

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS AR-
COMBUSTÍVEL ENVOLVENDO ALCANOS E ALCENOS

por

Júlia Caletti Silveira

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

Porto Alegre, setembro de 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Silveira, Júlia Caletti
DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE INFLAMABILIDADE DE
MISTURAS AR-COMBUSTÍVEL ENVOLVENDO ALCANOS E ALCENOS /
Júlia Caletti Silveira. -- 2022.
19 f.
Orientador: Andrés Armando Mendiburu Zevallos.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto
Alegre, BR-RS, 2022.

1. Coeficientes de inflamabilidade. 2. Análise de
sensibilidade. 3. Limites de inflamabilidade. I.
Zevallos, Andrés Armando Mendiburu, orient. II.
Título.

Júlia Caletti Silveira

DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS AR-COMBUSTÍVEL ENVOLVENDO ALCANOS E ALCENOS

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

Prof. Cirilo Seppi Bresolin
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Energia e Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Prof. Dr. Felipe Roman Centeno

Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

Porto Alegre, setembro de 2022

AGRADECIMENTOS

A todos que fizeram parte da minha formação moral e profissional;

Aos meus pais Magda Caletti e Júlio Silveira, por servirem de exemplo para mim e pelo carinho e apoio dado ao longo de todos os meus projetos de vida;

Ao meu companheiro de vida Leonardo Costa, que desde a primeira semana de curso, quando nos conhecemos na faculdade de Engenharia Mecânica, esteve sempre ao meu lado me apoiando em todas as adversidades que passamos no curso.

“As falhas são o combustível do sucesso”.

Kaoru Ishikawa

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – 2022

DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE INFLAMABILIDADE DE
MISTURAS AR-COMBUSTÍVEL ENVOLVENDO ALCANOS E ALCENOS

Silveira, Júlia Caletti

julia.caletti@outlook.com

Resumo. Neste trabalho foi desenvolvida uma análise dos coeficientes de inflamabilidade de misturas ar-combustível de alcanos e alcenos, com o objetivo de validar formulações para prever limites de inflamabilidade de misturas. Foi adotado um coeficiente de inflamabilidade da literatura (α_1) e outros dois coeficientes (α_2 e α_3) mais refinados, a fim de buscar um resultado próximo de 1. Foram selecionados os seguintes combustíveis: etano, metano, propano, butano, etileno e propileno. Como metodologia foi utilizada a análise de sensibilidade de velocidade de chama, utilizando o software Cantera e, após, selecionou-se as reações de propagação/ramificação de cadeia mais relevantes no mecanismo para o cálculo dos coeficientes. Para simulação do processo de combustão, foram utilizados dois mecanismos de cinética química – San Diego e GRI Mech 3.0. Observou-se que o cálculo do coeficiente α_1 se mostrou mais eficaz perto dos limites inferiores de inflamabilidade, utilizando o mecanismo de San Diego. Para os demais coeficientes de inflamabilidade α_2 e α_3 , observou-se um padrão onde a curva dos coeficientes tende a decrescer mais rapidamente após o limite inferior de inflamabilidade. Assim, este trabalho confirma, que é possível a utilização das formulações do cálculo dos coeficientes de inflamabilidade para a previsibilidade de limites inferiores de inflamabilidades teóricos.

Palavras-chave: coeficientes de inflamabilidade, análise de sensibilidade, limites de inflamabilidades

Determination of flammability coefficients of air-fuel mixtures involving alkanes and alkenes

Abstract. In this work, an analysis of the flammability coefficients of air-fuel mixtures of alkanes and alkenes was developed, with the objective of validating formulations to predict flammability limits of mixtures. A flammability coefficient from the literature (α_1) and two more refined coefficients (α_2 e α_3) were adopted, in order to obtain a result close to 1. The following fuels were selected: ethane, methane, propane, butane, ethylene and propylene. As a methodology, the flame velocity sensitivity analysis was used, using the Cantera software and, after that, the most relevant chain propagation/branching reactions in the mechanism for calculating the coefficients were selected. To simulate the combustion process, two chemical kinetics mechanisms were used – San Diego and GRI Mech 3.0. It was observed that the calculation of the α_1 coefficient proved to be more effective near the lower flammability limits, using the San Diego mechanism. For the other flammability coefficients α_2 and α_3 , a pattern was observed where the curve of the coefficients tends to decrease faster after the lower flammability limit. Thus, this work confirms that it is possible to use the formulations of the calculation of flammability coefficients for the predictability of theoretical lower limits of flammability.

Keywords: flammability coefficients, sensitivity analysis, flammability limits

NOMENCLATURA

Símbolos

A	Área da seção transversal	$[cm^2]$
A	Fator pré-exponencial de Arrhenius	$[cm^3/mol.s.K^\alpha]$
c_p	Calor específico da mistura	$[erg\ g^{-1}K^{-1}]$
C_{pk}	Calor específico da k-ésima espécie	$[erg\ g^{-1}K^{-1}]$
E_a	Energia de ativação	$[j\ kmol^{-1}]$
h_k	Entalpia específica da k-ésima espécie	$[erg\ g^{-1}]$
k	Constante de velocidade específica	$[cm^3/mol.s]$
k	Índice da espécie	-
K	Número total de espécies	-
M	Vazão mássica	$[g\ s^{-1}]$
p	Pressão	$[dina\ cm^{-2}]$
R	Constante universal dos gases	$[erg\ mol^{-1}\ K^{-1}]$
S_l	Velocidade de chama laminar	$[cm\ s^{-1}]$
T	Temperatura	$[K]$
V_k	Velocidade de difusão da k-ésima espécie	$[cm\ s^{-1}]$
v_u	Velocidade da mistura não queimada	$[cm\ s^{-1}]$
W_k	Massa molecular da k-ésima espécie	$[g\ mol^{-1}]$
\bar{W}	Massa molecular média da mistura	$[g\ mol^{-1}]$
x	Coordenada espacial	$[cm]$
Y_k	Fração mássica da k-ésima espécie	-

Símbolos gregos

α	Coeficiente de inflamabilidade	
ρ	Massa específica	$[g\ cm^{-3}]$
$\dot{\omega}_k$	Taxa de produção líquida da k-ésima espécie	$[mol\ cm^{-2}\ s^{-1}]$
λ	Condutividade térmica da mistura	$[erg\ cm^{-1}\ K^{-1}\ s^{-1}]$
Φ	Razão de equivalência	

Abreviaturas e acrônimos

LI	Limite de inflamabilidade
LII	Limite inferior de inflamabilidade
LSI	Limite superior de inflamabilidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1 Velocidade de Chama Laminar	10
2.2 Mecanismos de Cinética Química.....	10
2.3. Análise de Sensibilidade	11
2.4 Limites de Inflamabilidade.....	11
2.5 Coeficientes de Inflamabilidade.....	12
3. METODOLOGIA.....	13
3.1. Seleção dos combustíveis.....	13
3.2. Seleção dos mecanismos de cinética química.....	13
3.3. Identificação das reações dominantes	13
3.4. Cálculo dos coeficientes de inflamabilidade.....	13
4. RESULTADOS.....	14
4.1. Análise de sensibilidade	14
4.2. Coeficientes de Inflamabilidade.....	16
5. CONCLUSÃO	18

1. INTRODUÇÃO

Uma grande parcela das indústrias químicas e metalmeccânicas lida e manuseia misturas inflamáveis e estão expostos a riscos referentes a combustão destes materiais. As substâncias químicas possuem características de inflamabilidade que devem ser conhecidas para os procedimentos de segurança na estocagem, processamento e manipulação, dentre estas características destacam-se os limites de inflamabilidade (SILVA; GLADINI, 2019).

Um limite de inflamabilidade pode ser simplesmente definido como um limite de concentração além do qual uma chama não se propagará (ZABETAKIS, 1965). Segundo Mendiburu (2016), o conhecimento dos limites de inflamabilidade é importante para prever as medidas de segurança para evitar a formação de misturas inflamáveis em ambientes nos quais uma fonte de ignição estiver disponível (uma faísca, por exemplo). Dados experimentais de limites de inflamabilidade de uma quantidade representativa de compostos inflamáveis estão disponíveis na literatura. No entanto, ainda há muitos compostos inflamáveis, e especialmente misturas de combustíveis, para os quais os limites de inflamabilidade não foram determinados experimentalmente (KUO, 2005).

Law e Egolfopoulos (1990) observaram que o estado no qual a eficiência de uma certa reação de terminação de cadeia se torna comparável à de uma reação de propagação de cadeia corresponde aos limites de inflamabilidade da mistura. As respostas das taxas destas reações variam de acordo com o coeficiente de inflamabilidade, no qual deve se igualar a 1 nos limites de inflamabilidade. Liang e Law (2017), estudaram diferentes níveis de critérios cinéticos baseados no controle das reações de ramificação e terminação em baixas temperaturas e inseriram mais dois coeficientes de inflamabilidade para refinamento dos cálculos. Um estudo recente, desenvolvido por Alquati (2020), aplicou o método da análise de sensibilidade de velocidade de chama para determinação das reações elementares de ramificação de cadeia e de terminação de cadeia que estão em competição na combustão de misturas dimetil éter e metano em ar nos limites de inflamabilidade. Recentemente, Wang et al (2021) aplicaram a análise de sensibilidade e o cálculo dos coeficientes de inflamabilidade para estudar a influência de adição de nitrogênio no metano nos limites de inflamabilidade.

São utilizados diversos tipos de mecanismos de cinética química para a simulação do processo de combustão de compostos inflamáveis. Para tipos de combustíveis diferentes como etano, metano, butano, propano, etileno e propileno podem ser utilizados dois mecanismos reduzidos: San Diego e GRI Mech 3.0. O grupo de combustão da UC San Diego hospeda e desenvolve o mecanismo de San Diego, que é um mecanismo químico-cinético simplificado para uso em aplicações de modelagem de combustão (MECHANICAL AND AEROSPACE ENGINEERING (COMBUSTION RESEARCH), 2016). O mecanismo de GRI Mech 3.0 também é um mecanismo simplificado, que fornece a cinética química que provê uma ótima previsibilidade de modelagem combinada das propriedades básicas de combustão (Smith et al, 1999).

Tendo em vista a necessidade do conhecimento de características de inflamabilidade de misturas ar-combustíveis, e a escassez destes dados na literatura, o objetivo deste trabalho é contribuir com um estudo de validação de um método de análise de sensibilidade da velocidade de chama para a determinação dos limites de inflamabilidade de diferentes compostos inflamáveis frente a dados experimentais. Foram utilizadas como base as teorias cinéticas de Law e Egolfopoulos (1990) e Liang e Law (2017) para a determinação das reações de propagação/ramificação e terminação de cadeia para o cálculo dos coeficientes de inflamabilidade. Foram utilizados combustíveis com limites de inflamabilidade já determinados experimentalmente para comparação e validação do método.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Velocidade de Chama Laminar

A velocidade de chama laminar é uma propriedade importante de uma mistura reagente, e seu conhecimento é essencial para projeto de motores, modelagem de combustão turbulenta e validação de mecanismos cinéticos químicos (VAGELOPOULOS; EGOLFOPOULOS, 1998). De acordo com Glassman et al (2014), a velocidade da chama laminar é mais precisamente definida como a velocidade na qual os gases não queimados se movem através da onda de combustão na direção normal à superfície da onda, à temperatura, pressão e composição iniciais fixas.

As equações governantes na modelagem da velocidade de chama laminar pré-misturada são dadas em formas unidimensionais e dependentes do tempo, como segue abaixo (KUO, 2005).

Equação geral da continuidade (Eq. (1)):

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

Equação de continuidade das espécies (Eq. (2)):

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Y_k}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \cdot (\rho Y_k V_k) + \dot{\omega}_k \quad (2)$$

Equação da energia (Eq. (3)):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_k \Delta h_{fk}^0 - \rho \sum_{k=1}^N C_{p,k} Y_k V_k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

2.2 Mecanismos de Cinética Química

O estudo da combustão requer a descrição dos mecanismos cinéticos das reações químicas elementares envolvidas no processo. Um mecanismo de cinética química detalhado envolve milhares de etapas elementares entre centenas de espécies químicas. De acordo com Turns (2012), o problema de prever os detalhes da combustão em escoamentos complexos, em que tanto a mecânica dos fluidos quanto a química são tratados a partir de princípios fundamentais, ainda não está solucionado. Durante o desenvolvimento do mecanismo detalhado, a sobrecarga computacional que ocorre acaba inviabilizando a obtenção de soluções.

Diversos mecanismos reduzidos foram desenvolvidos para simulação da combustão de uma variedade de combustíveis. É o caso por exemplo, do GRI Mech 3.0, formulado pela Universidade da Califórnia por Smith et al (1999), capaz de simular a combustão de alcanos, alcenos, hidrogênio, entre outros. Já o mecanismo de San Diego foi desenvolvido pela Universidade da Califórnia, e vem frequentemente sendo atualizado de acordo com dados cinéticos obtidos em novos estudos. Segundo informações disponíveis no site da universidade, o mecanismo foi desenvolvido para focar as condições relevantes para chamas, ignição de alta temperatura e detonações.

Nas simulações numéricas que resolvem estes mecanismos de cinética química, no caso da modelagem da combustão de chamas laminares pré-misturadas, assumem-se as hipóteses de regime permanente, isobárico, unidimensional (KUO, 2005). As equações governantes que são resolvidas numericamente são dadas abaixo pelas Equações 4, 5, 6 e 7.

$$\dot{M} = \rho u A \quad (4)$$

$$\dot{M} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^N \rho Y_k V_k C_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_k h_k M w_k = 0 \quad (5)$$

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega} M w_k = 0 \quad (6)$$

$$\rho = p \overline{Mw} / (R_u T) \quad (7)$$

Na formulação acima, x representa a coordenada espacial e A representa a área da seção transversal do tubo envolvendo a chama. A velocidade de difusão V_k é a soma das três partes, incluindo a velocidade de difusão comum, térmica e corretiva.

2.3. Análise de Sensibilidade

Mecanismos de cinética química completos são muito detalhados e extensos, e podem depender grande tempo computacional. No que diz respeito à simplificação do mecanismo detalhado para mecanismos reduzidos, um método útil para a eliminação de reações inclui a análise de sensibilidade (TURÁNYI, 1997).

A análise de sensibilidade pode ser calculada avaliando a mudança Δy em um parâmetro de combustão global y , devido a uma pequena perturbação Δk (LAW, 2006). Dessa forma, a análise de sensibilidade (AS) pode ser expressa de acordo com a Equação 8.

$$AS = \frac{\partial y}{\partial k} \quad (8)$$

onde y irá representar a velocidade de chama laminar e o parâmetro k representa a taxa de reação da equação de Arrhenius, k , dado pela Eq. (9):

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

no qual A o fator pré-exponencial, e E_a a energia de ativação da reação em estudo.

2.4 Limites de Inflamabilidade

Os limites de inflamabilidade de uma mistura são definidos como as composições, com teor mínimo ou máximo do gás inflamável, para as quais a mistura pode ser considerada inflamável. Segundo Turns (2012), o limite inferior corresponde à mistura mais pobre ($\Phi < 1$) que ainda permitirá a propagação de uma chama laminar, enquanto o limite superior corresponde à mistura mais rica ($\Phi > 1$). O principal fator que determina os limites de inflamabilidade é a competição entre a taxa de geração de calor, na reação de combustão, e a taxa de perda de calor da chama (GLASSMAN; YETTER, 2008).

Os limites experimentais de diferentes substâncias – na temperatura de referência (25°C) e na pressão atmosférica (1 atm) – são apresentados em diferentes bases de dados. Para as misturas estudadas, os limites experimentais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites de inflamabilidade dos combustíveis em termos de razão de equivalência e porcentagem em volume na mistura, na temperatura de referência (25°C) e na pressão atmosférica (1 atm)

Combustível	LII (Φ)	LII (% vol.)	LSI (Φ)	LSI (% vol.)	Referência
Metano (CH ₄)	0,49	4,90	1,78	15,80	Kondo et al (2008)
Etano (C ₂ H ₆)	0,68	3,10	3,04	12,50	Shrestha et al (2009)
Etileno (C ₂ H ₄)	0,40	2,74	6,52	31,50	Kondo et al (2008)
Propano (C ₃ H ₈)	0,49	2,03	2,65	10,00	Kondo et al (2008)
Propileno (C ₃ H ₆)	0,47	2,16	2,65	11,00	Kondo et al (2008)
N-Butano (C ₄ H ₁₀)	0,54	1,72	2,86	8,46	Zhao et al (2009)

Law e Egolfopoulos (1990) estudaram a influência do sistema C–H–O na determinação dos LI, e postularam que os LI representam a existência de um estado no qual a eficiência de uma certa reação de terminação de cadeia se torna comparável à de uma reação de ramificação de cadeia dominante correspondente. Após alguns anos, o cálculo dos coeficientes de inflamabilidade foi refinado pelos mesmos autores Law e Wenkai (2017). Ambas as teorias ainda devem ser validadas com uma quantidade maior de dados experimentais.

2.5 Coeficientes de Inflamabilidade

Segundo Law e Egolfopoulos (1990), a existência dos limites de inflamabilidade está relacionada à competição entre as reações de propagação de cadeia e as reações terminadoras de cadeia. Os autores definiram um parâmetro α (coeficiente de inflamabilidade) que relaciona as taxas das reações de ramificação e terminação de cadeia, que pode ser calculado pela Eq. (10):

$$\alpha_1 = \frac{\frac{\partial(\ln \omega_T)}{\partial(\ln \phi)}}{\frac{\partial(\ln \omega_B)}{\partial(\ln \phi)}} \quad (10)$$

onde ϕ é razão de equivalência da mistura, ω_T é a taxa de reação de terminação de cadeia e ω_B é a taxa de reação de propagação de cadeia. Quando o coeficiente α é igual a 1, pode-se considerar que a mistura está no limite de inflamabilidade. Já quando $\alpha < 1$ a resposta da taxa de reação de terminação à taxa de propagação é gradual ou desacelerada. Para $\alpha > 1$ a resposta é acelerada.

Após alguns anos, Liang e Law (2017) introduziram mais dois coeficientes para refinamento do cálculo dos coeficientes de inflamabilidade, considerando mais dois pares de reações de propagação e terminação de cadeia. As equações são representadas abaixo (Equações 11 e 12):

$$\alpha_2 = \frac{\partial \ln[\omega_{T2} + \omega_{B2} \cdot (\frac{\omega_{T3}}{\omega_{T3} + \omega_{B3}})]}{\partial \ln[\omega_{B2} \cdot (\frac{\omega_{B3}}{\omega_{T3} + \omega_{B3}})]} \quad (11)$$

$$\alpha_3 = \frac{\partial \ln[\omega_{T1} + \omega_{B2} \cdot \left(\frac{\omega_{T2}}{\omega_{T2} + \omega_{B2}}\right) + \omega_{B1} \cdot \left(\frac{\omega_{B2}}{\omega_{T2} + \omega_{B2}}\right) \cdot \left(\frac{\omega_{T3}}{\omega_{T3} + \omega_{B3}}\right)]}{\partial \ln[\omega_{B1} \cdot \left(\frac{\omega_{B2}}{\omega_{T2} + \omega_{B2}}\right) \cdot \left(\frac{\omega_{B3}}{\omega_{T3} + \omega_{B3}}\right)]} \quad (12)$$

3. METODOLOGIA

3.1. Seleção dos combustíveis

Visto que na literatura ainda se necessita de mais dados para validações de estudo dos limites de inflamabilidade, foram selecionados sete diferentes tipos de misturas ar-combustível com limites de inflamabilidade já determinados experimentalmente para comparação com cálculos teóricos. Os combustíveis selecionados foram: etano, metano, propano, butano, etileno e propileno. Também foi realizada uma tentativa com o combustível hidrogênio, no entanto como ele possui um LII muito baixo, a simulação não convergiu para este valor por problemas no modelo de solução numérica.

A principal aplicação do metano para combustível é o gás natural, que apresenta concentrações de metano de aproximadamente 88,5% (GASMIG, 2020). O gás natural também pode ser misturado com hidrogênio, a fim de melhorar a eficiência térmica e reduzir emissões de poluentes provenientes de hidrocarbonetos (Miao et al, 2011). Já o propano misturado com butano é a base do GLP – gás liquefeito de petróleo, também conhecido como gás de cozinha, que possui uma vasta aplicação tanto doméstica como na indústria.

3.2. Seleção dos mecanismos de cinética química

Foram selecionados dois tipos de mecanismos de cinética química para a oxidação dos combustíveis trabalhados: San Diego e GRI Mech 3.0. O mecanismo de San Diego possui menos reações que o mecanismo de GRI Mech 3.0, porém com mais espécies químicas. A Tabela 2 exemplifica o número de reações e número de espécie de cada mecanismo.

Tab. 2 – Número de reações e de espécies dos mecanismos San Diego e GRI Mech 3.0.

Mecanismo	Número de reações	Número de espécies
San Diego	268	57
GRI Mech 3.0	325	53

3.3. Identificação das reações dominantes

Para identificação das reações mais relevantes dentro dos mecanismos de cinética química, foi realizada uma análise de sensibilidade de velocidade de chama por meio do software Cantera (Goodwin et al, 2018). Este software contém uma metodologia para a análise de sensibilidade em código de linguagem de programação Python, no qual fornece o resultado de forma direta utilizando uma função específica denominada “*flamespeed_sensitivity*”.

Através da análise de sensibilidade foram identificadas as 10 reações de propagação e terminação de cadeia mais relevantes com ambos os mecanismos de cinética química, para posteriormente ser utilizada no cálculo dos coeficientes de inflamabilidade.

3.4. Cálculo dos coeficientes de inflamabilidade

Para calcular o parâmetro α descrito pelas Equações 10, 11 e 12 da fundamentação teórica, e a partir dos valores obtidos pela análise de sensibilidade de velocidade de chama, foi adotado o parâmetro ϕ como sendo S (velocidade de chama). Assim, para duas reações quaisquer r_1 e r_2 , temos que:

$$r_1 = \frac{k_1}{S} \cdot \frac{dS}{dk_1} = d(\ln S)/d(\ln k_1) \quad (13)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{S} \cdot \frac{dS}{dk_2} = d(\ln S)/d(\ln k_2) \quad (14)$$

Assim,

$$\alpha_1 = \frac{r_1}{r_2} = \frac{d(\ln S)/d(\ln k_1)}{d(\ln S)/d(\ln k_2)} \quad (15)$$

Logo, o coeficiente de inflamabilidade pode ser expresso como dado na Eq. (16)

$$\alpha_1 = \frac{d(\ln k_1)}{d(\ln k_2)} \quad (16)$$

Já para o cálculo de α_2 , e α_3 pode ser utilizado o mesmo procedimento, fornecendo as seguintes expressões:

$$\alpha_2 = \frac{r_{T2} + r_{B2} \cdot \left(\frac{r_{B3}}{r_{T3} + r_{B3}}\right)}{r_{B2} \cdot \left(\frac{r_{B3}}{r_{T3} + r_{B3}}\right)} \quad (17)$$

$$\alpha_3 = \frac{r_{T1} + r_{B1} \cdot \left(\frac{r_{T2}}{r_{T2} + r_{B2}}\right) + r_{B1} \cdot \left(\frac{r_{B2}}{r_{T2} + r_{B2}}\right) \cdot \left(\frac{r_{T3}}{r_{T2} + r_{B3}}\right)}{r_{B1} \cdot \left(\frac{r_{B2}}{r_{T2} + r_{B2}}\right) \cdot \left(\frac{r_{B3}}{r_{T3} + r_{B3}}\right)} \quad (18)$$

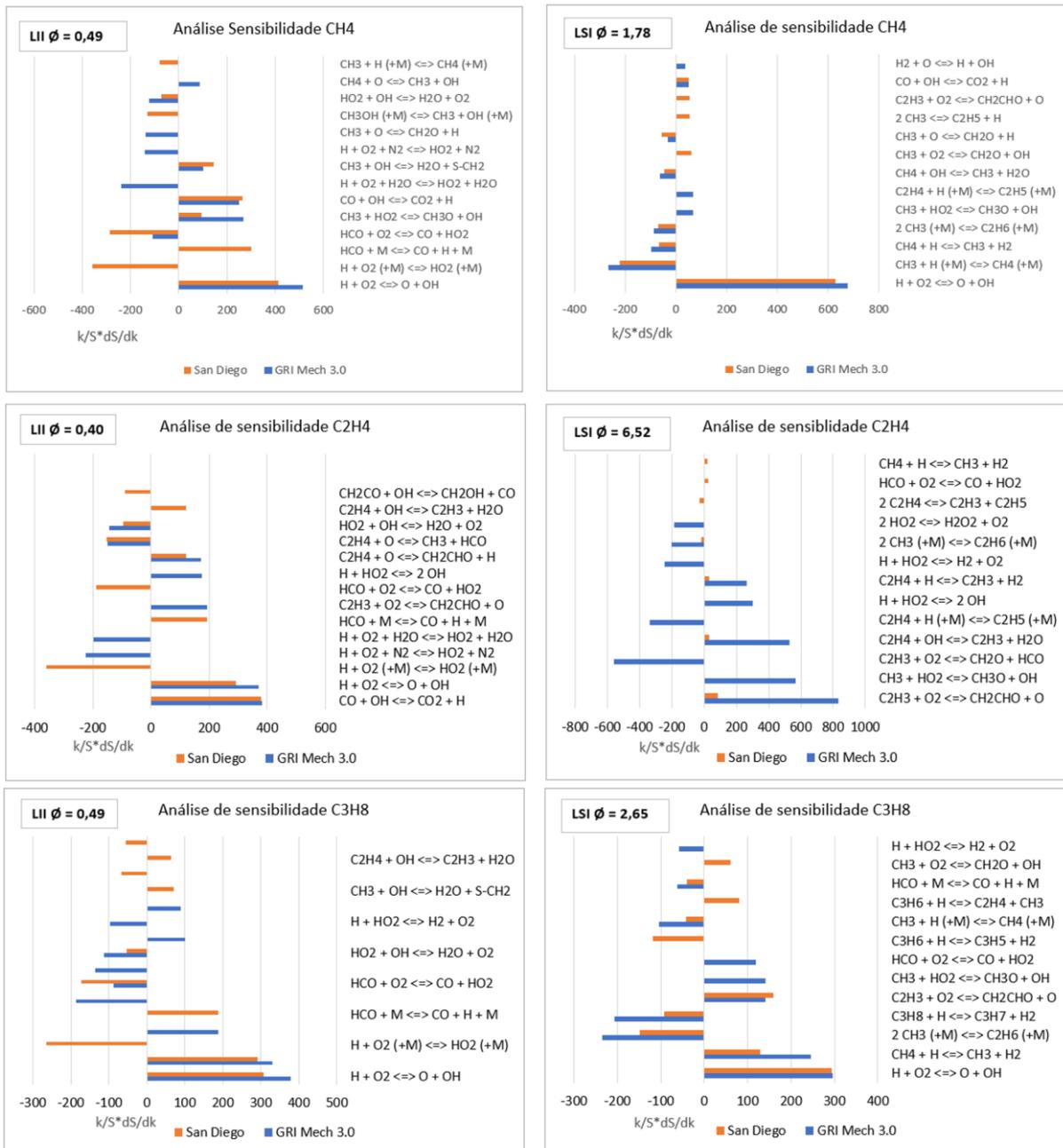
4. RESULTADOS

4.1. Análise de sensibilidade

No presente trabalho foram desenvolvidas análises de sensibilidade de velocidade de chama para os seguintes combustíveis: etano, metano, propano, butano, etileno, propileno e hidrogênio. As análises consideraram os valores dos limites de inflamabilidade e a razão estequiométrica dados na Tabela 1. Além disso, foram realizadas análises também para valores próximos do LII e LSI.

Para a construção dos gráficos, foram selecionadas as dez reações mais influentes no limite de inflamabilidade que geram maior perturbação da velocidade de chama laminar. Os gráficos são mostrados na Figura 1, para o metano, etileno e propano. Para o restante dos combustíveis foi repetido o mesmo procedimento, para várias razões de equivalência.

Figura 1 – Análises de sensibilidade para metano, etileno e propano, respectivamente.



O resultado da análise de sensibilidade para o metano nos LII mostrou uma menor discrepância entre valores das reações de propagação e terminação de cadeia, para o mecanismo de San Diego, onde se tem como reação de propagação (R1) e terminação (R2) como sendo $H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$ e $H + O_2 (+M) \rightleftharpoons HO_2 (+M)$, respectivamente. Para o etileno o mesmo padrão ocorre no LII, com as reações R1 e R2 mostradas no gráfico e para os LSI ocorre uma menor discrepância. Para o propano e etano, as análises de sensibilidade foram mais discrepantes tanto no LII quanto no LSI. Já para o propileno e butano, as análises de sensibilidade foram avaliadas somente com o mecanismo de San Diego, pois estes combustíveis não constam no GRI Mech 3.0.

De maneira geral, para todos os combustíveis analisados o resultado da análise de sensibilidade se mostrou mais consistente para os limites inferiores de inflamabilidade, nas quais as reações de propagação e de terminação de cadeia tiveram valores mais próximos entre si. Isso vai de à teoria formulada no estudo dos limites de inflamabilidade de Law e Egolfopoulos (1990), em que duas reações que competem entre si dominam o processo de

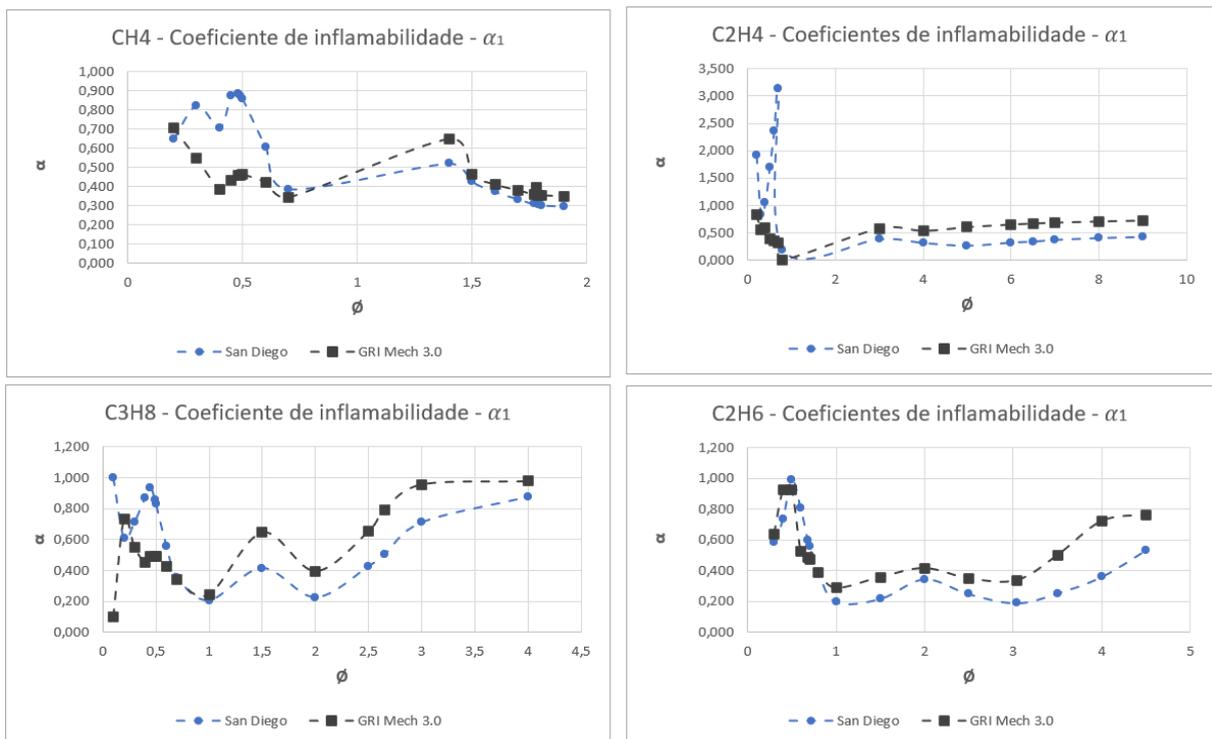
combustão nos LIs. No entanto, para os limites superiores de inflamabilidade, os resultados da análise de sensibilidade foram menos homogêneos.

Outro ponto importante foram os resultados da análise de sensibilidade comparando os dois mecanismos de cinética química. Nos limites inferiores, os melhores resultados se deram utilizando o mecanismo de San Diego, pois apresentou uma maior homogeneidade e equilíbrio entre reações de propagação e terminação de cadeia. Nos limites superiores, o mecanismo de GRI Mech 3.0 se mostrou mais eficaz na diferença de valores entre as reações.

4.2. Coeficientes de Inflamabilidade

Nesta seção serão apresentados os cálculos do coeficiente de inflamabilidade segundo as formulações descritas na fundamentação teórica e na metodologia. A partir da análise de sensibilidade, foi aplicada a Eq. (16) para calcular o parâmetro α_1 para os limites de inflamabilidade de cada combustível, incluindo diferentes valores de razões de equivalência próximos aos limites. A Figura 2 mostra os valores dos coeficientes de inflamabilidade para o metano, etileno, propano e etano. A mesma análise foi realizada com os demais combustíveis.

Figura 2 – Coeficientes de inflamabilidade para os combustíveis metano, etileno, propano e etano, respectivamente.



A partir dos gráficos, observa-se que para todos os combustíveis analisados os coeficientes próximos aos LII geram valores mais próximos de 1. Além disso, o mecanismo de San Diego, comparado ao GRI Mech 3.0, mostrou-se mais eficaz no cálculo dos coeficientes, pois em todos os casos aproximou-se melhor de 1 em razões de equivalência mais próximas dos limites experimentais. Já para os coeficientes próximos aos LSI os resultados não foram satisfatórios, pois não há presença de nenhum pico ou variações próximas de 1 quando a razão de equivalência se aproxima dos limites experimentais. Isto pode ser explicado pelo fato dos mecanismos San Diego e GRI Mech 3.0 não preverem a formação de fuligem que ocorre na medida em que se aproxima dos limites superiores (Bertolino et al, 2019).

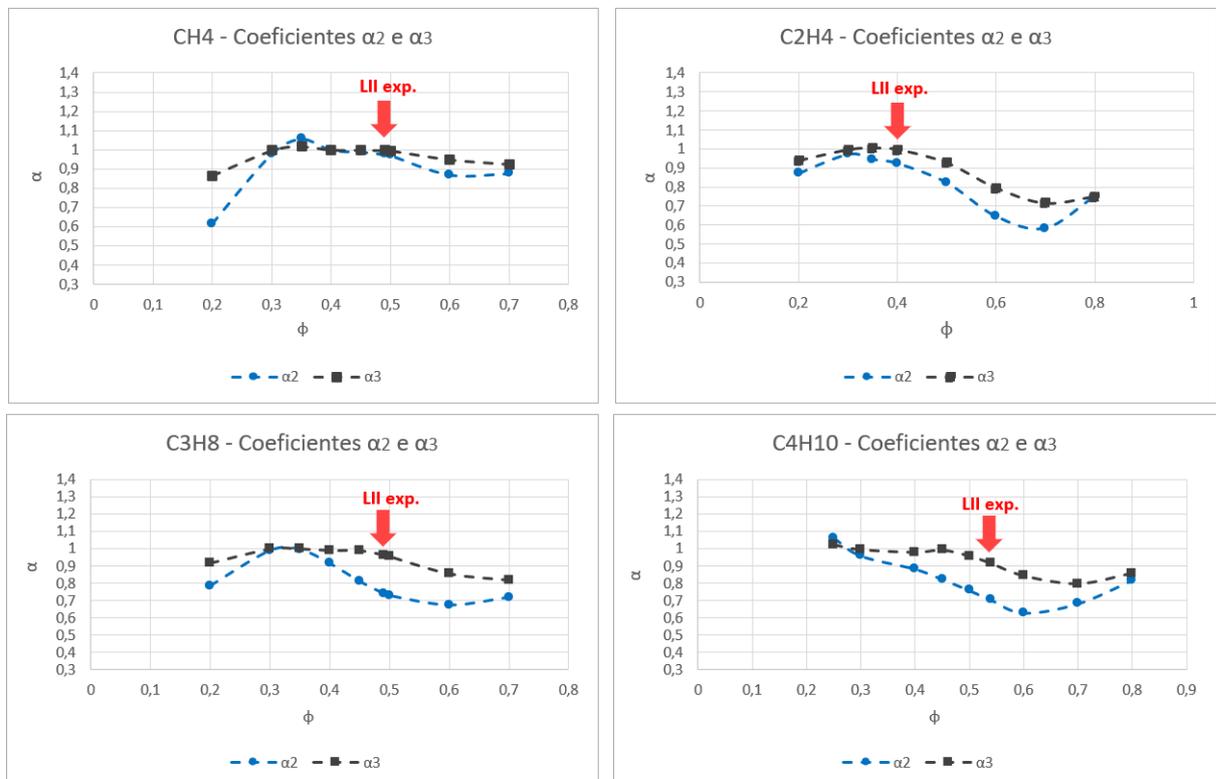
Para o refinamento dos cálculos em relação a aproximação de α unitário perto dos limites experimentais, foram introduzidos novos parâmetros descritos pelas Eq. (17) e (18). Tendo em vista os resultados acerca do cálculo de α_1 , os demais coeficientes α_2 e α_3 foram calculados utilizando o mecanismo de San Diego perto dos LII. A Tabela 3 mostra os valores de α_1 , α_2 , e α_3 para as razões de equivalência nos limites de inflamabilidade experimentais dos combustíveis analisados.

Tab. 3 – Valores dos coeficientes de inflamabilidade α_1 , α_2 , e α_3 calculados nos LII experimentais

Combustível	LII	α_1	α_2	α_3
CH4	$\Phi=0,49$	0,87	0,98	1,00
C2H6	$\Phi=0,68$	0,60	0,70	0,88
C2H4	$\Phi=0,40$	1,05	0,92	1,00
C3H8	$\Phi=0,49$	0,86	0,74	0,96
C3H6	$\Phi=0,47$	0,70	0,97	0,99
C4H10	$\Phi=0,54$	0,71	0,70	0,92

O restante da análise para mais razões de equivalência próximas ao LII também foi plotado. Isso pode ser observado nos gráficos da Figura 3 para metano, etileno, propano e butano.

Figura 3 – Coeficientes de inflamabilidade α_2 , e α_3 para razões de equivalência próximas aos LII experimentais para os combustíveis metano, etileno, propano e butano, respectivamente.



Observa-se que, com a adição destes dois novos parâmetros α , os valores atingiram um resultado mais próximo de 1, que a formulação de Liang e Law (2017) consegue corrigir e

refinar os resultados comparando com os limites experimentais. Observa-se um padrão em que a curva dos α_2 e α_3 permanece aproximadamente constante até os LII experimentais e após atingi-lo, a curva decai mais rapidamente. Além disso, em 100% dos casos no cálculo α_2 e α_3 os valores que atingiram um resultado mais próximo de 1 foram levemente menores que os limites de inflamabilidade experimentais. Estas análises também foram realizadas utilizando o mecanismo de GRI Mech 3.0, no entanto o resultado se mostrou bem inferior em comparação ao mecanismo de San Diego.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidas análises de sensibilidade nos limites de inflamabilidade para várias misturas ar-combustíveis de alcanos e alcenos, aplicando as formulações desenvolvidas por Law e Egolfopoulos (1990) e Liang e Law (2017) para a determinação das reações de propagação e terminação de cadeia e para o cálculo dos coeficientes de inflamabilidade das misturas, com o objetivo de validar a teoria para a previsibilidade de LIs teóricos.

Nas análises de sensibilidade, para todos os combustíveis analisados o resultado se mostrou mais consistente para os limites inferiores de inflamabilidade, nos quais as reações de propagação e de terminação de cadeia tiveram valores mais próximos entre si. Já para os limites superiores, para ambos os mecanismos houve uma maior discrepância de valores entre as reações de propagação e terminação, o que pode ser explicado pela formação de fuligem em razões de equivalência mais altas.

Como demonstrado na análise de sensibilidade, os resultados para os coeficientes α_1 geram valores mais próximos de 1 perto dos LII experimentais, utilizando o mecanismo de San Diego. Já para os valores próximos aos LSI os resultados não foram satisfatórios, pois não ocorreu uma aproximação de 1. Na determinação dos coeficientes de inflamabilidade α_2 e α_3 foi calculado apenas próximo aos LII de cada combustível. Como resultado, houve uma melhora significativa em relação ao coeficiente α_1 , atingindo o refinamento do cálculo previsto para formulação de Liang e Law (2017). Além disso, foi observado um padrão nos gráficos, onde os coeficientes decrescem mais rapidamente após atingir o LII experimental.

De modo geral, as formulações deste trabalho podem confirmar, dentro das limitações aqui impostas, que se pode aplicar os cálculos de coeficiente de inflamabilidade propostos por Law e Egolfopoulos (1990) e Liang e Law (2017) para a previsibilidade de limites de inflamabilidade teóricos de demais combustíveis ainda pouco estudados. Neste âmbito, sugere-se como trabalhos futuros a realização de simulações com mais combustíveis e utilizando outros mecanismos de cinética química, inclusive aqueles que preveem a formação de fuligem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BADE SHRESTHA, S. O.; WIERZBA, I.; KARIM, G. A. Prediction of the extent of diluents concentrations in flammability limited gaseous fuel-diluent mixtures in air. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 11–12, p. 2574–2578, ago. 2009.
- BERTOLINO, A. et al. Prediction of flammable range for pure fuels and mixtures using detailed kinetics. **Combustion and Flame**, v. 207, p. 120–133, 1 set. 2019.
- Gasmig**. [s. l.], 2020. Disponível em: <http://www.gasmig.com.br/GasNatural/Paginas/Composicao.aspx>. Acesso em: 2 set. 2022.
- GLASSMAN, Irvin (Princeton University); YETTER, Richard A. (The Pennsylvania State University); GLUMAC, Nick G. (University of Illinois at Urbana-Champaign). **Combustion**. 5th. ed. Princeton: Elsevier Inc., 2015. E-book.
- GOODWIN, David G. et al. Cantera: **An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes**. Cantera Version 2.6.0, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1174508>
- LAW, C. K.; EGOLFOPOULOS, F. N. A KINETIC CRITERION OF FLAMMABILITY LIMITS : **Department of Mechanical and Aerospace Engineering**. p. 413–421, 1990.
- LIANG, W.; LAW, C. K. Extended flammability limits of n-heptane/air mixtures with cool flames. **Combustion and Flame**, v. 185, p. 75–81, 2017.
- KONDO, Shigeo et al. A study on flammability limits of fuel mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 155, n. 3, p. 440–448, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.085>
- KUO, K. K. **Principles of Combustion**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- MECHANICAL AND AEROSPACE ENGINEERING (COMBUSTION RESEARCH), University of California at San Diego. **Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications**. [s. l.], 2016. Disponível em: <http://combustion.ucsd.edu>. Acesso em: 10 set. 2022.
- MENDIBURU, A. Z. **Estudo dos Limites de Inflamabilidade de Hidrocarbonetos e Álcoois em Misturas Combustível-Ar e Combustível-Diluyente-Ar**. Universidade Estadual Paulista, [s. l.], 2016.
- MIAO, H.; LU, L.; HUANG, Z. Flammability limits of hydrogen-enriched natural gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 11, p. 6937–6947, 2011.
- SHKIRO, V. M.; NERSISYAN, G. A.; BOROVINSKAYA, I. P. **Principles of combustion of tantalum-carbon mixtures**. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, 1978.
- GALDINI, J.R.; SILVA, L. A. **Determinação dos Limites de Inflamabilidade de Hidrocarbonetos por meio do Cálculo do Equilíbrio Químico**. Universidade Federal de São Paulo, 2019.
- SMITH, Gregory P. et al. **GRI-Mech 3.0 Mechanism**. [s. l.], 1999. Disponível em: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. Acesso em: 09 ago. 2022.
- TURÁNYI, T. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry. **Reliability Engineering and System Safety**, v. 57, n. 1, p. 41–48, 1997.
- URNS, Stephen R. (Propulsion Engineering Research Center and Department of Mechanical and Nuclear Engineering /. The Pennsylvania State University). **An Introduction to Combustion Concepts and Applications**. Third Edit ed. New York: McGraw-Hill, 2012. E-book. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.2257783>.
- ALQUATI, G. A. **Análise de Sensibilidade de Velocidade de Chama para Misturas contendo Dimetil Éter e Metano em Ar nos Limites de Inflamabilidade**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.
- VAGELOPOULOS, Christine M.; EGOLFOPOULOS, Fokion N. Direct experimental determination of laminar flame speeds. **Symposium (International) on Combustion**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 513–519, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(98\)80441-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80441-4)
- WANG, T. et al. Near flammability limits behavior of methane-air mixtures with influence of flammable gases and nitrogen: An experimental and numerical research. **Fuel**, v. 294, n. November 2020, p. 120550, 2021.
- Zabetakis MG. Flammability characteristics of combustible gases and vapors (No. BULL-627). Washington DC, USA: **Bureau of Mines**; 1965. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0701576>
- ZHAO, F.; ROGERS, W. J.; SAM MANNAN, M. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, n. 2, p. 94–104, mar. 2009.