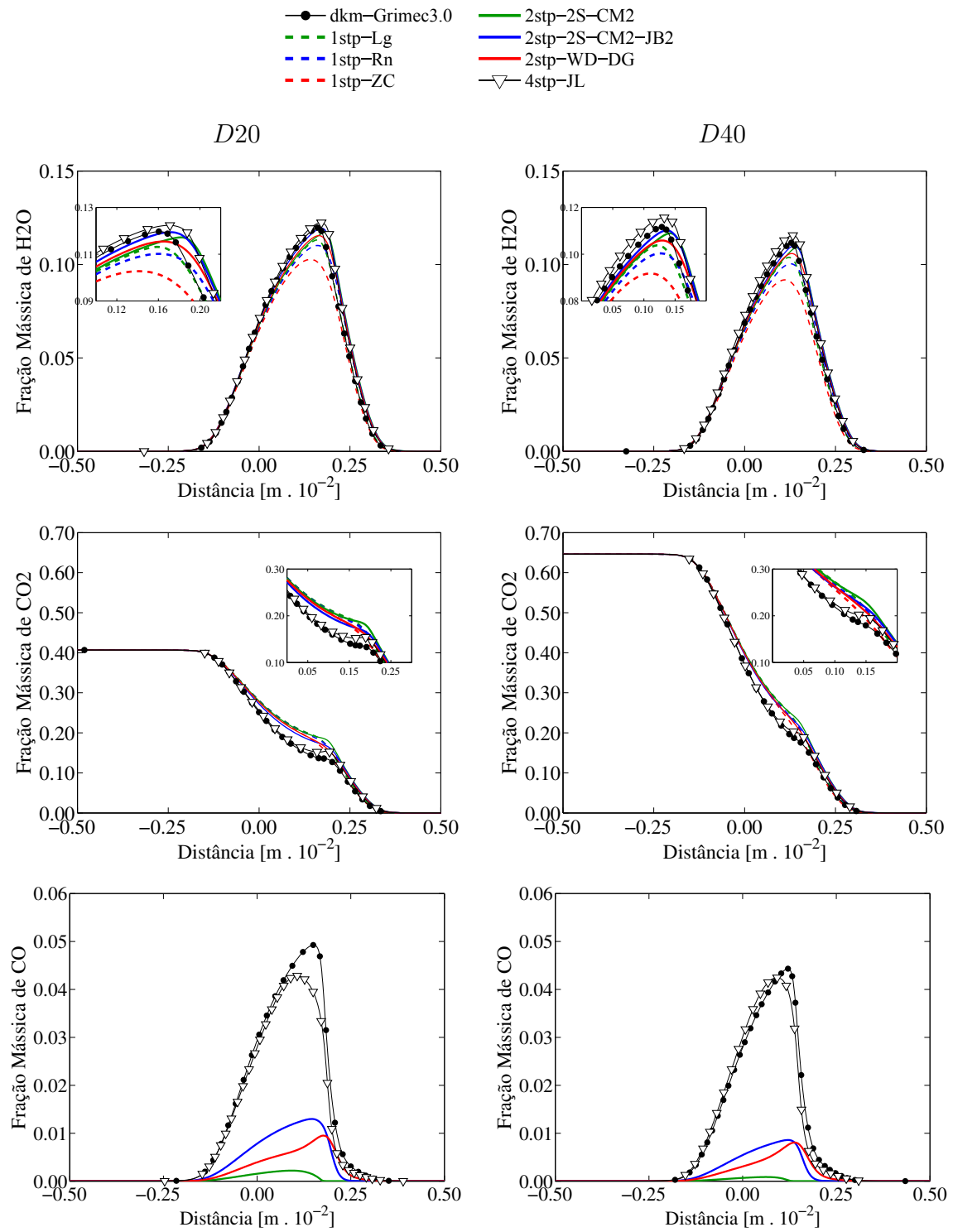


Figura 3.5 – Perfis de espécies químicas nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 100 \text{ s}^{-1}$.

encontrado pelo *dkm-Grimec3.0* na condição *D20* para a alta taxa de deformação de chama é $0,28 \times 10^{-2}$. O efeito da diluição é representado por uma redução de aproximadamente 30% do valor máximo da fração mássica da condição de 20% de CO_2 para 40% de CO_2 no combustível para mesma taxa de deformação de chama.

Alterações nos perfis de temperatura (Fig. 3.6) e espécies químicas (Fig. 3.7) são mais visíveis para $a = 10 \text{ s}^{-1}$. O aumento do tempo de residência faz com que as chamas contra-corrente se tornem mais espessas, e um pequeno aumento nos valores máximos dos perfis ficam evidentes. Para o caso cujo metano está diluído com 20% de dióxido de carbono, a espessura da chama de $1,855 \times 10^{-2} \text{ m}$ é obtida adequadamente pelos mecanismos globais, embora todos eles prevejam temperaturas máximas acima de 2045 K, valor obtido pelo *dkm-Grimec3.0* (Fig. 3.6). A superfície de reação e a mistura estequiométrica, para o mecanismo detalhado, estão localizadas respectivamente na posição $0,534 \times 10^{-2} \text{ m}$ e $0,585 \times 10^{-2} \text{ m}$. Neste mesmo nível de diluição, na Fig. 3.7 são notadas reduzidas diferenças entre os mecanismos globais para perfis de H_2O . Por outro lado, discrepâncias significativas são encontradas no perfil de CO_2 , cujo pico local é representado qualitativamente apenas pelo mecanismo *4stp-JL*. Discrepâncias nos perfis de CO persistem nesta baixa taxa de deformação, sendo que o modelo cinético *2stp-2S-CM2-JB2* prevê a menor presença de CO nos produtos, enquanto o *4stp-JL* resultou em 55% de CO a mais que o mecanismo detalhado.

O mesmo padrão para perfis de temperatura e espécies químicas dos mecanismos globais é alcançado adicionando mais diluente na mistura de combustível. Como pode ser visto na Fig. 3.6, os perfis de temperatura para o caso *D40* são qualitativamente similares ao caso *D20*. Os resultados do mecanismo detalhado indicam redução de temperatura de aproximadamente 80 K, e espessura de chama de $1,738 \times 10^{-2} \text{ m}$. A reação ocorre na posição $0,428 \times 10^{-2} \text{ m}$ e possui temperatura máxima de 1976 K. A posição da mistura estequiométrica é $0,417 \times 10^{-2} \text{ m}$ com temperatura 18 K menor que a máxima.

Embora o perfil de CO seja severamente diferente e a temperatura seja super estimada pelo *4stp-JL*, os demais perfis como H_2O e CO_2 apresentam boa concordância com o *dkm-Grimec3.0* (Fig. 3.7). Os perfis de H_2 não são apresentados, porém valor máximo de Y_{H_2} encontrado pelo *dkm-Grimec3.0* é $0,37 \times 10^{-2}$ na condição *D20* para esta taxa de deformação de chama, enquanto que o valor máximo encontrado pelo *4stp-JL* é levemente superior. Na condição *D40*, a fração de H_2 estimado pelo mecanismo global é um pouco

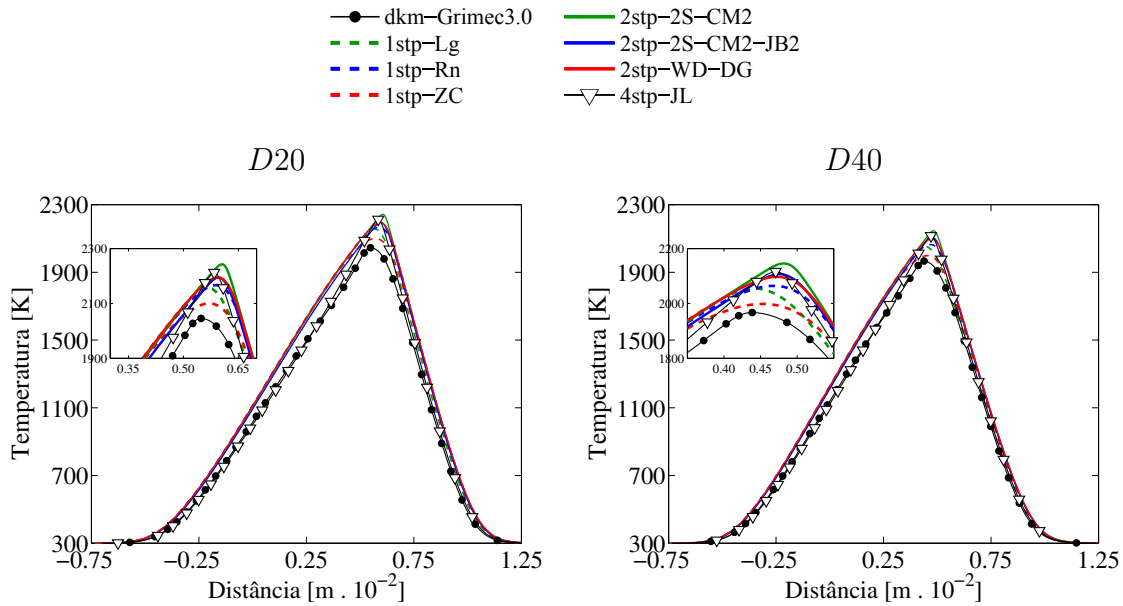


Figura 3.6 – Perfis de temperatura nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 10 \text{ s}^{-1}$.

menor em relação àquela encontrada com o mecanismo detalhado. A redução de aproximadamente 30% no valor máximo da fração mássica com o aumento da diluição é mantido. De forma geral, a presença de H_2 nos produtos é muito pequena comparada às demais espécies químicas.

É importante salientar que o aumento da diluição tem o efeito de minimizar as diferenças entre os mecanismos globais, dificultando assim a determinação dos mecanismos mais apropriados para todas as condições de simulação deste trabalho.

Uma comparação entre o mecanismo detalhado *dkm-Grimec3.0* e o mecanismo *skeleton skm-DRM19* se encontra no Apêndice B. Perfis das espécies CO e H_2 são apresentados.

3.4.4 Temperatura máxima em relação a taxa de deformação de chama

A Fig. 3.8 apresenta a variação da temperatura máxima da chama para as duas condições de diluição como função da taxa de deformação. Iniciando a partir de $a = 1 \text{ s}^{-1}$, emprega-se a última solução convergida como aproximação inicial para a subsequente simulação a uma taxa de deformação ligeiramente maior. O processo é repetido até a ocorrência da extinção da chama, ou até que a deformação máxima de $a = 1000 \text{ s}^{-1}$ seja alcançada.

O efeito da diluição é representado pela redução da máxima temperatura e do limite

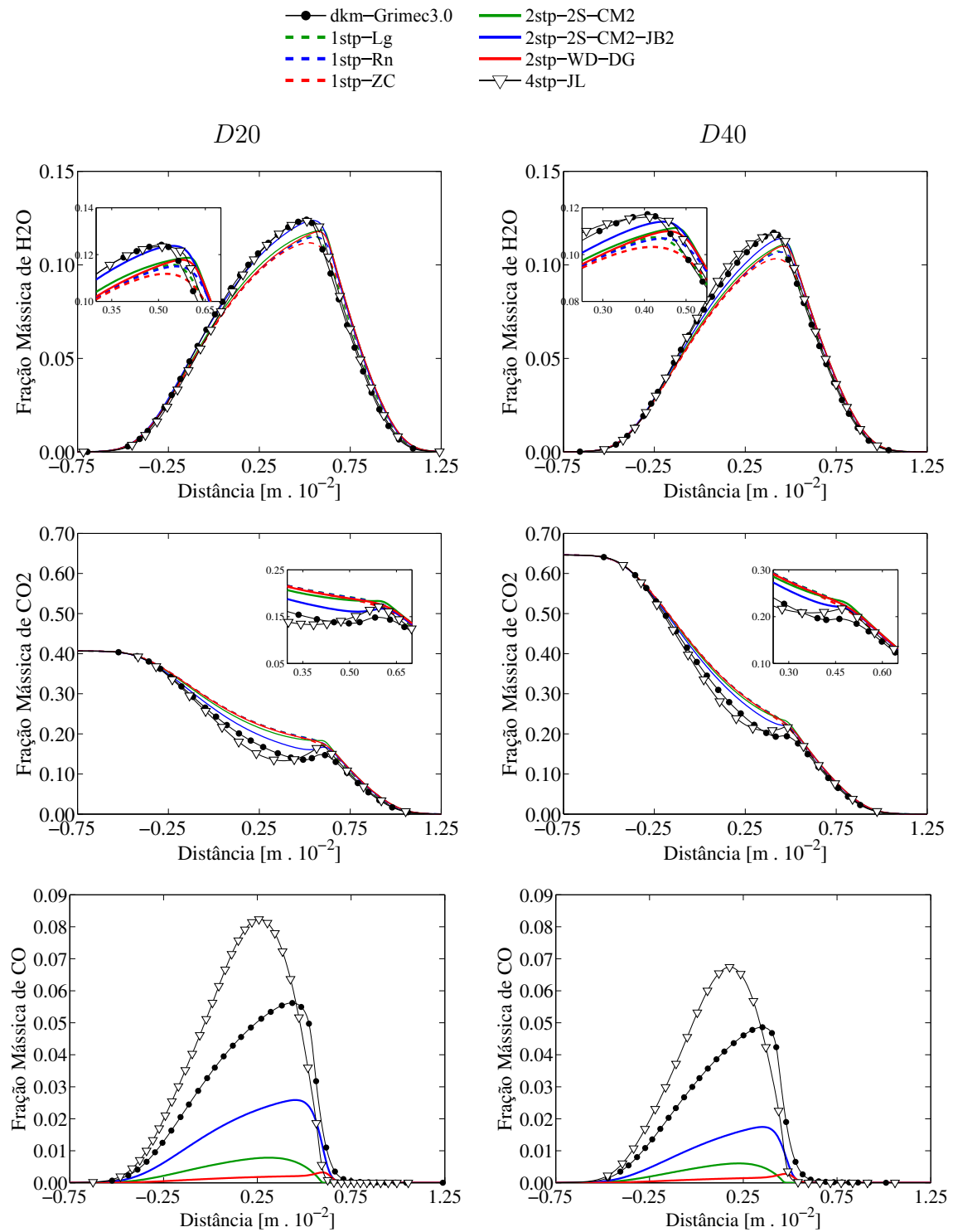


Figura 3.7 – Perfis de espécies químicas nas condições de simulação $D20$ e $D40$ para a taxa de deformação $a = 10 \text{ s}^{-1}$.

de extinção da chama. A temperatura e a taxa de deformação para a qual ocorre a extinção

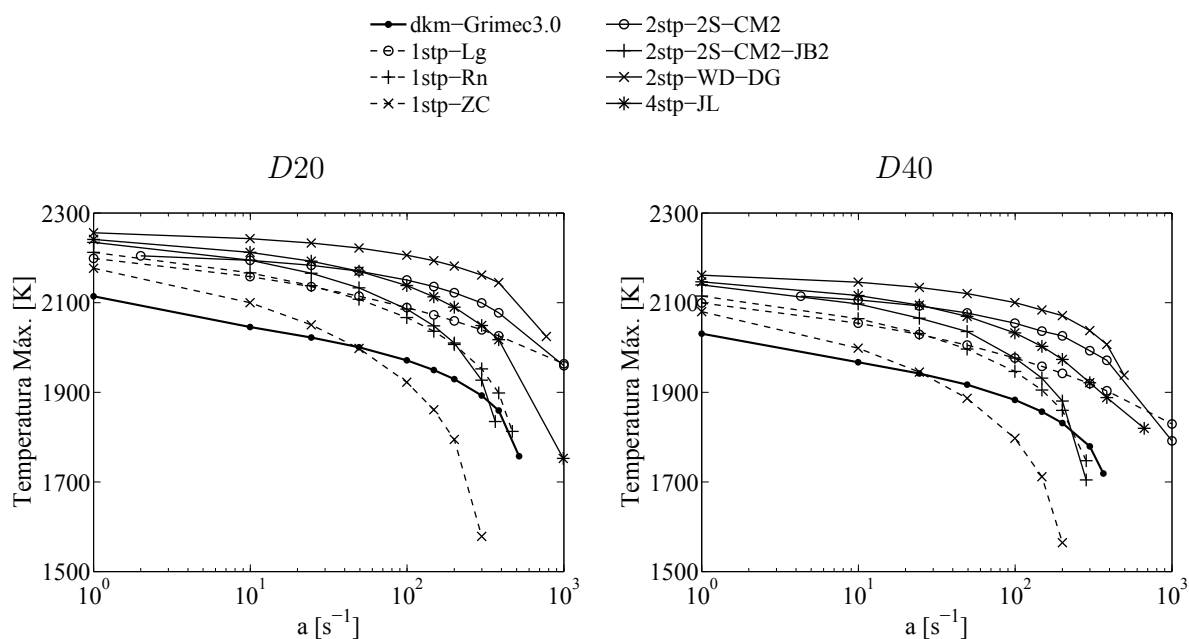


Figura 3.8 – Relação da temperatura máxima com a taxa de deformação da chama para as condições de simulação *D20* e *D40*.

da chama se tornam menores enquanto ocorre o aumento do nível de diluição do combustível (Fig. 3.8). Esse comportamento é atribuído ao fato de que as taxas médias das reações são reduzidas. Como esperado, o insuficiente tempo de residência do gás em altas taxas de deformação também ocasiona a redução da temperatura. Assim, os resultados apresentam uma tendência monotônica da máxima temperatura com respeito à taxa de deformação. Para o mecanismo detalhado, o limite de extinção alcançado em elevadas taxas de deformação é $a = 518 \text{ s}^{-1}$ com 1757 K e $a = 635 \text{ s}^{-1}$ com 1718 K, respectivamente para 20% e 40% de CO_2 na mistura combustível. Alguns mecanismos, como *4stp-JL* e *1stp-Lg*, não apresentaram limite de extinção para a faixa de taxa de deformação estudadas.

Claramente os modelos globais de cinética química predizem inadequadamente a temperatura máxima da chama e o limite de extinção. O mecanismo *1stp-ZC* é o único que prevê menores temperaturas, porém apenas para elevadas taxas de deformação. Outros mecanismos como *1stp-Rn* e *2stp-2S-CM2-JB2* fornecem melhores resultados próximos ao limite de extinção. O *2stp-2S-CM2* é o único mecanismo que alcança a extinção da chama por baixa deformação dentro dos limites estudados, assumindo valores iguais a 2 s^{-1} e 5 s^{-1} respectivamente para 20% e 40% de diluente no CH_4 .

3.4.5 Precisão dos mecanismos globais

Resultados pertinentes a precisão dos modelos cinéticos globais são expressos na Fig. 3.9 empregando o parâmetro ε_φ definido na Eq. 3.14. Entre os mecanismos cinéticos de 1-passo, o *1stp-Lg* demonstra as melhores concordâncias em alta diluição para ambas as condições de deformação de chama, porém, piores resultados para temperatura e fração mássica de CO_2 na menor diluição e maior taxa de deformação. O *1stp-Zc* apresenta menores diferenças em relação ao mecanismo detalhado para a condição de maior diluição e menor taxa de deformação. Entre os mecanismos de 2-passos, o *2stp-2S-CM2* aparenta ser o mais adequado para simulações a baixas taxas de deformação, enquanto o *2stp-2S-CM2-JB2* é mais indicado para elevadas deformações de chama. Os mecanismos *1stp-Rn* e o *2stp-WD-DG* apresentam os piores resultados para cada condição estudada. Contrariamente, o *4stp-JL* prevê perfis de temperatura e espécies químicas satisfatoriamente aproximados ao mecanismo detalhado para todas as condições.

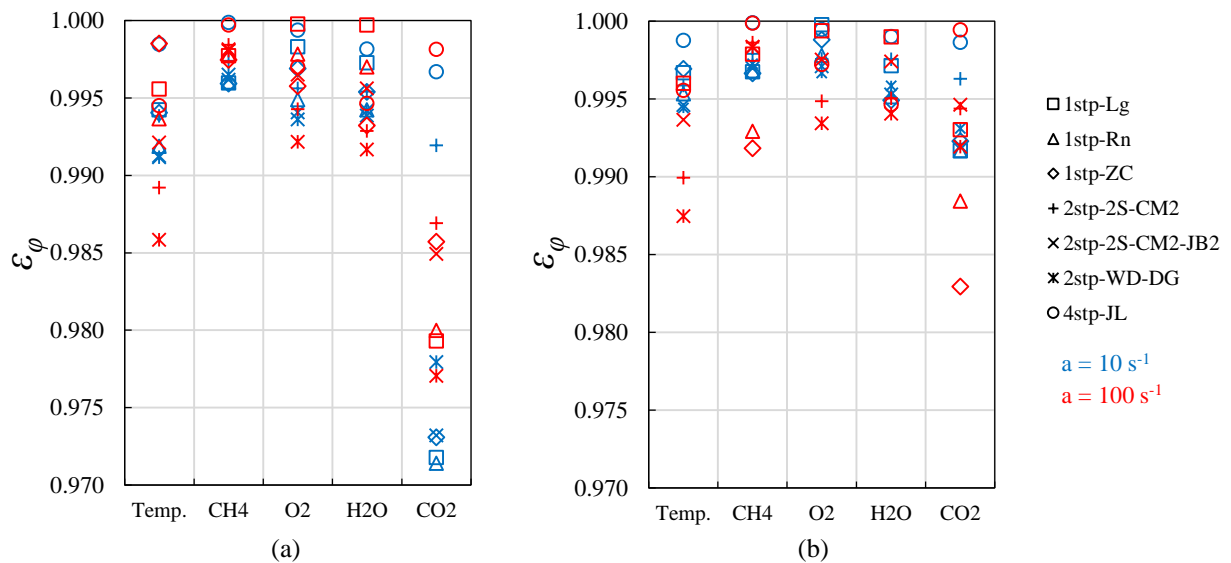


Figura 3.9 – Parâmetro de precisão ε_φ de algumas variáveis dos mecanismos globais em relação ao GRI-Mech 3.0 para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (marcadores azuis) e $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (marcadores vermelhos), para duas condições de diluição: (a) *D20* e (b) *D40*.

É evidente a inconsistência dos perfis de fração mássica de CO entre os mecanismos globais (Fig. 3.10) e o mecanismo detalhado. Como sua concentração é muito menor que as demais espécies químicas, o monóxido de carbono está sujeito a alterações de perfis mais

significativas. É possível notar que o mecanismo global *4stp-JL* apresenta a melhor concordância dentre os demais mecanismos que contabilizam a formação e o consumo de *CO*, resultado provável da inclusão da dissociação de *CO₂* em *CO* pela reação R6.

Para fins de uma avaliação geral, o valor médio do parâmetro de precisão (média aritmética) dos mecanismos globais é expresso na Fig. 3.11 para cada condição de simulação. Essa média é calculada contabilizando os valores encontrados com a Eq. 3.14 para os perfis de temperatura e principais espécies químicas, porém, excluindo o monóxido de carbono. Nestes resultados, o mecanismo de 4-passos apresenta a melhor concordância e as menores diferenças entre cada caso estudado. Observa-se também que o aumento de *CO₂* na mistura de combustível ocasiona uma leve melhoria na concordância dos mecanismos globais com o *dkm-Grimec3.0*, sendo o *1stp-ZC* e o *1stp-Rn* para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ as únicas exceções.

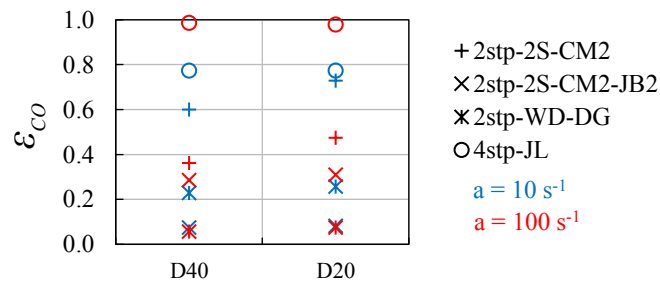


Figura 3.10 – Parâmetro de precisão dos perfis de *CO* obtidos com os mecanismos globais em relação ao GRI-Mech 3.0 para $a = 10 \text{ s}^{-1}$ (marcadores azuis) e $a = 100 \text{ s}^{-1}$ (marcadores vermelhos), para duas condições de diluição: *D20* e *D40*.

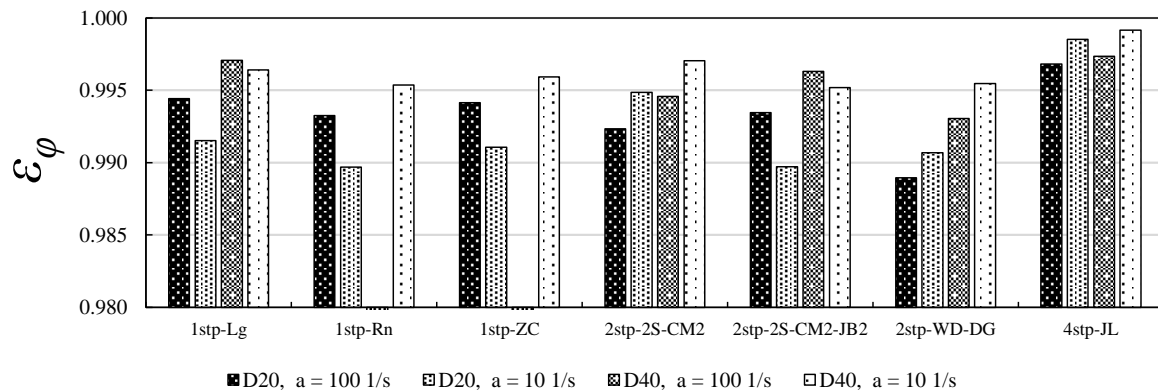


Figura 3.11 – Valores médios do parâmetro de precisão referentes aos mecanismos globais.

A influência do calor específico da mistura também foi estudada para ambas as condições de diluição e taxa de deformação da chama. Como o calor específico atua diretamente nas propriedades térmicas e de transporte da mistura, influenciando a estrutura da chama, visava-se um ajuste dos mecanismos globais através da padronização do calor específico obtido com o mecanismo detalhado. Assim, em detrimento dos valores encontrados em bancos de dados termodinâmicos, expressões polinomiais para o calor específico da mistura encontradas a partir dos resultados detalhados, para cada condição de estudo, foram avaliadas como funções apenas da fração de mistura. Estas expressões foram implementadas no código fonte do Chem1D para as simulações empregando os mecanismos globais. No entanto, essa abordagem, juntamente com a aproximação para número de Lewis unitário, apresentou alterações negligenciáveis para os perfis de temperatura e espécies obtidas com tais mecanismos. Este fato permite afirmar que os resultados encontrados em todas as simulações são meramente consequência dos parâmetros cinéticos das reações e da massa molecular da mistura.

3.4.6 Influência da radiação térmica

A radiação térmica assume um papel importante no fenômeno da oxidação do combustível, podendo ser o modo de transferência de calor dominante (Mossi, 2011, e Cassol et al., 2014). Em chamas, espécies como CO_2 e H_2O irradiam basicamente em algumas bandas do espectro de comprimento de onda (Dorigon et al., 2013), enquanto a fuligem irradia em todos os comprimentos de onda, afetando o campo de temperatura e consequentemente a cinética química (Cassol, 2013). De forma análoga a transferência de calor por radiação e a taxa de produção ou consumo de espécies são sensíveis à temperatura, e consequentemente, dependem das taxas de reação do mecanismo químico. Portanto, a predição acurada de chamas no *design* e operação de câmaras de combustão, fornos e *flares* é um tema desafiador que requer modelos para as reações químicas da fase gasosa e da fase sólida (formação de fuligem), bem como modelos de radiação em meio participante.

A perda de calor radiante influencia, principalmente, a redução da temperatura em baixas taxas de deformação de chama. Nesta situação, a convecção é menos significativa e a chama mais espessa já que a espessura da zona de reação é inversamente proporcional a taxa de deformação. Assim, como a perda de calor por radiação térmica está diretamente

ligada ao volume da chama, os efeitos radiantes são mais pronunciados a baixas taxas de deformação.

Apesar da formação de fuligem ser negligenciada, a radiação térmica da fase gasosa é implementada neste trabalho. É sabido que os coeficientes médios de absorção de Plank dos gases CO_2 e H_2O são altos (Tien, 1968, *apud* Bedir et al., 1997), assim, para esclarecer os efeitos da perda de calor por radiação, chamas de metano condicionadas a diferentes níveis de diluição são computadas pelo mecanismo detalhado *dkm-Grimec3.0* e o mecanismo global *4stp-JL* e comparadas com a situação adiabática. É assumido que estas chamas cumprem a hipótese de gases cinzas resolvidas com o modelo OTA para a radiação, significando que as chamas não absorvem nem a espalham radiação térmica.

As máximas temperaturas obtidas em função da taxa de deformação são mostrados na Fig. 3.12. Variações de perfis de temperatura e espécies químicas em função da fração mássica de diluente e deformação de chama reproduzidos pelas presentes simulações são apresentados na Fig. 3.13. Os resultados obtidos anteriormente para chamas adiabáticas também são incluídos nas figuras para melhor comparação.

Os resultados na Fig. 3.12 demonstram um contraste entre os casos considerando e negligenciando a radiação. A diferença cresce significativamente enquanto a taxa de deformação é reduzida. Claramente a queda da temperatura máxima para chamas pouco estiradas se deve ao aumento da perda de calor por radiação em função do maior tempo de residência dos gases participantes na região de alta temperatura da chama. Comportamento similar pode ser visto em Lee et al., 2001, para combustão de $CH_4/Ar - CO_2$ e Shih, 2009, para H_2/O_2 . Quando a radiação térmica é considerada nas simulações, a temperatura máxima da chama atinge seu patamar em uma taxa de deformação intermediária. Estes resultados contrastam com os resultados para chamas adiabáticas, indicando a importância da radiação no fenômeno de extinção de chamas à baixas deformações. É possível afirmar que se por um lado a extinção de chamas ocorre em altas taxas de deformação devido ao tempo de residência insuficiente dos reagentes (os quais tornam-se incapazes de manter as reações químicas), por outro lado, em baixas taxas de deformação, a extinção ocorre devido à perda de calor por radiação. Embora a temperatura máxima obtida com o mecanismo global é super-estimada em relação ao mecanismos detalhado em toda a faixa de deformações de chamas simuladas, a diferença entre as duas as curvas tende a se diminuir para baixas taxas de deformação.

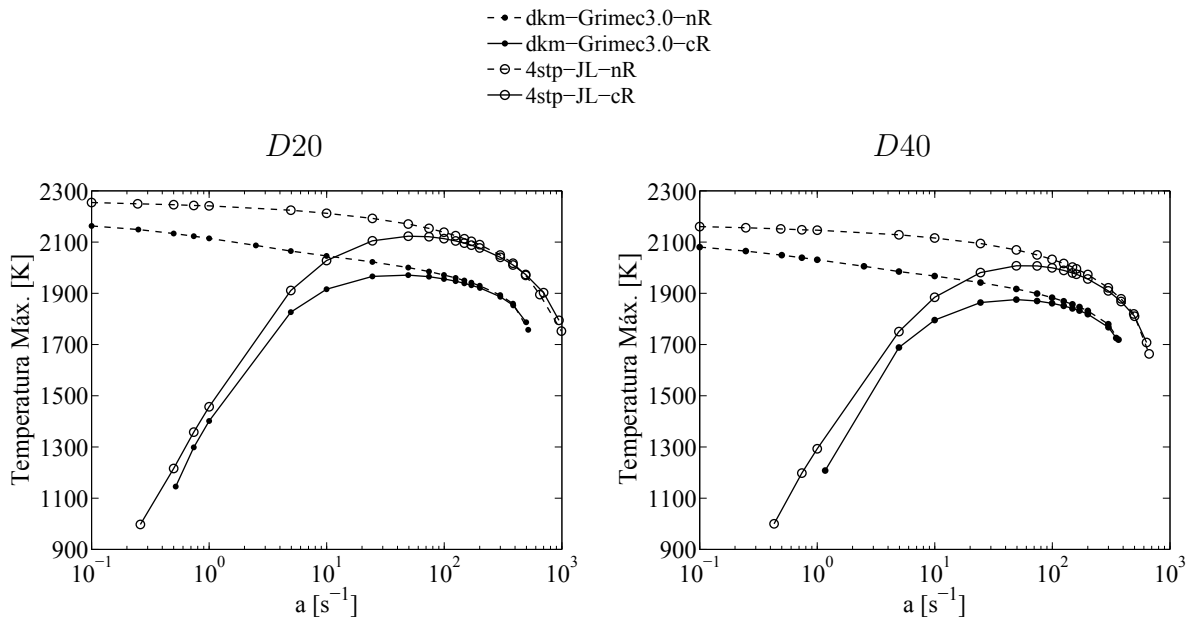


Figura 3.12 – Relação da temperatura máxima com a taxa de deformação da chama para as condições de simulação $D20$ e $D40$. Simulações considerando radiação térmica computada pelo modelo OTA

Quando a perda de calor por radiação térmica é considerada, o limite superior de extinção é reduzido. Uma redução no limite superior de extinção de aproximadamente 3,8% para ambas as condições de diluição é obtida com o mecanismo detalhado, assumindo 498 s^{-1} e 349 s^{-1} , respectivamente para 20% e 40% de dióxido de carbono nas misturas de combustível. Para o mecanismo global, essa redução foi de aproximadamente 4,8%, assumindo 944 s^{-1} e 633 s^{-1} , respectivamente para as condições $D20$ e $D40$. Aparentemente, o limite inferior de extinção é afetado principalmente pelo efeito da radiação térmica (ainda mais intensa pela presença de CO_2) enquanto o limite superior é afetado basicamente pelo efeito da diluição do metano. O valor máximo de temperatura em dada condição de diluição pode ser usado como indicador da importância da perda de calor por radiação.

Soluções para combustível puro considerando radiação térmica permitem quantificar a diferença nos limites de extinção do mecanismo detalhado *dkm-Grimec3.0* com a literatura. Estudos para a oxidação de 100% de CH_4 como combustível (empregando OTA) foram realizados em duas situações distintas. A primeira, considerando as aproximações descritas anteriormente neste trabalho, estimou o limite superior de extinção em 602 s^{-1} . A segunda

situação, a qual considera difusão de espécies multicomponente e difusão térmica, estima a extinção a 472 s^{-1} . Esses valores concordam aproximadamente com dados experimentais obtidos por Chelliah et al., 2003, (460 s^{-1}) e Sarnacki et al., 2012, (520 s^{-1}), e também com as simulações realizadas por Du e Axelbaum, 1996, (494 s^{-1}). Claramente os efeitos da radiação e da diluição neste trabalho são qualitativos para os limites de extinção das chamas.

Perfis de temperatura e espécies químicas são apresentados na Figura 3.13, nas situações em que a radiação é modelada ou não. Nos dois níveis de diluição, são notadas diferenças pequenas entre os perfis incorporando a radiação térmica e aqueles pertinentes à condição adiabática para $a = 100 \text{ s}^{-1}$. Contrariamente, desvios significativos podem ser vistos quando a taxa de deformação de chama se torna menor. Além da redução de temperatura e da espessura da região afetada termicamente, são observadas menores formações dos produtos da combustão quando a radiação é modelada.

As análises que se seguem são restritas a taxa de deformação de 10 s^{-1} . Na condição de diluição $D20$ é visível uma redução da temperatura máxima do mecanismo $4stp-JL$ de 129 K , e do mecanismo $dkm-Grimec3.0$ de 185 K em relação à situação adiabática. A posição da superfície de reação do mecanismo detalhado move-se de $0,534 \times 10^{-2} \text{ m}$ (na chama adiabática) para a posição $0,521 \times 10^{-2} \text{ m}$ quando a radiação é considerada. Na condição de diluição $D40$, a temperatura máxima obtida através do mecanismo detalhado diminuiu 172 K em relação à situação adiabática e a posição da superfície de reação passa a se localizar em $0,412 \times 10^{-2} \text{ m}$. A temperatura máxima estimada pelo mecanismo global foi reduzida em 232 K . Em ambos os níveis de diluição, a formação de água é relativamente similar ao perfil calculado para a chama adiabática. Apesar do máximo local de formação de dióxido de carbono apresentar perfis qualitativamente análogos aos calculados anteriormente, seus valores tornaram-se maiores (comportamento que pode ser interpretado como consequência da baixa conversão de CO_2 em CO). Como as taxas de reação são menores quando OTA é considerado (menores temperatura máximas), a produção de monóxido de carbono é aproximadamente $1/3$ menor que aquele para os casos sem radiação térmica.

O aumento da porcentagem de CO_2 na mistura de combustível implica em efeitos químicos e cinéticos simultaneamente. A chama se move para mais perto do plano de estagnação, a temperatura máxima se reduz e a espessura da chama se contrai quando a perda de calor por radiação é incluída nas simulações.

3.5 Conclusões parciais

Vários mecanismos cinéticos globais para a oxidação de metano foram estudados em chamas difusivas unidimensionais. O objetivo principal foi encontrar mecanismos capazes de reproduzir adequadamente o comportamento do mecanismo detalhado GRI-Mech 3.0, para futuramente aplicá-los em simulações multidimensionais provendo boas previsões de temperatura e das principais espécies que participam na transferência de calor radiante (CO_2 e H_2O). Um estudo comparativo entre mecanismos globais com o detalhado foram realizados para chamas difusivas contra-corrente de $CH_4 - CO_2$. Os níveis de diluição estudados foram de 20% e 40% de CO_2 . As comparações incluíram a temperatura máxima da chama em função da taxa de deformação, limites de extinção, perfis de temperatura e principais espécies químicas, em casos com e sem a influência da radiação térmica.

As principais observações são enumeradas a seguir:

1. Foi observado que a presença de dióxido de carbono na composição do combustível assume um papel importante no comportamento da chama. O aumento da diluição conduz à redução da temperatura máxima da chama, do mesmo modo, o limite superior de extinção tornou-se menor. Já o aumento da taxa de deformação levou à redução da temperatura e da concentração dos produtos, mas agora, devido ao menor tempo de residência do combustível na chama. Conforme esperado, o oposto ocorreu para as baixas taxas de deformação.
2. Para ambas as condições de diluição, os mecanismos globais concordaram satisfatoriamente com o mecanismo detalhado para a taxa de deformação de 10 s^{-1} e 100 s^{-1} . Perfis de temperatura, consumo de reagentes e formação de água são qualitativamente similares aqueles obtidos com o GRI-Mech 3.0. No entanto, disparidades são notáveis para o dióxido de carbono junto a região de liberação de calor, e para o monóxido de carbono ao longo de topo o perfil.
3. Os resultados sugerem que os efeitos da radiação são importantes em baixas taxas de deformação de chama. Estes efeitos resultam na redução da temperatura e da espessura da chama, além de terem afetado os perfis de fração mássica das espécies químicas. Os efeitos da radiação são reproduzidos nas simulações empregando o mecanismo global

4stp-JL. Embora seus perfis possuam desvios, as temperaturas máximas tendem a ficar mais próximas para chamas pouco deformadas.

4. O mecanismo *4stp-JL* foi aquele que apresentou os melhores resultados dentre os mecanismos globais estudados, e por isso será usado nas simulações multidimensionais (próximo capítulo).

4. COMPARAÇÃO ENTRE O MECANISMO DE 4-PASSOS E A TÉCNICA FGM PARA SIMULAÇÕES DE CHAMAS TIPO JATO DE CH_4 DILUÍDAS COM CO_2

Mecanismos globais têm sido estudados em chamas difusivas laminares conforme previamente discutido. No entanto, investigações quanto aos efeitos da diluição do combustível nas características de chamas multidimensionais ainda se fazem necessárias. Sendo assim, chamas difusivas laminares tipo jato com diluição do combustível com um inerte (CO_2) serão estudadas neste capítulo. Primeiramente, a técnica de redução FGM será validada a partir de dados disponíveis na literatura e, posteriormente, implementada em situações de diluição do combustível, para as quais, simulações considerando o mecanismo de 4-passos também serão conduzidas. A capacidade do mecanismo global de representar adequadamente as características das chamas será apresentada e discutida em comparação às soluções obtidas com a técnica FGM.

4.1 Descrição do problema

O problema abordado neste capítulo é bastante similar aquele apresentado por Verhoeven et al., 2012, diferindo apenas na diluição do combustível. A combustão é considerada adiabática em regime laminar de escoamento ($Re = 80$) sem pré-mistura entre reagente e oxidante. O sistema físico consiste em dois tubos concêntricos (Fig. 4.1). O tubo externo possui diâmetro de 0,055 m e representa uma seção anular de injeção de ar, e a injeção de combustível ocorre na face circular do tubo interno com 0,012 m de diâmetro. Os fluidos são injetados paralelamente ao eixo de simetria a uma temperatura de 300 K. O combustível é prescrito por um perfil de velocidade parabólico ($v_{max} = 0,23 \text{ ms}^{-1}$) e a velocidade do ar é uniforme e igual à velocidade máxima do combustível. O combustível é composto por uma mistura de metano-diluyente de acordo com cada simulação, enquanto o ar é composto por 23,2% de oxigênio e 76,8% de nitrogênio (em base mássica). É considerada a condição de não deslizamento nas paredes do tubo externo. Assume-se escoamento incompressível devido à baixa velocidade dos gases, ou seja, como a variação da pressão absoluta do sistema é muito baixa, considera-se que a densidade não varia com a pressão, mas apenas com a temperatura. Na saída do domínio computacional é assumido que os gradientes (na direção normal dos

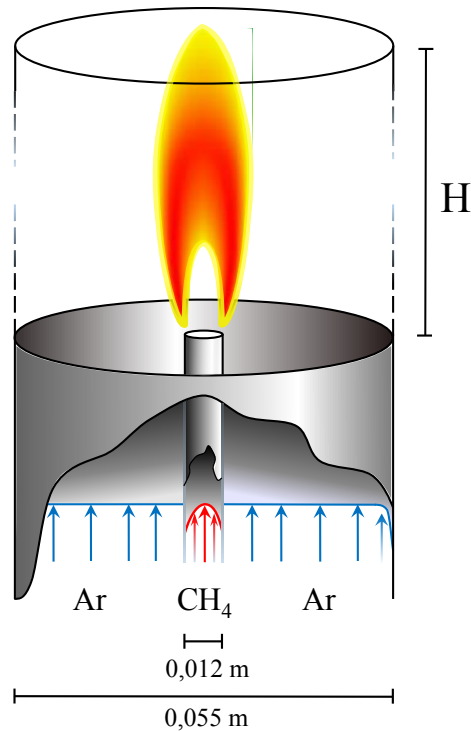


Figura 4.1 – Configuração do queimador para chamas difusivas tipo jato.

volumes de controle) de todas as variáveis do fluido são nulos.

Devido às condições de simetria, o problema pode ser modelado com um domínio computacional bidimensional axissimétrico. Os gases são injetados pelas faces da tubulação em um domínio cilíndrico com $H = 0,200$ m de altura. A malha é gerada empregando elementos hexaédricos de forma estruturada com maior refinamento na região de chama (local onde se encontram os maiores gradientes), sendo expandida em direção às paredes e à saída do domínio.

4.2 Técnicas de redução de cinética química

As exigências de simulações mais realistas de processos de combustão com resultados mais precisos tendem ao uso de mecanismos detalhados em modelos multidimensionais. Um impacto negativo desta necessidade é o custo computacional alto, de forma que as simulações possam passar de horas para semanas até a obtenção da convergência do sistema de equações, surgindo a necessidade de se utilizar métodos mais eficientes.

Conforme de Goey e ten Thije Boonkamp, 1999, essa eficiência pode ser melhorada

se for possível desacoplar a cinética química do escoamento principal e dos demais processos de mistura. Técnicas de redução química permitem esta abordagem baseadas no fato de que diferentes escalas de tempo estão presentes em um processo de combustão (as reações químicas ocorrem muito mais rapidamente que as perturbações no escoamento principal, por exemplo). Essa abordagem permite reduzir consideravelmente o número de equações diferenciais que precisam ser resolvidas.

Vários métodos que tratam a redução automática da cinética química foram desenvolvidos. O mais comumente usado é a aproximação para estado estacionário QSSA - *Quasi Steady-State Assumption*. Mais recentemente, abordagens como o FGM (*Flamelet-Generated Manifold*) introduzido por van Oijen e de Goey, 2000 permitem desacoplar a cinética química do escoamento porém incluindo os efeitos convectivos, difusivos e transientes na geração do modelo reduzido. Estes dois métodos serão discutidos mais detalhadamente neste trabalho. Ainda é possível citar os métodos ILDM (*Intrinsic-Low Dimensional Manifold*) criado por Maas e Pope, 1992, e as técnicas numéricas de redução CSP - *Computation Singular Perturbation* (Lam e Goussis, 1994, e Lu et al., 2001) e DRG - *Direct Relation Graph* (Lu e Law, 2005).

4.2.1 *Flamelet-Generated Manifold*

A técnica FGM se baseia na constatação de que chamas multidimensionais podem ser representadas por inúmeras chamas unidimensionais (elementos de chama ou *flamelets*) conforme de Goey e ten Thijsse Boonkcamp, 1999. Segundo uma coordenada espacial perpendicular à frente de chama, as composições em determinado caminho espacial de chamas multidimensionais serão muito próximas daquelas encontradas em chamas unidimensionais. Assim, pode-se previamente resolver uma série de *flamelets* e armazenar tais resultados em uma tabela de consulta (*manifold*) em função de algumas variáveis de controle. Posteriormente, em uma simulação multi-dimensional, apenas as equações para as variáveis de controle são resolvidas e a chama pode então ser reconstruída a partir da tabela de consulta. A aplicação da técnica FGM permite a redução dos tempos computacionais em até 100 vezes mantendo boa qualidade dos resultados (van Oijen e de Goey, 2000).

Os principais passos para a obtenção das soluções empregando a técnica FGM são estruturados a seguir.

1. Solução do *flamelet*: os *flamelets* são solucionados pelo conjunto de equações unidimensionais para chamas contra-corrente difusivas.
2. Construção do *manifold*: o *manifold* é construído através da parametrização das variáveis de interesse por duas variáveis de controle na forma de uma tabela. A quantidade de variáveis de controle define a dimensão do *manifold*, dessa forma, enquanto *manifolds* unidimensionais são representados por retas ou curvas, os bidimensionais são representados por planos, assim, o *manifold* fica mais complexo para maiores dimensões. Usualmente duas ou três dimensões são suficientes para resolver adequadamente a maioria dos processos de combustão, porém, pode haver a necessidade do uso de tabelas de maiores dimensões em casos mais complexos.
3. Simulação multidimensional: após sua construção, o *manifold* é implementado em simulações multidimensionais em *softwares* CFD juntamente com rotinas de usuário. Enquanto equações de conservação de massa e de quantidade de movimento linear são solucionadas juntamente com as equações de transporte adicionais para cada variável de controle e as equações constitutivas, o *manifold* é acessado a cada iteração para buscar as variáveis necessárias. Com a solução convergida, a partir do campo das variáveis de controle é possível reconstruir as chamas.

Uma série de trabalhos têm investigado as potencialidades do método. Por exemplo, van Oijen, 2002, verificou a aplicação do método FGM em combustão de metano-ar, primeiramente em chamas pré-misturadas contra-corrente, e após, em chamas laminares pré-misturadas e parcialmente pré-misturadas bidimensionais. Estruturas de propagação de chamas triplas laminares foram investigadas numericamente por van Oijen e de Goey, 2004, através de simulações bidimensionais variando os gradientes da fração de mistura dos gases não queimados. Chamas triplas desempenham um papel essencial à propagação de chama em sistemas parcialmente pré-misturados. Posteriormente, Bongers et al., 2005, implementou com sucesso o FGM em chamas contra-corrente parcialmente pré-misturadas. Simulações de chamas pilotadas parcialmente pré-misturadas empregando LES (*Large Eddy Simulation*) foram realizadas por Vreman et al., 2008. *Manifolds* gerados por chamas unidimensionais pré-misturadas e não pré-misturadas apresentaram resultados equivalentes para as principais características da chama, no entanto, espécies como CO e H_2 foram melhor representadas

pelo *manifold* gerado através de chamas difusivas. Donini, 2014, incorporou o FGM na modelagem da combustão turbulenta de turbinas a gás. *Manifolds* de até três dimensões foram criados e acoplados com os modelos LES e RANS (*Reynolds Averaged Navier Stokes*) em um domínio computacional tridimensional, na qual a iteração entre a turbulência e a cinética química foi considerada através de uma função presumida de densidade de probabilidade. Delhaye et al., 2008, implementaram efeitos transientes do escoamento em chamas difusivas contra-corrente unidimensionais. Simulações foram realizadas para uma série de taxas de estiramento constantes em regime permanente, e uma série de chamas em regime transiente com a taxa de estiramento senoidal dependente do tempo. O acréscimo de mais uma variável de controle se fez necessário para obter corretamente parâmetros como taxa de estiramento médio, amplitude e variação senoidal. Para este caso, foi mostrado que é possível gerar o *manifold* 3D a partir do *manifold* 2D usando expressões polinomiais. Seguindo esta mesma linha de estudos, Delhaye et al., 2009, observaram que para as espécies químicas com as menores escalas de tempo, como *NO*, também foi necessário implementar mais uma variável de controle, chegando a um *manifold* de quatro dimensões. Efeitos de difusão preferencial em chamas pré-misturadas de metano-hidrogênio-ar foram estudados por van Oijen et al., 2010, onde a técnica do FGM foi implementada em simulações diretas (DNS – *Direct Numerical Simulations*) de escoamento turbulento. Em ambos os casos, a técnica de redução de cinética química representou muito bem os resultados do mecanismo detalhado com alta eficiência computacional.

Verhoeven et al., 2012, investigou a aplicação da técnica FGM em chamas laminares difusivas tipo jato de CH_4 diluído com N_2 . Certas regiões nas chamas difusivas podem assumir características de chamas pré-misturadas. Por exemplo, é possível que ocorra uma penetração de oxidante para junto do combustível em chamas tipo jato ancoradas a uma certa distância da região de injeção dos gases. Devido a este tipo de comportamento, foi investigado se *manifolds* criados a partir de elementos de chamas pré-misturadas ou difusivas seriam mais adequados às simulações multidimensionais, assumindo $Le = 1$ para todas as espécies químicas. Os resultados obtidos com a segunda opção de *manifold* demonstraram ser superiores na reprodução das chamas. Posteriormente, efeitos de difusão preferencial também foram incluídos no estudo. Como continuidade do trabalho (Verhoeven et al., 2013), reações químicas detalhadas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e efeitos de difusão

preferencial foram consideradas em simulações empregando o método FGM para o mesmo padrão de chamas. Os resultados indicaram que a técnica FGM foi capaz de reproduzir as principais características de formação dos anéis aromáticos.

Apesar de vários trabalhos utilizarem a técnica FGM, observam-se poucos estudos pertinentes à chamas difusivas diluídas. Neste contexto, simulações bidimensionais de chamas laminares difusivas de metano diluído com CO_2 se tornam interessantes à utilização da técnica FGM. As rotinas necessárias à execução da técnica já se encontram programadas, e foram obtidas diretamente com a Universidade Tecnológica de Eindhoven (TU/e) através de sua parceria com o Laboratório de Combustão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Equacionamento do *Flamelet*

De acordo com de Goey e ten Thije Boonkkamp, 1999, um *flamelet* possui a mesma estrutura de uma chama unidimensional, e desprezando a curvatura da chama pelo conjunto de Eq. 3.3 a 3.6. Uma equação de transporte adicional para a fração de mistura Z_t também é resolvida

$$\frac{\partial(\rho u Z_t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial Z_t}{\partial x} \right) - \rho K Z_t \quad (4.1)$$

A equação de transporte de Z_t está sujeita as seguintes condições de contorno:

No combustível puro: No oxidante puro:

$$Z_t(x \rightarrow -L) = 1 \quad Z_t(x \rightarrow +L) = 0$$

É importante salientar que a fração de mistura Z_t possui significado diferente da fração de mistura Z (Eq. 4.2) baseada na composição local dos elementos (Bilger et al., 1990), a qual representa a fração mássica da corrente de combustível na mistura reagente.

$$Z = \frac{2Z_C/MW_C + 0,5Z_H/MW_H + (Z_{O,2} - Z_{O,1})/MW_O}{2Z_{C,1}/MW_C + 0,5Z_{H,1}/MW_H + Z_{O,2}/MW_O} \quad (4.2)$$

Nesta equação, os índices 1 e 2 se referem aos valores provenientes do combustível e do oxidante, respectivamente. Z_j é a fração mássica elementar definida pela Eq. 4.3, onde o $w_{i,j}$ representa a proporção em massa do elemento i na espécie j .

$$Z_j = \sum w_{i,j} Y_i \quad (4.3)$$

Utilizar uma formulação da fração de mistura permite que as variáveis do processo de combustão sejam representadas como função do espaço de Z em detrimento do espaço físico. A fração de mistura somente assume valores entre 1 (na região de injeção do combustível) e 0 (na região de injeção do oxidante).

A fração de mistura Z_t é uma função monotônica $Z_t(x)$ e representa apenas uma definição matemática. Ela apresenta a vantagem de ser utilizada como uma variável de parametrização do *manifold* já que a fração de mistura Z pode, aumentar ou diminuir em qualquer *flamelet*. Nota-se que no presente trabalho é considerado $Le_i = 1$ para todas as espécies químicas, assim, são desprezados os efeitos de difusão preferencial. A fração de mistura Z descreve a mistura local entre oxidante e combustível, assim, seus valores se estendem de 1 quando somente combustível está presente até 0 quando há apenas oxidante. Dessa forma, Z possui significado físico enquanto Z_t (puramente matemático) é resolvido por uma equação de transporte adicional no método FGM.

Construção do *Manifold*

O *manifold* é construído a partir de um conjunto de soluções das equações de conservação dos *flamelets* (Eq. 3.3 a 3.6) mais a Eq. 4.1 para chamas laminares difusivas contra-corrente. Neste procedimento, as soluções unidimensionais são encontradas para taxas de estiramento de chama que variam desde valores muito baixos até os limites de extinção, e então armazenadas em um *manifold* de forma que os escalares de interesse - composição da mistura e a temperatura - são tabulados como função de duas ou mais variáveis de controle. As equações dos *flamelets* são, na maioria das vezes, resolvidas considerando que a pressão (pela aproximação para baixo número de Mach) e a entalpia (para chamas adiabáticas) não se alteram, e assim, dois parâmetros de controle são suficientes para parametrizar as variáveis de interesse em chamas difusivas. No entanto, quando outros fenômenos envolvidos no processo de combustão são incorporados na modelagem (formação de fuligem e perdas ou ganhos de calor, por exemplo), é necessário incluir variáveis de controle adicionais no *manifold*. Conseqüentemente, a dimensão do *manifold* aumenta e mais variáveis de transporte

devem ser resolvidas nas simulações multidimensionais.

Para diferentes condições de simulação neste trabalho, são criados *manifolds* bidimensionais parametrizados por duas variáveis de controle: a fração de mistura Z_t e a variável de progresso da reação \mathcal{Y} , a qual é definida como uma combinação linear de determinadas espécies. Uma combinação comumente empregada (Verhoeven et al., 2012) é descrita por:

$$\mathcal{Y} = a_{CO_2}Y_{CO_2} + a_{H_2O}Y_{H_2O} + a_{H_2}Y_{H_2}, \quad (4.4)$$

na qual a_i é definido como o fator de ponderação das espécies envolvidas e representa o inverso da massa molar da espécie, $a_i = 1/MW_i$. Assim, todas as espécies nesta variável de progresso possuem contribuições comparáveis. Como H_2 é altamente difusivo, sua inclusão na variável de controle garante que \mathcal{Y} tenha valores diferentes de zero em toda a região da chama. É importante salientar que as variáveis de controle devem resultar em um mapeamento único das variáveis dependentes para cada condição em que a combustão estará ocorrendo.

A variável de progresso \mathcal{Y} descreve como a combustão em determinadas condições ocorre, e implicitamente carrega informações da composição da mistura, das taxas de reação das espécies e das propriedades de transporte.

Simulações Multidimensionais

Em simulações multidimensionais, além da equação da continuidade (Eq. 2.1) e das equações de conservação da quantidade de movimento linear (Eq. 2.2), resolve-se as equações de transporte para as duas variáveis de controle (Verhoeven et al., 2012):

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} Z_t) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \vec{\nabla} Z_t \right), \quad (4.5)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \mathcal{Y}) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{1}{Le_{\mathcal{Y}}} \frac{\lambda}{c_p} \vec{\nabla} \mathcal{Y} \right) + \dot{\omega}_{\mathcal{Y}}, \quad (4.6)$$

com $\dot{\omega}_{\mathcal{Y}}$ sendo o termo fonte e $Le_{\mathcal{Y}}$ sendo o número de Lewis para a variáveis de controle \mathcal{Y} , onde ambos englobam os termos fonte e os números de Lewis das espécies presentes na variável de progresso. Estes parâmetros são tabulados na criação do *manifold* de forma que $\dot{\omega}_{\mathcal{Y}} = \dot{\omega}_{\mathcal{Y}}(\mathcal{Y}, Z_t)$ e $Le_{\mathcal{Y}} = Le_{\mathcal{Y}}(\mathcal{Y}, Z_t)$.

$$\dot{\omega}_y = a_{CO_2}\dot{\omega}_{CO_2} + a_{H_2O}\dot{\omega}_{H_2O} + a_{H_2}\dot{\omega}_{H_2} \quad (4.7)$$

Por simplicidade, é considerado neste trabalho que $Le_y = 1$.

As condições de contorno definem que $Z_t = 1$ e que $\mathcal{Y} = 0$ na entrada de combustível, e na entrada coaxial de ar $Z_t = 0$ e que $\mathcal{Y} = 0$.

Durante a simulação multidimensional, os valores de Z_t e de \mathcal{Y} são utilizados após cada iteração para recuperar, por exemplo, a temperatura, a densidade e o calor específico a pressão constante da mistura a partir do *manifold*. A recuperação das variáveis é realizada através de um algoritmo de busca e interpolação bilinear (van Oijen, 2002) implementada como rotina de usuário no software CFD. Assim, os valores de Z_t e de \mathcal{Y} são atualizados após cada iteração até que a convergência do sistema de equações é alcançado.

A Fig. 4.2 representa um fluxograma da implementação da técnica FGM para a variável genérica φ . São mostradas as soluções unidimensionais hipotéticas da variável φ ao longo da posição x , o armazenamento dessas soluções no *manifold* indicado por φ_ζ , e a construção da chama multidimensional formada por várias soluções unidimensionais no sentido perpendicular à frente de chama.

4.3 O método numérico

O conjunto de equações algébricas geradas pelo método dos Volumes Finitos é resolvido pela plataforma Ansys-Fluent 15.1 (ANSYS, 2014) empregando o solver implícito de equações lineares Gaus-Seidel em conjunto com o método AMG (*Algebraic Multigrid Method*).

A obtenção da solução é complementada pela implementação de solver baseado na pressão (*pressure-based solver*), cujo algoritmo pertence à classe chamada de método das projeções (Chorin, 1968). Nesta metodologia, o campo de velocidade é obtido solucionando uma equação de correção de pressão a fim de satisfazer a conservação de massa. Pelo fato das equações governantes serem acopladas e não lineares, a solução é obtida iterativamente, de forma segregada, até a convergência. O acoplamento entre pressão e velocidade se dá pelo método SIMPLE.

A equação governante de cada escalar envolvido no escoamento reativo é solucionada

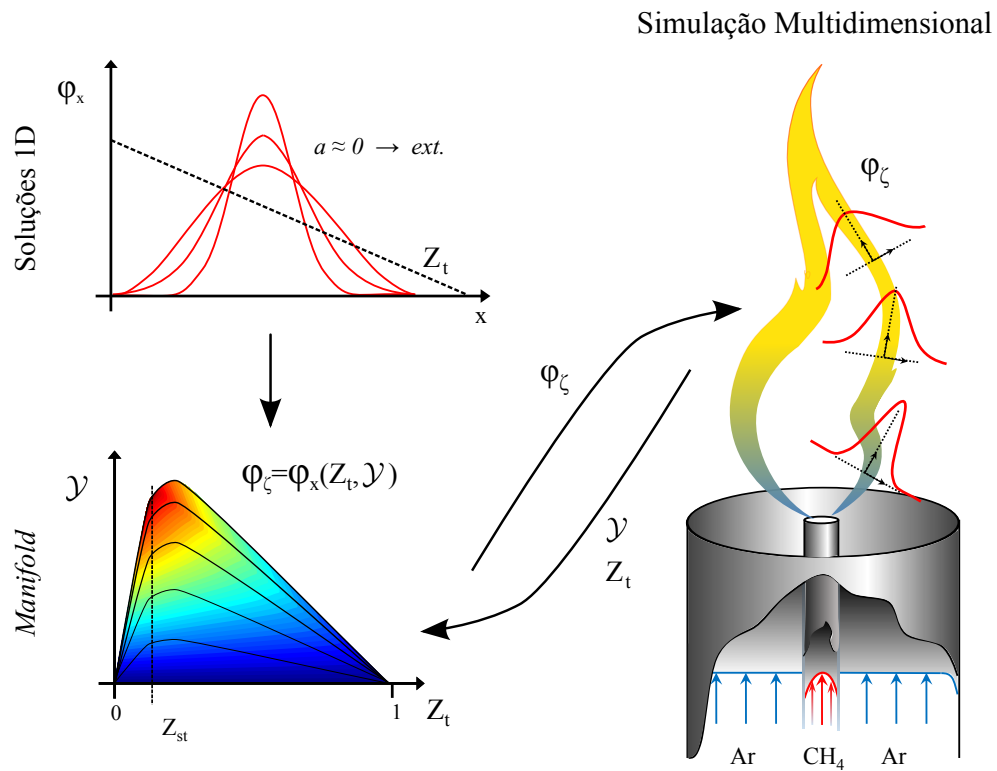


Figura 4.2 – Metodologia empregada na técnica FGM.

considerando discretização *Upwind* de segunda ordem para os termos advectivos e Diferenças Centrais para os termos difusivos. Esquemas de discretização de primeira ordem geralmente produzem resultados menos precisos devido aos erros de difusão numérica, embora levem a convergência mais rapidamente. Apesar deste erro ser naturalmente baixo para escoamentos alinhados com malha estruturada, considera-se discretização de segunda ordem para reduzi-lo ainda mais. Durante a discretização dos termos das equações de conservação, precisões de maior ordem (quando desejadas) são alcançadas nas faces dos volumes de controle através da expansão da série de Taylor das soluções obtidas para o ponto central dos volumes.

As condições de contorno empregadas nas simulações axissimétricas considerando as diferentes modelagens da cinética química são apresentadas lado-a-lado na Fig. 4.3. O perfil parabólico de velocidade do combustível é descrito pela equação

$$v(r) = v_{max} - v_{max}r^2/R^2, \quad (4.8)$$

sendo $R = 0,006$ m o raio do tubo de injeção de combustível.

Um algoritmo responsável por adaptar a malha de acordo com os gradientes dos escalares também é considerado em cada simulação. O refino localizado é uma técnica que permite que os gradientes do escoamento reativo sejam bem resolvidos com reduzida malha computacional. A intensidade do refino da malha é controlada por níveis de refino, onde o volume original é sub-dividido em 4^n novos volumes (sendo n o nível de refino). Quando implementado apropriadamente, a malha resultante é otimizada para as condições específicas das simulações, e assim, os recursos computacionais não são desperdiçados pela adição de volumes desnecessários (como por exemplo, no refino de malhas uniformes). Além do mais, como o refino da malha está restrito às regiões onde os maiores gradientes são encontrados, este recurso facilita a realização de testes de independência de malha e economiza tempo e trabalho até a obtenção das soluções com bom nível de acurácia. Um aspecto essencial para a correta implementação da técnica, é que as principais características do escoamento reativo já estejam razoavelmente convergidas a fim de captar adequadamente os gradientes de interesse para o refino da malha. Maiores detalhes sobre o processo de adaptação de malha baseado em gradientes podem ser encontrados no manual do *software* ANSYS-Fluent 15.1 (ANSYS, 2014).

4.3.1 Técnicas para aceleração do processo iterativo para simulações empregando mecanismo global

Estudos detalhados da cinética química da combustão de metano usualmente envolvem dezenas de espécies em centenas de reações sujeitas a escalas de tempo da ordem de 10^{-9} s a 1 s. Essa disparidade de escalares de tempo torna o problema numericamente instável, o que resulta em um intenso trabalho numérico para integrar o termo fonte químico. Este problema de convergência em escoamentos reativos envolve a magnitude do termo fonte das reações. Quando a modelagem utiliza taxas de reações muito elevadas (taxas de reações muito mais rápidas que as escalas de tempo convectivas e difusivas), a solução da equação de transporte das espécies químicas se torna numericamente difícil.

Este problema pode ser contornado no Ansys-Fluent 15.1 (ANSYS, 2014) utilizando a opção: *Stiff Chemistry Solver*. Esta ferramenta aplica um algoritmo de passo fracionário. Primeiramente as reações químicas são solucionadas para cada volume de controle a pressão constante usando o integrador ISAT (*In-Situ Adaptive Tabulation*) e a ferramenta de aglo-

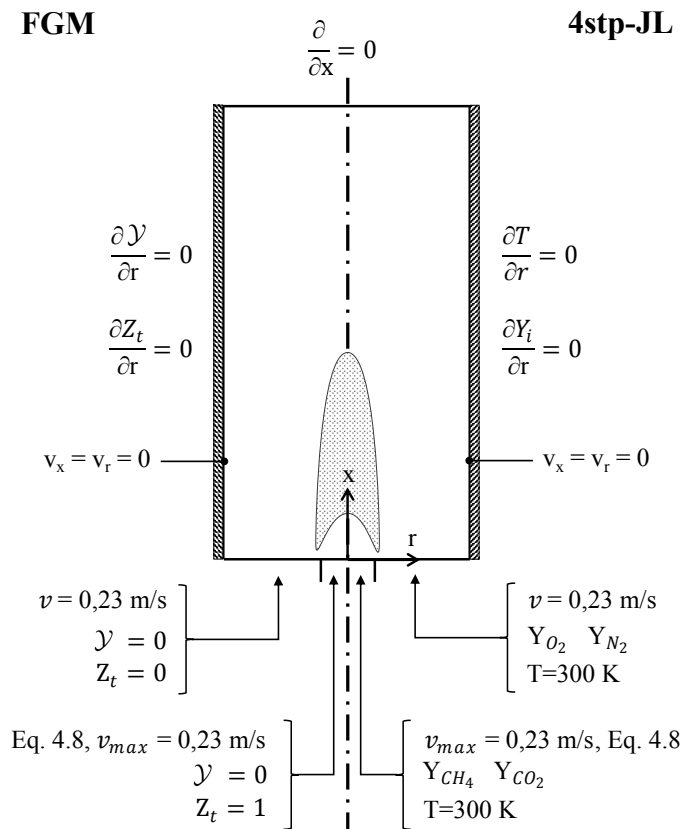


Figura 4.3 – Condições de contorno do problema, de acordo com as simulações pertinentes a cada abordagem da cinética química.

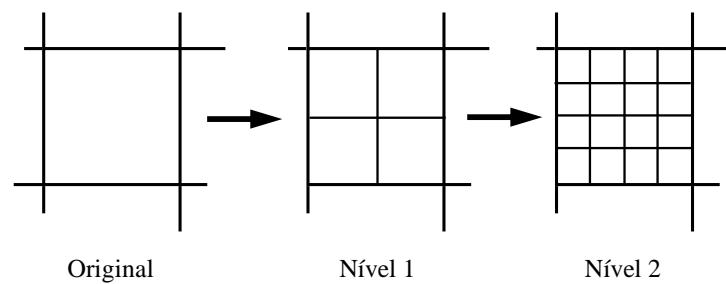


Figura 4.4 – Refino dos volumes de controle baseados no nível de refino do algoritmo de malhas adaptativas.

meraço de química (*Chemistry Agglomeration*), no segundo momento, os termos advectivos e difusivos são tratados como em uma simulação não reagente.

Para acelerar os cálculos pertinentes a cinética química em escoamentos reativos

é utilizada a ferramenta chamada ISAT. Desenvolvida por Pope, 1997, esta ferramenta é capaz de reduzir significativamente o tempo computacional tanto para simulações empregando mecanismos de reações detalhados quanto globais. O software comercial implementa a ferramenta para tabular dinamicamente as composições do espaço computacional baseado em controles de erros. A técnica ISAT é um método de armazenamento e busca de dados que trabalha durante o desenvolvimento da solução. A região acessada é definida pelo mecanismo de reação química, propriedades termodinâmicas e de transporte, características do escoamento e condições de contorno. Por consequência, são tabuladas somente as composições pertinentes ao problema em que o método é aplicado. Como essas composições não são conhecidas *a priori*, a tabela é construída durante os cálculos do escoamento reativo. A aglomeração química agrupa volumes de composição similar. Esse método busca volumes da malha computacional que possuem composições próximas, calcula uma única composição média para essas células, e então chama o integrador das reações químicas ISAT, após, estas reações são mapeadas de volta aos volumes originais. Os métodos reduzem o número de integrações das equações diferenciais ordinárias, as quais são computacionalmente demandantes, proporcionando um ganho de tempo computacional. Mais detalhes destes métodos numéricos podem ser encontrados no manual do *software* Ansys-Fluent 15.1 (ANSYS, 2014).

4.3.2 Procedimento de solução empregando mecanismo global

Neste trabalho, o ISAT e o esquema de aglomeração química são aplicados durante a ignição e a evolução inicial da chama. Quando a chama está suficientemente desenvolvida, os termos fontes químicos passam a ser resolvidos por integração direta. Procedese então com o refino manual da malha baseado nos gradientes de temperatura e fração mássica de CO . Optou-se como critério para refino 0,5 do valor do máximo gradiente, encontrado no domínio computacional, de ambas as variáveis. em uma malha base de 14000 volumes. Chegou-se a esse número de volumes após um estudo preliminar de malhar a fim de definir o número mínimo de volumes necessários à convergência adequada do sistema de equações.

Primeiramente é simulado o escoamento a frio, cuja solução é empregada como condição inicial para melhor convergência do escoamento reativo. O início da combustão é dado pela inserção de uma pequena região de elevada temperatura capaz de promover a ignição da mistura. Este ponto de ignição deve ser localizado junto aos bocais de injeção do com-

bustível e oxidante, onde a fração de mistura é próxima da condição estequiométrica. Caso a localização dessa região seja arbitrária, é possível que ocorra falha da ignição, dificuldades de convergência, ou aumento do tempo computacional durante o processo de solução do sistema de equações.

4.3.3 Procedimento de solução empregando a técnica FGM

As soluções de chamas multidimensionais utilizando a técnica FGM são alcançadas através do seguinte procedimento no *software* Ansys-Fluent 15.1: Primeiramente é implementada uma rotina definida pelo usuário para imposição de perfil parabólico de injeção de combustível, e então o escoamento a frio é resolvido com propriedades do fluido constantes. Após, são executadas as rotinas da técnica FGM e aquelas definidas pelo usuário para as propriedades do fluido conforme Eq. 2.4 (viscosidade), Eq. 2.22 (condutividade térmica) e Eq. 2.23 (equação de estado dos gases ideais). É dada continuidade à solução prescrevendo o valor de \mathcal{Y} para o qual é encontrado o valor máximo do termo fonte $\dot{\omega}_y$, em uma pequena região logo na saída do queimador onde $Z_t = Z_{st}$. Por fim, com a solução convergida, são executadas as rotinas de usuário da técnica FGM referentes ao pós-processamento da solução. Nesta etapa, as soluções de Z_t e \mathcal{Y} são utilizadas para buscar todos os parâmetros de interesse junto ao *manifold*, isto é, $Y_i = Y_i(Z_t, \mathcal{Y})$ e $T = T(Z_t, \mathcal{Y})$. Estes valores são obtidos para cada ponto do domínio computacional a partir de um procedimento de busca e interpolação.

Com a solução convergida, procede-se com o refino manual da malha baseado nos gradientes da fração de mistura transportada Z_t e da variável de controle \mathcal{Y} . O teste de independência de malha foi realizado a fim de assegurar que a solução esteja independente da discretização espacial. Um algoritmo de adaptação de malha baseado nos gradientes dos escalares e em níveis de refino é considerado. Esse algoritmo permite um refino local em detrimento de toda a malha. Consegue-se assim, uma redução do número de volumes e tempo computacional. Empregou-se uma adaptação de malha baseada em 0,6 do valor máximo dos gradientes da fração de mistura e da variável de progresso (escalares os quais determinam a solução da chama pela técnica FGM). Foi considerado uma malha base de 24000 volumes na etapa de validação da metodologia FGM para um domínio computacional de $H = 0,010$ m, e de 48000 volumes nas simulações de chamas diluídas de CH_4 com CO_2

em um domínio computacional de $H = 0,020$ m de altura. Esses números foram encontrados após análises preliminares de malha onde se buscou discretizar adequadamente a fração de mistura estequiométrica necessária a aplicação da técnica FGM.

4.4 Validação da Metodologia FGM

Resultados obtidos por Verhoeven et al., 2012, para a oxidação de 55% de CH_4 e 45% de N_2 em ar são usados como referência para a validação da técnica FGM. O respectivo *manifold* é construído e validado através de soluções unidimensionais de chamas contra-corrente pelo *software* Chem1D, sendo então implementado em *software* CFD visando simular chamas bidimensionais do tipo jato. Assim, a Seção 4.4.1 apresenta os resultados pertinentes à construção de validação do *manifold* em simulações unidimensionais, e a Seção 4.4.2 apresenta os resultados encontrados com a implementação do *manifold* na simulação bidimensional.

4.4.1 Construção do *Manifold*

O *manifold* para chamas difusivas foi construído a partir do conjunto de equações descrito na Seção 3.1 para uma série de taxas de deformação variando de $0,03 \text{ s}^{-1}$, a qual é localizada próxima ao equilíbrio químico, até a extinção da chama em 514 s^{-1} . O avanço na taxa de estiramento é baseado em um aumento de 5% em relação ao valor da taxa anterior. O mecanismo *skm-DRM19* é empregado nas simulações. A extinção ocorre para certa taxa de deformação, assim, soluções dos *flamelets* permanentes são obtidas a partir de taxas de deformações próximas ao equilíbrio até a extinção, e então, *flamelets* transientes são resolvidos até o limite de mistura a fim de ampliar as composições do *manifold*. O procedimento é o mesmo daquele descrito por Verhoeven et al., 2012.

Pelo fato de ter-se assumido número de Lewis unitário, a fração de mistura Z (calculada pela Eq. 4.2) é igual a fração de mistura transportada Z_t (Verhoeven et al., 2012). Por esse motivo, a fração de mistura nas comparações entre os perfis obtidos pelo método FGM e o mecanismo detalhado na etapa de validação dos *manifolds* será referenciada apenas como Z .

A Fig. 4.5 mostra a temperatura e o termo fonte da variável de progresso armazenadas no *manifold* em função das variáveis de controle Z_t e \mathcal{Y} (após recuperadas do banco de dados pelo processo de busca e interpolação). A variável de controle \mathcal{Y} foi considerada

como sendo composta pelas espécies químicas H_2O , CO_2 e H_2 conforme a Eq. 4.4.

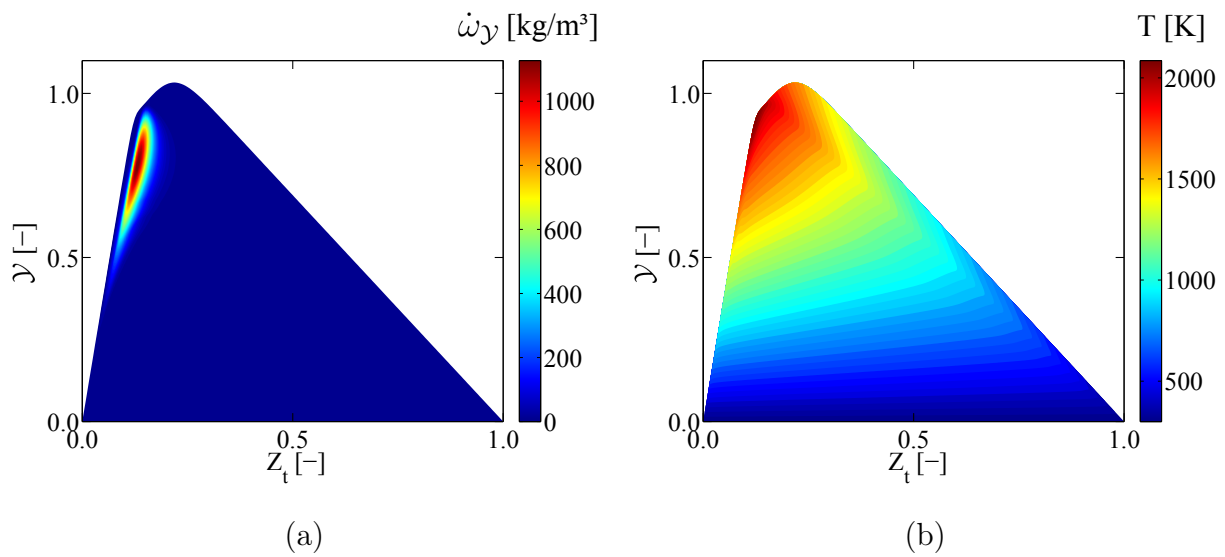


Figura 4.5 – Representação do termo fonte da variável de controle $\dot{\omega}_\gamma$ (a) e da temperatura (b) em função das variáveis Z_t e \mathcal{Y} , para o *manifolds* obtido por Verhoeven et al., 2012.

O banco de dados deve ser adequado ao tipo de simulação em que será empregado. Essa verificação é realizada através da comparação das soluções unidimensionais de chamas contra-corrente obtidas com o mecanismo detalhado e o método FGM, sujeitas à mesma taxa de deformação de chama. Considerou-se como parâmetro de validação a taxa de estiramento de 1 s^{-1} , que representa valores próximos daqueles encontrados nas chamas bidimensionais laminares (Verhoeven et al., 2012). A premissa principal da metodologia FGM é que a variável de progresso seja computada adequadamente. A Fig. 4.6 mostra a concordância entre a variável de progresso computada pelo método convencional de solução e pelo método FGM. Desvios nestes perfis podem implicar significativas diferenças nas frações mássicas das espécies, principalmente naquelas de menor presença como o H_2 , ou erros grosseiros de interpolação.

Os resultados obtidos para perfis de temperatura e H_2 são mostrados na Fig. 4.7. Não são encontradas diferenças entre os valores, indicando que o *manifold* foi gerado adequadamente, podendo então ser empregado em simulações multidimensionais.

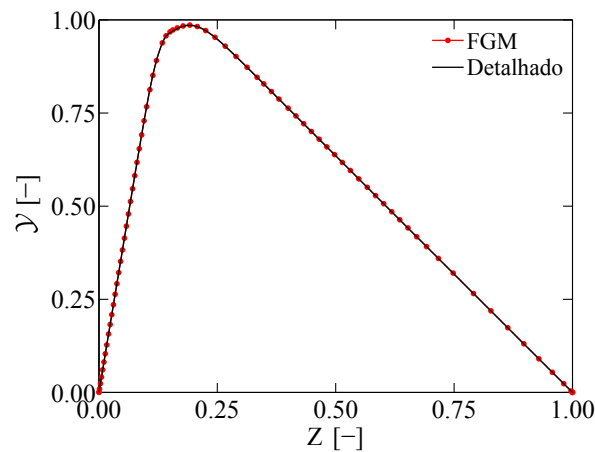


Figura 4.6 – Comparação dos perfis da variável de progresso entre o mecanismo detalhado e a técnica FGM em simulações unidimensionais de chama contra-corrente para $a = 1 \text{ s}^{-1}$.

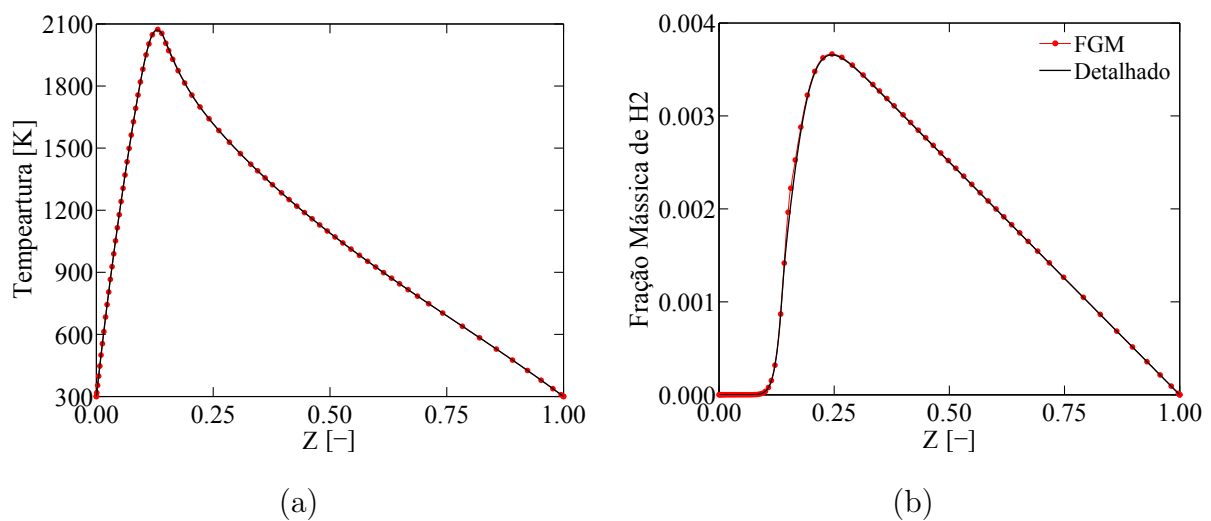


Figura 4.7 – Comparação dos perfis de temperatura (a) e fração mássica de H_2 (b) entre mecanismo detalhado e a técnica FGM em simulações unidimensionais de chama contra-corrente para $a = 1 \text{ s}^{-1}$.

4.4.2 Simulações bidimensionais

Com o *manifold* validado, a técnica FGM é implementada na simulação bidimensional de chama laminar difusiva do tipo jato.

A Fig. 4.8 apresenta os perfis radiais de fração mássica de CO (a 0,01 m do bocal no sentido da altura da chama) obtidos em cada nível de refino da malha. A base da chama

é sensível à dimensão dos volumes de controle visto que as gradientes são mais intensos nesta região. Assim, o nível de discretização nessa região é capaz de influenciar todas as características da chama. Nestes perfis, somente são notadas diferenças para os menores níveis de refino. Testou-se também uma malha base de 42000 volumes sujeita a refino por gradientes, porém não se observou diferenças significativas nos perfis. Os resultados indicam que a malha base de 24000 volumes empregando o segundo nível de refino (24798 volumes) é considerada adequada para as soluções.

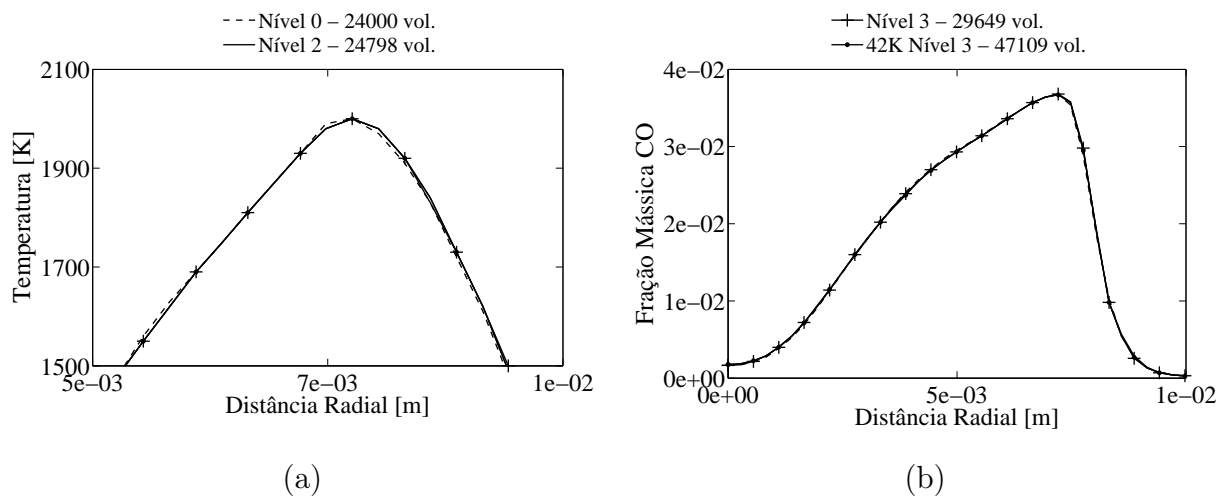


Figura 4.8 – Perfis radiais de temperatura e Y_{CO} obtidos a altura de 0.01 m da saída do queimador pertinentes a cada nível de refino da malha para o caso de Verhoeven et al., 2012

Na Fig. 4.9 é mostrada a malha obtida com nível 2 de refino por gradientes de Z_t e \mathcal{Y} . O campo da variável de controle \mathcal{Y} (com valores entre de 0 a 1) também é apresentado. Observa-se que o refino ocorre junto a posição de ancoragem da base da chama.

Os resultados para temperatura e fração mássica de monóxido de carbono (FGM atual) são mostrados na Fig. 4.10 em comparação com os perfis obtidos por Verhoeven et al., 2012, empregando a mesma técnica de redução de cinética química (FGM Verhoeven) e o mecanismo *skelton skm-DRM19* (DET. Verhoeven). São apresentados perfis radiais em três posições de altura da chama: 0,01 m, 0,04 m e 0,08 m. Os resultados apresentam uma boa concordância com aqueles encontrados em Verhoeven et al., 2012. Essa concordância se mantém adequada inclusive próximo a base chama, região cujos gradientes de formação dos produtos e liberação de energia é mais intensa. Valores para a temperatura coincidem

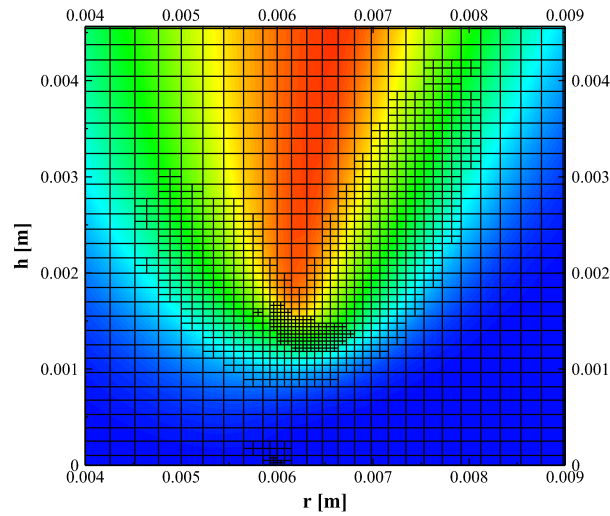


Figura 4.9 – Representação na malha sujeita a nível 2 de refino por gradientes de Z_t e \mathcal{Y} , e do campo de \mathcal{Y} (com valores entre 0 e 1).

perfeitamente com a referência, porém, pequenos desvios são visíveis para os perfis da espécie CO nas posições $h = 0,04$ m e $0,08$ m. Embora os principais aspectos para a reprodução dos resultados terem sido respeitados, a diferença relativa da taxa de estiramento entre sucessivos *flamelets* para a construção do *manifold*, bem como as próprias interpolações dos valores da tabela durante a solução podem estar gerando essas diferenças. Apesar de estarem presentes, os desvios se mantiveram compatíveis com aqueles reportados por Verhoeven para sua simulação considerando FGM em relação a solução detalhada.

Com a técnica FGM devidamente implementada, é possível empregá-la no estudo de chamas de metano sujeitas a diluição com dióxido de carbono.

4.5 Simulação de chamas difusivas tipo jato de $CH_4 - CO_2$

Chamas difusivas laminares tipo jato para diferentes níveis de diluição do combustível são agora analisadas. Simulações considerando o mecanismo de 4-passos *4stp-JL* são conduzidas e seus resultados comparados com aqueles obtidos pela técnica de redução de cinética química FGM. Como consequência da boa concordância com o GRI-Mech 3.0 e reduzido tempo computacional, o mecanismo *skm-DRM19* é empregado na geração dos *manifolds* para cada situação de diluição do combustível. Ver Apêndice B.

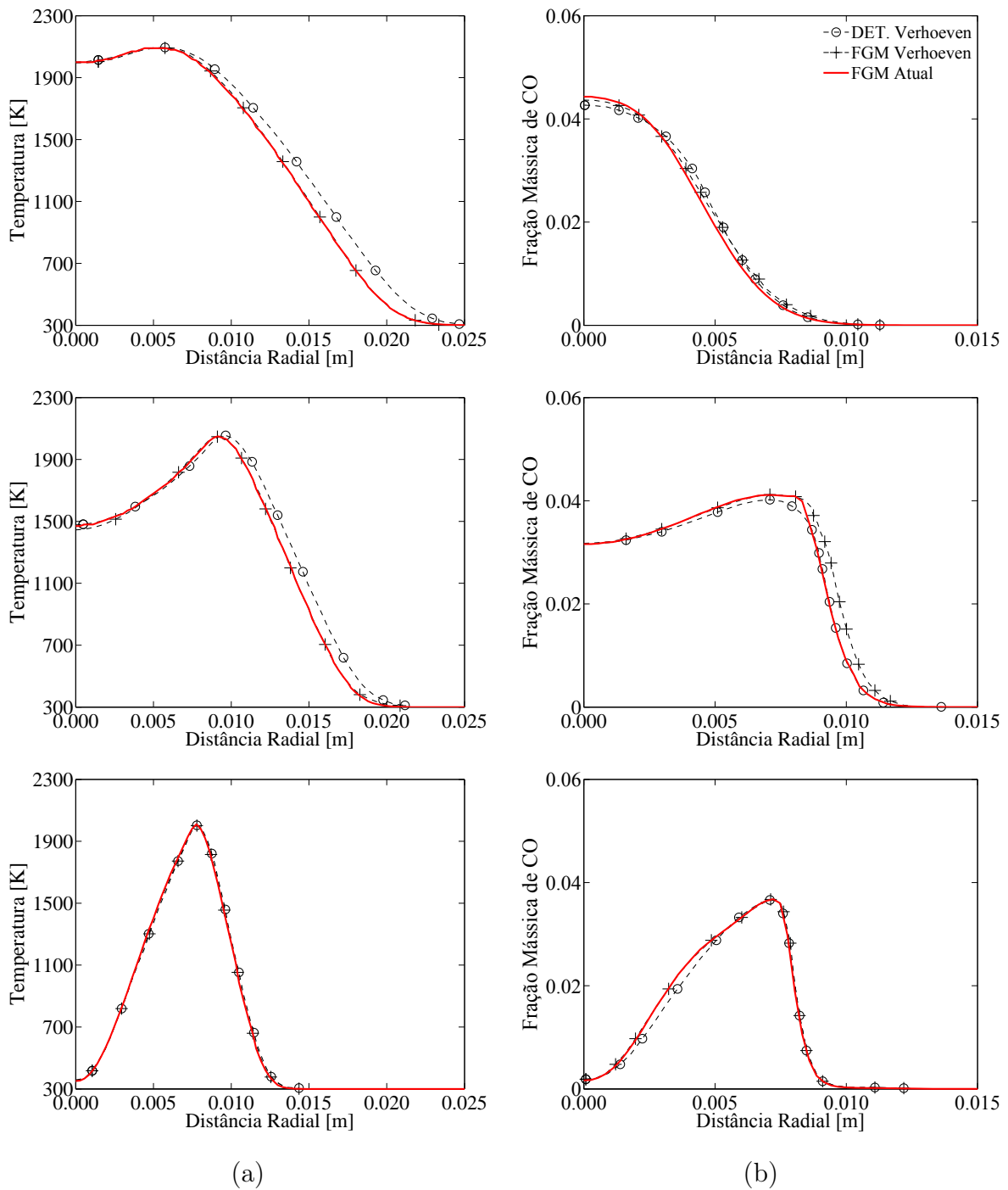


Figura 4.10 – Perfis de temperatura (a) e fração mássica de CO (b) em $h = 0,01$ m (superior), $h = 0,04$ m (intermediário) e $h = 0,08$ m (inferior) para a solução detalhada e FGM de Verhoeven et al., 2012 e o calculado.

Nesta etapa do trabalho, as condições de contorno empregadas são as mesmas utilizadas por Verhoeven et al., 2012 (conforme seção anterior), na geração do *manifold* e na

simulação bidimensional. A diferença se dá apenas na mistura combustível a qual passa a ser formada por misturas de CH_4 e CO_2 em diferentes proporções conforme a Tab. 4.1.

Tabela 4.1 – Composição da mistura de combustível (em fração molar e mássica) empregadas nas simulações de chamas difusivas do tipo jato.

Condição	X_{CH_4}	X_{CO_2}	Y_{CH_4}	Y_{CO_2}
D00	1,00	0,00	1,000	0,000
D20	0,80	0,20	0,593	0,407
D40	0,60	0,40	0,353	0,647

Os resultados das chamas de metano diluído com dióxido de carbono são dispostos da seguinte forma: na Seção 4.5.1 é apresentada a construção e a validação do *manifold* através de simulações unidimensionais empregando o *software* Chem1D, e na Seção 4.5.2 se encontra a implementação do *manifold* nas simulações bidimensionais empregando o *software* ANSYS-Fluent 15.1.

4.5.1 Construção do *manifold*

Construiu-se o *manifold* 2D seguindo o procedimento previamente descrito na Seção 4.2.1 para cada condição de mistura do combustível analisada. Os *manifolds* foram discretizados por uma malha equidistante de 200×200 ($nVC_1 \times nVC_2$), onde VC_1 e VC_2 representam as variáveis de controle (Z_t, \mathcal{Y}). Embora a precisão do *manifold* seja melhorada com o aumento de sua discretização, maiores discretizações não demonstraram melhorias significativas na solução dos *flamelets*. É importante salientar que uma maior discretização das chamas unidimensionais eleva o tempo de construção do *manifold*, enquanto uma maior discretização do próprio *manifold* eleva o tempo de recuperação de suas informações durante as simulações de chamas multidimensionais. O conjunto de equações do *flamelet* foi resolvido para taxas de deformação variando de $0,01 \text{ s}^{-1}$ até o limite superior de extinção, em regime permanente, seguido de soluções transientes até a completa extinção da chama. O taxa de deformação da chama em que ocorre a extinção, em regime permanente, para a condição de mistura de combustível D00 é de 632 s^{-1} , para a condição D20 é de 545 s^{-1} e para a condição D40 é de 403 s^{-1} .

Manifolds gerados para a variável de progresso \mathcal{Y} composta por diferentes espécies químicas foram avaliados em simulações unidimensionais de chamas contra-corrente no *software* Chem1D. Os melhores resultados para perfis de temperatura e espécies nas chamas diluídas (em altas e baixas taxas de deformações) foram obtidos com a variável de progresso composta por H_2O , CO_2 e CO , enquanto a combinação H_2O , CO_2 e H_2 se demonstrou a mais adequada para a chama de 100% de CH_4 . Outras combinações de espécies químicas para a variável de progresso também foram testadas, porém, apresentaram divergências entre os perfis obtidos com a técnica FGM em relação ao mecanismo detalhado. Na Fig. 4.11 fica evidente a boa concordância entre os perfis de fração mássica das espécies de menor concentração obtidos com o mecanismo detalhado e o FGM para $a = 1, 10$ e 100 s^{-1} na condição $D20$. Essa concordância entre os perfis se reproduz para as demais condições de diluição, motivo pelo qual seus perfis não serão apresentados.

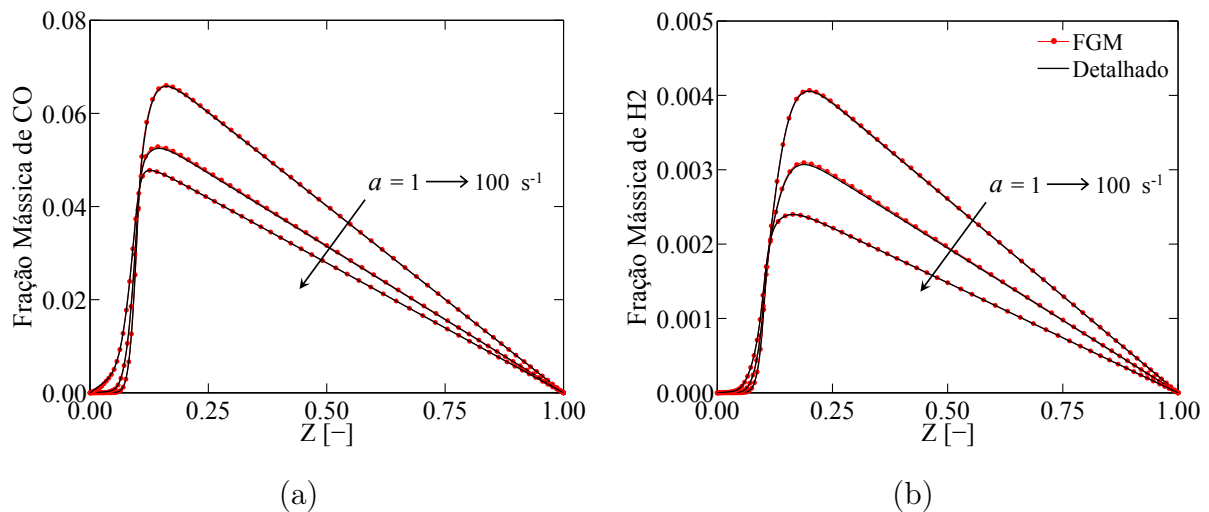


Figura 4.11 – Comparação dos perfis de fração mássica das espécies CO (a) e H_2 (b) entre o mecanismo detalhado e a técnica FGM. Simulações unidimensionais de chama contra-corrente para $a = 1, 10$ e 100 s^{-1} .

Observa-se na Fig. 4.12 a temperatura e o termo fonte da variável de progresso em função das duas variáveis de controle Z_t e \mathcal{Y} para a condição $D20$. Grandes semelhanças qualitativas são visíveis entre estes campos e aqueles apresentados na Fig. 4.5. Estes mesmos comportamentos apresentados até aqui também se reproduzem para as condições de metano puro e diluído com 40% de CO_2 .

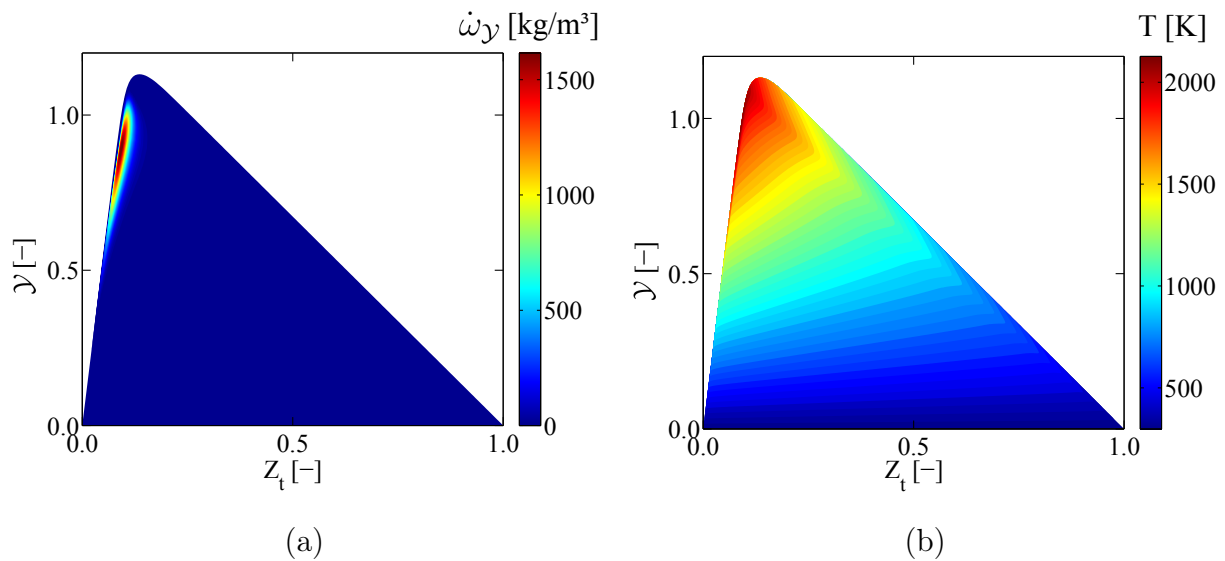


Figura 4.12 – Representação do termo fonte da variável de progresso ($\dot{\omega}_\gamma$) (a) e da temperatura (b) em função das variáveis Z_t e \mathcal{Y} , para o *manifolds* obtido para a mistura combustível de *D20*.

4.5.2 Simulações bidimensionais

Nesta seção são apresentados os resultados das simulações de chamas do tipo jato para as condições de diluição de metano em dióxido de carbono previamente descritas. Fazem parte deste conjunto as soluções obtidas através do mecanismo de 4-passos e da aplicação da técnica FGM. A comparação destes dois modelos deve deixar claro se a modelagem da cinética pelo mecanismo global é capaz de obter resultados similares aos cálculos do FGM. As discussões que se seguem são baseadas em campos, perfis radiais e perfis na linha de axissimetria de temperatura e principais produtos da combustão.

Teste de independência de malha

A técnica de refino de malha baseada nos gradientes dos escalares é considerada. A Fig. 4.13 apresenta as curvas obtidas com o mecanismo global de cinética química *4stp-JL* para temperatura e Y_{CO} próximas à saída do queimador, e pertinentes a cada nível de refino da malha. Observa-se claramente que a independência da malha é obtida para o nível 2 de refino com o acréscimo de apenas 808 volumes na malha computacional, partindo de uma malha base de 14000 volumes.

Para as soluções considerando a técnica FGM, empregou-se o mesmo procedimento de adaptação de malha utilizado na reprodução dos resultados de Verhoeven et al., 2012, porém, considerando uma malha base de 48000 volumes. O maior número de volumes para as simulações do FGM se justifica pela necessidade de capturar adequadamente os contornos da fração de mistura estequiométrica. De forma semelhante ao caso de validação, a independência foi obtida já para o nível 2 de refino.

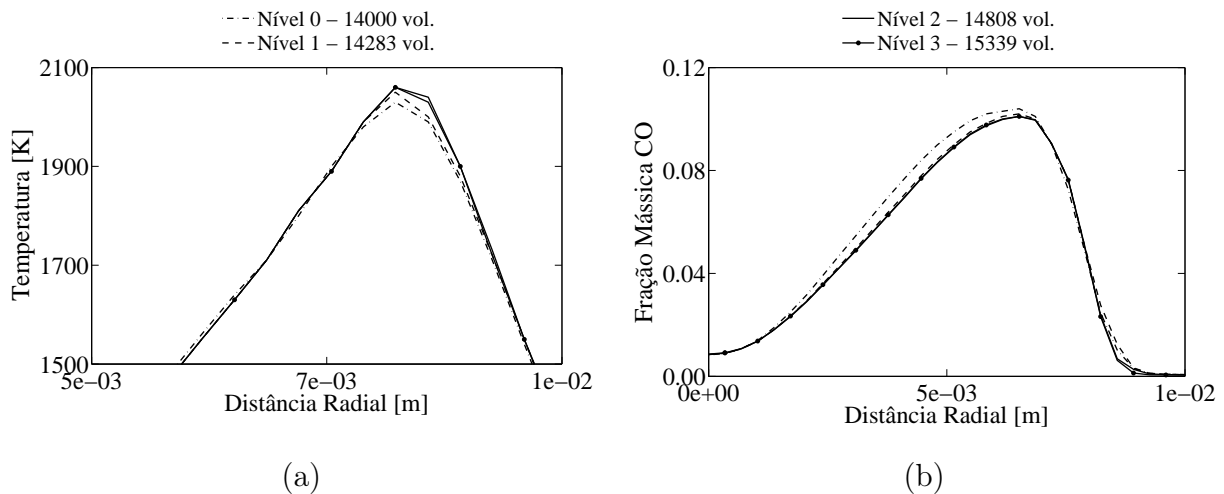


Figura 4.13 – Perfis radiais de temperatura e Y_{CO} obtidos para $h = 0.01$ m pertinentes a cada nível de refino da malha. Simulação $D20$ empregando o mecanismo global.

Resultados e discussões

As simulações bidimensionais axissimétricas de chamas de metano diluído com dióxido de carbono são apresentadas e discutidas. Os resultados englobam campos e perfis (na linha central e radiais) de temperatura, perfis radiais de espécies químicas e tempo computacional. Os perfis radiais são obtidos a 0,1 m, 0,4 m e 0,8 m da região de injeção dos gases.

O campo de temperatura calculado através dos dois tratamentos da cinética química são apresentados na Fig. 4.14. Uma similaridade na largura da chama pode ser visualizada, porém os comprimentos das chamas e as temperaturas máximas são ligeiramente diferentes entre o FGM e o $4stp-JL$. Também fica evidente nesta figura a redução do tamanho e da temperatura da chama com o aumento da diluição do combustível.

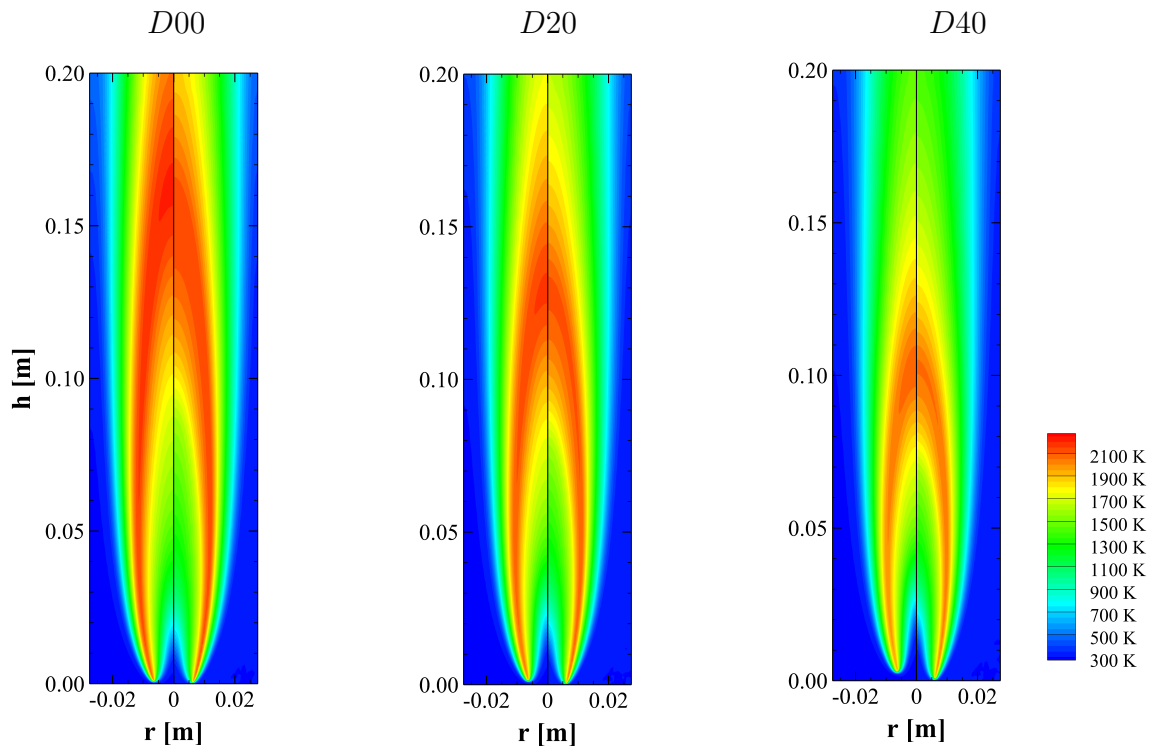


Figura 4.14 – Campos de temperatura para as chamas de $CH_4 - CO_2/Ar$ obtidos pela técnica FGM (campos do lado esquerdo, de -0,02 m a 0,00 m) e pelo mecanismo global $4stp-JL$ (campos do lado direito, 0,00 m a 0,02 m).

É interessante notar que o FGM é capaz de capturar efeitos locais. Entre estes efeitos, encontra-se a distância de ancoramento da chama em relação à região de injeção dos gases reagentes. Segundo Lock et al., 2007, para uma mesma velocidade de injeção dos gases em chamas laminares do tipo jato, a diluição ocasiona o ancoramento a uma posição mais elevada e pode levar ao descolamento da chama. Este fenômeno não é capturado pelo $4stp-JL$, para o qual, todas as chamas se encontram ancoradas junto ao queimador.

Detalhes sobre como a diluição do CO_2 interfere na posição de estabilização de chamas difusivas laminares são encontrados em Guo et al., 2010. A altura na qual a chama se estabiliza aumenta levemente com a diluição, e é explicado principalmente pela transferência de calor da base da chama para o restante do domínio e a alta taxa de dissipação dos escalares. O deslocamento da chama para posições mais elevadas se torna mais abrupto quando um determinado valor crítico de diluente é injetado nos reagentes. Segundo o autor, dos mecanismos que influenciam este fenômeno, os efeitos de transporte das espécies e a

transferência de calor por radiação (zona de reação na base da chama é fina) são desprezíveis, os efeitos químicos (adição de CO_2 modifica as reações) possuem uma leve significância, os efeitos térmicos são pouco mais relevantes (o elevado calor específico da mistura reduz a temperatura da chama), por fim, o principal mecanismo é a diluição pela própria redução da concentração de reagentes. Entende-se que os três efeitos significativos deslocam a chama pois tendem a reduzir a intensidade da combustão.

Conforme esperado, a diluição reduz tanto o comprimento, quanto a temperatura máxima da chama. Baseado nos perfis de temperatura do eixo central (Fig. 4.15), o FGM estimou o valor máximo da temperatura sendo localizado próximo de $h = 0,167$ m para o caso $D00$, $h = 0,131$ m para o caso $D20$ e $h = 0,102$ m para o caso $D40$, alcançando a temperatura máxima de 2207 K, 2159 K e 2082 K respectivamente para cada condição de simulação. O mecanismo de 4-passos estimou temperaturas máximas e comprimentos de chama um pouco menores, porém, o comportamento apresentado é qualitativamente similar ao FGM na linha central. Maiores desvios são encontrados na região central da chama, aproximadamente entre 0,04 m e 0,9 m da altura da chama, e após os valores máximos de temperatura. Não é possível quantificar o comprimento da chama laminar diretamente com modelos teóricos disponíveis na literatura devido à série de simplificações empregadas nas simulações, no entanto, é possível avaliar a ordem de grandeza do comprimento destas chamas. O modelo proposto por Roper, 1977, estima comprimento de chamas laminares de aproximadamente 0,171 m para a condição de combustível puro, 0,138 m para 20% de CO_2 na mistura combustível e 0,106 m para 40% de CO_2 . Nota-se que os comprimentos de chamas calculadas neste trabalho estão condizentes com os modelos teóricos. A posição da temperatura máxima no eixo de simetria compreende 65 a 80 por cento do comprimento de chama visível (Turns, 2000), além das chamas se tornarem menores quando a fuligem e a radiação são negligenciadas (Charest et al., 2011). Apesar do acréscimo da altura de ancoragem da chama com o aumento da diluição, o comprimento da chama é predominantemente controlado pela vazão mássica de combustível (Cao et al., 2015).

A força gravitacional também interfere nas características das chamas pois induz forças de empuxo que as deixam mais estreitas e com maior comprimento (Charest et al., 2011). Esse comportamento é causado pelo surgimento de componentes radiais de velocidades que movem a frente de chama em direção ao eixo de simetria devido à presença de

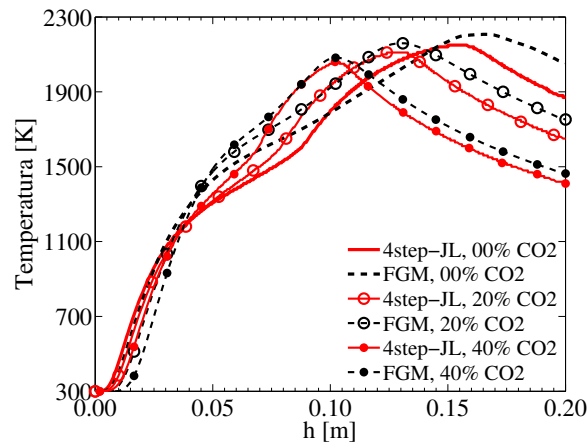


Figura 4.15 – Perfis de temperatura no eixo de simetria para chamas bidimensionais do tipo jato diluídas com CO_2 .

acelerações axiais (Cao et al., 2015). No entanto, por simplicidade os efeitos gravitacionais não foram modelados neste trabalho.

Na Fig. 4.16 são representados os perfis dos reagentes próximos a base da chama ($h = 0, 100$ m) e no eixo de simetria. Observa-se um maior consumo de CH_4 pelo mecanismo *4stp-JL* para as condições metano puro, porém, os perfis tendem a se tornarem similares com o aumento da diluição. Os perfis de O_2 quase não apresentam discrepâncias. A presença de O_2 junto a base da chama estimada pelo FGM foi possível de ser capturada em função do descolamento. Estes comportamentos ainda podem ser visualizados junto ao eixo de simetria, onde a pré-mistura dos reagentes se torna mais evidente (Fig. 4.17).

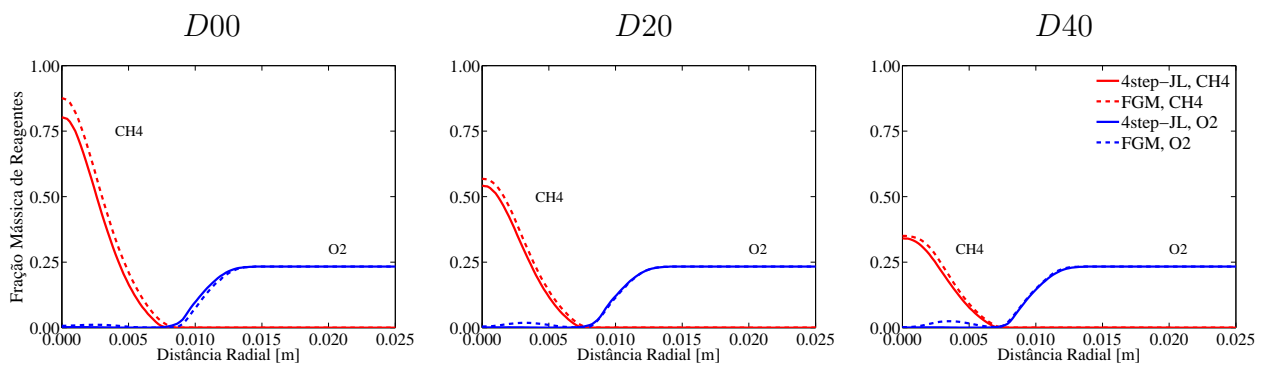


Figura 4.16 – Perfis radiais de fração mássica do combustível (linhas vermelhas) e oxidante (linhas azuis) para chamas bidimensionais tipo jato diluídas, para $h = 0,01$ m.

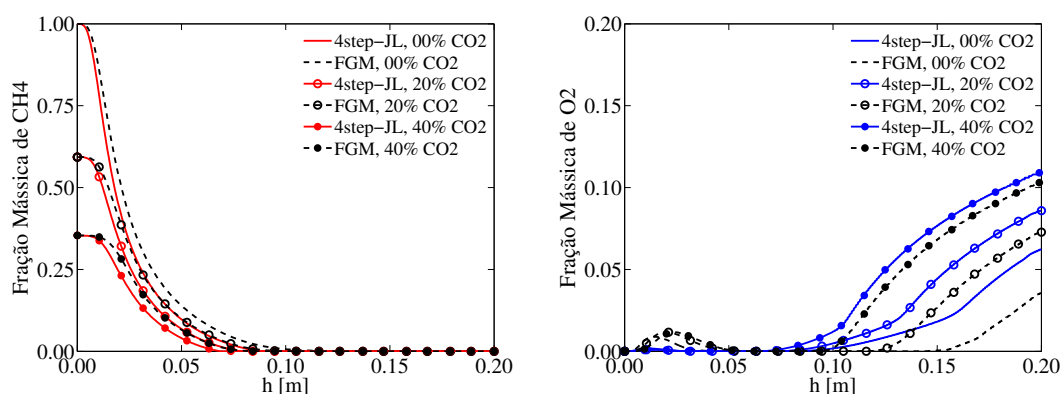


Figura 4.17 – Perfis de fração mássica do combustível (CH_4) e oxidante (O_2) no eixo de simetria para chamas bidimensionais tipo jato diluídas.

Os resultados apresentam um comportamento oposto para CH_4 e similar para O_2 daqueles obtidos por Venuturumilli e Chen, 2009, em seu estudo sobre as posições de estabilização de chama empregando mecanismos reduzidos. Os autores observaram que a difusão dos radicais em direção à frente de chama leva a maiores taxas de consumo dos reagentes, consequentemente, este comportamento é influenciado pelos diferentes tratamentos dados aos radicais entre os mecanismos detalhados e reduzidos. Assim, o fato do mecanismo *4stp-JL* não contabilizar espécies radicais, leva a entender que a menor concentração de combustível é consequência de maiores taxas médias de consumo de reagentes pelo mecanismo global em relação ao FGM.

A pré-mistura dos reagentes para chamas ancoradas a uma certa distância do queimador é um evento comum nestas condições. Supõe-se que ela ocorra devido a efeitos de arrasto impostos pelo jato de metano na base da chama. Essa pré-mistura entre os reagentes foi reportada por Walsh et al., 2000, em condições normais e reduzidas de gravidade. A fração mássica de O_2 na condição de maior diluição é apresentada na Fig. 4.18 para o FGM e o mecanismo global de 4-passos. A penetração de oxidante encontrada pelo FGM é bastante significativa, enquanto que ela mal está presente na solução empregando o *4stp-JP*. De forma geral, a pré-mistura pode modificar em menor ou maior grau (dependendo do nível em que ela se encontra) a estrutura da chama devido sua influência na cinética química e o transporte das espécies, por exemplo. Assim, é importante que os mecanismos de cinética química sejam capazes de prever este comportamento em chama laminares do tipo jato.

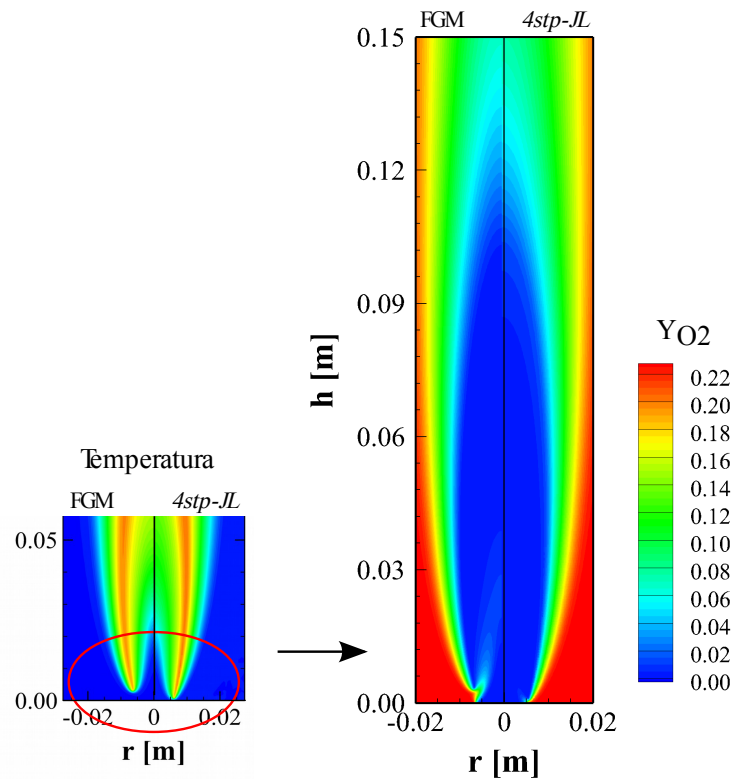


Figura 4.18 – Fração mássica de O_2 obtidas para a condição $D40$ empregando o FGM (de $-0,02$ m a $0,00$ m) e o $4stp-JL$ (de $0,00$ m a $0,20$ m).

Os perfis radiais de temperatura (Fig. 4.19) indicam uma boa concordância entre os diferentes tratamentos dado à cinética química. A largura da chama foi similarmente estimada em ambas as condições e posições. No entanto, os desvios junto ao eixo de simetria tendem a aumentar em alturas (h) mais elevadas como consequência do maior comprimento de chama resultado das simulações empregando o FGM.

Resultados para a formação de H_2O são apresentados na Fig. 4.20. No método FGM, o valor máximo (no domínio) da fração mássica de H_2O para estas condições de chamas é $0,1299$, $0,1283$ e $0,1220$, respectivamente para 0% , 20% e 40% de CO_2 no volume do combustível. Avaliando os perfis radiais se percebe uma redução do valor máximo na frente de chama determinado pelo FGM com o aumento da diluição. Porém, tal comportamento não é capturado pelo mecanismo $4stp-JL$, cujos valores se mantiveram praticamente constantes nas baixas posições das chamas ($0,01$ m e $0,04$ m). Novamente, maiores desvios são encontrados junto ao eixo de simetria. Embora não preocupante sob o ponto de vista ambiental, a correta

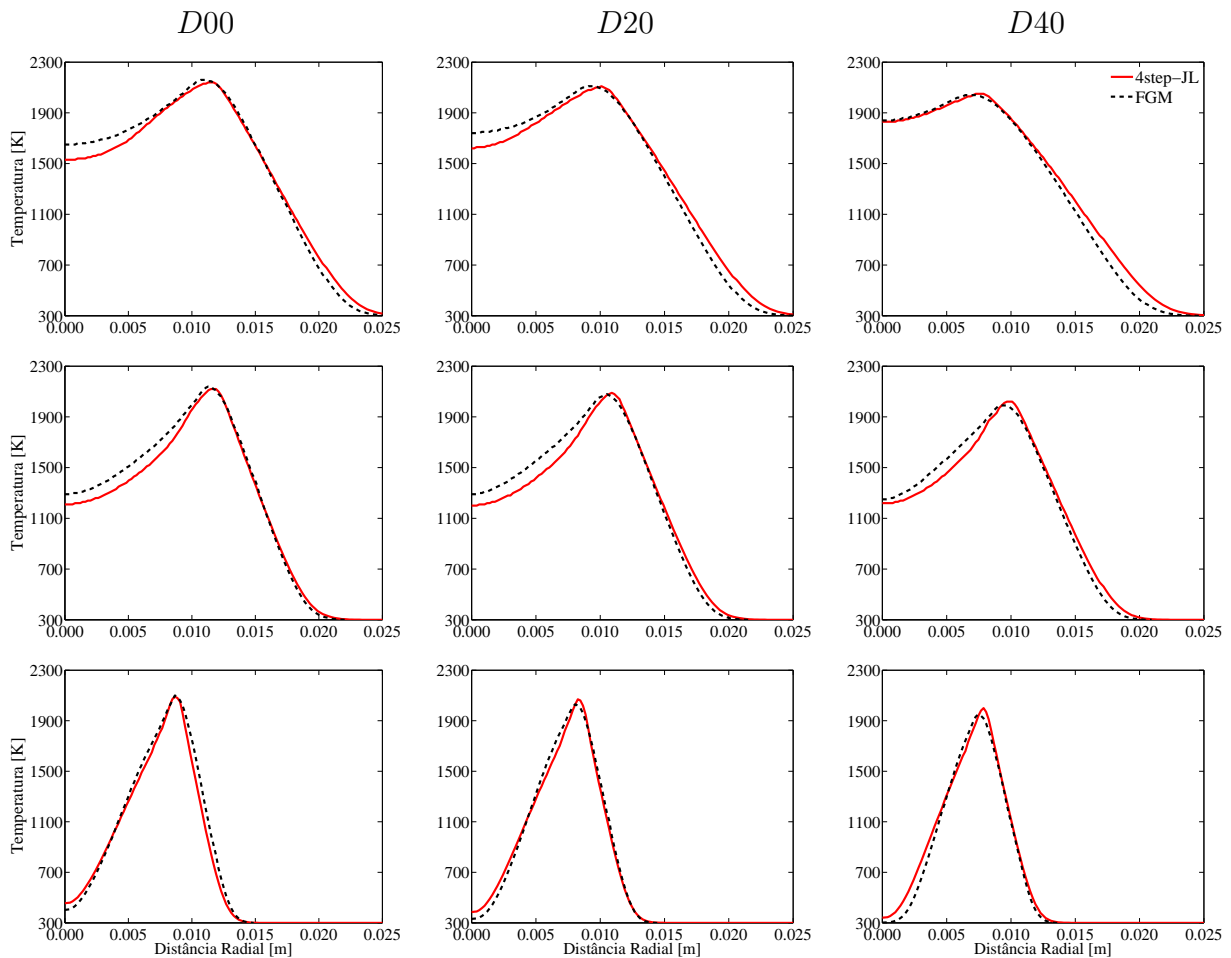


Figura 4.19 – Perfis radiais da temperatura para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.

predição de formação de vapor d’água é impactante na transferência de calor radiante da chama.

Na Fig. 4.21 são percebidos desvios significativos entre os perfis radiais de CO_2 para os dois métodos. Esses desvios são proeminentes junto ao eixo de simetria para $h = 0,04$ m nas chamas diluídas. Desvios também são visíveis junto aos picos locais (próximos à zona de reação) de formação de CO_2 em $h = 0,01$ m. Claramente, o mecanismo *4stp-JL* estima um perfil mais abrupto de formação de CO_2 na região de chama e que está de acordo, sob o ponto de vista qualitativo, com os comportamentos observados nas chamas unidimensionais contra-corrente.

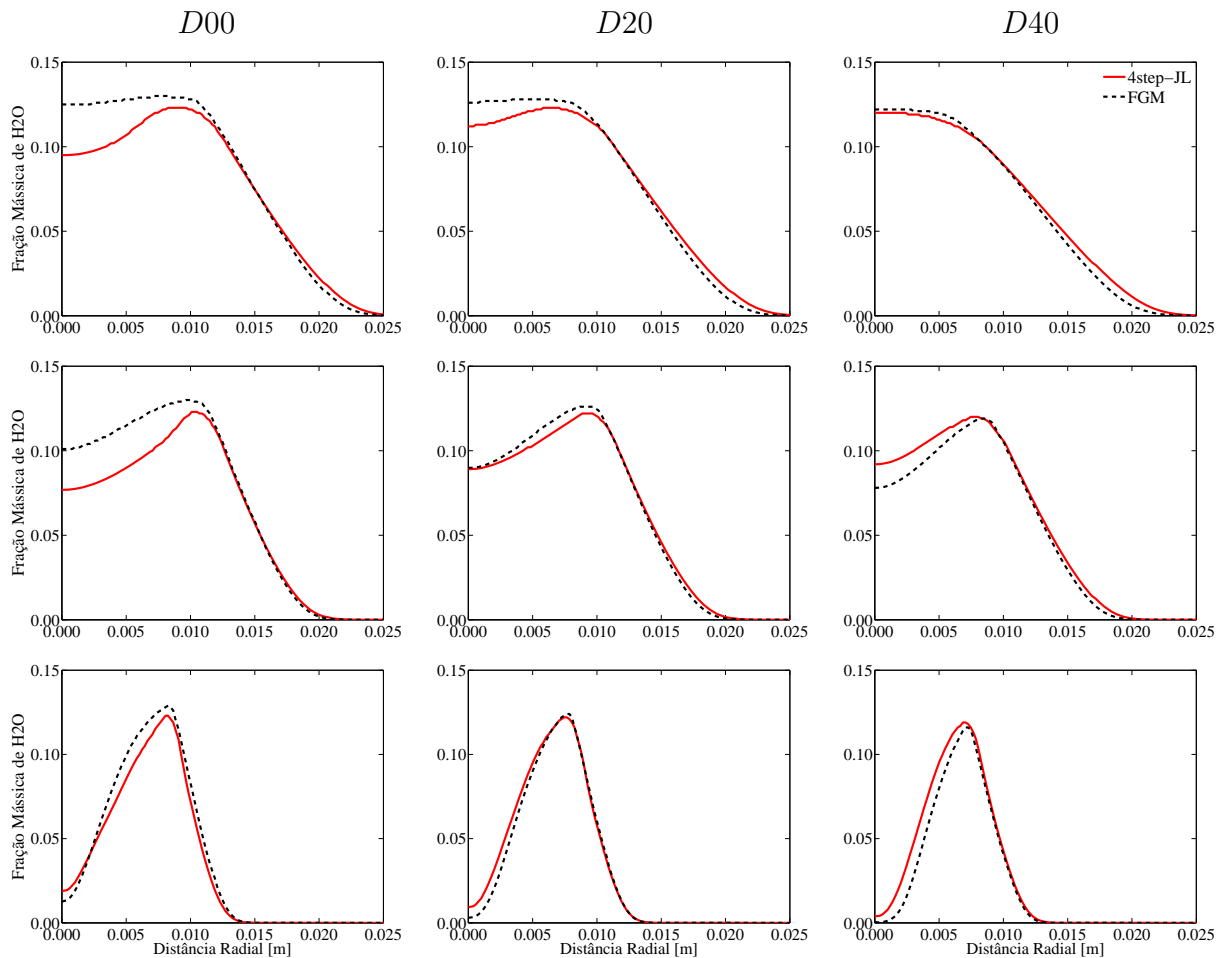


Figura 4.20 – Perfis radiais da fração mássica de H_2O para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.

Conforme visto na Seção 3.4.3, o aumento de CO_2 nas chamas diluídas acarreta uma redução no valor máximo de CO produzido durante a combustão (Fig. 4.22). Os valores máximos (no domínio) de fração mássica encontrados empregando o FGM sofrem um decréscimo de 0,0768 (sem diluição), para 0,0731 (20% de diluição), e então para 0,0624 (40% de CO_2), enquanto que para o mecanismo de 4-passos esses valores são respectivamente 0,1408, 0,1426 e 0,1328 (nota-se que há um aumento no valor máximo de CO da condição de metano puro para a diluição com 20% de CO_2 , e somente então ocorre a redução com o aumento da diluição). Embora a diluição ocasiona uma redução da concentração dos reagentes e da temperatura máxima, o aumento da fração mássica de CO da chama de metano puro para

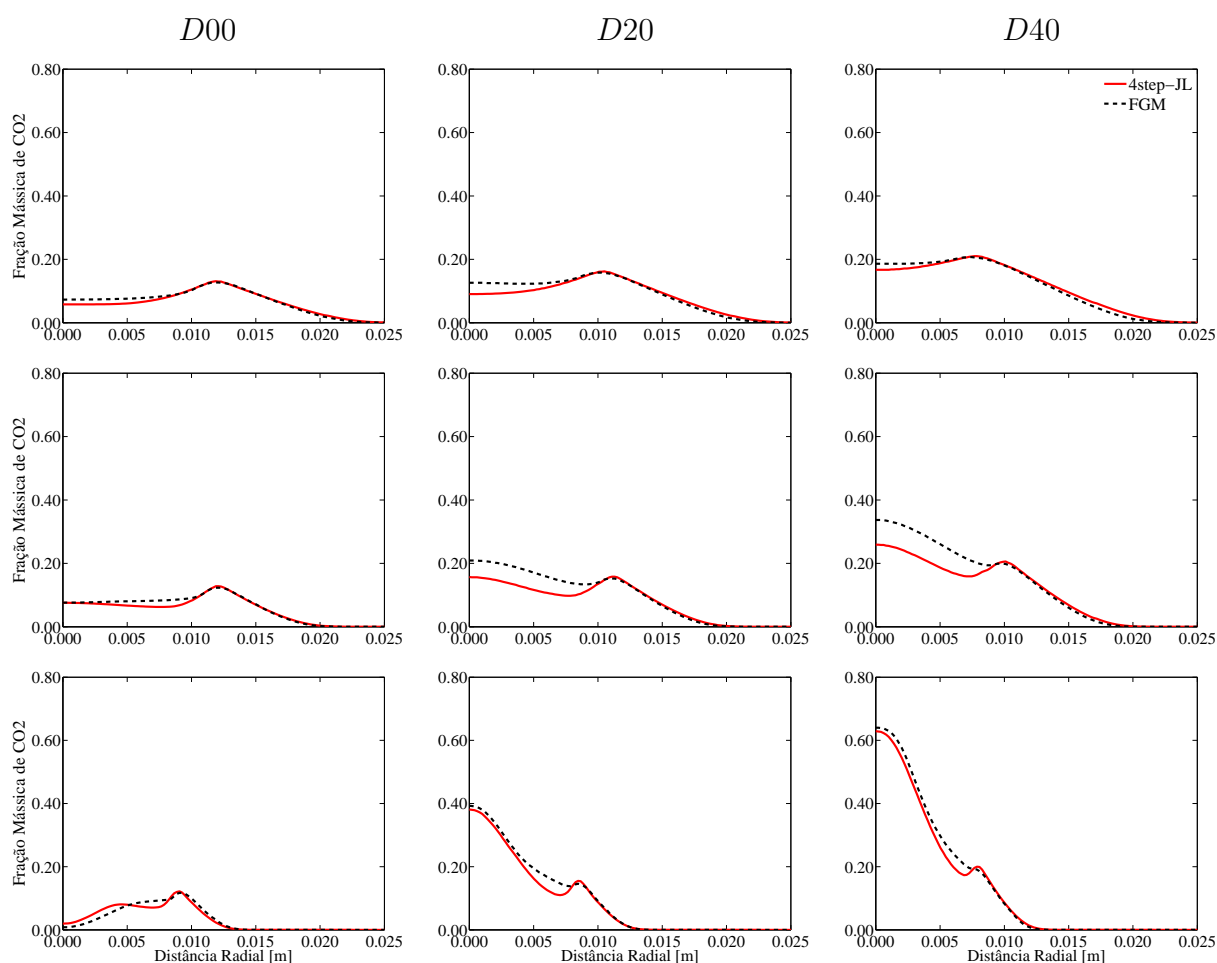


Figura 4.21 – Perfis radiais da fração mássica de CO_2 para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.

aquela com 20% de CO_2 é compreendido como consequência da intensificação da taxa de reação reversa da reação $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, presente no mecanismo global. Para a maioria dos perfis, o valor de fração mássica calculado pelo mecanismo global assume valores aproximadamente duas vezes maiores que o FGM. Essas grandes discordâncias já haviam sido observados nas simulações de chamas contra-corrente. Grandes desvios entre os perfis de H_2 também podem ser visualizados na Fig.4.23.

Aspectos do tempo computacional são comparados visando ter uma ideia mais clara da eficiência dos métodos de tratamento da cinética química. Essa eficiência é avaliada para a condição de diluição com 20% de CO_2 . Utilizando um computador com 4 núcleos

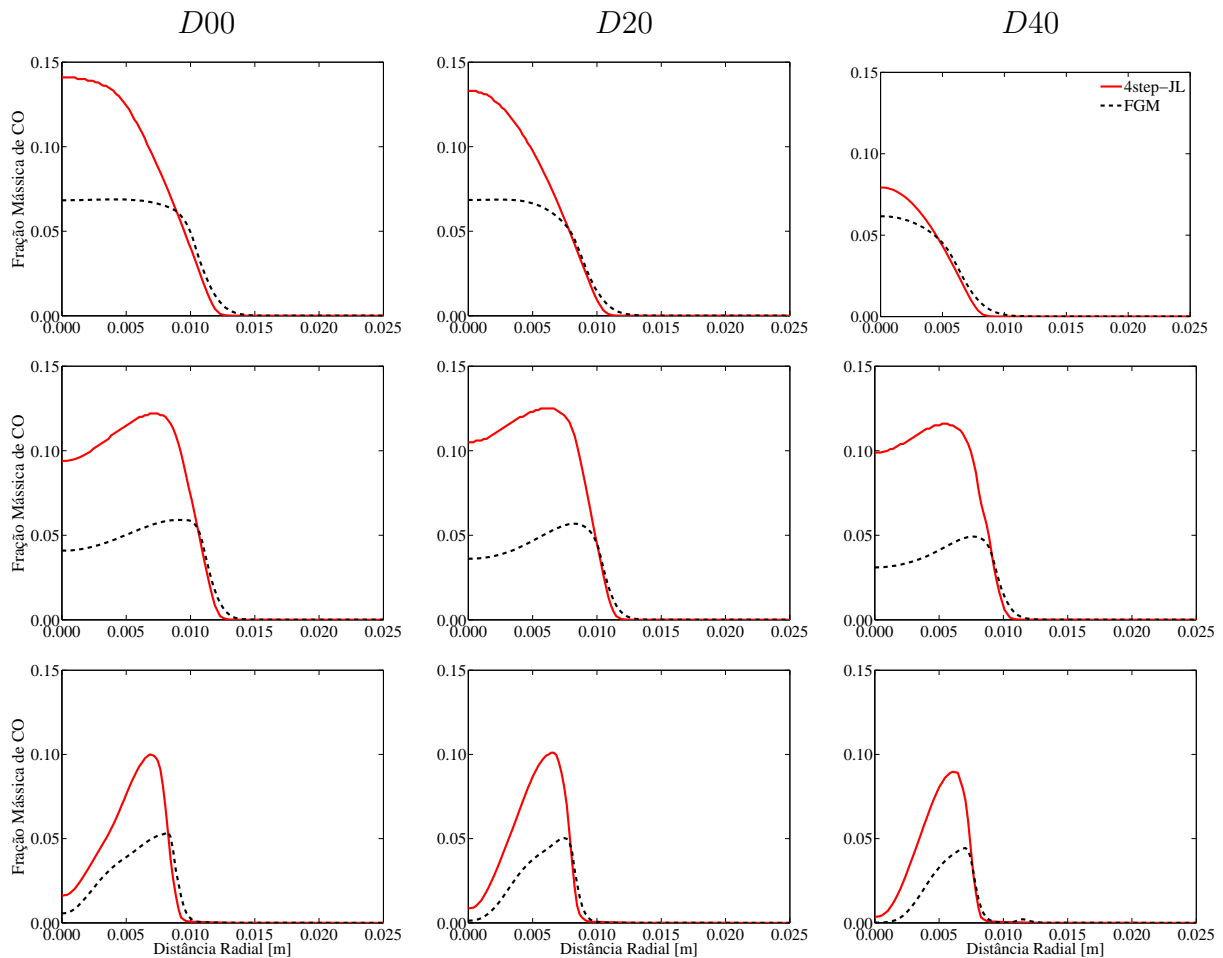


Figura 4.22 – Perfis radiais da fração mássica de CO para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,08 m (figuras superiores), a 0,04 m (figuras intermediárias) e a 0,01 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.

de processamento durante os cálculos, fica evidente a superioridade do FGM em relação ao mecanismo de 4-passos quanto à eficiência computacional. Aproximadamente, o tempo médio por iteração no mecanismo de 4-passos foi de 1,667 s e o tempo total até a convergência a erro relativo de 10^{-6} foi pouco mais de 20 h. Similarmente, o tempo médio por iteração empregando o FGM foi de 0,043 s e o tempo total considerando a etapa de pré-processamento (cálculo dos *flamelets* e construção de *manifold*) ficou na ordem de 2,0 h, com o *manifold* construído, o tempo para convergir um caso foi de 40 min. Os valores atingidos nas simulações empregando o FGM representam um ganho de 39 vezes no tempo de processamento por iteração e 10 vezes no tempo total de simulação. Embora necessite

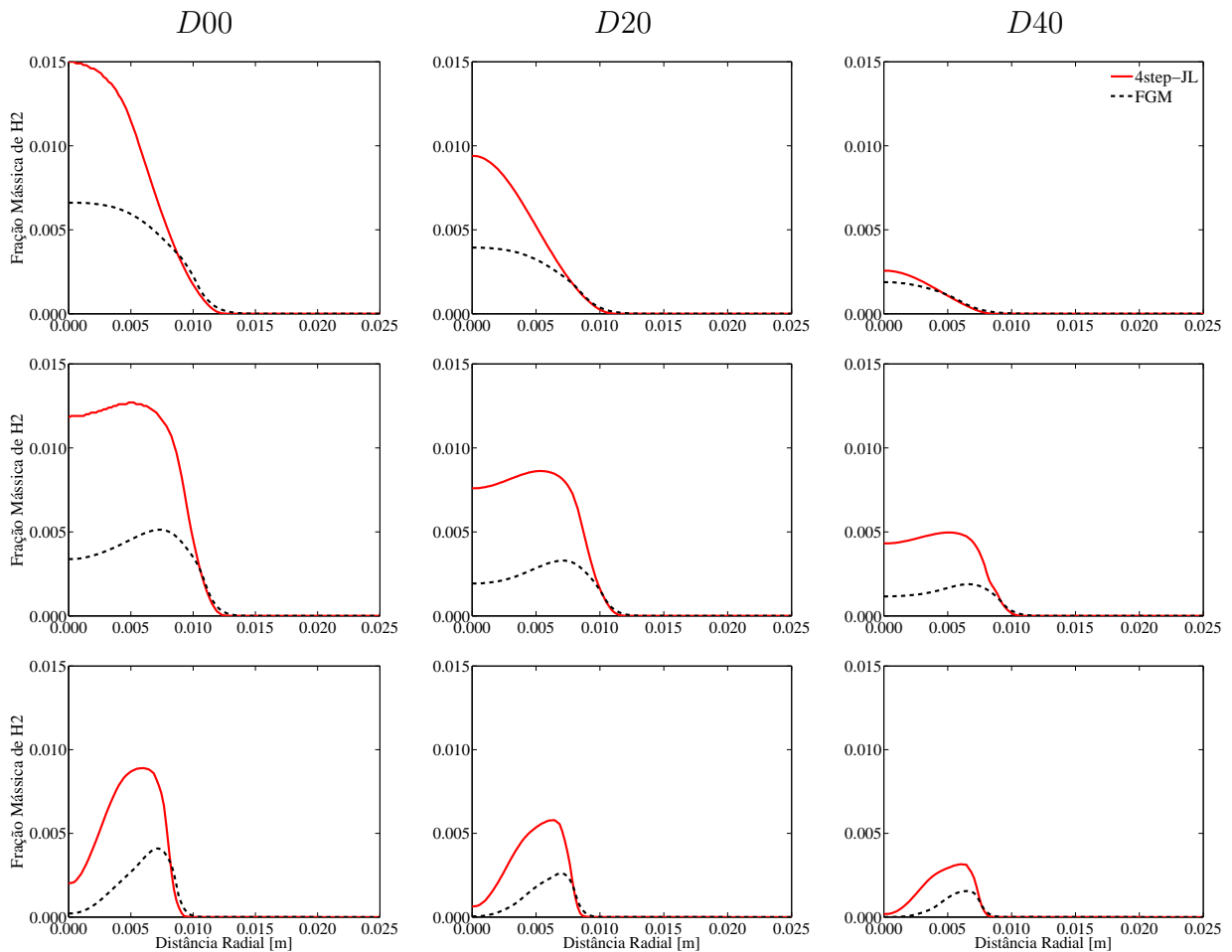


Figura 4.23 – Perfis radiais da fração mássica de H_2 para chamas diluídas bidimensionais tipo jato. Perfis a 0,8 m (figuras superiores), a 0,4 m (figuras intermediárias) e a 0,1 m (figuras inferiores) da região de injeção dos gases.

um tratamento adicional (pré-processamento dos *manifolds*) antes de sua implementação nas simulações multidimensionais, é clara a vantagem computacional da técnica de redução de cinética química FGM em relação do mecanismo de 4-passos, mesmo com o número de volumes no domínio computacional 2,5 vezes maior.

A eficiência computacional do método FGM é discutida detalhadamente por van Oijen, 2002. Segundo o autor, a solução mais rápida empregando a técnica FGM não é somente pelo número reduzido de equações diferenciais a serem resolvidas, mas também pelo cálculo mais rápido dos termos fontes químicos. Oijen complementa que outro ganho no tempo computacional com o método FGM, porém, em simulações transientes, é causado pela

possibilidade de empregar passos de tempo maiores, já que as menores escalas de tempo não são calculadas pelo método. Ainda é reforçado que desprezando as menores escalas temporais e espaciais é possível empregar malhas com reduzido número de volumes em relação àquelas utilizadas em simulações envolvendo mecanismo detalhado de cinética química.

A inclusão de outros fenômenos na técnica FGM, como perdas de calor e formação de fuligem, por exemplo, requer o uso de variáveis de controle adicionais. Em contrapartida, é compreensível a redução da eficiência computacional do método. Contrariamente, é possível a implementação do mecanismo *4stp-JL* com os modelos disponíveis nos pacotes comerciais de CFD de forma mais direta. Assim, a eficiência relativa dos dois métodos precisa ser mais estudada nestes casos mais complexos.

Aumentar a complexidade da modelagem das chamas laminares difusivas de $CH_4 - CO_2/Ar$ são passos naturais em futuros trabalhos. Ela permite ampliar as comparações entre o FGM e o *4stp-JL*. Neste aspecto, considerar Le constante, mas não unitário ($Le \neq 1$), para as espécies químicas nas soluções dos *flamelets* unidimensionais ocasiona em melhorias significativas nas estruturas e perfis das chamas (Verhoeven et al., 2012). Além do mais, a gravidade também assume papel importante na estrutura de chamas através de forças de empuxo. Verificar a validade das relações de Smooke e Giovangigli, 1991, para as chamas diluídas com CO_2 em relação as propriedades de transporte multicomponente através das simulações unidimensionais de chamas contra-corrente também se faz importante.

4.6 Conclusões parciais

Neste capítulo, o desempenho de um mecanismo global de 4-passos e da técnica FGM foram comparados em simulações de chamas laminares difusivas multidimensionais de CH_4 diluídas com CO_2 . As principais observações são enumeradas a seguir:

1. Os *manifolds* foram adequadamente criados com suas respectivas variáveis de controle. Durante sua validação, os *manifolds* gerados através das simulações unidimensionais de chamas contra-corrente foram capazes de prever perfis de temperatura e espécies químicas em boa concordância com os resultados obtidos através do mecanismo *skm-DRM19*. A reprodução da chama axissimétrica de $CH_4 - N_2$ apresentada por Verhoeven et al., 2012, ratifica a correta criação do *manifold* e representa o sucesso na implementação do FGM em chamas bidimensionais.

2. Uma variável de controle diferenciada foi necessária para incorporar as características das chamas diluídas com dióxido de carbono. Enquanto a chama de metano puro e a chama de metano diluída com nitrogênio foram bem reproduzidas com a variável de progresso $\mathcal{Y} = a_{CO_2}Y_{CO_2} + a_{H_2O}Y_{H_2O} + a_{H_2}Y_{H_2}$, a diluição com CO_2 somente pôde ser bem caracterizada por $\mathcal{Y} = a_{CO_2}Y_{CO_2} + a_{H_2O}Y_{H_2O} + a_{CO}Y_{CO}$.
3. A técnica FGM é capaz de capturar efeitos locais como a estabilização da chama em diferentes distâncias da superfície de injeção dos gases conforme os níveis de diluição. Tal comportamento não foi visualizado nas soluções empregando o *4stp-JL*, segundo a qual todas as chamas se mantiveram ancoradas junto ao queimador.
4. Os perfis de temperatura, e de fração mássica de reagentes e vapor d'água foram satisfatoriamente reproduzidos pelo mecanismo global. Os perfis das menores espécies (CO e H_2) estimados pelo *4stp-JL* apresentaram valores máximos superiores.
5. A eficiência computacional da técnica FGM é significativamente superior àquela do mecanismo global, apesar de exigir uma etapa de pré-processamento dos dados.

O uso de mecanismo global ainda é de interesse por ser facilmente empregado em casos mais complexos. Isso não é verdade para o método FGM que, em geral, precisa incluir novas variáveis de controle.

5. CONCLUSÕES

Chamas laminares difusivas de CH_4 diluídas com CO_2 foram simuladas, objetivando a investigação da capacidade preditiva dos mecanismos cinéticos globais em comparação com um mecanismo detalhado. Vários níveis de diluição e diferentes condições de chama também foram estudados.

Na primeira etapa deste trabalho foram comparados mecanismos globais de oxidação de metano com o mecanismo detalhado GRI-Mech 3.0 em chamas contra-corrente unidimensionais. Foram avaliados perfis de temperatura, velocidade e espécies químicas. A taxa de deformação (a) da chama e os níveis de diluição foram variados durante as simulações. Observou-se que os mecanismos globais reproduziram, de forma condizente, as principais características das chamas, no entanto apresentaram diferenças notáveis na formação de CO_2 e CO . De forma geral, os melhores resultados foram obtidos pelo mecanismo global de 4-passos. Particularmente, o mecanismo de 4-passos demonstrou manter a boa concordância em comparação com o mecanismo detalhado quando perdas de calor por radiação foram incluídas nas simulações.

Na segunda etapa o mecanismo de 4-passos foi comparado com a técnica de redução de cinética química FGM em chamas laminares bidimensionais tipo jato. Inicialmente, a técnica FGM foi validada em chamas de CH_4 diluído com N_2 , reproduzindo com sucesso os dados de simulações disponíveis na literatura. Na sequência, a técnica foi implementada para a diluição do combustível com CO_2 , sendo observado que enquanto a variável de controle (\mathcal{Y}) formada pelas espécies H_2O , CO_2 e H_2 conseguiu capturar as principais características das chamas de metano puro, os efeitos da diluição com CO_2 foram capturados para \mathcal{Y} formada por H_2O , CO_2 e CO . O mecanismo de 4-passos reproduziu satisfatoriamente os perfis de temperatura e H_2O , apresentou pequenos desvios nos perfis de CO_2 , mas não foi capaz de reproduzir os perfis de CO e H_2 nem de capturar efeitos locais da chama (como diferentes posições de ancoragem). A técnica FGM demonstrou uma eficiência computacional muito superior àquela do mecanismo global, apesar de exigir uma etapa de pré-processamento dos dados.

De maneira geral pode-se dizer que é possível obter bons resultados com mecanismos globais se o interesse for chegar a uma primeira aproximação para o campo de temperaturas e

para o consumo de reagentes. O ganho computacional, quando comparado com mecanismos detalhados pode ser grande, no entanto, técnicas modernas de redução como é o caso do método FGM, são ainda mais eficientes, com vantagem de reproduzir os resultados detalhados de maneira mais fiel.

5.1 Proposta para trabalhos futuros

Destacando-se as comparações entre o mecanismo global e a técnica FGM, é sugerido o aumento da complexidade da modelagem das chamas laminares difusivas de $CH_4 - CO_2$. Como se sabe, a fuligem e a radiação térmica assumem papel essencial na correta predição de chamas. Neste âmbito, é importante estender o estudo comparativo entre os tratamentos da cinética química para simulações nas quais sejam inclusos modelos precursores de fuligem a transferência de calor radiante em meio participante. Poderiam ser adicionados às simulações os efeitos de empuxo provenientes da força gravitacional e a modelagem mais precisa das propriedades de transporte (tanto nos *flamelets*, quanto nas chamas bidimensionais). A viabilidade de implementação e a eficiência computacional dos modelos de cinética química na modelagem destas chamas mais realistas devem ser exploradas. Ajustes sistemáticos dos parâmetros cinéticos dos mecanismos globais também podem ser conduzidos para obter perfis similares aqueles obtidos com o *dkm-Grimec3.0* para chamas diluídas em uma ampla faixa de taxas de deformação.

Referências Bibliográficas

Abtahizadeh, E.; van Oijen, J., e de Goey, P. Numerical study of mild combustion with entrainment of burned gas into oxidizer and/or fuel streams, **Combustion and Flame**, vol. 159, p. 2155–2165, 2012.

ANSYS. Fluent 15.1 - Theory Guide, **Ansys Inc.**, 2014.

Bedir, H.; T'ien, J., e Lee, H. Comparison of different radiation treatments for a one-dimensional diffusion flame, **Combustion Theory and Modelling**, vol. 1, p. 395–404, 1997.

Bibrzycki, J. e Poinso, T. Investigation of Laminar flame speed of CH₄/N₂/O₂ and CH₄/CO₂/O₂ mixtures using reduced chemical kinetic mechanisms, **Archivum Combustionis**, vol. 30, p. 287–296, 2010.

Bibrzycki, J.; Poinso, T., e Zajdel, A. Investigation of laminar flame speed of CH₄/N₂/O₂ and CH₄/CO₂/O₂ mixtures using chemical kinetic mechanisms, **Archivum Combustionis**, vol. 30, p. 287–296, 2010.

Bilger, R.; Stårner, S., e Kee, R. On reduced mechanisms for methane-air combustion in nonpremixed flames, **Combustion and Flame**, vol. 80, p. 135–149, 1990.

Bird, R.; Stewart, W., e Lightfoot, E. **Transport phenomena**. John Wiley & Sons, 2^a edition, 2002.

Bongers, H.; van Oijen, J.; Somers, L., e de Goey, L. The flamelet generated manifold method applied to steady planar partially premixed counterflow flames, **Combustion Science and Technology**, vol. 177, p. 2373–2393, 2005.

Boudier, G. **Methane/air flame with 2-step chemistry: 2S-CH₄-CM2**. Technical report, CERFACS technical report, 2007.

Burcat, A. e McBride, B. **1994 Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air- Pollution Use**. Technical report, 1993.

Cao, S.; Ma, B.; Bennett, B.; Giassi, D.; Stocker, D.; Takahashi, F.; Long, M., e Smooke, M. A computational and experimental study of coflow laminar methane/air diffusion flames: Effects of fuel dilution, inlet velocity, and gravity, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 35, p. 897–903, 2015.

Cassol, F. **Geração de soluções benchmark e avaliação de modelos de radiação térmica em processos de combustão**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

Cassol, F.; Brittes, R.; Centeno, F. R.; da Silva, C. V., e França, F. Evaluation of the gray gas model to compute radiative transfer in non-isothermal, non-homogeneous participating medium containing CO₂, H₂O and soot, **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, pages 1–10, 2014.

Centeno, F. R.; da Silva, C. V., e França, F. H. The influence of gas radiation on the thermal behavior of a 2D axisymmetric turbulent non-premixed methane–air flame, **Energy Conversion and Management**, vol. 79, p. 405–414, 2014.

Charest, M.; Groth, C., e Gülder, O. Effects of gravity and pressure on laminar coflow methane–air diffusion flames at pressures from 1 to 60 atmospheres, **Combustion and Flame**, vol. 158, p. 860–875, 2011.

Chelliah, H.; Wanigarathne, P.; Lentati, A.; Krauss, R., e Fallon, G. Effect of sodium bicarbonate particle size on the extinction condition of non-premixed counterflow flames, **Combustion and Flame**, vol. 134, p. 261–272, 2003.

Chorin, A. J. Numerical solution of the Navier-Stokes equations, **Mathematics of Computation**, vol. 22, p. 745–762, 1968.

Coelho, P. e Costa, M. **Combustão**. Edições Orion, 1^a edition, 2007.

Cohé, C.; Chauveau, C.; Gökalp, I., e Kurtuluş, D. F. CO₂ addition and pressure effects on laminar and turbulent lean premixed CH₄ air flames, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 32, p. 1803–1810, 2009.

de Goey, L. e ten Thije Boonkkamp, J. A flamelet description of premixed laminar flames and the relation with flame stretch, **Combustion and flame**, vol. 119, p. 253–271, 1999.

Delhaye, S.; Somers, L.; van Oijen, J., e de Goey, L. Incorporating unsteady flow-effects in flamelet-generated manifolds, **Combustion and Flame**, vol. 155, p. 133–144, 2008.

Delhaye, S.; Somers, L.; van Oijen, J., e de Goey, L. Incorporating unsteady flow-effects beyond the extinction limit in flamelet-generated manifolds, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 32, p. 1051–1058, 2009.

Demarco, R.; Nmira, F., e Consalvi, J. Influence of thermal radiation on soot production in Laminar axisymmetric diffusion flames, **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, vol. 120, p. 52–69, 2013.

Donini, A. **Advanced Turbulent Combustion Modeling for Gas Turbine Application**. Tese de Doutorado, Eindhoven University of Technology, 2014.

Dorigon, J.; Duciak, G.; Brittes, R.; Cassol, F.; Galarça, M., e França, F. WSGG correlations based on HITEMP2010 for computation of thermal radiation in non-isothermal, non-homogeneous H₂O/CO₂ mixtures, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 64, p. 863–873, 2013.

Dryer, F. e Glassman, I. High-temperature oxidation of CO and CH₄, **Symposium (International) on Combustion**, vol. 14, p. 987–1003, 1973.

Du, J. e Axelbaum, R. The effects of flame structure on extinction of CH₄ - O₂ - N₂ diffusion flames, **Symposium (International) on Combustion**, vol. 26, p. 1137–1142, 1996.

EPE. **Brazilian Energy Balance 2014 year 2013**. Empresa de Pesquisa Energética, 2014.

Ferro, F. e Teixeira, P. **Os desafios do Pré-Sal**. Centro de Documentação e Informação/ Edições Câmara, Brasília, Brasil, 2009.

Frassoldati, A.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Ranzi, E.; Candusso, C., e Tolazzi, D. Simplified kinetic schemes for oxy-fuel combustion, **1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy**, pages 6–10, 2009.

Frenklach, M.; Wang, H.; Yu, C.; Goldenberg, M.; Bowman, C. T.; Hanson, R.; Davidson, D. F.; Chang, E. J.; Smith, G. P.; Golden, D. M.; Gardiner, W. C., e Lissianski, V. **GRI-Mechanism**, 1994.

Goudsblom, J. Fire: A Socioecological and Historical Survey, **Encyclopedia of Energy**, pages 669–681, 2004.

Guo, H.; Min, J.; Galizzi, C.; Escudié, D., e Baillet, F. A numerical study on the effects of CO₂/N₂/Ar addition to air on liftoff of a laminar CH₄/air diffusion flame, **Combustion Science and Technology**, vol. 182, p. 1549–1563, 2010.

Hirschfelder, J.; Curtiss, C., e Bird, R. **Molecular theory of gases and liquids**. volume 26. Wiley New York, 1954.

Hosseini, S. E.; Bagheri, G., e Wahid, M. A. Numerical investigation of biogas flameless combustion, **Energy Conversion and Management**, vol. 81, p. 41–50, 2014.

Hwang, C.-H.; Oh, C.-B., e Lee, C.-E. Effects of CO₂ dilution on the interactions of a CH₄-Air nonpremixed jet flame with a single vortex, **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 48, p. 1423–1431, 2009.

Hwang, D.-J.; Choi, J.-W.; Park, J.; Keel, S.-I.; Oh, C.-B., e Noh, D.-S. Numerical study on flame structure and NO formation in CH₄-O₂-N₂ counterflow diffusion flame diluted with H₂O, **International journal of energy research**, vol. 28, p. 1255–1267, 2004.

Hwang, D.-J.; Park, J.; Oh, C.-B.; Lee, K.-H., e Keel, S.-I. Numerical study on NO formation in CH₄-O₂-N₂ diffusion flame diluted with CO₂, **International journal of energy research**, vol. 29, p. 107–120, 2005.

IEA. **Key World Energy Statistics**. International Energy Agency, 2014.

Jones, W. e Lindstedt, R. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion, **Combustion and Flame**, vol. 73, p. 233–249, 1988.

Kazakov, A. e Frenklach, M. **Reduced reaction sets based on GRI-Mech 1.2**, 1994.

Kim, S. H. e Edmonds, J. A. **Potential for advanced carbon capture and sequestration technologies in a climate constrained world**. Pacific Northwest National Laboratory Washington, 2000.

Konnov, A. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism, **Combustion and Flame**, vol. 156, p. 2093–2105, 2009.

Kozubková, M.; Kozubek, E.; Nevrlý, V.; Bitala, P.; Štěpánek, O.; Dlabka, J.; Vašínek, M.; Bojko, M.; Zelinger, Z.; Kubát, P., et al. The effect of nitrogen and argon dilution on methane oxidation in laminar flames, **Procedia Engineering**, vol. 42, p. 1826–1839, 2012.

Lam, S. e Goussis, D. The CSP method for simplifying kinetics, **International Journal of Chemical Kinetics**, vol. 26, p. 461–486, 1994.

Lange, H. C. **Modelling of laminar premixed flames**. Tese de Doutorado, Eindhoven University of Technology, 1992.

Law, C. **Combustion Physics**. Cambridge University Press, 1^a edition, 2006.

Lee, C.; Lee, S.; Han, J., e Park, J. Numerical study on effect of CO₂ addition in flame structure and NO_x formation of CH₄-air counterflow diffusion flames, **International Journal of Energy Research**, vol. 25, p. 343–354, 2001.

Lee, K. e Choi, D. Analysis of NO formation in high temperature diluted air combustion in a coaxial jet flame using an unsteady flamelet model, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 52, p. 1412–1420, 2009.

Liu, F.; Guo, H.; Smallwood, G., e Gülder, O. The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: implications for soot and NO_x formation, **Combustion and Flame**, vol. 125, p. 778–787, 2001.

Lock, A.; Briones, A.; Aggarwal, S.; Puri, I., e Hegde, U. Liftoff and extinction characteristics of fuel-and air-stream-diluted methane-air flames, **Combustion and Flame**, vol. 149, p. 340–352, 2007.

Lu, T.; Ju, Y., e Law, C. K. Complex CSP for chemistry reduction and analysis, **Combustion and Flame**, vol. 126, p. 1445–1455, 2001.

Lu, T. e Law, C. A criterion based on computational singular perturbation for the identification of quasi steady state species: A reduced mechanism for methane oxidation with NO chemistry, **Combustion and Flame**, vol. 154, p. 761–774, 2008.

Lu, T. e Law, C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 30, p. 1333–1341, 2005.

Lutz, A. E. **A numerical study of thermal ignition / Sandia Report SAND88 / 8228**. Technical report, Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), 1988.

Maas, U. e Pope, S. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space, **Combustion and Flame**, vol. 88, p. 239–264, 1992.

Mathur, S.; Tondon, P., e Saxena, S. Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary mixtures of rare gases, **Molecular physics**, vol. 12, p. 569–579, 1967.

McBride, B.; Gordon, S., e Reno, M. **Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species**. Technical report, 1993.

Miller, J. e Bowman, C. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 15, p. 287–338, 1989.

Miller, J.; Kee, R.; Smooke, M., e Grear, J. **The combustion of the structure and extinction limit of a methane-air stagnation point diffusion flame**. Technical report, The Combustion Institute, 1984.

Modest, M. **Radiative Heat Transfer**. Academic Press, 2^a edition, 2003.

Mossi, A. **Modelagem da radiação térmica em chamas laminares da combustão do metano**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

- Patankar, S. **Numerical heat transfer and fluid flow**. CRC Press, 1980.
- Peters, N. e Rogg, B. Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems, **Lecture Notes in Physics**, vol. 15, 1993.
- Peters, N. e Williams, F. The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames, **Combustion and Flame**, vol. 68, p. 185–207, 1987.
- Pope, S. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation, 1997.
- Puri, I. e Seshadri, K. Extinction of diffusion flames burning diluted methane and diluted propane in diluted air, **Combustion and Flame**, vol. 65, p. 137–150, 1986.
- Quincoces, C. e González, M. Kinetic study on CO₂ reforming of methane, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 9, p. 190–195, 2001.
- Ray, J.; Najm, H.; Mildner, R.; Devine, K., e Kempka, S. Triple flame structure and dynamics at the stabilization point of an unsteady lifted jet diffusion flame, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 28, p. 219–226, 2000.
- Renner, J. **Numerical and experimental studies of the dynamics of diffusion sheets**. Tese de Doutorado, Northwestern University, Chicago, USA, 2008.
- Roper, F. The prediction of laminar jet diffusion flame sizes: Part II. Experimental Verification, **Combustion and Flame**, vol. 29, p. 227–234, 1977.
- Sankaran, R.; Hawkes, E.; Chen, J.; Lu, T., e Law, C. Structure of a spatially developing turbulent lean methane-air Bunsen flame, **Proceedings of the combustion institute**, vol. 31, p. 1291–1298, 2007.
- Sarnacki, B.; Esposito, G.; Krauss, R., e Chelliah, H. Extinction limits and associated uncertainties of nonpremixed counterflow flames of methane, ethylene, propylene and n-butane in air, **Combustion and Flame**, vol. 159, p. 1026–1043, 2012.
- Shih, H.-Y. Computed extinction limits and flame structures of H₂-O₂ counterflow diffusion flames with CO₂ dilution, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 34, p. 4005–4013, 2009.

Siegel, R. e Howell, J. R. **Thermal radiation heat transfer**. Technical report, National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, OH (United States). Lewis Research Center, 1992.

Smith, G.; Golden, D.; Frenklach, M.; Moriarty, N.; Eiteneer, B.; Goldenberg, M.; Bowman, C.; Hanson, R.; Song, S.; Gardiner, W.; Lissianski, V.; , e Qin, Z. **GRI-Mechanism**, 1999.

Smooke, M. D. e Giovangigli, V. Formulation of the premixed and nonpremixed test problem, **Lecture Notes in Physics**, vol. 384, p. 1–28, 1991.

Somers, L. **The simulation of flat flames with detailed and reduced chemical models**. Eindhoven University of Technology, 1994.

Tien, C. Thermal radiation properties of gases, **Advances in heat transfer**, vol. 5, p. 253–324, 1968.

Turns, S. R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. McGraw-Hill, USA, 2th edition, 2000.

van Oijen, J. **Flamelet-generated manifolds: development and application to premixed laminar flames**. Tese de Doutorado, Eindhoven University of Technology, 2002.

van Oijen, J.; Bastiaans, R., e de Goey, L. Modeling Preferential Diffusion Effects in Premixed Methane-Hydrogen-Air Flames by Using Flamelet-Generated Manifolds, **V European Conference on Computational Fluid Dynamics**, pages 1–12, 2010.

van Oijen, J. e de Goey, L. Modelling of premixed laminar flames using flamelet-generated manifolds, **Combustion Science and Technology**, vol. 161, p. 113–137, 2000.

van Oijen, J. e de Goey, L. A numerical study of confined triple flames using a flamelet-generated manifold, **Combustion Theory and Modelling**, vol. 8, p. 141–164, 2004.

Venuturumilli, R. e Chen, L.-D. Comparison of four-step reduced mechanism and starting mechanism for methane diffusion flames, **Fuel**, vol. 88, p. 1435–1443, 2009.

Verhoeven, L.; de Andrade Oliveira, M.; Lantz, A.; Li, B.; Li, Z.; Luijten, C.; van Oijen, J.; Aldén, M., e de Goey, L. A numerical and experimental study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a laminar diffusion flame, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 34, p. 1819–1826, 2013.

Verhoeven, L.; Ramaekers, W.; van Oijen, J., e de Goey, L. Modeling non-premixed laminar co-flow flames using flamelet-generated manifolds, **Combustion and Flame**, vol. 159, p. 230–241, 2012.

Versteeg, H. e Malalasekera, W. **An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method**. Pearson Education, 2007.

Vreman, A.; Albrecht, B.; van Oijen, J.; de Goey, L., e Bastiaans, R. Premixed and nonpremixed generated manifolds in large-eddy simulation of Sandia flame D and F, **Combustion and Flame**, vol. 153, p. 394–416, 2008.

Wall, T. F. Combustion processes for carbon capture, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 31, p. 31–47, 2007.

Walsh, K. T.; Fielding, J.; Smooke, M. D., e Long, M. B. Experimental and computational study of temperature, species, and soot in buoyant and non-buoyant coflow laminar diffusion flames, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 28, p. 1973–1979, 2000.

Wang, L.; Liu, Z.; Chen, S., e Zheng, C. Comparison of different global combustion mechanisms under hot and diluted oxidation conditions, **Combustion Science and Technology**, vol. 184, p. 259–276, 2012.

Westbrook, C. **Applying chemical kinetics to natural-gas combustion problems**. Technical report, Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), 1985.

Westbrook, C. e Dryer, F. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames, **Combustion science and technology**, vol. 27, p. 31–43, 1981.

Westbrook, C. K. e Dryer, F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion, **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 10, p. 1–57, 1984.

Wrangham, R. **Pegando fogo: por que cozinhar nos tornou humanos**. Jorge Zahar, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

Zambon, A. e Chelliah, H. Self-sustained acoustic-wave interactions with counterflow flames, **Journal of Fluid Mechanics**, vol. 560, p. 249–278, 2006.

APÊNDICE A

Detalhes complementares à modelagem de chamas laminares difusivas são brevemente descritas neste apêndice.

Propriedades de transporte

Os fluxos difusivos mássicos em misturas multicomponentes \vec{j}_i são associados a três fenômenos físicos: fluxo por gradiente de concentração \vec{j}_i^d , fluxo por gradiente térmico (difusão térmica chamada de efeito de Soret) \vec{j}_i^T , e fluxo por gradiente de pressão \vec{j}_i^p (efeito Dufour). Assim

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^d + \vec{j}_i^T + \vec{j}_i^p, \quad (\text{A-1})$$

onde as expressões gerais são

$$\vec{j}_i^d = \frac{\rho MW_i}{MW^2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} D_{i,j} MW_j \vec{\nabla} X_j, \quad (\text{A-2})$$

$$\vec{j}_i^T = D_i^T \vec{\nabla} (\ln T), \quad (\text{A-3})$$

$$\vec{j}_i^p = \frac{\rho MW_i}{MW^2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} D_{i,j} MW_j (X_j - Y_j) \vec{\nabla} (\ln p), \quad (\text{A-4})$$

nas quais MW_i é o peso molecular da espécie i , MW é o peso molecular da mistura, D_{ij} é o coeficiente de difusão multicomponente e D_i^T é o coeficiente de difusão térmica. D_{ij} é calculado pela teoria cinética dos gases conforme é detalhado em Bird et al., 2002.

A viscosidade dinâmica (μ) de uma mistura de gases pode ser obtida através da teoria de Chapman-Enskog (Hirschfelder et al., 1954). Essa teoria define as propriedades de transporte em termos das energias potenciais intermoleculares de moléculas em colisão. A expressão para μ apresentada por Bird et al., 2002, é

$$\mu = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^{N_s} x_j \Phi_{i,j}}, \quad (\text{A-5})$$

onde o adimensional $\Phi_{i,j}$ é dado por

$$\Phi_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{MW_i}{MW_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{MW_j}{MW_i}\right)^{1/4}\right]^2. \quad (\text{A-6})$$

Nestas expressões N_s é o número de espécies químicas da mistura, x_i é a fração molar da espécie i , μ_i é a viscosidade da espécie i na temperatura e pressão em que se encontra o sistema e MW_i representa o peso molecular da espécie i .

Neste caso, μ_i é obtido em termos dos parâmetros de Lennard-Jones, e pode então ser tabulado em função da temperatura em uma expressão polinomial

$$\ln(\mu) = \sum_{n=1}^N a_{n,ij} (\ln T)^{n-1}, \quad (\text{A-7})$$

sendo N o número de termos armazenados na tabela, e $a_{n,ij}$ os valores tabulados.

A condutividade térmica (λ) pode ser calculado de forma similar a viscosidade apresentada na Seção 2.1.2 conforme Bird et al., 2002, ou baseada na formulação semi-empírica de Mathur et al., 1967:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{N_s} X_i \lambda_i + \left(\sum_{n=1}^{N_s} X_i / \lambda_i \right)^{-1} \right], \quad (\text{A-8})$$

onde a condutividade das espécies químicas advinda da teoria cinética dos gases é tabulada por

$$\ln(\lambda_i) = \sum_{n=1}^N d_{n,ij} (\ln T)^{n-1}, \quad (\text{A-9})$$

sendo $d_{n,ij}$ os valores tabulados.

Cálculo das taxas para reações em equilíbrio

A partir a relação entre as contantes de equilíbrio

$$K_{c,j}(T) = \frac{k_{f,j}(T)}{k_{r,j}(T)} = \frac{\prod_{prod.} [\mathcal{M}_i]^{\nu''_{i,j}}}{\prod_{prod.} [\mathcal{M}_i]^{\nu'_{i,j}}}, \quad (\text{A-10})$$

onde $K_{c,j}$ é calculado pela razão entre o produtório das concentrações dos produtos e o produtório das concentrações dos reagentes, no equilíbrio. É possível relacionar $K_{c,j}$ com a constante de equilíbrio $K_{p,j}$ baseada nas pressões parciais das espécies químicas, a qual pode ser definida apenas pelas propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas na reação:

$$K_{p,j} = e^{(-\Delta G_{T,j}^0/R_uT)}, \quad (\text{A-11})$$

onde o estado-padrão de mudança da função de Gibbs $\Delta G_{T,j}^0$ (energia livre de Gibbs) é dado por $\Delta G_{T,j}^0 = \sum_{j=\text{produtos}} n_j \bar{g}_{j,T}^0 - \sum_{j=\text{reagentes}} n_j \bar{g}_{j,T}^0$, sendo $\bar{g}_{j,T}^0$ a energia livre de Gibbs de formação, e n_j o número de mol da espécie j .

Em reações bimoleculares, tem-se que $K_{c,j} = K_{p,j}$, caso contrário, a relação entre estes termos é dada pela Eq. A-12, a qual contabiliza os coeficientes das espécies i envolvidas na reação j , onde p_0 é a pressão de referência. Assim, fica evidente que estas constantes dependem apenas da temperatura.

$$K_{p,j} = K_{c,j}(R_uT)/p_0^{\sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{i,j} - \sum_{i=1}^{N_s} \nu'_{i,j}} \quad (\text{A-12})$$

APÊNDICE B

Mecanismos detalhados e *skeleton*

Comparações entre os mecanismos detalhado e *skeleton* foram realizadas em chamas unidimensionais laminares contra-corrente para as mesmas condições citadas previamente. O mecanismo detalhado é o *dkm-Grimec3.0*, enquanto o *skeleton* é representado pelo *skm-DRM19*. Foi observada uma grande concordância para perfis de temperatura e espécies químicas. Diferenças significativas somente são notadas para os valores máximos de fração molar de CO (Fig. B-1). Para baixas deformações de chamas e ambas as condições de diluição o *dkm-DRM19* prevê menor formação de monóxido de carbono. Diferenças também estão presentes para os perfis de H_2 , porém é importante salientar que a fração mássica de hidrogênio está multiplicado por 10 a fim de melhorar a visualização. Apesar da presença de desvios entre estes mecanismos, seus valores são muito próximos, confirmando o uso do mecanismo GRI-Mech 3.0 como mecanismo de referência para todas as simulações realizadas.

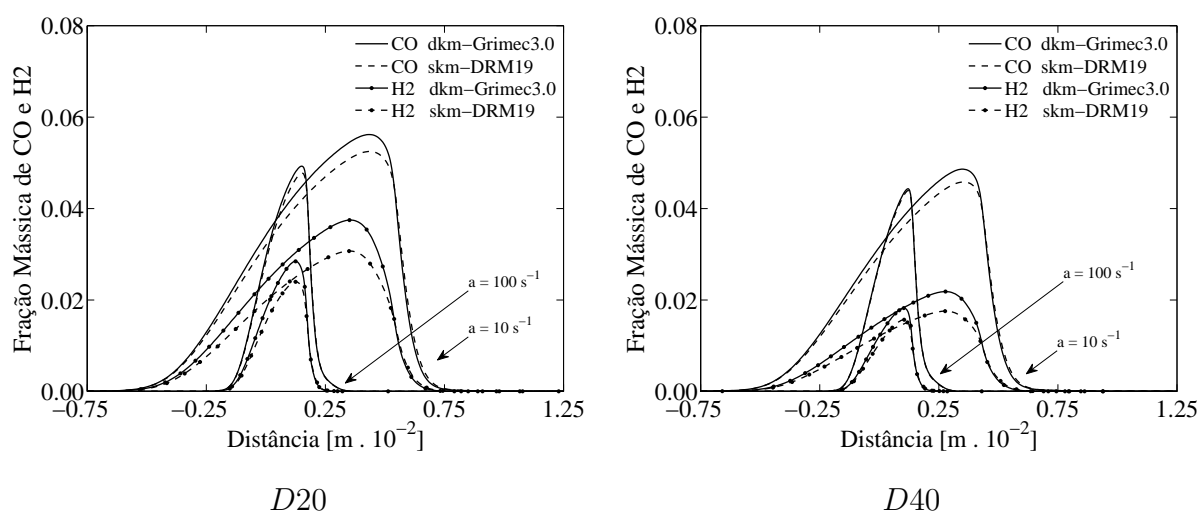


Figura B-1 – Perfis de fração mássica de CO e H_2 obtidos com mecanismo detalhado e *skeleton* para $a = 100 \text{ s}^{-1}$ e $a = 10 \text{ s}^{-1}$, nas condições de simulação $D20$ e $D40$.