

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

ROBERTO WOLF FRANCISCO JR.

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE MEDIÇÃO
SIMULTÂNEO DE VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR E
ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE E APLICAÇÃO EM
MISTURAS COMBUSTÍVEIS COM BAIXO PODER
CALORÍFICO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr, Ph.D.

Florianópolis, 17 de maio de 2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Francisco Jr., Roberto Wolf

Desenvolvimento de Método de Medição Simultâneo de Velocidade de Chama Laminar e Energia de Ativação Aparente e Aplicação em Misturas Combustíveis com Baixo Poder Calorífico / Roberto Wolf Francisco Jr. ; orientador, Amir Antônio Martins Oliveira Jr. - Florianópolis, SC, 2014.
162 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Inclui referências

1. Engenharia Mecânica. 2. Medição da velocidade de chama adiabática. 3. Energia de ativação global aparente. 4. Queimador de chama plana. I. Oliveira Jr., Amir Antônio Martins. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

ROBERTO WOLF FRANCISCO JR.

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE MEDIÇÃO
SIMULTÂNEO DE VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR E
ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE E APLICAÇÃO EM
MISTURAS COMBUSTÍVEIS COM BAIXO PODER
CALORÍFICO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Mecânica” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, julho de 2014.

Prof. Armando Albertazzi Gonçalves Jr., Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Amir Antonio Martins de Oliveira Jr., Ph.D.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr., Ph.D.
Presidente
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Pedro Teixeira Lacava, Dr.
Relator
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Prof. Fernando Marcelo Pereira, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Fernando Fachini Filho, Dr.
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof. Jader Riso Barbosa, Ph.D.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Humberto Jorge José, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

*Aos meus pais, Marlene e Roberto,
à minha irmã Michele e
à minha amada noiva Clarice.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à minha noiva Clarice, por todo incentivo, paciência, companheirismo e amor durante estes anos e que assim, tornou este caminho mais alegre e possível de ser trilhado.

Agradeço aos meus pais, Marlene e Roberto, e a minha irmã Michele pelo apoio e carinho em todos os momentos, por terem proporcionado as condições necessárias e que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Professor Amir A. M. de Oliveira pela orientação, disposição e amizade, estando sempre presente para as discussões sobre o trabalho e ajudando a encontrar as soluções nos momentos de dificuldade.

A todos os amigos presentes nas alegrias e tristezas que sempre me ajudaram e ouviram, em especial aos amigos Maurice Horst e Deivis Ceola por toda amizade e companheirismo.

Aos companheiros de laboratório pelo ambiente de trabalho e cooperação. Particularmente aos amigos Renzo Figueroa, Rafael Moser, Luis Evelio, Rafael Catapan, Cirilo Bresolin, Leonel Cancino, Talita Possamai, Renato Oba e Eduardo Hartmann.

Aos alunos Antônio Vicentim, Alana Heil, Gabriel Ramos, Victor Roeder e em especial ao técnico de laboratório Edevaldo, pela inestimável ajuda na construção da bancada e condução dos experimentos. Ao técnico de laboratório Gilson Maia pelo imediato auxílio sempre que necessário.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (POSMEC), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.

“Num dia qualquer, em quaisquer circunstâncias, você descobre que tem um limite. Você chega a esse limite e diz: ‘Certo, esse é o limite! Quando você chega a esse ponto, algo acontece e você descobre que pode ir um pouco mais além.”

Ayrton Senna

RESUMO

Syngas e biogás são combustíveis de baixo poder calorífico que podem ser obtidos a partir da biomassa, lixo orgânico, ou como combustível residual, tornando-se assim uma fonte de energia flexível e renovável. Esses combustíveis gasosos são compostos basicamente por CO, H₂, CH₄, CO₂, N₂ e H₂O em proporções que dependem fortemente da fonte original e da forma como são obtidos e processados. Com base neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método de medição de velocidade de chama laminar e energia de ativação aparente e avaliar o efeito da composição de misturas formadas por H₂, CO, CH₄, N₂ e CO₂ pré-misturadas com o ar. O método desenvolvido no presente trabalho foi baseado em uma análise assintótica de uma chama plana não adiabática estável sobre uma placa porosa. A validação do método foi realizada medindo-se a velocidade de chama laminar e a energia de ativação global aparente do metano pré-misturado com o ar. Os resultados apresentaram uma excelente concordância com a literatura e com os valores obtidos através do mecanismo de cinética química GRIMECH 3.0, sendo que na estequiometria a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente medidas para o metano pré-misturado com o ar foram de 37,5 cm/s e 274,975 kJ/mol, respectivamente. Por fim, o método foi aplicado para avaliar a influência da concentração de CH₄ em uma mistura combustível composta por H₂, CO, N₂ e CO₂ pré-misturada com o ar. A análise foi realizada mantendo-se a razão de equivalência constante em 0,8 e variando-se a concentração de CH₄ entre 0 e 100%, enquanto os demais componentes foram variados proporcionalmente. Com o presente trabalho foi possível avaliar o efeito da concentração de CH₄ na velocidade de chama adiabática, na energia de ativação, no comportamento da frente de chama em relação à superfície do queimador e nas taxas de transferência de calor por difusão e convecção entre a frente de chama, a superfície do queimador e a água de arrefecimento. De forma geral, este trabalho contribui com os estudos de combustão de misturas de baixo poder calorífico e fornece uma nova metodologia para medição da velocidade de chama laminar e da energia de ativação global aparente de misturas combustíveis gasosas

Palavras chave: Medição da velocidade de chama adiabática, energia de ativação global aparente, biogás, combustíveis de baixo poder calorífico, queimador de chama plana.

ABSTRACT

Syngas and biogas are fuels of low calorific value which can be obtained from biomass, organic waste or as residual fuel, thus becoming a flexible and renewable fuels source. These gaseous fuels are composed primarily of CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O and N₂ in proportions that depend on the source and processed of production. The objective of this work is to develop a method of measuring of the adiabatic flame speed to analysis the effect of the composition of low calorific value fuels composed of H₂, CO, CH₄, CO₂ and N₂ premixed with air. The method developed in the present work was based on a numerical analysis of a non-adiabatic flat flame and stable on a porous injection plate. The validation of the method was performed by measuring the adiabatic flame speed and apparent overall activation energy of methane premixed with air. The results showed excellent agreement with the literature and with the values obtained through the GRIMECH 3.0 mechanism, thus for the stoichiometry mixture the adiabatic flame speed and apparent overall activation energy measured were 37.5 cm/s and 274.975 kJ/mol, respectively. Finally, was evaluated the influence of CH₄ concentration in a fuel mixture composed of H₂, CO, N₂ and CO₂ premixed with air. The analysis was performed keeping equivalence ratio constant at 0.8 and varying the CH₄ concentration between 0 and 100%, while the other components were varied proportionally. Thus, was possible to evaluate the effect of CH₄ concentration on the adiabatic flame speed, the apparent overall activation energy, the behavior of the flame front on the burner surface and the heat transfer rate by diffusion and convection between the flame front and the burner surface and the cooling water. Therefore, this work can contribute with the studies of combustion using fuel mixtures of low calorific value and provide a new methodology for measuring the adiabatic flame speed and apparent overall activation energy.

Keywords: Measurement of adiabatic flame speed, apparent overall activation energy, biogas, low calorific fuel, flat flame burner.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Representação esquemática dos perfis de concentração de combustível (Y_c) e temperaturas dos reagentes (Adaptado de Glassman e Yetter, 2008)..... | 14 |
| Figura 2.2 – Estrutura da chama apresentada por Peters e Williams (1987)..... | 17 |
| Figura 2.3 – Desenho esquemático da estrutura da chama utilizada por Göttgens et al. (1992)..... | 18 |
| Figura 2.4 – Estrutura de chama utilizada por Pereira et al. (2009). | 19 |
| Figura 2.5 - Limites de estabilidade e eficiência de radiação para as misturas combustíveis testadas por Francisco et al. (2010)..... | 23 |
| Figura 2.6 - Chama cônica formada em um bico de Bunsen (Glassman e Yetter, 2008). | 27 |
| Figura 2.7 – Imagens da frente de chama de uma mistura de H_2 e ar se propagando em um queimador esférico à pressão constante, sendo em (a) a frente de chama após 1ms, (b) após 2ms e (c) após 3 ms (Tse e Law, 2003). | 29 |
| Figura 2.8 – Desenho esquemático dos métodos (a) da chama contracorrente e (b) da superfície de estagnação..... | 31 |
| Figura 2.9 - Desenho esquemático de um queimador de chama plana (Glassman e Yetter, 2008)..... | 32 |
| Figura 2.10 - Variação da velocidade de chama com a perda de calor (Law, 2006)..... | 34 |
| Figura 2.11 – Desenho esquemático do queimador de chama plana construído por Van Maaren et al. (1994) para utilizar no método do fluxo de calor..... | 34 |
| Figura 2.12 – Balanço de energia entre a frente de chama, a placa perfurada e a mistura reagente (Van Maaren et al., 1994). | 35 |
| Figura 2.13 – Perfil de temperatura na placa perfurada obtido por Van Maaren et al. (1994) com o queimador plano utilizando o método do fluxo de calor, para metano e ar pré-misturados, velocidades do escoamento entre 6 e 28 cm/s e $\varnothing = 0,8$ ($T_u = 298$ K e $p = 1$ atm)..... | 36 |
| Figura 2.14 – Desenho esquemático da bancada experimental contendo os queimadores utilizados por Natarajan et al. (2007). | 38 |
| Figura 2.15 – Velocidades de chama adiabática para misturas combustíveis compostas por: (a) 50% H_2 e 50% CO; (b) 95% H_2 e 5% CO. Ambas as misturas diluídas em 0 e 20% CO_2 , sendo $p = 1$ atm e $T_u = 300$ K (Natarajan et al., 2007)..... | 38 |
| Figura 2.16 – Influência do pré-aquecimento dos reagentes na velocidade de chama adiabática para a mistura com 5% H_2 e 95% de CO | |

| | |
|---|----|
| utilizando um bico de Bunsen ($p = 1 \text{ atm}$). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente..... | 40 |
| Figura 2.17 – Desenho esquemático da bancada experimental contendo um queimador de fendas e o sistema para captação de imagem (<i>Schlieren</i>) utilizados por Burbano et al. (2011)..... | 41 |
| Figura 2.18 – Influência do aumento do diluente N_2 na velocidade de chama de uma mistura combustível constituída por 50% de H_2 e 50% de CO , para $p = 1 \text{ atm}$ e $T_u = 300 \text{ K}$ (Burbano et al., 2011)..... | 42 |
| Figura 2.19 – Desenho esquemático da bancada experimental utilizada por He et al. (2012). | 43 |
| Figura 2.20 – Medição da velocidade de chama adiabática utilizando um bico de Bunsen para diferentes concentração de H_2 e razões de equivalência entre 0,8 e 1,0 (He et al., 2012)..... | 44 |
| Figura 2.21 - Efeito da diluição de N_2 e CO_2 na velocidade de chama de uma mistura combustível composta por 50% H_2 e 50% CO (Prathap et al., 2012). | 45 |
| Figura 2.22 - Medições de velocidade de chama para misturas de syngas apresentadas na Tabela 2.6 realizadas por Monteiro et al. (2010). Símbolos: quadrado - Mistura 2; diamante - Mistura 1; triângulo - Mistura 3. | 47 |
| Figura 2.23 - Velocidades de chama para o metano e ar pré-misturados medidas (a) experimentalmente e (b) calculadas numericamente (Bosschaart et al., 2004)..... | 48 |
| Figura 2.24 – Medições de velocidade de chama para uma mistura combustível composta por 65% de CH_4 e 35% de H_2 . Os símbolos representam as quantidades de O_2 inseridas no oxidante em forma decrescente, sendo que a cruz representa 20,9%, seguido por 19%, 18%, 17% e 16% de O_2 . As linhas cheias representam o modelo numérico Konnov (2000) utilizado para comparação (Coppens et al., 2007)..... | 51 |
| Figura 2.25 - Avaliação das velocidades de chama de misturas combustíveis formadas por CO_2 , H_2 e CO . A composição de CO_2 foi mantida constante em 50% para todos os testes (Kishore et al., 2011). | 53 |
| Figura 2.26 – Diagrama esquemático do método <i>direct shadograph</i> com luz divergente. (Adaptado de Settles, 2001). | 55 |
| Figura 2.27 – Imagens obtidas por Schardin (1942) mostrando a diferença na sensibilidade do método para $0 \leq gh \leq 0,5$. Sendo, (a) $gh = 0,05$; (b) $gh = 0,1$; (c) $gh = 0,4$ e (d) $gh = 0,5$. (Reproduzido de Settles, 2001)..... | 56 |
| Figura 2.28 – Diagrama esquemático de um <i>direct shadowgraph</i> para uma fonte de luz não pontual. (Adaptado de Settles, 2001)..... | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.29 - Diagrama esquemático mostrando a forma mais simples de aplicação do método <i>schlieren</i> (Adaptado de Settles, 2001)..... | 57 |
| Figura 2.30 - Imagens da frente de chama utilizando um queimador de fendas obtidas com o método <i>schlieren</i> (Burbano et al., 2011). | 58 |
| Figura 3.1- Desenho esquemático do queimador McKenna (Adaptado de http://flatflame.com/)..... | 63 |
| Figura 3.2 - Desenho esquemático representando o modelo numérico da chama plana laminar não adiabática utilizado no trabalho..... | 64 |
| Figura 3.3 - Desenho esquemático representando os volumes de controle (V.C. 1 e V.C. 2) e os fluxos de energia utilizados no modelo numérico. | 66 |
| Figura 3.4 – Velocidade de chama em função da perda de calor para água, para metano e ar pré-misturados ($\varnothing = 1,0$, $T_o = 300$ K e $P = 1$ atm). | 73 |
| Figura 3.5 – (a) Distância entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador e (b) número de Peclet. Ambos em função da velocidade de chama, para metano e ar pré-misturados ($\varnothing = 1,0$, $T_o = 300$ K e $P = 1$ atm). | 74 |
| Figura 3.6 – (a) Temperaturas de reação (T_r), da placa de injeção (T_s) e dos reagentes na superfície de saída do queimador (T_{gu}); (b) Taxas de calor da chama para o queimador (Q_u), da placa de injeção para os reagentes (Q_{sg}), da placa de injeção para a água (Q_l) e potência térmica total fornecida para a chama (S_r). | 76 |
| Figura 4.1 - Desenho esquemático da bancada experimental construída para os ensaios de medição de velocidade de chama. | 80 |
| Figura 4.2 - Bancada experimental construída para ensaios de medição de velocidade de chama adiabática. | 83 |
| Figura 4.3 - Fotos das chamas obtidas para metano e ar pré-misturados e $\varnothing = 1,0$ com o queimador McKenna, mostrando em (a) a chama plana com $S_L = 26$ cm/s e em (b) a chama enrugada com $S_L = 29$ cm/s..... | 83 |
| Figura 4.4 - Imagens obtidas das frente de chama mostradas na Figura 4.3 aplicando-se o método <i>direct shadowgraph</i> , sendo em (a) a chama plana com $S_L = 26$ cm/s e em (b) a chama enrugada com $S_L = 29$ cm/s, ambas para $\varnothing = 1$ e metano e ar pré-misturados. | 84 |
| Figura 4.5 - Região de interesse selecionada para análise no <i>software</i> MATLAB..... | 85 |
| Figura 4.6 – Imagens da frente de chama e análise da intensidade de pixels para $\varnothing = 1$ e S_L igual a (a) 31 cm/s, (b) 30 cm/s, (c) 29 cm/s, (d) 28 cm/s, (e) 27 cm/s e (f) 26 cm/..... | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.7 - Valores do desvio padrão da intensidade de pixels em função da velocidade de chama obtidos das imagens analisadas para as razões de equivalência entre 0,75 e 1,05..... | 89 |
| Figura 4.8 - Medição da energia transferida da chama para a água de arrefecimento para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$). | 90 |
| Figura 4.9 - Velocidade de chama adiabática em função da velocidade de chama medida experimentalmente para o metano pré-misturado com o ar, $\phi = 1,0$ e diversos valores de β , sendo $\beta = EA / (2 R T_{ro})$ | 91 |
| Figura 4.10 - Desvio padrão da velocidade de chama adiabática em função da EA para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$). | 93 |
| Figura 4.11 - Energia de ativação global aparente obtidas para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$ e $P = 0,1$ MPa)..... | 93 |
| Figura 4.12 – Comportamento de S_L em função de Ql para o metano e ar pré-misturados. Os símbolos representam os valores de S_L e Ql medidos experimentalmente e as linhas os valores obtidos numericamente, utilizando como dados de entrada a EA e a S_{Lo} | 95 |
| Figura 4.13 – Velocidade de chama adiabática obtida experimentalmente em função da razão de equivalência, para o metano pré-misturado com o ar e pressão de 1 atm. | 96 |
| Figura 4.14 – (a) Distância entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador e (b) número de Peclet. Ambos em função da velocidade de chama, para metano e ar pré-misturados ($T_o = 300$ K e $P = 1$ atm). | 98 |
| Figura 4.15 – (a) Perfil de temperatura da frente de chama e (b) Temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador. Ambos em função da velocidade de chama para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$). Os símbolos representam os valores de S_L aplicados no experimento e as linhas a tendência obtida com o modelo numérico. | 100 |
| Figura 4.16 – Taxas de transferência de calor da chama para a queimador (Qu), da placa de injeção para os reagentes (Qsg), da placa de injeção para a água (Ql) e potência térmica total fornecida para a chama (Sr) em função da velocidade de chama para o metano pré-misturado com o ar e $\phi = 1,0$. Os símbolos representam os valores de S_L aplicados no experimento e as linhas a tendência obtida com o modelo numérico. | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1 – Faixa de medição da transferência de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador para as misturas combustíveis com concentração de metano entre 0 e 100% (($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 104 |
| Figura 5.2 – Energia de ativação global aparente para as misturas combustíveis com concentração de metano entre 0 e 100% ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 106 |
| Figura 5.3 – Velocidade de chama adiabática para as misturas combustíveis com concentração de metano entre 0 e 100% ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 107 |
| Figura 5.4 – Velocidade de chama em função da energia transferida para água para as misturas combustíveis com concentração de metano entre 0 e 100%. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos são os valores medidos experimentalmente ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 109 |
| Figura 5.5 – (a) Número de Peclet, (b) distância entre a frente de chama e o queimador, (c) calor específico à pressão constante e (d) condutividade térmica dos reagentes. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 111 |
| Figura 5.6 – (a) Temperatura de reação e (b) temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador em função da velocidade de chama. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 113 |
| Figura 5.7 - Energia transferida por difusão térmica entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador em função da velocidade de chama. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 115 |
| Figura 5.8 – (a) Potência térmica fornecida para chama e (b) taxa de transferência de calor por convecção da placa de injeção para os reagentes. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$)). | 116 |
| Figura A.1 - Energia de ativação global aparente para o metano e ar pré-misturados e pressão de 1 atm, sendo: (a) $\varnothing = 0,70$; (b) $\varnothing = 0,75$; (c) $\varnothing = 0,80$; (d) $\varnothing = 0,85$; (e) $\varnothing = 0,90$; (f) $\varnothing = 0,95$; (g) $\varnothing = 1,00$; (h) $\varnothing = 1,05$; (i) $\varnothing = 1,10$ e (j) $\varnothing = 1,20$. | 131 |

Figura A.2 – Energia de ativação global aparente obtida através do mecanismo GRIMECH 3.0 para as misturas combustíveis entre 0 e 80% de CH₄, mantendo-se Ø constante em 0,80 e P = 1 atm, sendo: (a) 80% CH₄; (b) 60% CH₄; (c) 40% CH₄; (d) 20% CH₄; (e) 0% CH₄..... 133

Figura A.3 – Energia de ativação global aparente obtida através do mecanismo San Diego para as misturas combustíveis entre 0 e 100% de CH₄, mantendo-se Ø constante em 0,80 e P = 1 atm, sendo: (a) 100% CH₄; (b) 80% CH₄; (c) 60% CH₄; (d) 40% CH₄; (e) 20% CH₄; (f) 0% CH₄..... 134

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 - Poder calorífico superior e inferior de alguns combustíveis puros à temperatura de 298 K e pressão de 1 atm (Turns, 2012). | 9 |
| Tabela 2.2 - Composições de combustíveis de baixo poder calorífico de acordo com as fontes geradoras (% vol.). | 21 |
| Tabela 2.3 - Propriedades e composições dos combustíveis de baixo poder calorífico utilizados por Francisco et al. (2010). | 22 |
| Tabela 2.4 - Concentrações típicas em combustíveis de baixo poder calorífico provenientes da gaseificação do carvão (Chomiak et al., 1989). | 24 |
| Tabela 2.5 – Misturas combustíveis utilizadas por He et al. (2012) | 43 |
| Tabela 2.6 - Composições de <i>syngas</i> utilizadas por Monteiro et al. (2010). | 46 |
| Tabela 2.7 – Quadro comparativo entre os valores experimentais obtidos para as velocidades de chama de hidrocarbonetos medidas por Bosschaart et al. (2004) nas condições estequiométricas e os valores experimentais obtidos por Warnatz et al. (1996) e Vagelopoulos e Egolfopoulos (1998). | 50 |
| Tabela 2.8 - Constantes utilizadas nas Equações (2.43) a (2.49). | 52 |
| Tabela 2.9 – Resumo dos trabalhos apresentados no Capítulo 2. | 59 |
| | |
| Tabela 4.1- Descrição dos principais equipamentos utilizados para construção da bancada experimental. | 82 |
| Tabela 4.2 - Máximas incertezas de medição obtidas com a análise de propagação de erros. | 87 |
| Tabela 4.3 – Valores da <i>EA</i> medidos para diversas ϕ e comparação com trabalhos de outros autores (metano pré-misturado com ar e $P = 0,1$ MPa). | 94 |
| Tabela 4.4 – Diferença percentual entre os valores da S_{LO} medidos experimentalmente e os valores apresentados por outros autores (metano pré-misturado com ar e $P = 0,1$ MPa). | 97 |
| | |
| Tabela 5.1 – Composição e propriedades térmicas das misturas combustíveis avaliadas no trabalho ($P = 1$ atm, $T_o = 298$ K e $\phi = 0,8$). | 103 |
| Tabela 5.2 – Valores da <i>EA</i> medidos para diversas concentrações de CH_4 e comparação com os valores obtidos através dos mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego ($P = 1$ atm, $T_o = 298$ K e $\phi = 0,8$). | 106 |

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

| | | |
|------------------|--|----------------------|
| A | Área | m^2 |
| A_o | Fator pré-exponencial | $m^3/kg\cdot s$ |
| c_p | Calor específico à pressão constante | $J/kg\cdot K$ |
| d | Diâmetro | m |
| D_m | Difusividade mássica | m^2/s |
| D_T | Difusividade térmica | m^2/s |
| \dot{E} | Fluxo de energia | W |
| EA | Energia de ativação | J/mol |
| f | Razão entre as massas de combustível e ar | - |
| f_s | Razão entre as massas de combustível e ar estequiométricos | - |
| h | Entalpia; Coeficiente de convecção | $J/kg; W/m^2\cdot K$ |
| $H_{f,i}^0$ | Entalpia de formação do componente i | $kJ/kmol$ |
| IM | Incerteza de medição | - |
| k_i | Constante cinética da reação química i | s^{-1} |
| L | Comprimento | m |
| Le | Número de Lewis | - |
| M | Massa molar / Concentração molar | $kg/kmol$ |
| \dot{m}_i | Vazão mássica da substância i | kg/s |
| n | Ordem de reação; Número de mols | - ; mols |
| P | Pressão; Perímetro | $N/m^2; m$ |
| PCI | Poder calorífico inferior | kJ/kg |
| PCS | Poder calorífico superior | kJ/kg |
| Pe | Número de Peclet | - |
| \dot{Q} | Fluxo de energia | W |
| R | Constante universal dos gases; Raio | $J/mol\cdot K; m$ |
| RR | Velocidade de reação | $mol/m^3\cdot s$ |
| S | Velocidade de chama | m/s |
| \dot{S}_r | Potência térmica | W |
| T | Temperatura | K |
| u_{ch} | Velocidade do escoamento | m/s |
| u_r | Velocidade da frente de chama | m/s |
| \dot{V}_{reag} | Vazão volumétrica dos reagentes | m^3/s |
| WI | Número de Woobe | - |
| Y | Fração molar | - |
| Z_{AB} | Frequência das colisões das moléculas reagentes | |

Símbolos Gregos

| | | |
|--------------|------------------------|-------------------|
| \emptyset | Razão de equivalência | - |
| η_{rad} | Eficiência de radiação | - |
| λ | Condutividade térmica | W/m-K |
| ρ | Densidade mássica | kg/m ³ |
| σ | Desvio padrão | - |

Sub-índices

| | |
|------|---------------------------------------|
| ar | Ar |
| c | Combustível |
| g | Fase gasosa |
| i | Ignição |
| l | Líquido |
| L | Chama |
| Lo | Chama adiabática ou chama laminar |
| o | Inicial |
| p | Porosidade |
| prod | Produtos |
| r | Reação ou Chama |
| ro | Reação adiabática ou Chama adiabática |
| s | Fase sólida |
| sg | Fases sólida e gasosa |
| sl | Fases sólida e líquida |
| sup | Superadiabático |
| u | Difusão |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 APRESENTAÇÃO..... | 1 |
| 1.2 OBJETIVO | 4 |
| 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO..... | 5 |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 2.1 FUNDAMENTOS DE COMBUSTÃO | 7 |
| 2.1.1. Razão de equivalência e estequiometria | 7 |
| 2.1.2 Poder calorífico do combustível | 8 |
| 2.1.3 Cinética química | 10 |
| 2.1.4 Velocidade de chama adiabática | 13 |
| 2.2. COMBUSTÍVEIS DE BAIXO PODER CALORÍFICO | 21 |
| 2.3 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA PRÉ-MISTURADA | 25 |
| 2.3.1 Método do queimador de chama cônica | 25 |
| 2.3.2 Método do tubo cilíndrico..... | 27 |
| 2.3.3 Método da bolha de sabão ou pressão constante | 28 |
| 2.3.4. Método do volume constante | 30 |
| 2.3.5 Métodos da chama contracorrente e da superfície de estagnação | 31 |
| 2.3.6 Método do queimador de chama plana | 32 |
| 2.4. MEDIÇÕES DE VELOCIDADE DE CHAMA DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS | 37 |
| 2.4.1 Medições de velocidade de chama - Método da chama cônica | 37 |
| 2.4.2 Medições de velocidade de chama - Método da pressão constante..... | 44 |
| 2.4.3 Medições de velocidade de chama - Método do volume constante..... | 45 |
| 2.4.4. Medições de velocidade de chama - Método do queimador plano..... | 48 |
| 2.5 MÉTODOS ÓPTICOS PARA VISUALIZAÇÃO DA CHAMA | 53 |
| 2.5.1 Método shadowgraph..... | 54 |
| 2.5.2 Método schlieren..... | 57 |
| 2.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 59 |

CAPÍTULO 3 - ANÁLISE NUMÉRICA DE CHAMA PLANA NÃO ADIABÁTICA..... 63

| | |
|---|----|
| 3.1 DESCRIÇÃO DO MODELO NUMÉRICO PROPOSTO | 63 |
| 3.2 EQUAÇÕES E CONDIÇÕES DE CONTORNO | 65 |
| 3.2.1 Balanço de energia na malha porosa | 66 |
| 3.2.2 Balanço de energia na frente de chama..... | 69 |
| 3.2.3 Velocidade de chama plana laminar..... | 71 |
| 3.3 RESULTADOS NUMÉRICOS | 72 |
| 3.3.1 Comportamento da velocidade de chama não adiabática | 73 |
| 3.3.2 Variação da distância da frente de chama e do número de Peclet..... | 74 |
| 3.3.3 Variação das temperaturas e das taxas de transferência de calor | 75 |

CAPÍTULO 4 - ANÁLISE EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DA S_{lo} E EA 79

| | |
|---|-----|
| 4.1. BANCADA EXPERIMENTAL..... | 80 |
| 4.2. MÉTODO DE ENSAIO | 82 |
| 4.3 ANÁLISE DE PROPAGAÇÃO DE ERROS..... | 86 |
| 4.4 RESULTADOS PARA O METANO..... | 87 |
| 4.4.1 Análise das imagens da frente de chama..... | 87 |
| 4.4.2 Medição da energia transferida para a água | 90 |
| 4.4.3 Determinação da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação | 91 |
| 4.4.4 Análise da energia de ativação global aparente..... | 92 |
| 4.4.5 Comparação entre os valores numéricos e experimentais | 95 |
| 4.4.6 Análise da velocidade de chama adiabática | 96 |
| 4.4.7 Análise da distância da frente de chama e do número de Peclet | 98 |
| 4.4.8 Análise das temperaturas de reação e dos reagentes.... | 99 |
| 4.4.9 Análise das taxas de transferência de calor | 101 |

CAPÍTULO 5 - MEDIÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE MISTURAS DE BAIXO PODER CALORÍFICO 103

| | |
|---|-----|
| 5.1 MEDIÇÃO DA ENERGIA TRANSFERIDA PARA A ÁGUA DE ARREFECIMENTO | 104 |
| 5.2 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO..... | 105 |

| | |
|---|------------|
| 5.3 ANÁLISE DO MODELO NUMÉRICO APÓS AJUSTE DA EA E SLO | 109 |
| 5.4 ANÁLISE DO NÚMERO DE PECKET E DA TEMPERATURA DE REAÇÃO..... | 110 |
| 5.5 ANÁLISE DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR | 114 |
| CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... | 117 |
| 6.1. CONCLUSÕES | 117 |
| 6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 121 |
| REFERÊNCIAS | 123 |
| APÊNDICE A – ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE..... | 131 |

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Syngas e biogás são combustíveis de baixo poder calorífico que podem ser obtidos a partir da biomassa, lixo orgânico ou como combustível residual, tornando-se assim uma fonte de energia flexível e renovável.

Estes combustíveis gasosos são compostos basicamente por CO, H₂, CH₄, CO₂, N₂ e H₂O. No entanto, a composição deste combustível depende fortemente da forma com que é obtido. Por exemplo, industrialmente, os combustíveis de baixo poder calorífico podem ser obtidos em indústrias de transformação, refinarias e coquearias. Processos da indústria de transformação produzem gases com frações combustíveis que os tornam adequados para utilização em turbinas a gás. Já os gases de refinarias apresentam uma grande distribuição de hidrocarbonetos, compostos de enxofre, hidrogênio e monóxido de carbono. Os gases obtidos nas indústrias de coquearia são produzidos a partir da pirólise do carvão mineral no processo de produção de coque metalúrgico e compostos basicamente por nitrogênio, monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos leves.

Outra forma de se obter o *syngas* é através do processo de gaseificação, onde um combustível sólido, como a biomassa, é convertido em um gás que pode ser utilizado para produzir calor de processo em queimadores que queimam tanto gás natural e GLP, como biogás.(Park et al., 2011).

Ainda, o biogás pode ser obtido através da digestão anaeróbica por micro-organismos em biodigestores. Neste caso, o gás é gerado através da fermentação de dejetos animais, resíduos vegetais e de lixo orgânico, na ausência do ar e em condições adequadas de umidade. Esperancini et al. (2007) avaliou os aspectos econômicos da implantação de biodigestores com o uso de dejetos animais em municípios rurais do estado de São Paulo. Os resultados obtidos apontam a viabilidade econômica do sistema, além das vantagens ambientais por tratar-se de um combustível renovável e de baixo impacto ambiental.

Diversos trabalhos estão disponíveis na literatura sobre combustíveis de baixo poder calorífico. Hoppestejn et al. (1998) investigaram a combustão de um combustível gasoso obtido através da gaseificação do carvão utilizando um queimador atmosférico. Rasi et al. (2007) apresentaram a composição do biogás considerando três

diferentes plantas de geração. Giles et al. (2006) investigaram o efeito dos diluentes tais como CO_2 e N_2 nas emissões de NO_x de uma chama não pré-misturada utilizando combustíveis de baixo poder calorífico.

No entanto, a combustão de combustíveis de baixo poder calorífico pode originar problemas de estabilização de chama e baixa eficiência de combustão (Chomiak et al., 1989). O aumento da temperatura dos reagentes através da recirculação de calor (Hardesty e Weinberg, 1974) é uma das estratégias para queimar misturas combustíveis de baixo poder calorífico de forma estável e eficiente. Desta forma, o calor proveniente da recirculação é adicionado ao da reação química, obtendo-se, assim, uma temperatura de chama mais elevada que, localmente, pode atingir valores de temperatura acima da temperatura de chama adiabática. Consequentemente, as taxas de reação química são elevadas e as emissões de CO e hidrocarbonetos diminuem.

Devido ao recente surgimento do interesse por estes combustíveis e a extensa variação da sua composição, ainda existem diversos parâmetros e características para serem investigados. Deve-se observar que a composição do combustível determina o seu poder calorífico, a temperatura de chama adiabática e a velocidade de chama. Além disso, modelos cinéticos de reação química adequados para estas misturas também são necessários para poder prever o seu efeito em queimadores de processos e em turbinas a gás, visando a sua aplicação na indústria e na geração de energia elétrica.

A velocidade de chama laminar, além de ser um parâmetro importante no projeto de câmaras de combustão é também utilizada para validação de mecanismos de cinética química. Os principais métodos para a medição da velocidade de chama adiabática são: o método do bico de bunsen; do fluxo de calor; do reator de volume constante, da pressão constante e de chama de jatos opostos. Estes métodos serão devidamente apresentados no Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.

De forma geral, o método mais antigo e ainda utilizado é o método do bico de bunsen devido a sua simplicidade de aplicação. Entre as desvantagens deste método está a transferência de calor entre a frente de chama e o bico de injeção, reduzindo a temperatura de reação e, portanto, a velocidade de chama adiabática. Ainda, pode-se citar também a elevada incerteza na determinação da área da frente de chama, necessária para o cálculo da velocidade de chama adiabática (Natarajan et al., 2007). Contudo, atualmente são aplicadas técnicas ópticas sofisticadas para a determinação da área da frente de chama e a redução da incerteza de medição da velocidade de chama adiabática.

Outros métodos como de chamas opostas, volume constante e pressão constante também são bastante utilizados. As suas dificuldades consistem na determinação da área da frente de chama e na necessidade de uma extrapolação baseada em modelo semi-empírico para a determinação da velocidade de chama plana adiabática, o que eleva as incertezas de medições e aumenta a complexidade técnica do método (Monteiro et al. 2010, Prathap et al. 2008).

O método do fluxo de calor foi apresentado inicialmente por Van Maaren et al. (1994) e tem sido muito utilizado nos últimos anos devido as baixas incertezas de medição e o princípio de operação, que necessita apenas uma interpolação das temperatura medidas na placa de injeção para a determinação da velocidade de chama adiabática, não necessitando de uma extrapolação. Contudo, este método exige maior complexidade técnica nas etapas de construção e instrumentação do queimador, devido a precisão necessária na instalação de diversos termopares na placa de injeção, cujos valores medidos de temperatura serão utilizados no processo de interpolação.

Os métodos de medição citados anteriormente podem fornecer ainda a energia de ativação aparente (EA) das misturas combustíveis através do pré-aquecimento dos reagentes para diferentes temperaturas, conforme será apresentado no Capítulo 2. Este parâmetro cinético global é proporcional à temperatura de ignição da mistura ar-combustível. Esse parâmetro associado a um modelo de cinética química global, permite a determinação da taxa de liberação de energia em chamas e o projeto de câmaras de combustão (Turns, 2000).

Contudo, os valores medidos para a EA apresentados pelos autores apresentam grandes divergências, tanto no comportamento da EA em função da razão de equivalência para uma dada mistura combustível, quanto no valor no medido. Esta dificuldade consiste no método aplicado até o momento, que exige um ajuste linear dos pontos medidos da velocidade de chama adiabática em função da temperatura de chama adiabática, para diversas temperaturas de pré-aquecimento dos reagentes (Egolfopoulos e Law, 1990 e Iijima e Takeno, 1986).

No entanto, a busca pelo aprimoramento dos métodos existentes e o desenvolvimento de novos métodos para medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente permanece, com o intuito de reduzir a complexidade técnica, reduzir as incertezas de medição e ampliar a faixa de medição de combustíveis líquidos e gasosos.

Com base neste contexto, a seguir são apresentados os objetivos geral e específicos deste trabalho.

1.2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método de medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente para avaliar o efeito da composição de misturas combustíveis de baixo poder calorífico compostas por H_2 , CO , CH_4 , N_2 e CO_2 pré-misturadas com o ar. Para realizar este trabalho foi selecionado um método já existente para ser estudado e analisado. Em seguida foram identificadas as possibilidades de aperfeiçoamento do método para reduzir as incertezas de medição e a sua complexidade técnica.

Entre os diversos métodos de medição existentes foi escolhido o método do queimador de chama plana. Este método tem sido pouco utilizado devido às incertezas de medição ocasionadas pela extrapolação linear, necessária para obter a velocidade de chama adiabática, conforme será apresentado no Capítulo 2. Contudo, este método foi selecionado devido a facilidade de obtenção do queimador que está disponível comercialmente no mercado e por atender a faixa de operação desejada no trabalho. Sendo assim, o queimador utilizado será o McKenna, o qual é comercializado pela Holthuis & Associates e tem sido amplamente utilizado para os mais diversos trabalhos na área de combustão (Moore et al., 2006 e Hartung et al., 2006).

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Construir uma bancada para medição da velocidade de chama plana adiabática e da energia de ativação global aparente de combustíveis gasosos pré-misturados com ar, utilizando um queimador de chama plana McKenna.
2. Desenvolver um modelo para analisar o comportamento da chama plana não adiabática estável sobre uma placa de injeção porosa.
3. Desenvolver uma metodologia de medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente de misturas combustíveis gasosas utilizando um queimador McKenna.
4. Validar a metodologia de ensaio medindo-se a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente do metano pré-misturado com o ar e comparar os resultados obtidos com a literatura.

5. Medir as velocidades de chama adiabática e a energia de ativação global aparente de misturas combustíveis compostas por H_2 , CO , CH_4 , N_2 e CO_2 pré-misturadas com ar.
6. Avaliar o efeito da composição de misturas combustíveis compostas por H_2 , CO , CH_4 , N_2 e CO_2 pré-misturadas com ar na velocidade chama adiabática, na energia de ativação global aparente e no comportamento da frente de chama em relação ao queimador.

Os modelos cinéticos utilizados nessa análise foram o GRIMECH 3.0 (Frenklach et al., 1992) e San Diego (Saxena e Williams, 2006). Estes modelos não foram desenvolvidos especialmente para prever a velocidade de chama das misturas combustíveis utilizadas neste trabalho, porém são amplamente utilizados e contemplam submecanismos para todas as espécies químicas presentes na mistura reagente.

A seguir, será apresentada a forma com que este documento foi organizado.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente capítulo introdutório apresentou o tema de estudo proposto, justificando sua importância com base nos trabalhos recentes divulgados na literatura. Em seguida, o objetivo geral e os objetivos específicos foram listados.

No Capítulo 2 – Fundamentos e Revisão Bibliográfica, é apresentada uma revisão dos conceitos relativos à combustão, com o objetivo de dar subsídios ao entendimento do trabalho. Uma revisão da literatura sobre combustíveis de baixo poder calorífico e dos métodos de medição da velocidade de chama adiabática também são descritos e apresentados.

No Capítulo 3 – Análise Numérica de Chama Plana Não adiabática, é apresentado o desenvolvimento de um modelo numérico para avaliar o comportamento de uma chama plana e estável sobre uma placa de injeção, com perda de calor para um sistema de arrefecimento.

No Capítulo 4 – Análise Experimental do Método do Balanço de Energia, é apresentado um novo método para medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente de misturas combustíveis gasosas, com base no modelo numérico apresentado anteriormente. A validação do método também é apresentada através

dos resultados obtidos para o metano pré-misturado com o ar e comparando-se com os resultados disponíveis na literatura.

No Capítulo 5 – Medição da Velocidade de Chama Adiabática e da Energia de Ativação de Misturas de Baixo Poder Calorífico, são apresentados os resultados obtidos com misturas combustíveis pobres compostas por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e N_2 pré-misturas com o ar.

No Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões, são apresentados as conclusões relacionadas ao modelo numérico, ao desenvolvimento do método de medição, a validação com o metano puro e as medições com as misturas combustíveis de baixo poder calorífico. Por fim, são apresentadas também sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

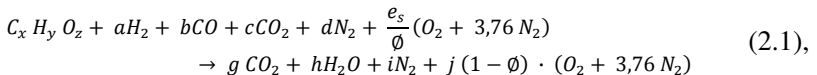
Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o tema deste trabalho, onde serão abordados os seguintes tópicos: fundamentos e definições na área de combustão, combustíveis de baixo poder calorífico, métodos de medição da velocidade de chama, medições de velocidade de chama de misturas combustíveis, cinética química e métodos ópticos para visualização da frente de chama.

2.1 FUNDAMENTOS DE COMBUSTÃO

Os fundamentos e definições aqui apresentados serão necessários para compreender o trabalho, assim como, os principais termos utilizados na área de combustão. Aqui, serão abordadas as definições de razão de equivalência, poder calorífico do combustível, velocidade de chama adiabática e cinética química.

2.1.1. Razão de equivalência e estequiometria

Para uma mistura combustível contendo um hidrocarboneto oxigenado genérico, a reação completa para produtos saturados, para mistura pobre, pode ser expressa da seguinte forma,



onde os termos a , b , c , d , e_s , g , h , i e j representam o número de moles de H_2 , CO , CO_2 , N_2 , ar (reagentes), CO_2 , H_2O , N_2 e ar (produtos), respectivamente. Aqui, ϕ é a razão de equivalência de uma mistura e indica a quantidade de combustível presente nos reagentes, em relação à quantidade de combustível necessária para obter-se uma mistura estequiométrica. Assim, para valores de ϕ igual a 1, a quantidade de oxidante presente na mistura é o valor necessário para reagir completamente todo o combustível presente na composição. Para valores de ϕ maiores que 1, existe um excesso de combustível presente na mistura (mistura rica) e valores menores que 1, existe um excesso de oxidante (mistura pobre).

A razão de equivalência é definida como,

$$\phi = \frac{f}{f_s} \quad (2.2),$$

onde f representa a razão entre a massa de combustível e a massa de ar seco da mistura e f_s representa a razão entre a massa de combustível e a massa de ar seco da mistura avaliadas na condição estequiométrica, ou seja,

$$f_s = \left(\frac{m_{comb}}{m_{ar}} \right)_s \quad (2.3),$$

O combustível é uma mistura de espécie químicas puras, de forma que a massa de combustível é calculada por

$$m_{comb} = m_{C_xH_yO_z} + a m_{H_2} + b m_{CO} + c m_{CO_2} + d m_{N_2} \quad (2.4).$$

Analogamente, para o ar de combustão, tem-se

$$m_{ar} = \frac{e_s}{\phi} (m_{O_2} + 3,76 m_{N_2}) \quad (2.5).$$

Conhecendo-se a composição atômica do hidrocarboneto ($C_xH_yO_z$) presente na mistura, o balanço de elementos fornece a composição dos produtos. Além disso, obtendo-se o número de moles dos componentes da mistura reagente e dos produtos para uma reação estequiométrica, pode-se determinar também o poder calorífico da mistura combustível, conforme será apresentado na próxima seção.

2.1.2 Poder calorífico do combustível

O poder calorífico do combustível é definido como a quantidade de energia liberada na reação de combustão estequiométrica, completa, expressa por unidade de massa de combustível. Para combustíveis contendo H em sua composição, ocorre a formação de vapor de água como produto de combustão. Sendo assim, o poder calorífico pode ser classificado em superior (PCS) e inferior (PCI), dependendo se a água é

assumida no estado vapor ou no estado líquido nos produtos. A Tabela 2.1 apresenta os valores do poder calorífico superior e inferior de alguns combustíveis.

Tabela 2.1 - Poder calorífico superior e inferior de alguns combustíveis puros à temperatura de 298 K e pressão de 1 atm (Turns, 2012).

| Combustível | Fórmula química | Massa molar (kg/kmol) | PCI (MJ/kg) | PCS (MJ/kg) |
|---------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------|-------------|
| Metano | CH ₄ | 16,043 | 50,016 | 55,528 |
| Acetileno | C ₂ H ₂ | 23,038 | 48,225 | 49,923 |
| Etano | C ₂ H ₆ | 30,069 | 47,489 | 51,901 |
| Propano | C ₃ H ₈ | 44,096 | 46,357 | 50,368 |
| n-Butano | C ₄ H ₁₀ | 58,123 | 45,742 | 49,546 |
| n-Pentano | C ₅ H ₁₂ | 72,150 | 45,355 | 49,032 |
| n-Hexano | C ₆ H ₁₄ | 86,177 | 45,100 | 48,696 |
| Monóxido de carbono | CO | 28,010 | 11,112 | 12,355 |
| Hidrogênio | H ₂ | 2,016 | 120,971 | 141,800 |

O poder calorífico superior leva em consideração a quantidade de energia liberada pela condensação do vapor presente no combustível, enquanto que o poder calorífico inferior não considera esta parcela de energia.

Nota-se na tabela que o *PCI* dos hidrocarbonetos mais pesados é aproximadamente 45.000 MJ/kg. No entanto, o hidrogênio e o monóxido de carbono possuem *PCI* bastante diferentes. Ainda, a presença de N₂, CO₂ e H₂O dilui o valor do *PCI* do combustível. Admitindo-se a reação de combustão para uma mistura estequiométrica apresentada na Equação (2.1), o poder calorífico da mistura combustível pode ser determinado através da seguinte equação,

$$PCI = \frac{(g H_f^0{}_{CO_2} + h H_f^0{}_{H_2O(g)}) - (H_f^0{}_{C_xH_yO_z} + a H_f^0{}_{H_2} + b H_f^0{}_{CO} + c H_f^0{}_{CO_2})}{M_{comb}} \quad (2.6),$$

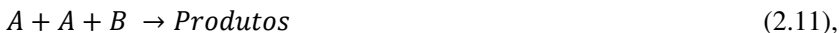
onde H_f^0 representa a entalpia de formação dos componentes em $T_0 = 298$ K e $p_0=1$ atm. Na Equação (2.6) foi utilizada a entalpia de formação da água no estado vapor $H_f^0{}_{H_2O(g)}$, sendo que para determinar o *PCS* pode-se utilizar a mesma expressão, porém, deve-se utilizar a entalpia de formação da água no estado líquido $H_f^0{}_{H_2O(L)}$.

2.1.3 Cinética química

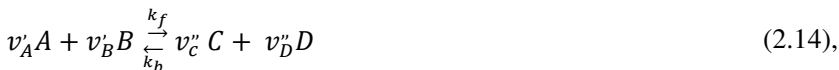
Uma reação química elementar representa o resultado direto de colisões moleculares. As colisões de duas moléculas são denominadas bimoleculares. As colisões de três, trimoleculares. Colisões de mais de três moléculas são estatisticamente improváveis. Exemplos de colisões bimoleculares são,



onde A e B são moléculas e M é chamado de terceiro corpo de colisão, representando todas as outras moléculas presentes na mistura. Exemplos de colisões trimoleculares são,



Considerando uma reação química elementar reversível j ,



a conservação da massa, aplicada para a reação direta, fornece,

$$-\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt} = RR_{j,f} \quad (2.15),$$

onde $RR_{j,f}$ é a velocidade da reação j na direção f . Nesse caso, a velocidade da reação, pela lei de ação das massas é,

$$RR_{j,f} = k_{i,f} \prod_{j=1}^N [M_j]^{v_{j,i}} \quad (2.16).$$

Na equação acima, $k_{i,f}$ é a constante cinética da reação química i , $v_{j,i}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie química j na reação química i e $[M_j]$ é a concentração molar da espécie química j . O somatório do coeficiente $v_{j,i}$ é a ordem de reação global. Nessa expressão, a taxa de reação foi escrita para a reação direta. Nesse caso,

$$v_{j,i} = v''_{j,i} - v'_{j,i} \quad (2.17),$$

onde $v''_{j,i}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie química j como "produto" e $v'_{j,i}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie química j como "reagente". Uma expressão semelhante é escrita para a direção reversa.

Ainda, para colisões bimoleculares usando um modelo de esferas rígidas, a teoria de colisão fornece,

$$RR = Z_{AB} \exp\left(\frac{-EA}{RT}\right) \quad (2.18).$$

Na equação acima, Z_{AB} representa a frequência de colisões das moléculas reagentes e o termo exponencial representa o fator de *Boltzmann*. A teoria cinética dos gases mostra que o fator de Boltzmann é a fração das colisões que possui energia maior do que EA , sendo que os termos EA , R e T referem-se a energia de ativação dos reagentes, a constante universal dos gases e a temperatura de reação dos reagentes, respectivamente. Segundo a teoria de Arrhenius, apenas as moléculas que possuem uma energia maior que a energia de ativação (EA) irão reagir. Portanto, a energia de ativação é definida como uma barreira que precisa ser quebrada para que o processo de reação química possa ser iniciado (Glassman e Yetter, 2008; Turns, 2012).

Expressando a frequência de colisão como uma função fraca da temperatura, pode-se obter uma expressão para o cálculo da constante cinética, conforme,

$$k = A_o T^n \exp\left(\frac{-EA}{RT}\right) = A \exp\left(\frac{-EA}{RT}\right) \quad (2.19),$$

onde n é o expoente da temperatura. Aqui, o termo A_o é o fator pré-exponencial. Deve-se observar que a temperatura de reação influencia fortemente a constante cinética e, conseqüentemente, a velocidade de chama do combustível.

Ainda, a ordem de reação global e a energia de ativação global aparente podem ser obtidos empiricamente conforme apresentado por Egolfopoulos e Law (1990). Os autores determinaram a energia de ativação global aparente pré-aquecendo os reagentes para diferentes temperaturas mantendo-se a razão de equivalência e a pressão constantes, sendo que para cada temperatura mediram a velocidade de chama adiabática da mistura reagente. A densidade mássica da mistura reagente e a temperatura de reação adiabática também foram determinadas para cada temperatura de pré-aquecimento. Em seguida, construíram um gráfico de $\ln(\rho S_L)$ em função de $(1/T_{ro})$ e determinaram a equação da reta para os pontos obtidos. Por fim, aplicaram a seguinte expressão para obter a EA,

$$EA = -2R \left\{ \frac{\partial(\ln \rho S_L)}{\partial(1/T_{ro})} \right\}_p \quad (2.20).$$

Sendo T_{ro} a temperatura de reação adiabática ou de chama adiabática, ρ a densidade dos reagentes e S_L a velocidade de chama adiabática medida experimentalmente. O método de medição da velocidade de chama adiabática utilizado pelos autores foi o método de chama contracorrente, o qual será explicado posteriormente.

A ordem de reação global pode ser obtida com uma expressão semelhante, porém deve-se variar a pressão e medir a respectiva velocidade de chama adiabática, mantendo-se a temperatura de reação adiabática constante.

$$n = 2 \left\{ \frac{\partial(\ln \rho S_L)}{\partial(\ln p)} \right\}_{T_{ro}} \quad (2.21).$$

Ainda, para a pressão de 1 atm e \emptyset entre 1,0 e 0,6, a ordem de reação global para o metano e ar pré-misturados pode variar entre 1,25 e

0,55 (Egolfopoulos e Law, 1990). Contudo, a determinação destes parâmetros é bastante imprecisa, apresenta muitas variações dos resultados obtidos por diferentes autores e exige técnicas experimentais complexas.

2.1.4 Velocidade de chama adiabática

A velocidade de chama adiabática é um dos principais parâmetros utilizados para validar e otimizar mecanismos de cinética química. No entanto, determinar a velocidade de chama adiabática de um combustível experimentalmente requer muito cuidado devido a sensibilidade da chama com relação as perturbações do sistema (Bosschaart et al., 2004).

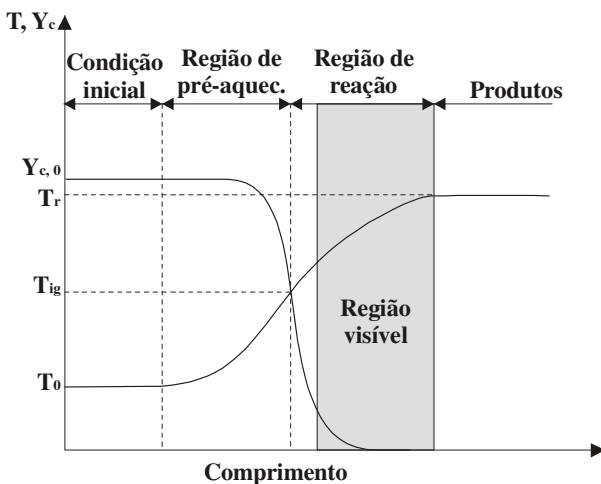
A velocidade de chama adiabática (S_L) é definida como a velocidade com que a onda de deflagração se move em relação à mistura reagente na direção normal à superfície da onda (Glassman e Yetter, 2008; Poinot e Veynante, 2005). Tanto a velocidade do escoamento quanto a velocidade de chama são definidos em relação a um referencial inercial preso ao laboratório. Quando a frente de onda se encontra estacionária em relação a este referencial, isto implica que a velocidade de chama com relação ao escoamento tem o mesmo módulo que a velocidade do escoamento da mistura reagente pré-misturada com relação ao referencial fixo, apenas com um sinal trocado (sentido oposto). Neste caso, quando a chama é plana, a velocidade de chama é a própria velocidade média do escoamento. Porém, para chamas bidimensionais ou tridimensionais, o balanço de velocidade ocorre localmente. Neste trabalho, a velocidade de chama adiabática refere-se a velocidade de reação considerando um sistema sem perda de calor (sistema adiabático), enquanto que o termo velocidade de chama refere-se a velocidade de reação considerando um sistema com perda de calor.

Uma chama plana pode ser obtida experimentalmente utilizando-se um queimador constituído por um meio poroso formado por poros de pequeno diâmetro, por onde atravessa a mistura ar/combustível. A chama, após ignição, se estabiliza a certa distância sobre o queimador e assume a forma de uma chama plana. Os principais fatores que influenciam a velocidade de chama plana adiabática são: temperatura, pressão, razão de equivalência e o tipo de combustível.

A primeira teoria desenvolvida para explicar o comportamento da velocidade de chama adiabática foi postulada por Mallard e Le Chatelier, a qual estabelece que o mecanismo controlador da chama é apenas térmico, ou seja, não considera a difusão das espécies químicas.

A Figura 2.1 apresenta um esquema da distribuição de concentração de combustível e da temperatura típica para uma chama plana adiabática postulada por Mallard e Le Chatelier.

Figura 2.1 - Representação esquemática dos perfis de concentração de combustível (Y_c) e temperaturas dos reagentes (Adaptado de Glassman e Yetter, 2008).



Neste caso, a estrutura da chama apresenta duas regiões, uma região de pré-aquecimento e outra de reação. Sendo que estas duas regiões estão interligadas por uma interface na qual os reagentes atingem uma temperatura suficientemente alta para que ocorra a ignição da mistura ar/combustível, esta temperatura é denominada de temperatura de ignição. Assim, a temperatura de ignição representa a temperatura mínima necessária para que os reagentes iniciem o processo de combustão.

Como uma evolução do trabalho de Mallard e Le Chatelier surgiram as teorias de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov, onde a estrutura da chama permanece a mesma, porém, a equação básica inclui a difusão de espécies químicas e a difusão de calor. Sendo assim, aquecimento da mistura ar-combustível decorre da condução de calor das regiões de temperatura elevada, na região de reação química, para a região de pré-aquecimento, onde os reagentes entram na frente de chama. Este fluxo de calor por condução ocorre em contracorrente com o fluxo de calor por advecção. Após atingir a temperatura de ignição, a mistura em escoamento continua a ser aquecida como resultado das

reações exotérmicas, finalmente atingindo a temperatura máxima (T_r). Na ausência de perda de calor, esta temperatura máxima é a temperatura de chama adiabática (termodinâmica). Devido ao consumo de combustível e oxigênio e o aparecimento de espécies químicas intermediárias, desenvolvem-se ao longo da chama um processo simultâneo de difusão de massa. O balanço entre a taxa de difusão de massa e de reação química define as distribuições de concentrações das espécies químicas. O balanço entre as taxas de transferência de calor por difusão e advecção e a taxa de liberação de energia pelas reações químicas define a distribuição de temperatura.

A Equação (2.22) apresenta a expressão para a velocidade de chama adiabática utilizando a teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov a partir da solução das equações de conservação da massa das espécies químicas e da energia (Glassman e Yetter, 2008). A pressão é aproximadamente constante neste tipo de chama e a equação da conservação da quantidade de movimento linear não precisa ser resolvida. Neste caso, como simplificação foi utilizada a hipótese da temperatura de ignição ser aproximadamente igual a temperatura de reação. Ainda, a aplicação da Equação (2.22) é restrita a mistura pobres ($\phi < 1$).

$$S_L = \left[\frac{2\lambda_0}{\rho_0^2 Y_{c,0} c_p} (A_0 e^{-EA/(R T_r)}) \left(\frac{R T_r^2}{EA (T_r - T_0)} \right) \right]^{1/2} \quad (2.22).$$

Os termos λ_0 e $Y_{c,0}$ representam a condutividade térmica e a fração mássica de combustível da mistura reagente na condição inicial de temperatura e pressão, respectivamente. Deve-se ressaltar também que a expressão acima considera como hipótese uma elevada energia de ativação, ou seja, $EA/(R T_r) \gg 1$.

Através da Equação (2.22), observa-se que o aumento da temperatura inicial dos reagentes (T_0) tanto apresenta um efeito direto com também resulta no aumento da taxa média global de reação, consequentemente, aumentando a velocidade de chama adiabática.

O aumento da pressão total da mistura causa um aumento da massa específica. Isto resulta na diminuição da velocidade de chama, sendo que este efeito é mais expressivo para baixas velocidades ($S_L < 0,6$ m/s). Adicionalmente, observa-se que o aumento da pressão eleva a temperatura final de reação devido a menor dissociação das moléculas. No entanto, a menor dissociação resulta também na diminuição dos

radicais ativos na região da chama, terminando por reduzir a velocidade de propagação da chama.

A influência da razão de equivalência na velocidade de chama adiabática pode ser explicada através da temperatura de reação (válido para $\phi < 1$), pois quanto maior a razão de equivalência maior será a temperatura de reação (ou temperatura de chama) e, conseqüentemente, maior a velocidade de chama.

A Equação (2.22) foi obtida para uma reação de ordem zero e assumiu-se que o número de moles dos reagentes e produtos não varia durante a reação. Removendo-se esta restrição e considerando $(\lambda/c_p) D \rho = A/B$, onde λ é a condutividade térmica, D a difusividade mássica e A e B são constantes, pode-se obter as expressões para velocidade de chama adiabática para 1º e 2º ordem, de acordo com as Equações (2.23) e (2.24), respectivamente (Glassman e Yetter, 2008),

$$S_L = \left[\frac{2\lambda_r c_{p,r} \left(\frac{T_0}{T_r}\right) \left(\frac{n_r}{n_p}\right) \left(\frac{A}{B}\right) (A_o e^{-E/RT_r}) \left(\frac{RT_r^2}{E(T_r - T_0)}\right)^2 }{\rho_0 \bar{c}_p^2} \right]^{1/2} \quad (2.23),$$

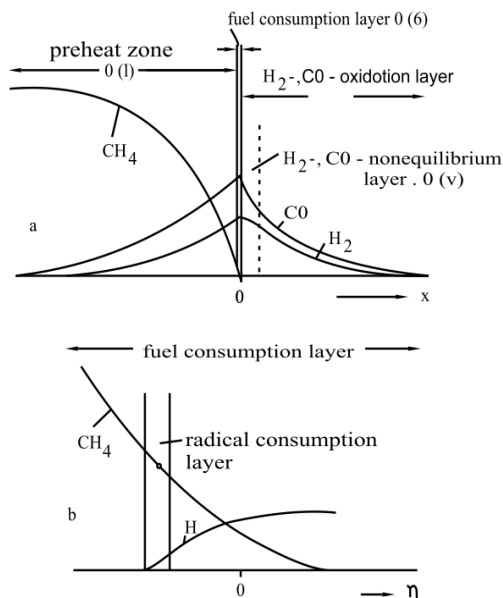
$$S_L = \left[\frac{2\lambda_0 c_{p,r}^2 Y_{f,0} \left(\frac{T_0}{T_r}\right)^2 \left(\frac{n_r}{n_p}\right) \left(\frac{A}{B}\right)^2 (A_o e^{-E/RT_r}) \left(\frac{RT_r^2}{E(T_r - T_0)}\right)^3 }{\bar{c}_p^3} \right]^{1/2} \quad (2.24).$$

Nas equações acima $c_{p,r}$ e λ_r foram determinados para a temperatura de reação (T_r) e \bar{c}_p representa o calor específico médio entre a temperatura de reação e a temperatura inicial dos reagentes.

Peters e Williams (1987) desenvolveram uma expressão para a velocidade de chama adiabática utilizando uma estrutura de chama diferenciada em relação ao trabalho de Mallard e Le Chatelier. A Figura 2.2 apresenta um desenho esquemático da estrutura da chama utilizada por Peters e Williams (1987).

Na figura abaixo, a estrutura da chama apresenta uma região de pré-aquecimento inerte, seguida por uma fina região de reação, onde ocorre o consumo do combustível e a reação química de todos os hidrocarbonetos. Na seqüência, a estrutura apresenta ainda uma região de oxidação de H_2 e CO , a qual é subdividida em duas partes, a primeira onde $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ e a segunda parte onde as reações atingem a condição de equilíbrio. De forma geral, pode-se observar que a estrutura da chama apresentada por Peters e Williams (1987) é mais complexa e leva em conta o efeito de um número maior de reações químicas em comparação com o trabalho de Mallard e Le Chatelier.

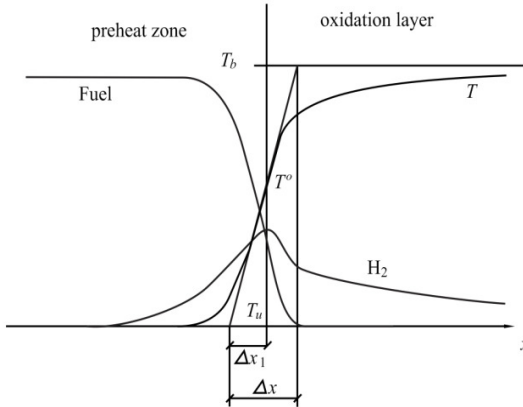
Figura 2.2 – Estrutura da chama apresentada por Peters e Williams (1987).



Ainda, Göttgens et al. (1992) utilizando uma estrutura de chama semelhante e a mesma condição da existência de uma temperatura T^0 na região de reação apresentada por Peters e Williams (1987), forneceram expressões para a velocidade de chama adiabática e espessura da chama de misturas pobres ($\Phi < 1$) de hidrogênio, metano, etileno, etano, acetileno e propano.

A Figura 2.3 apresenta um desenho esquemático da estrutura da chama utilizada por Göttgens et al. (1992), onde o autor considera 3 regiões para a estrutura da chama. A primeira região de pré-aquecimento inerte, a segunda região representa uma espessura de reação (Δx) e a terceira região uma espessura de oxidação $\text{H}_2\text{-CO}$. Para chamas de metano na condição estequiométrica, a temperatura T^0 apresentada na região de reação (Δx) depende de 3 taxas de reação química e da pressão, sendo portanto independente da temperatura de pré-aquecimento dos reagentes. Assim, a temperatura T^0 é fisicamente interpretada pelos autores como sendo uma temperatura crítica na qual as reações químicas são iniciadas.

Figura 2.3 – Desenho esquemático da estrutura da chama utilizada por Göttgens et al. (1992).



A expressão para a velocidade de chama apresentada por Göttgens et al. (1992) está descrita na Equação (2.25).

$$S_L = A(T^0) \frac{T_0 (T_r - T^0)^2}{T^0 (T_r - T_0)^2} \quad (2.25),$$

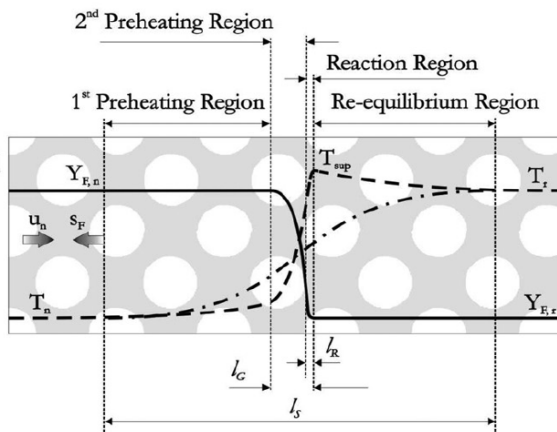
onde,

$$A(T^0) = \left(\frac{8}{15 PCI^4 X_{H_2O}} \frac{k_1^2 Y_{F,0} \lambda}{k_{11} W_c c_p} \right)^{1/2} \left(\frac{Le_{O_2}^5 Le_{H_2}^3}{Le_F^2} \frac{k_{IV}}{2^5 (1 + \alpha)^3} \right)^{1/4} \quad (2.26).$$

Os termos k_i e Le_i representam as constantes cinéticas de reação e o número de Lewis. O termo Wc é o peso molecular do combustível.

Outra estrutura para a velocidade de chama adiabática pode ser observada no trabalho de Pereira et al. (2009), onde foi apresentada uma solução assintótica para uma frente de chama confinada em um meio poroso adiabático. Esta estrutura apresenta três comprimentos de escala, sendo l_s o comprimento de escala para a fase sólida, l_G para a fase gasosa e l_R para a região de reação. A Figura 2.4 apresenta um desenho esquemático com a estrutura de chama estudada por Pereira et al. (2009).

Figura 2.4 – Estrutura de chama utilizada por Pereira et al. (2009).



Na figura acima pode-se observar a presença de quatro regiões distintas: a primeira região de pré-aquecimento dos reagentes; a segunda região de pré-aquecimento dos reagentes; a região de reação e a região de equilíbrio após a combustão.

Ainda, na região de reação nota-se o aumento da temperatura de reação para um valor acima de temperatura de chama adiabática, denominada de temperatura superadiabática (T_{sup}). Esta temperatura é atingida devido a recirculação de calor no meio poroso, que eleva a entalpia dos reagentes e resulta no aumento da temperatura dos produtos na região de reação. Em seguida, após a região de reação, os produtos de combustão perdem calor para o meio sólido (promovendo a recirculação de calor) e a temperatura dos gases retorna para o valor da temperatura de chama adiabática.

O modelo apresentado por Pereira et al. (2009) foi utilizado para estudar a estrutura da frente de chama quanto a influência de parâmetros como, a razão de equivalência, a porosidade do meio sólido, o número de Lewis e a razão entre a condutividade térmica do meio sólido e do meio gasoso. A expressão para a velocidade de chama apresentada pelos autores foi obtida para uma reação global de primeira ordem e pode ser aplicada tanto para a combustão em meios porosos quanto para uma chama livre. A Equação (2.27) apresenta a expressão para a velocidade de chama adiabática desenvolvida pelos autores,

$$S_L^2 = \frac{2A\rho_{c,o}^2\lambda_g Y_{0n} T_r^a \exp(-\beta/\alpha)}{(\rho_{g,o}^2 c_{p,g})} \delta^2 Le_c (1 - \phi) \exp\left\{\frac{-\beta(1 - \theta_r^{(*)})}{1 - \alpha(1 - \theta_r^{(*)})} + mn\right\} \quad (2.27),$$

onde,

$$\delta = \frac{\left[1 + \alpha(\theta_r^{(*)} - 1)\right]^2}{\beta} \quad (2.28),$$

$$\theta_r^{(*)} = \frac{T_r - T_{g,o}}{T_{r,o} - T_{g,o}} \quad (2.29),$$

$$\beta = \frac{EA(T_{r,o} - T_{g,o})}{R T_{r,o}^2} \quad (2.30),$$

$$\alpha = \frac{T_{r,o} - T_{g,o}}{T_{r,o}} \quad (2.31),$$

$$Le_c = \frac{\lambda_g}{\rho_{g,o} c_{p,g} D_{m,c}} = \frac{D_{T,g}}{D_{m,c}} \quad (2.32).$$

Os termos $\rho_{c,o}$ e λ_g representam a densidade mássica do combustível na temperatura inicial e a condutividade térmica dos reagentes, respectivamente. O número de Lewis é a razão entre o coeficiente de difusão térmico e o coeficiente de difusão mássico do combustível.

O termo T_r representa a temperatura de reação ou temperatura da chama, sendo que para uma chama confinada em um meio poroso submetida a uma recirculação de calor e, portanto, com excesso de entalpia, a T_r será superior a temperatura de chama adiabática.

Na Equação (2.27) o parâmetro n é o deslocamento no eixo de coordenadas axial utilizado para acoplar a solução do comprimento de escala da reação com a solução do comprimento de escala da difusão gasosa. O parâmetro m representa a razão entre o fluxo térmico para a chama e a liberação total de calor, sendo $0 < m < 0,5$. Para uma chama livre o valor de m é igual a zero.

2.2. COMBUSTÍVEIS DE BAIXO PODER CALORÍFICO

Neste trabalho enfoca-se os combustíveis de baixo poder calorífico compostos por H₂, CO, CO₂, N₂, H₂O e CH₄. A composição do combustível é resultado da fonte que gerou este combustível. Por exemplo, combustíveis provenientes de aterros municipais são constituídos principalmente por CO₂ e CH₄, enquanto que os combustíveis provenientes da pirólise de lixo orgânico possuem altas concentrações de H₂, CO, N₂ e CO₂ (AL-Hamamre et al., 2006). A Tabela 2.2 apresenta algumas composições de combustíveis de baixo poder calorífico e as fontes geradoras.

Tabela 2.2 - Composições de combustíveis de baixo poder calorífico de acordo com as fontes geradoras (% vol.).

| Fonte | H ₂ (%) | CO ₂ (%) | CO (%) | N ₂ (%) | CH ₄ (%) | H ₂ O (%) | H ₂ S (%) | Ref. ^(*) |
|---|-----------------------|------------------------|-----------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| Gaseificação (carvão, biomassa, lixo orgânico, etc.) | 24,8 | 9,3 | - | 2,3 ⁽²⁾ | 1,5 | 22,7 | - | [1] |
| | 37,2 | 13,3 | - | 2,5 ⁽²⁾ | 0,1 | 0,3 | - | |
| | 35,4 | 17,1 | - | 2,1 ⁽²⁾ | | 0,4 | - | |
| | 14,5 | 5,6 | - | 49,3 ⁽²⁾ | 1,3 | 5,7 | - | |
| Gaseificação (resíduos) | 10,2 | 13,8 | 14,7 | 44,5 | 4,6 | 11,2 | 0,2 | [2] |
| Gaseificação da biomassa | 14,3 | 13,3 | 10,0 | 41,9 | - | 20,56 | - | [3] |
| Gaseificação da biomassa | 12,6 | 11,8 | 15,4 | 47,1 | 2,6 | 10,0 | - | [4] |
| Gaseificação do carvão | 25,0 | 14,0 | 16,0 | 40,0 | 5,0 | - | - | [5] |
| | 24,8 | 11,0 | 17,2 | 42,7 | 5,1 | - | - | |
| | 12,0 | 10,0 | 22,0 | 55,0 | 1,0 | - | - | |
| | 15,0 | 3,0 | 29,0 | 50,0 | 3,0 | - | - | |
| Gás sintético Proveniente do carvão | 15,1 | 8,1 | 19,5 | 46,4 | 1,8 | 9,1 | - | [6] |

^(*)Referência: [1] Giles et al. (2006); [2] Kusar et al. (2003); [3] Adouane et al. (2003); [4] Berg et al. (2000); [5] Chomiak et al. (1989); [6] Witton et al. (2003).

Composição em % volumétrica de N₂ + ar.

Francisco et al. (2010), utilizando um queimador poroso radiante, avaliou o efeito da composição do combustível de baixo poder calorífico na estabilidade de chama, emissões de poluentes e faixa de potência. Neste trabalho a composição do combustível foi variada mantendo-se a temperatura de chama adiabática aproximadamente constante. A Tabela 2.3 apresenta as composições utilizadas no trabalho e as suas respectivas propriedades.

Tabela 2.3 - Propriedades e composições dos combustíveis de baixo poder calorífico utilizados por Francisco et al. (2010).

| Combustível | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Composição (% vol.) | | | | | | | |
| CH ₄ | 0 | 10,0 | 20,0 | 40,0 | 60,0 | 80,0 | 100 |
| CO | 33,3 | 30,0 | 26,6 | 20,0 | 13,3 | 6,7 | 0 |
| H ₂ | 11,1 | 10,0 | 8,9 | 6,7 | 4,4 | 2,2 | 0 |
| CO ₂ | 11,1 | 10,0 | 8,9 | 6,7 | 4,4 | 2,2 | 0 |
| N ₂ | 44,4 | 40,0 | 35,6 | 26,7 | 17,8 | 8,9 | 0 |
| H/C | 0,5 | 1,2 | 1,8 | 2,6 | 3,2 | 3,7 | 4 |
| C/O | 0,8 | 1,0 | 1,3 | 2,0 | 3,5 | 8,0 | - |
| Propriedades | | | | | | | |
| M_c (kg/kmol) | 26,9 | 25,8 | 24,7 | 22,6 | 20,4 | 18,2 | 16,0 |
| ρ_c (kg/m ³) | 1,1 | 1,055 | 1,011 | 0,922 | 0,833 | 0,745 | 0,656 |
| PCI (kJ/m ³) | 4.954 | 7.738 | 10.522 | 16.091 | 21.659 | 27.227 | 32.795 |
| PCS (kJ/m ³) | 5.154 | 8.287 | 11.401 | 17.648 | 23.896 | 30.143 | 36.390 |
| WI ⁽¹⁾ (MJ/m ³) | 5 | 8 | 11 | 18 | 26 | 34 | 44 |
| $Y_{c,n}$ ⁽²⁾ (kg/kg) | 0,306 | 0,190 | 0,135 | 0,081 | 0,054 | 0,039 | 0,028 |
| c_p ⁽³⁾ (kJ/kg K) | 1,16 | 1,18 | 1,19 | 1,19 | 1,20 | 1,20 | 1,20 |
| T_{ro} ⁽⁴⁾ (°C) | 1208,8 | 1207,5 | 1206,9 | 1206,3 | 1206,0 | 1205,8 | 1205,7 |
| S_L ⁽⁵⁾ (cm/s) | 7,3 ⁽⁶⁾ | 10,8 | 8,5 | 6,4 | 5,5 | 5,0 | 4,8 |

(1) Índice de Wobbe calculado com o PCI a 298 K, 1 atm e $\rho_{air} = 1.17 \text{ kg/m}^3$.

(2) Massa do combustível por massa da mistura reagente considerando a combustão de ar seco padrão para $\phi = 0,5$.

(3) Calor específico a pressão constante entre T_o e T_{ro} .

(4) Pressão e temperatura de chama adiabática constante considerando equilíbrio de espécies químicas completo no GRIMech 3.0.

(5) Velocidade de chama adiabática calculada com o ChemKin 3.6 e usando o modelo GRIMech 3.0, 298 K, 1 atm.

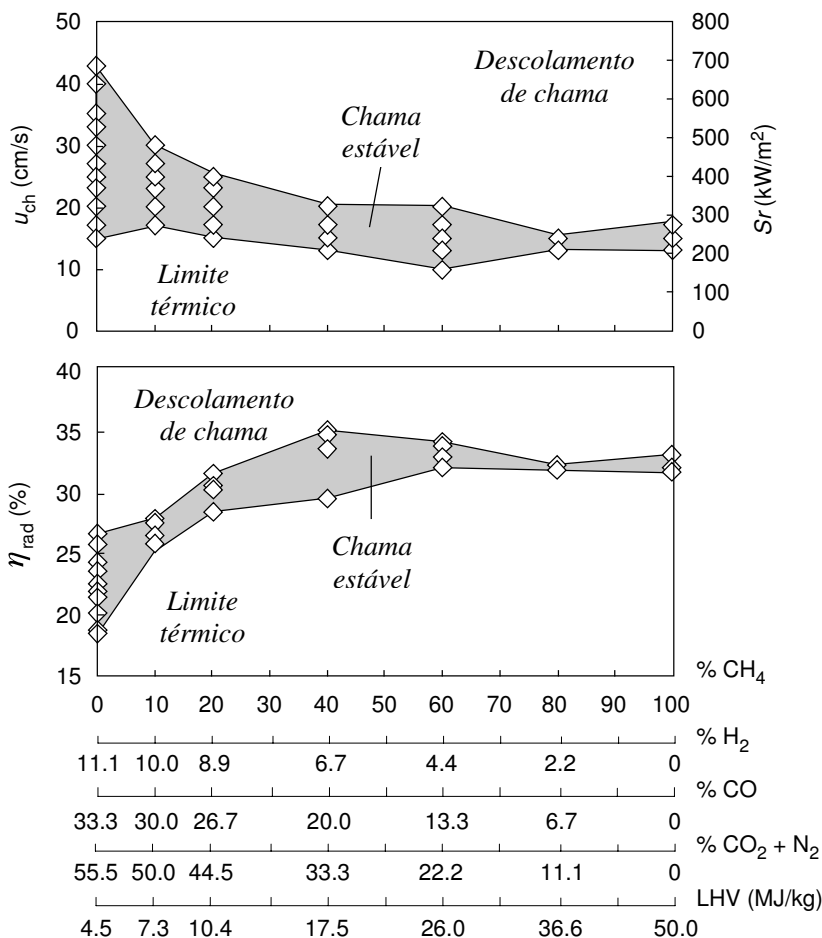
(6) Este valor pode estar fora do limite de validade do GRIMech 3.0. É necessário explorar mais esse limite usando outros mecanismos químicos.

Na Tabela 2.3 pode-se observar a variação da velocidade da chama adiabática calculada com o auxílio da sub-rotina PREMIX do pacote CHEMKIN 3.6 em função da mistura combustível para $\phi = 0,5$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$. O Combustível 7 (100% CH₄), a velocidade de chama calculada foi de 4,8 cm/s, enquanto que para o Combustível 2

(10% CH₄) a velocidade de chama foi de 10,8 cm/s. Este aumento na velocidade de chama deve-se a presença do H₂ e CO na composição.

Ainda na Tabela 2.3, pode-se observar também que o poder calorífico inferior do combustível variou de 32.795 kJ/m³ para 4.954 kJ/m³, o segundo representando apenas 15% do primeiro. A Figura 2.5 apresenta a faixa de velocidade de escoamento (u_{ch}) obtida, a eficiência de radiação (η_{rad}) e a faixa de potência aplicada no queimador poroso (S_r) para todas as misturas combustíveis testadas.

Figura 2.5 - Limites de estabilidade e eficiência de radiação para as misturas combustíveis testadas por Francisco et al. (2010).



Aqui, a velocidade média do escoamento é o vazão volumétrica dos reagentes dividido pela área do queimador. A razão de equivalência (ϕ) foi mantida constante em 0,5 para todos os testes.

Na Figura 2.5 pode-se observar que para uma chama estável de 1 kW de potência total pode-se variar o número de Wobbe de 5 a 44 MJ/m³ para todas as misturas testadas, sem precisar de ajustes no queimador poroso. Este resultado é importante, pois demonstra a intercambialidade do queimador poroso para diversas misturas combustíveis sem precisar de alterações ou ajustes no sistema de combustão.

Outro aspecto importante observado na Figura 2.5 é o aumento da faixa de potência que ocorre para a mistura combustível composta por 60% de CH₄ em relação à mistura com 100% de CH₄. Ou seja, a mistura com 60% de CH₄ permite uma chama estável com potência maior, mesmo apresentando a mesma T_{ro} . Este aumento de potência é um efeito da cinética química e do equilíbrio térmico entre o meio poroso e a frente de chama. Medir a velocidade de chama adiabática para estas misturas poderia confirmar este fato e ajudar a compreender melhor este efeito.

Contudo, a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura sobre combustíveis de baixo poder calorífico foram realizados com as misturas combustíveis isentas de enxofre ou hidrogênio sulfídrico. Sendo assim, deve-se lembrar que alguns combustíveis de baixo poder calorífico, como os combustíveis provenientes da gaseificação do carvão, podem ser constituídos por substâncias como o enxofre e nitrogênio, sendo que durante o processo de combustão estes compostos podem ser convertidos em NO_x e SO_x. A Tabela 2.4 apresenta alguns componentes indesejados que podem estar presentes em combustíveis provenientes da gaseificação do carvão (Chomiak et al., 1989).

Tabela 2.4 - Concentrações típicas em combustíveis de baixo poder calorífico provenientes da gaseificação do carvão (Chomiak et al., 1989).

| Compostos | Concentração (% Vol.) |
|------------------|-----------------------|
| H ₂ S | 0,3 a 3,0 |
| CS ₂ | 0,016 |
| COS | 0,009 |
| NH ₃ | 1,1 |
| HCN | 0,10 a 0,25 |
| NO | 0,0001 |

Atualmente, existem diversas tecnologias para a remoção de traços de componentes como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio contidos em combustíveis de baixo poder calorífico. Ackley et al. (2003) avaliaram a utilização de zeólitos naturais como um material adequado para proporcionar a separação do gás através do processo de adsorção. Além disso, este material pode ser encontrado na natureza em grande quantidade e com baixo custo. Os zeólitos podem ser utilizados em processos de enriquecimento e purificação de combustíveis, como o gás natural e gases de baixo poder calorífico, provenientes da queima do carvão e aterros.

Na mesma linha de pesquisa, Alonso-Vicario et al. (2010) também apresentaram um trabalho sobre a purificação (remoção de H_2S) e enriquecimento do biogás (ajuste da razão CO_2/CH_4) a partir da adsorção por diferencial de pressão em zeólitos sintéticos e naturais. Os resultados experimentais indicam que a Clinoptilolita é a melhor escolha de material por ser simultaneamente apropriada para a purificação e para o enriquecimento do biogás.

2.3 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA PRÉ-MISTURADA

O interesse na medição sistemática da velocidade de chama surgiu com o avanço dos motores de combustão interna. Atualmente, existem diversos métodos para medição da velocidade de chama adiabática pré-misturada divulgados na literatura, entre eles pode-se citar: 1. Método do queimador de chama cônica; 2. Método do tubo cilíndrico; 3. Método da bolha de sabão ou pressão constante; 4. Método do volume constante; 5. Método da chama contracorrente e da superfície de estagnação e, 6. Método do queimador de chama plana. Sendo que o método 2 possui basicamente um interesse histórico.

A seguir serão apresentados cada um destes métodos.

2.3.1 Método do queimador de chama cônica

Neste método os reagentes pré-misturados são injetados em um tubo cilíndrico com comprimento suficiente para assegurar um escoamento plenamente desenvolvido na saída do tubo. Em seguida, os reagentes são ignitados na saída do tubo e forma-se uma chama na sua superfície. A chama cônica pode ser obtida utilizando-se um queimador do tipo Bico de Bunsen. No entanto, alguns autores utilizam o queimador de fenda por possuir uma seção retangular que proporciona

uma chama mais estável e, portanto, mais adequada para medições de velocidade de chama adiabática (Pareja et al., 2011; Burbano et al., 2011).

A dificuldade deste método é que a velocidade de queima ao longo da chama não é uniforme. Próximo à parede do tubo as velocidades são menores devido à troca de calor entre a chama e a parede do tubo, reduzindo assim a temperatura de reação e, consequentemente, a velocidade de chama. Já no topo do cone as velocidades são maiores devido à maior temperatura de reação, resultante do aumento da liberação de energia nesta região, uma vez que a área da chama por unidade de volume é maior. Esta variação na velocidade de chama e a dificuldade de determinar com precisão a área superficial da frente de chama representam as maiores desvantagens deste método de medição (Coelho e Costa, 2008).

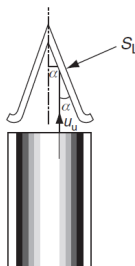
Wu e Law (1984) avaliaram o efeito do alongamento da chama nas medições de velocidade de chama e na temperatura de reação. De forma geral, foi constatado que o aumento do alongamento da chama resulta no aumento da velocidade de chama para um combustível composto por metano e ar pré-misturado.

O procedimento mais simples para calcular a velocidade de chama (S_L) neste método é dividir a vazão volumétrica dos reagentes (\dot{V}_{reag}) pela área da frente de chama (A), conforme a Equação (2.33),

$$S_L = \frac{\dot{V}_{\text{reag}}}{A} \quad (2.33).$$

No entanto, a escolha da área superficial da frente de chama deve ser realizada com muita precisão, pois pequenas variações podem resultar em diferentes resultados. Alguns pesquisadores costumam acrescentar pequenas partículas de óxido de magnésio nos reagentes para facilitar a visualização da área da frente de chama. Em seguida, utilizam algum método óptico para visualizar a chama de forma mais precisa, geralmente o método *Schlieren*. Contudo, a obtenção da imagem da frente de chama através do método óptico *Shadowgraph* também costuma ser muito utilizado por ser mais simples, apesar de ser menos preciso para esta aplicação. A Figura 2.6 apresenta um queimador com uma chama cônica formada na saída de um tubo. Admite-se que o cone tenha lados retos formando um ângulo 2α em um corte que passe pela linha de centro.

Figura 2.6 - Chama cônica formada em um bico de Bunsen (Glassman e Yetter, 2008).



A Figura 2.6 mostra os vetores velocidade de chama (S_L) e velocidade dos reagentes (u_{ch}). A chama formada ocorre devido ao equilíbrio entre estas duas velocidades. Alguns pesquisadores utilizam apenas a parte central do cone para o cálculo da velocidade de chama, porém, neste caso deve-se utilizar o ângulo de abertura do cone (α), conforme a Equação (2.34),

$$S_L = u_{ch} \operatorname{sen} \alpha \quad (2.34).$$

De forma geral, este método pode ser aplicado para diferentes pressões e temperaturas dos reagentes. Além disso, permite a medição das velocidades de chama adiabática de diversas misturas combustíveis gasosas e para uma ampla faixa de razão de equivalência.

Experimentalmente, este método pode ser extremamente simples de ser aplicado, sendo que a sua complexidade está associada ao método óptico de visualização de chama que será utilizado para identificar a área superficial da frente de chama.

A desvantagem do método está no elevado erro obtido para a medição da velocidade de chama adiabática (Natarajan et al, 2007; Coelho e Costa, 2008). Sendo que este erro está associado principalmente ao efeito de parede, que nunca poderá ser completamente eliminado e a dificuldade na determinação da área superficial da frente de chama (Law, 2006).

2.3.2 Método do tubo cilíndrico

Neste método o combustível pré-misturado é injetado em um longo tubo cilíndrico posicionado horizontalmente e com uma

extremidade aberta. Os reagentes são ignitados na extremidade aberta do tubo. A velocidade com que a frente de chama percorre o interior do tubo equivale à velocidade de chama. No entanto, alguns fatores podem dificultar a utilização deste método, entre eles pode-se citar:

1. O efeito de curvatura da frente de chama dentro do tubo cilíndrico. Neste caso, deve-se tomar cuidado com a área da chama selecionada para o cálculo da velocidade e considerar a curvatura da frente de chama para obter um valor mais adequado.
2. A onda de pressão gerada durante o processo de combustão. Esta onda de pressão na região dos gases não queimados afeta a velocidade de chama e, por isso, deve ser levada em consideração nos cálculos da velocidade.
3. A frente de chama é inerentemente instável. As instabilidades começam como enrugamento e desenvolvem-se alterando a superfície da chama, dificultando a medição da área.

Para reduzir os efeitos gerados pela onda de pressão dos gases queimados no cálculo da velocidade de chama, Glassman e Yetter (2008) sugerem a utilização de uma bolha de sabão na extremidade do tubo. O aumento da bolha de sabão é resultado do volume de gases não queimados que deixam o tubo cilíndrico. Assim, pode-se medir a velocidade dos gases queimados na extremidade do tubo e subtrair da velocidade de chama.

Outra possibilidade é utilizar uma restrição na extremidade aberta do tubo, desta forma o escoamento dos gases queimados é reduzido, minimizando assim o efeito gerado pela onda de pressão.

2.3.3 Método da bolha de sabão ou pressão constante

O método da bolha de sabão deriva de um conceito simples e foi apresentado inicialmente por Frock e Roeder (1935). Basicamente, o gás é enclausurado em uma bolha de sabão e ignitado no centro por um ignitor. Em seguida, uma chama esférica é formada. Como os reagentes estão confinados na bolha de sabão, cujas paredes podem se expandir, este processo ocorre à pressão constante. Para identificar o movimento da frente de chama deve-se utilizar algum meio de captação de imagem. Glassman e Yetter (2008) apresentam a seguinte equação para a determinação da velocidade de chama,

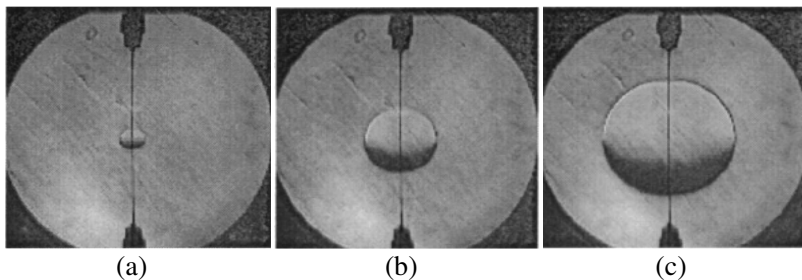
$$S_L A \rho_0 = u_r A \rho_r \quad (2.35),$$

sendo que o primeiro termo da equação representa a vazão mássica da mistura não queimada, enquanto que o segundo termo representa a vazão mássica da mistura consumida na frente de chama. Aqui, u_r é a velocidade de deslocamento da frente de chama observada por algum meio de captação de imagem, A a área da frente de chama e ρ_r a densidade dos gases queimados.

A principal desvantagem deste método é a incerteza da temperatura dos gases queimados e, conseqüentemente, na determinação da densidade dos gases queimados, refletindo no erro do cálculo da velocidade de chama. Além disso, o método não permite a utilização de misturas secas, devido à umidade resultante da evaporação da solução aquosa da bolha de sabão. A medição de baixas velocidades de chama também não é recomendada devido ao efeito convectivo dos gases quentes, ou seja, os gases quentes transferem calor por convecção para a mistura não queimada, elevando a sua temperatura e resultando no aumento da velocidade chama, aumentando assim o erro de medição (Glassman e Yetter, 2008; Coelho e Costa, 2008).

Tse e Law (2003) desenvolveram uma câmara de alta pressão que permite medir a velocidade de chama de misturas combustíveis mantendo a pressão da câmara constante. Neste trabalho foram apresentadas medições de velocidade de chama para o metano e o hidrogênio pré-misturados com ar e comparados com a literatura. A Figura 2.7 apresenta as imagens obtidas pelos autores para uma frente de chama de uma mistura combustível constituída por H_2 e ar pré-misturada, para a pressão de 1 atm e razão de equivalência de 3,5.

Figura 2.7 – Imagens da frente de chama de uma mistura de H_2 e ar se propagando em um queimador esférico à pressão constante, sendo em (a) a frente de chama após 1ms, (b) após 2 ms e (c) após 3 ms (Tse e Law, 2003).



A linha escura observada na figura acima são os eletrodos utilizados para ignitar a mistura. Pode-se observar que a área da frente de chama aumenta rapidamente com o tempo, sendo que as imagens foram obtidas para um intervalo de 1 ms. Os autores também mediram as velocidades de chama para pressões de 10 e 60 atm e compararam os resultados com a literatura.

2.3.4. Método do volume constante

O método do volume constante é muito semelhante ao método da pressão constante. As condições deste método permanecem as mesmas do anterior, ou seja, é indicado para chamas rápidas e a velocidade de chama é medida com o acompanhamento de algum método óptico para captação das imagens, apresentando assim a evolução da frente de chama. Porém, com a expansão da frente de chama ocorre o aumento da pressão e da temperatura da mistura não queimada, tornando este método mais complexo que o anterior.

Considerando uma queimador esférico, Glassman e Yetter (2008) apresentam a seguinte equação para o cálculo da velocidade de chama utilizando o método do volume constante,

$$S_L = \left[1 - \frac{R^3 - r^3}{3P\gamma_u r^2} \frac{dP}{dr} \right] \frac{dr}{dt} \quad (2.36),$$

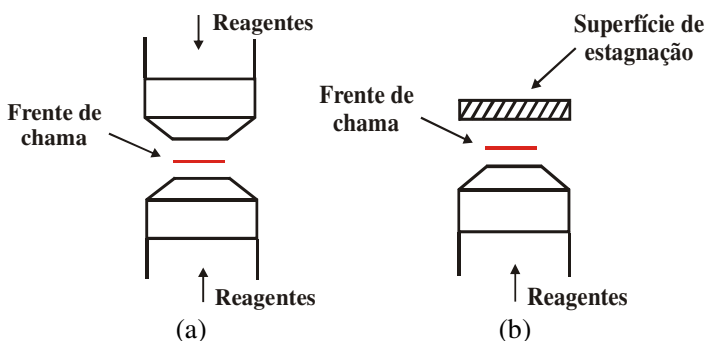
onde R representa o raio da esfera, r o raio da esfera formada pela frente de chama e P a pressão medida na esfera. A vantagem deste método é a possibilidade de medir a velocidade de chama adiabática com elevadas pressões no reservatório. O método também permite a medição da velocidade de chama para uma ampla faixa de razão de equivalência, temperatura dos reagentes e diversas misturas combustíveis.

Experimentalmente, o método exige maior complexidade na sua construção devido às altas pressões no reservatório, à necessidade de um método óptico adequado para acompanhar o rápido avanço da frente de chama e à precisão nas medições de pressão e temperatura da mistura não queimada. Além disso, o método exige uma extrapolação linear dos resultados para a determinação da velocidade de chama adiabática, o que resulta no aumento da incerteza de medição.

2.3.5 Métodos da chama contracorrente e da superfície de estagnação

O método da chama contracorrente (*counterflow flame method*) consiste no acoplamento de dois queimadores cujas superfícies de saída dos reagentes estão posicionadas de frente uma para a outra. A Figura 2.8a apresenta um desenho esquemático que mostra a configuração do método da chama contracorrente. Esta configuração gera um campo de pressão e um perfil de velocidade do escoamento que permite a estabilização de uma chama com formato quase plano posicionada entre os dois queimadores.

Figura 2.8 – Desenho esquemático dos métodos (a) da chama contracorrente e (b) da superfície de estagnação.



Outra forma de se utilizar este método é substituindo um dos queimadores por uma superfície de estagnação, cujos efeitos no campo de pressão e no perfil de velocidade tornam-se semelhantes ao método da chama contracorrente, permitindo a estabilização da chama entre a superfície de estagnação e a superfície de saída do queimador. Esta superfície de estagnação pode ser um disco de latão, por exemplo. A Figura 2.8b apresenta o desenho esquemático para esta segunda configuração. Ou ainda, pode-se substituir o queimador com fluxo contrário de uma mistura combustível ou a superfície de estagnação, por um fluxo contrário de N_2 , conforme apresentado por Wu e Law (1985).

Ainda, dependendo da velocidade do escoamento e da razão de equivalência a frente de chama pode se deslocar para uma região mais próxima da superfície de estagnação ou da superfície do queimador. A chama estabiliza no local onde a velocidade do escoamento equilibra a velocidade de chama estirada. Para medir a velocidade do escoamento,

utiliza-se algum método não intrusivo, como por exemplo, o método PIV (*Particle Imaging Velocimetry*) utilizado por Chong e Hochgreb (2011). Diferentes taxas de estiramento apresentam diferentes velocidades de chama. Através da extrapolação das medições para taxa de estiramento nula, obtém-se o valor da velocidade de chama adiabática.

A principal vantagem do método é a aproximação de uma chama adiabática, devido às perdas de calor para o queimador serem negligenciáveis e o fato de poder estudar, simultaneamente, o efeito do estiramento em condições próximas à extinção da chama.

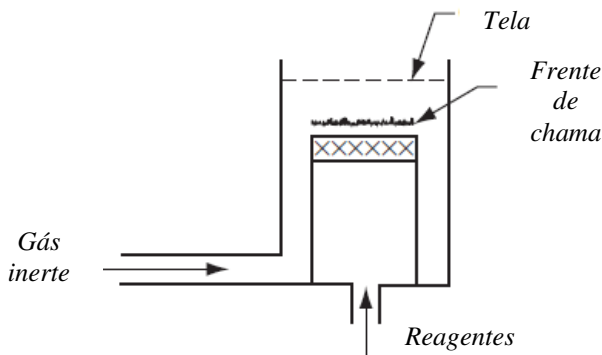
2.3.6 Método do queimador de chama plana

O método do queimador de chama plana já tem sido utilizado há várias décadas para medir as velocidades de chama de misturas combustíveis (Botha e Spalding, 1954; Günther e Janisch, 1972; Sher e Ozdor, 1992). Algumas das vantagens do método são a simplicidade do queimador e a possibilidade de visualizar a chama durante todo o processo de medição sem a necessidade de utilizar recursos ópticos complexos.

O queimador de chama plana é constituído basicamente por um tubo cilíndrico posicionado na vertical e, na sua superfície, um disco com inúmeros orifícios com diâmetros na ordem de 1 mm ou menos.

A Figura 2.9 apresenta um desenho esquemático de um queimador plano (Glassman e Yetter, 2008).

Figura 2.9 - Desenho esquemático de um queimador de chama plana (Glassman e Yetter, 2008).



Os reagentes são pré-misturados e injetados no queimador na parte inferior. Em seguida, os reagentes são ignitados na superfície e as proporções de ar e combustível são ajustadas até a chama tornar-se plana. Em alguns casos, é injetado gás inerte ao redor do queimador para definir com maior clareza a extremidade da chama, aumentar a sua estabilidade e evitar a formação de chamas difusivas (para $\phi > 1$).

Neste método, quando a frente de chama está plana e estável na superfície de saída do queimador, a velocidade de chama é obtida dividindo-se a vazão volumétrica dos reagentes pela área da chama. Deve-se notar que neste caso, a velocidade de chama adiabática é igual à velocidade média do escoamento (velocidade dos gases não queimados), conforme apresentado na Equação (2.37),

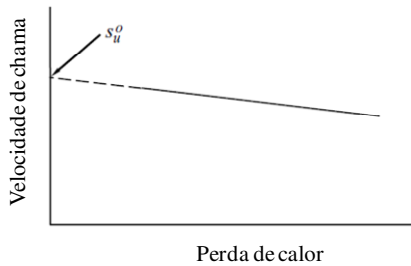
$$S_L = \frac{\dot{V}_{\text{reag}}}{A_{\text{ch}}} \quad (2.37),$$

onde S_L é a velocidade de chama adiabática, \dot{V}_{reag} a vazão volumétrica dos reagentes e A_{ch} a área da frente de chama. Glassman e Yetter (2008) recomendam ainda que em alguns casos pode-se utilizar uma tela após o queimador para reduzir a vazão dos gases queimados e, assim, aumentar a estabilidade da frente de chama.

Para aperfeiçoar o método do queimador de chama plana, Botha e Spalding (1954) utilizaram um sistema de arrefecimento posicionado próximo à placa perfurada. Desta forma, foi possível ampliar a faixa de operação do queimador e obter maiores velocidades de chama.

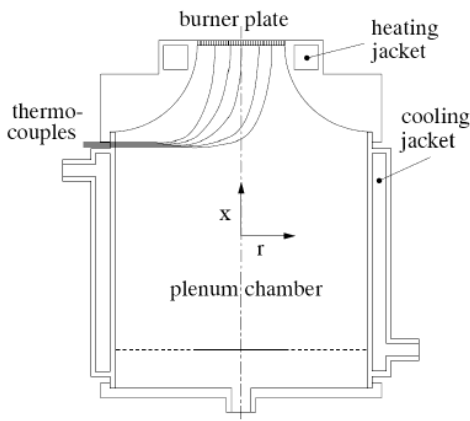
A transferência de calor da chama para a placa perfurada gera uma redução da temperatura de reação e, conseqüentemente, menores velocidades de chama em relação a um queimador idealmente adiabático. Por isso, para se obter a velocidade de chama adiabática é necessário medir a transferência de calor da chama para a água do sistema de arrefecimento para diversas velocidades, mantendo-se a razão de equivalência constante. Em seguida, realiza-se uma extrapolação linear da velocidade de chama para perda de calor igual a zero, obtendo-se assim a velocidade de chama adiabática. A Figura 2.10 apresenta a variação da velocidade de chama com a perda de calor para placa perfurada (Law, 2006), onde S_u^0 representa a velocidade de chama adiabática.

Figura 2.10 - Variação da velocidade de chama com a perda de calor (Law, 2006).



No entanto, este método não tem sido mais utilizado devido a grande incerteza de medição obtida com o uso da extrapolação linear. Sendo assim, para corrigir estas incertezas de medição e aperfeiçoar o método da chama plana, Van Maaren et al. (1994) desenvolveram um método denominado de Fluxo de Calor. Para isto, construíram um queimador de chama plana utilizando um modelo muito próximo do apresentado, porém, substituíram o sistema de arrefecimento localizado na placa perfurada por diversos termopares, para registrar a temperatura da placa durante a medição da velocidade de chama adiabática (Figura 2.11).

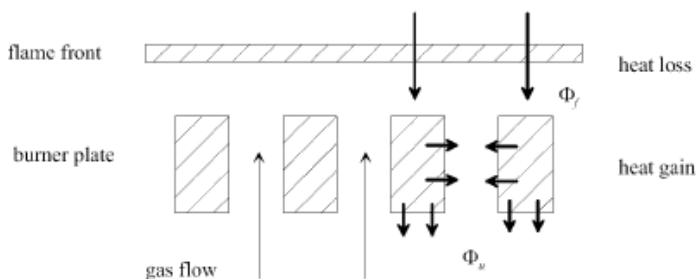
Figura 2.11 – Desenho esquemático do queimador de chama plana construído por Van Maaren et al. (1994) para utilizar no método do fluxo de calor.



O queimador desenvolvido por Van Maaren et al. (1994) apresenta dois canais independentes de arrefecimento, um ao redor da placa perfurada e outro ao redor da câmara de mistura. O diâmetro dos furos da placa perfurada é de 0,5 mm e com espaçamento entre furos de 0,7 mm.

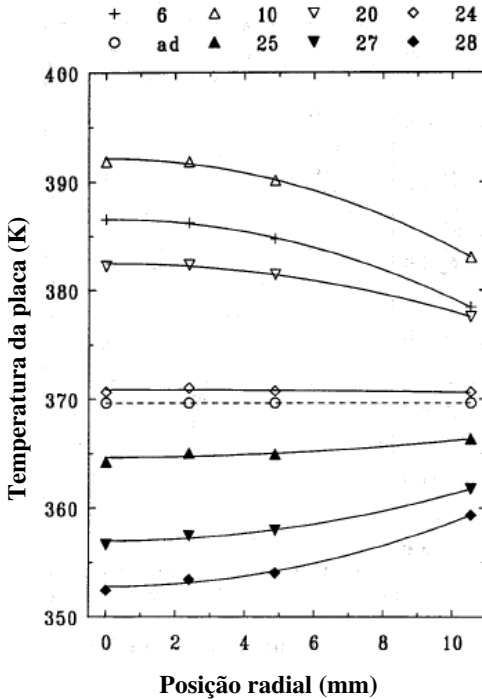
O conceito deste método é baseado no balanço de energia que ocorre entre a placa perfurada, a mistura reagente e a frente de chama (Figura 2.12). Ou seja, a frente de chama perde calor por radiação para a placa perfurada (Φ_f), que por sua vez, transfere calor por convecção para a mistura reagente (Φ_u) que quando chega na frente de chama, entra em combustão. Assim, quando o balanço líquido entre Φ_f e Φ_u é zero, tem-se que todo o calor da frente de chama que está sendo perdido para a placa é recuperado pelos reagentes e, portanto, a velocidade do escoamento é igual a velocidade de chama adiabática.

Figura 2.12 – Balanço de energia entre a frente de chama, a placa perfurada e a mistura reagente (Van Maaren et al., 1994).



A metodologia de teste aplicada neste método consiste, basicamente, para cada razão de equivalência, em estabilizar uma frente de chama na superfície de saída do queimador em diversas velocidades do escoamento e registrar o perfil de temperatura radial na placa perfurada. Quando o perfil de temperatura radial da placa de injeção apresentar um comportamento aproximadamente constante, a velocidade do escoamento utilizada será igual a velocidade de chama adiabática. A Figura 2.13 apresenta o perfil de temperatura radial na placa perfurada obtido por Van Maaren et al. (1994) para metano e ar pré-misturados e $\phi = 0,8$.

Figura 2.13 – Perfil de temperatura na placa perfurada obtido por Van Maaren et al. (1994) com o queimador plano utilizando o método do fluxo de calor, para metano e ar pré-misturados, velocidades do escoamento entre 6 e 28 cm/s e $\phi = 0,8$ ($T_u = 298$ K e $p = 1$ atm).



Na figura acima, pode-se observar que a velocidade de chama adiabática para a mistura de metano e ar na razão de equivalência de 0,8 é aproximadamente 24 cm/s.

O método apresentado por Van Maaren et al. (1994) tem sido bastante utilizado nos últimos anos para medição da velocidade de chama adiabática (Konnov et al., 2002; Bosschaart et al., 2004). Contudo, este método apresenta algumas dificuldades como a solda dos termopares na placa de injeção que precisa ser realizada com elevada precisão, pois se os termopares tiverem sido soldados com profundidades diferentes na placa será difícil identificar a velocidade do escoamento na qual o balanço térmico é zero.

A seguir, serão apresentados alguns resultados experimentais para a medição da velocidade de chama adiabática de misturas combustíveis utilizando os métodos apresentados anteriormente.

2.4. MEDIÇÕES DE VELOCIDADE DE CHAMA DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS

Diversos trabalhos tem sido apresentados com medições de velocidades de chama de misturas combustíveis contendo H_2 , CO , CO_2 , N_2 e O_2 . Entre os trabalhos pesquisados, os mais encontrados foram os métodos da chama cônica, do volume constante, da pressão constante e do queimador de chama plana.

A seguir serão apresentadas as medições de velocidade de chama de misturas combustíveis obtidas utilizando os métodos de medição citados na Seção 2.3.

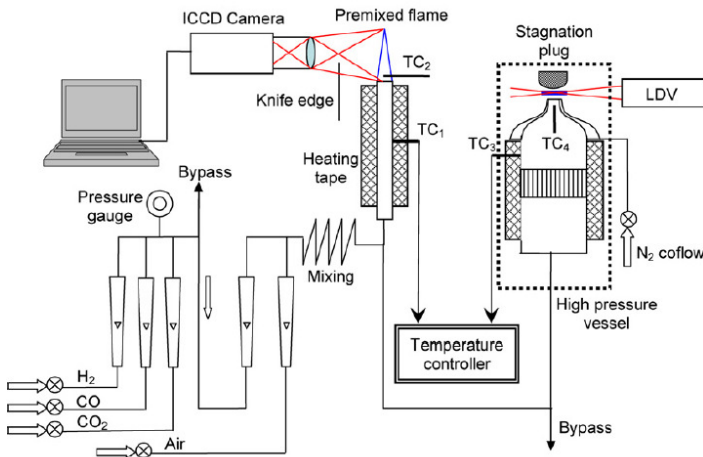
2.4.1 Medições de velocidade de chama - Método da chama cônica

Natarajan et al. (2007) avaliaram os efeitos do pré-aquecimento dos reagentes, da variação da pressão e da diluição com CO_2 de uma mistura combustível constituída por H_2 e CO . Para realizar este trabalho, foram utilizados dois queimadores, um bico de Bunsen para avaliar a influência do pré-aquecimento da misturas e, um segundo queimador que apresenta algumas semelhanças com o bico de Bunsen, porém, utiliza um difusor na saída do tubo que reduz a curvatura da chama e torna os lados da chama retos. Este efeito é obtido devido a formação de um campo de velocidades adequado na superfície de saída do queimador.

Ainda, próximo a superfície de saída do segundo queimador foi adicionado um *plug* de estagnação de aço inoxidável utilizado para gerar uma estagnação no escoamento e permitir medições de velocidade de chama com maior precisão.

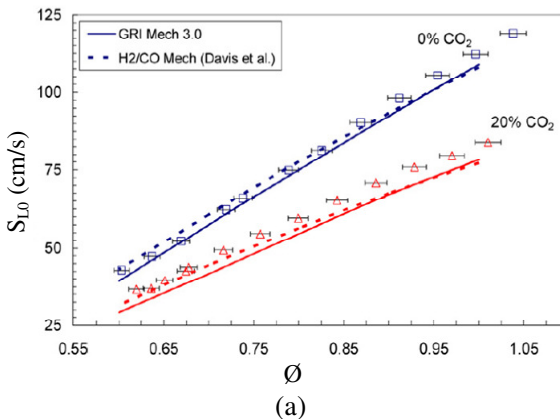
A Figura 2.14 apresenta um desenho esquemático da bancada experimental utilizada por Natarajan e tal. (2007).

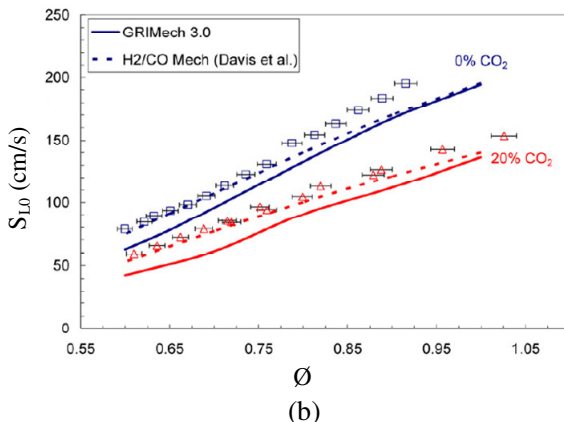
Figura 2.14 – Desenho esquemático da bancada experimental contendo os queimadores utilizados por Natarajan et al. (2007).



Os resultados experimentais obtidos foram comparados com os mecanismos de cinética química GRIMech 3.0 e Davis H₂/CO. A Figura 2.15 apresenta as medições de velocidade de chama obtidas para as misturas combustíveis compostas por H₂/CO e diluídas com 0 e 20% de CO₂.

Figura 2.15 – Velocidades de chama adiabática para misturas combustíveis compostas por: (a) 50% H₂ e 50% CO; (b) 95% H₂ e 5% CO. Ambas as misturas diluídas em 0 e 20% CO₂, sendo $p = 1$ atm e $T_u = 300$ K (Natarajan et al., 2007).

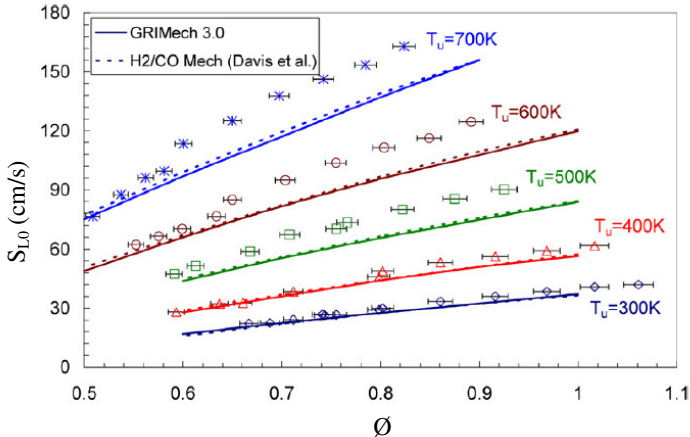




Comparando-se os valores obtidos por Natarajan et al. (2007) com os mecanismos GRI Mech 3.0 e Davis H_2/CO , pode-se observar que houve uma boa concordância no comportamento do modelo numérico, sendo que para os valores obtidos na mistura com 20% de CO_2 e razão de equivalência de 0,95 (Figura 2.15a) a diferença entre o valor experimental e numérico foi de 5%. Para a mistura com 95% de H_2 e 5% de CO (Figura 2.15b), a maior diferença percentual entre o valor experimental e numérico para a mistura com 0% de CO_2 foi em torno de 12%. Pode-se observar também que o modelo Davis H_2/CO apresentou resultados mais próximos dos experimentais do que o modelo GRI Mech 3.0. Em relação ao aumento da concentração de CO_2 na mistura combustível, observa-se que a adição de CO_2 reduz a velocidade de chama devido a redução na temperatura de reação. Comparando-se as velocidades de chama obtidas nas Figura 2.15a e Figura 2.15b, pode-se observar também que o aumento da concentração de hidrogênio na mistura resulta no aumento da velocidade de chama.

Natarajan et al. (2007) avaliaram ainda a influência do pré-aquecimento dos reagentes na velocidade de chama para as misturas combustíveis testadas. Para a mistura contendo 5% H_2 e 95% de CO , os reagentes foram pré-aquecidos para uma faixa de temperatura de 300 a 700 K, enquanto que a faixa de razão de equivalência variou entre 0,5 e 1,0 (Figura 2.16). Os autores constataram que o pré-aquecimento dos reagentes resulta no aumento da velocidade de chama devido a maior temperatura de reação e, conseqüentemente, aumento da taxa de reação do combustível.

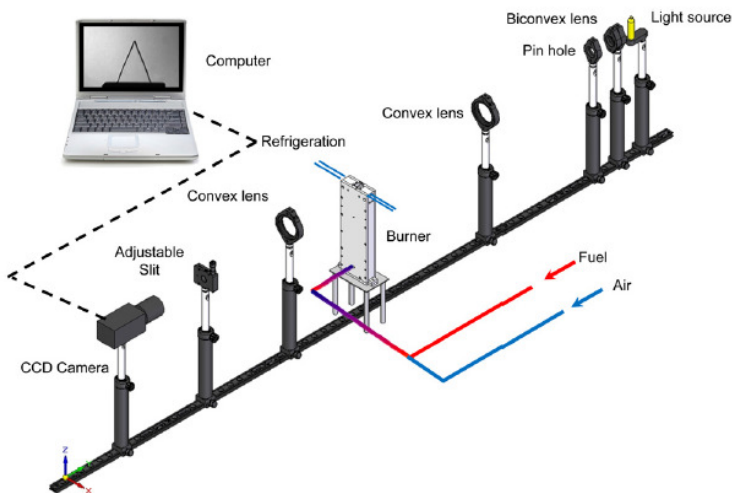
Figura 2.16 – Influência do pré-aquecimento dos reagentes na velocidade de chama adiabática para a mistura com 5% H₂ e 95% de CO utilizando um bico de Bunsen ($p = 1$ atm). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente.



No entanto, os resultados foram comparados com os modelos numéricos GRI Mech 3.0 e Davis H₂/CO, onde pode-se observar que os valores experimentais estavam coerentes com os modelos apenas para baixas temperaturas de pré-aquecimento (300 a 400 K), sendo que para temperaturas maiores que 400 K os valores experimentais e numéricos apresentaram boa concordância apenas para baixos valores de razão de equivalência (0,5 a 0,6). Para razões de equivalência maiores que 0,6 as diferenças aumentaram em até 17%.

Burbano et al. (2011) ampliou a faixa de razão de equivalência utilizada por Natarajan et al. (2007) e avaliou a velocidade de chama adiabática de duas misturas combustíveis, uma constituída por 50% de H₂ e 50% de CO e, outra constituída por 25% de H₂ e 75% de CO. Ambas as misturas foram diluídas em N₂ e CO₂ em até 60 e 20% em volume, respectivamente. Neste trabalho foi utilizado o método do queimador de chama cônica juntamente com método óptico *Schlieren* de captação de imagem para determinar as velocidades de chama das misturas combustíveis testadas. O queimador utilizado para os ensaios foi um queimador de fenda. A Figura 2.17 apresenta um desenho esquemático da bancada experimental contendo um queimador de fendas e o sistema para captação de imagem (*Schlieren*) utilizados por Burbano et al. (2011).

Figura 2.17 – Desenho esquemático da bancada experimental contendo um queimador de fendas e o sistema para captação de imagem (*Schlieren*) utilizados por Burbano et al. (2011).

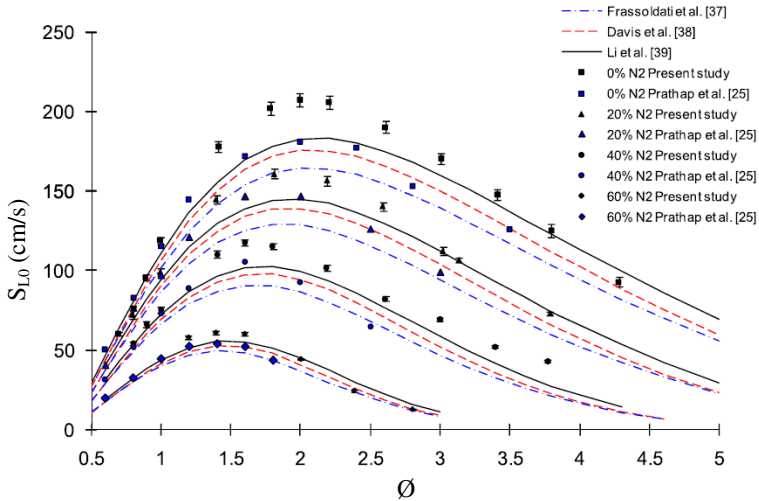


Ao contrário do Bico de Bunsen, o queimador de fendas apresenta uma seção retangular que reduz os efeitos do alongamento de chama e da curvatura no topo da chama. Neste experimento, foram utilizados fendas com dimensões 5 x 14 mm e 10 x 30 mm para possibilitar as medições de altas e baixas velocidades de chama. Um circuito de arrefecimento também foi adicionado na superfície de saída do queimador para manter a temperatura dos reagentes constante.

A Figura 2.18 apresenta a influência do aumento do diluente N_2 na velocidade de chama. O autor comparou os resultados experimentais com o trabalho apresentado por Prathap et al. (2008) e com os modelos numéricos Frassoldati et al. (2007), Davis et al. (2005) e Li et al. (2007).

Pode-se observar que o aumento do N_2 na mistura combustível resulta na redução da velocidade de chama. A máxima diferença entre os resultados experimentais apresentados por Burbano et al. (2011) e Prathap et al. (2008) foi de 15% para a mistura com 0% de N_2 e razão de equivalência igual a 2. Já para a mistura com 60% de N_2 a máxima diferença entre os valores experimentais obtidos pelos autores foi de 9% para a razão de equivalência de 1,3. Contudo, Prathap et al. (2008) utilizou em seu trabalho o método da pressão constante, cujo trabalho será apresentado na Seção 2.4.2.

Figura 2.18 – Influência do aumento do diluente N_2 na velocidade de chama de uma mistura combustível constituída por 50% de H_2 e 50% de CO , para $p = 1$ atm e $T_u = 300$ K (Burbano et al., 2011).



Ainda, os resultados numéricos e experimentais apresentaram boa concordância apenas para a mistura com 60% de N_2 , sendo que as diferenças encontradas entre os trabalhos experimentais e numéricos para as velocidades de chama adiabática podem ser resultado dos diferentes métodos aplicados, das incertezas de medição, dos limites e condições de operação dos modelos, entre outros fatores resultantes de cada método.

He et al. (2012) mediram as velocidades de chama de misturas combustíveis com diferentes concentrações de H_2 utilizando um bico de Bunsen. A Figura 2.19 apresenta um desenho esquemático da bancada experimental utilizada por He et al. (2012).

Para observar o formato cônico da chama foi utilizada a técnica de captação de imagens conhecida por fluorescência induzida por plano laser - PLIF (Nguyen e Paul, 1996).

A Tabela 2.5 apresenta as misturas combustíveis utilizadas por He et al. (2012) compostas por H_2 , CO , CH_4 , N_2 e CO_2 .

Figura 2.19 – Desenho esquemático da bancada experimental utilizada por He et al. (2012).

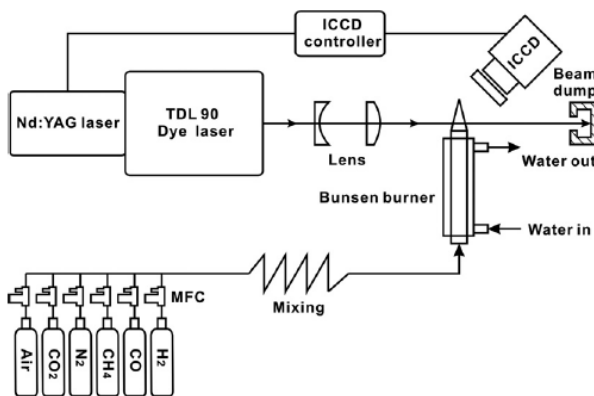


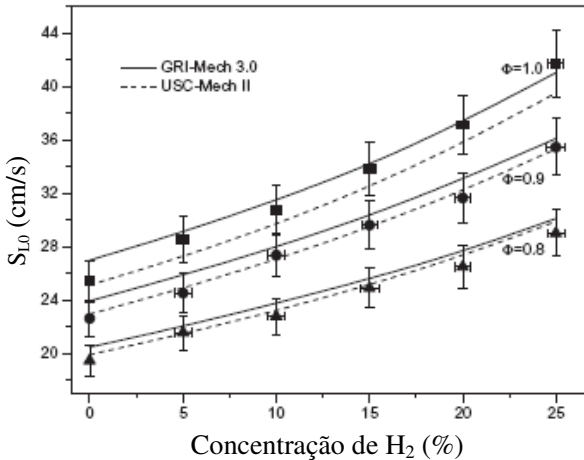
Tabela 2.5 – Misturas combustíveis utilizadas por He et al. (2012)

| Combustível | Composição (%) | | | | | PCI (kJ/kg) |
|-------------|----------------|------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | H ₂ | CO | CH ₄ | N ₂ | CO ₂ | |
| 1 | 0 | 37,4 | 8,9 | 42,7 | 11 | 6180 |
| 2 | 5 | 33,4 | 7,9 | 42,7 | 11 | 6181 |
| 3 | 10 | 29,3 | 7,0 | 42,7 | 11 | 6205 |
| 4 | 15 | 25,3 | 6,0 | 42,7 | 11 | 6207 |
| 5 | 20 | 21,2 | 5,1 | 42,7 | 11 | 6235 |
| 6 | 25 | 17,2 | 4,1 | 42,7 | 11 | 6240 |

Os resultados experimentais foram comparados com os resultados numéricos obtidos com os modelos GRI-Mech 3.0 e USC-Mech II. A faixa de razão de equivalência aplicada foi entre 0,8 e 1,0. A Figura 2.20 apresenta os valores obtidos para velocidade de chama em função da concentração de H₂ para razões de equivalência entre 0,8 e 1,0 (He et al., 2012).

As barras nos símbolos indicam a faixa de incerteza de medição do experimento, neste caso em torno de 2 cm/s para a velocidade de chama adiabática. Para as razões de equivalência de 0,8 e 0,9 os resultados experimentais apresentaram uma boa concordância com os modelos numéricos USC-MechII e GRI-Mech 3.0, sendo que, para ambos os modelos, a máxima diferença obtida entre os valores experimentais e numéricos foi de 6%, para a razão de equivalência 1,0 e para concentrações de H₂ de 25 e 0%, respectivamente.

Figura 2.20 – Medição da velocidade de chama adiabática utilizando um bico de Bunsen para diferentes concentração de H_2 e razões de equivalência entre 0,8 e 1,0 (He et al., 2012).



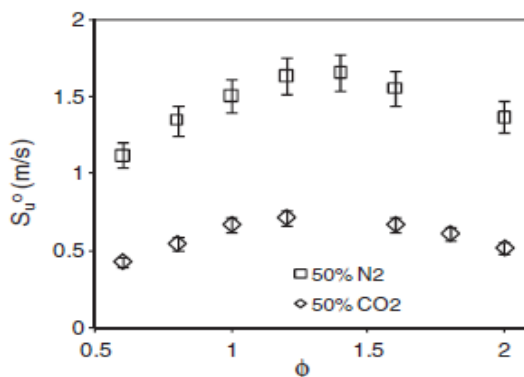
2.4.2 Medições de velocidade de chama - Método da pressão constante

Aplicando o método da pressão constante e utilizando uma câmara de combustão cilíndrica com volume de 40 litros, Prathap et al. (2008) investigaram os efeitos da diluição de N_2 na velocidade de chama adiabática de uma mistura combustível composta por 50% H_2 e 50% CO. A faixa de razão de equivalência utilizada foi de 0,6 a 3,5, enquanto que a concentração de N_2 adicionada na mistura combustível variou entre 0 e 60% mantendo-se a razão de H_2/CO constante. Conforme esperado, os resultados mostram que o aumento da concentração de N_2 resulta na diminuição da velocidade de chama. Além disso, os autores determinaram também o comprimento de Markstein para avaliar a estabilidade de chama. Através destes resultados, pode-se observar que a presença de N_2 resulta no aumento da instabilidade da chama, ou seja, com o aumento da concentração de N_2 , para obter uma chama estável é necessário aumentar a razão de equivalência utilizada.

Na sequência do trabalho, Prathap et al. (2012) seguiram com a avaliação da velocidade de chama utilizando CO_2 como diluente e a mesma mistura combustível apresentada no trabalho anterior (50% H_2 e 50% CO). A razão de equivalência variou entre 0,6 e 3,0. Da mesma

forma que foi observado no trabalho anterior, a adição do CO_2 também resultou na diminuição da velocidade de chama da mistura combustível devido a redução da temperatura de reação (Figura 2.21).

Figura 2.21 - Efeito da diluição de N_2 e CO_2 na velocidade de chama de uma mistura combustível composta por 50% H_2 e 50% CO (Prathap et al., 2012).



Pode-se observar também que para $\phi = 1,0$ a diluição da mistura combustível com CO_2 resulta em uma velocidade de chama 53% menor do que com N_2 . Este efeito pode ser resultado dos mecanismos térmicos devido a diferença na temperatura de chama adiabática entre as misturas que estão sendo avaliadas. Sendo que, para a razão de equivalência igual a 1, a temperatura de chama adiabática para a mistura com 50% de N_2 é de 2652,6 K, enquanto que para a mistura com 50% de CO_2 a temperatura de chama adiabática é de 2373,1 K.

Outras medições de velocidade de chama para etano, etileno, acetileno e monóxido de carbono utilizando o método da pressão constante podem ser encontradas em Wu et al. (2011).

2.4.3 Medições de velocidade de chama - Método do volume constante

De forma geral, o método do volume constante costuma ser aplicado utilizando-se a técnica *Schlieren* para a captação da imagem da frente de chama (Takizawa et al., 2005; Burke et al., 2007).

Huang et al. (2006) avaliaram e mediram as velocidades de chama de misturas compostas por H_2 e gás natural, onde foi observado que o aumento da concentração de hidrogênio na mistura combustível

composta por H₂/GN resulta no aumento da velocidade de chama, sendo que a concentração de H₂ presente na mistura variou de 0 a 100%. Os autores apresentaram também correlações para o cálculo das velocidades de chama para o GN, o H₂ e misturas de H₂/GN. O gás natural utilizado pelos autores é composto essencialmente por 96,2 % de metano, 1,1 % de etano e 2,5 % de dióxido de carbono. As Equações (2.38) a (2.40) apresentam as correlações desenvolvidas pelos autores,

$$u_0 = -150,84 \phi^3 + 287,6 \phi^2 - 96,327 \phi - 1,2924 \quad (2.38),$$

$$u_{100} = 51,902 \phi^3 - 394,46 \phi^2 + 835,14 \phi - 267,07 \quad (2.39),$$

$$\frac{u_x - u_0}{u_{100} - u_0} = 0,00737 \exp\left(\frac{x}{20,38}\right) + 0,00334 \quad (2.40),$$

sendo u_0 a velocidade de chama adiabática para o GN, u_{100} a velocidade de chama adiabática para o H₂ e x a fração de H₂ presente na mistura. No entanto, estas correlações são válidas apenas para as condições de testes apresentadas pelos autores, tais como, faixa de razão de equivalência entre 0,6 e 1,4, temperatura dos reagentes de 300 K, pressão de 1 atm e para a mesma composição do gás natural.

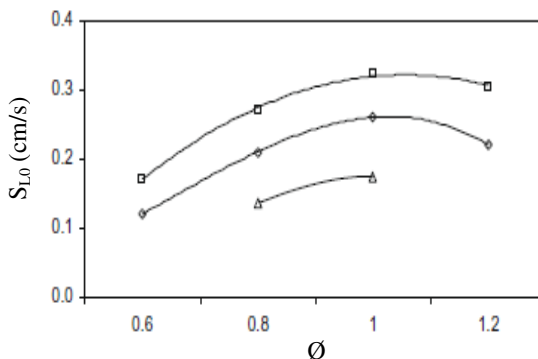
Monteiro et al. (2010) mediram experimentalmente as velocidade de chama adiabática de misturas de *syngas* pré-misturas com o ar. Com base nos resultados obtidos, apresentaram também as correlações para o cálculo das velocidades de chama para as misturas testadas. O método utilizado pelos autores foi o de volume constante e a técnica *Schlieren* para a captação das imagens. O reservatório de volume constante utilizado possui dimensões de 70 x 58 x 120 mm. A Tabela 2.6 apresenta as composições das misturas de *syngas* utilizadas no trabalho.

Tabela 2.6 - Composições de *syngas* utilizadas por Monteiro et al. (2010).

| Mistura | Composição do <i>syngas</i> (% vol.) | | | | | PCI (kJ/kg) |
|---------|--------------------------------------|----|-----------------|-----------------|----------------|-------------|
| | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | N ₂ | |
| 1 | 11 | 24 | 9 | 3 | 53 | 4.524 |
| 2 | 17 | 21 | 13 | 1 | 48 | 4.252 |
| 3 | 9 | 14 | 20 | 7 | 50 | 4.196 |

As razões de equivalência utilizadas foram entre 0,6 e 1,2. A Figura 2.22 apresenta as velocidades de chama medidas para as 3 misturas de *syngas* utilizadas por Monteiro et al. (2010).

Figura 2.22 - Medições de velocidade de chama para misturas de *syngas* apresentadas na Tabela 2.6 realizadas por Monteiro et al. (2010). Símbolos: quadrado - Mistura 2; diamante - Mistura 1; triângulo - Mistura 3.



Os valores de velocidade de chama apresentados na Figura 2.22 foram calculados considerando o efeito de alongamento da chama. Ainda, na figura pode-se observar que a mistura que contém a maior parcela de hidrogênio apresentou a maior velocidade de chama. Além disso, a mistura 3 possui uma parcela maior de CO_2 em relação as outras, contribuindo para a redução da velocidade de chama devido a menor temperatura de reação química.

Com base nos resultados experimentais, Monteiro et al. (2010) determinaram as correlações para o cálculo da velocidade de chama adiabática para as misturas testadas. As equações abaixo apresentam as correlações desenvolvidas pelos autores,

$$u_1 = -0,8125 \phi^2 + 1,6375 \phi - 0,5725 \quad (2.41),$$

$$u_2 = -0,7313 \phi^2 + 1,5428 \phi - 0,4924 \quad (2.42),$$

onde u_1 é a velocidade de chama adiabática para a Mistura 1 e u_2 é a velocidade de chama para a Mistura 2, sendo que ambas as misturas estão apresentadas na Tabela 2.6. Para a Mistura 3 não foi possível obter

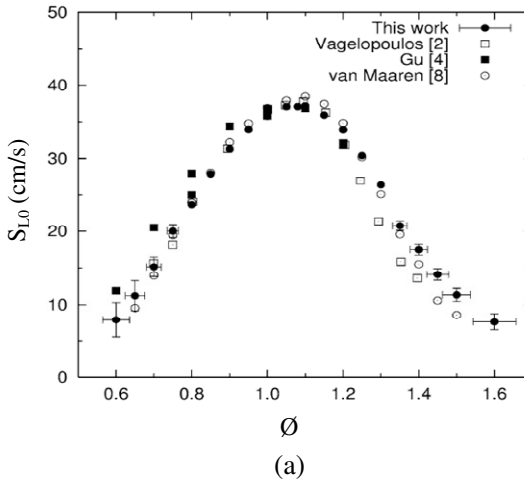
informações suficientes para determinar uma correlação, devido a dificuldade de ignitar a mistura.

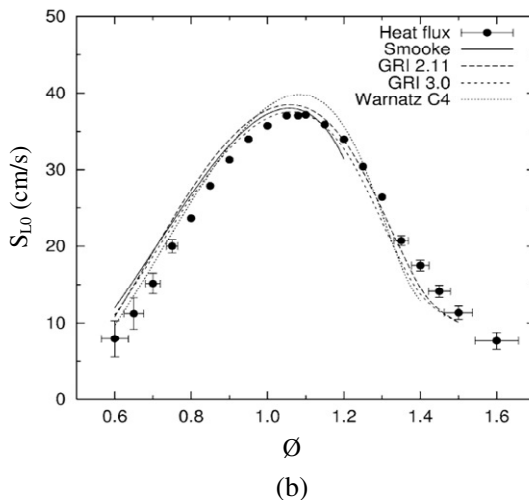
Contudo, deve-se ressaltar que as correlações apresentadas por Monteiro et al. (2010) são válidas para as seguintes condições: faixa de razão de equivalência entre 0,6 e 1,2; temperatura inicial de 298 K; pressão inicial de 1 atm e para as mesmas composições das misturas apresentada na Tabela 2.6.

2.4.4. Medições de velocidade de chama - Método do queimador plano

Bosschaart et al. (2004) mediram as velocidades de chama de hidrocarbonetos pré-misturados com ar utilizando um queimador de chama plana através do método do fluxo de calor. Os hidrocarbonetos utilizados foram o metano, etano, propano, *n*-butano e *iso*-butano. A Figura 2.23a apresenta as velocidades de chama para metano e ar pré-misturados medidas experimentalmente. A Figura 2.23b mostra as velocidades de chama obtidas numericamente através dos mecanismos Smooke's, GRI 2.11, GRI 3.0 e Warnatz Scheme.

Figura 2.23 - Velocidades de chama para o metano e ar pré-misturados medidas (a) experimentalmente e (b) calculadas numericamente (Bosschaart et al., 2004).





Pode-se observar na Figura 2.23a que os valores obtidos utilizando o queimador de chama plana estão próximos dos valores apresentados por outros autores. Neste trabalho, a incerteza de medição foi em torno de 1 cm/s. Na Figura 2.23b, os resultados obtidos com os modelos numéricos GRI 2.11 e GRI 3.0 ficaram mais próximos dos valores experimentais. O modelo Smooke obteve melhor concordância nas extremidades da curva, no entanto para as razões de equivalência entre 1,0 e 1,2 as diferenças foram mais acentuadas. Ainda, deve-se observar que os modelos de cinética química são desenvolvidos com base nas medições experimentais, sendo assim, comparar os resultados mais atuais com modelos baseados em resultados anteriores nem sempre possui uma boa concordância.

A Tabela 2.7 apresenta um quadro comparativo das velocidades de chama para alguns hidrocarbonetos nas condições estequiométricas medidas por Bosschaart et al. (2004), Warnatz et al. (1996) e Vagelopoulos e Egolfopoulos (1998).

Pode-se observar no quadro comparativo apresentado por Bosschaart et al. (2004) que os valores obtidos por Vagelopoulos e Egolfopoulos (1998) estão mais próximos de Bosschaart et al. (2004) que os valores obtidos por Warnatz et al. (1996). Além disso, considerando que os resultados obtidos por Warnatz et al. (1996) foram usados para gerar o mecanismo de cinética química Warnatz C4, isto justifica os valores maiores obtidos na análise numérica.

Tabela 2.7 – Quadro comparativo entre os valores experimentais obtidos para as velocidades de chama de hidrocarbonetos medidas por Bosschaart et al. (2004) nas condições estequiométricas e os valores experimentais obtidos por Warnatz et al. (1996) e Vagelopoulos e Egolfopoulos (1998).

| Hidrocarboneto | Warnatz et al. (1996) | Vagelopoulos e Egolfopoulos (1998) | Bosschaart et al. (2004) |
|--|----------------------------|--|-----------------------------|
| | Velocidade de chama (cm/s) | | |
| CH ₄ | 41,8 | 36,7 | 35,7 ± 0,5 |
| C ₂ H ₆ | 51,0 | 40,3 | 40,7 ± 0,5 |
| C ₃ H ₈ | 47,4 | 38,5 | 39,5 ± 0,5 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 44,0 | - | 37,1 ± 0,5 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | - | - | 33,4 ± 0,4 |

Para avaliar experimentalmente a influência do hidrogênio na velocidade de chama adiabática, Coppens et al. (2007) utilizaram um queimador de chama plana e através do método do fluxo de calor mediram as velocidades de chama de combustíveis formados por CH₄ e H₂. Neste experimento, os pesquisadores variaram as composições de H₂ e O₂ e avaliaram a influência desta variação na formação de NO, sendo que a quantidade de H₂ variou entre 0 e 35% e a quantidade de O₂ entre 16,0 e 20,9%. A Figura 2.24 apresenta as velocidades de chama medidas para uma mistura combustível com 35% de H₂.

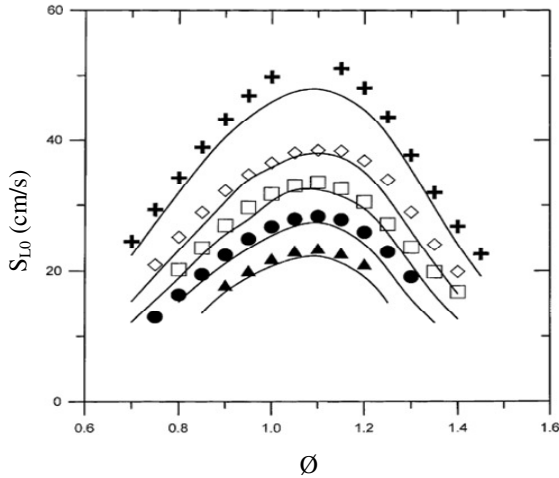
Na figura abaixo pode-se observar que o aumento da quantidade de hidrogênio no combustível resultou no aumento da velocidade de chama. Na estequiometria a velocidade de chama medida para a mistura combustível com 35% de H₂ foi em torno de 50 cm/s.

Ainda, na Figura 2.24 observa-se que o modelo numérico Konnov (2000), representado pelas linhas cheias, utilizado para comparar os resultados permaneceu sempre abaixo dos valores obtidos experimentalmente (símbolos). A justificativa é que o modelo utilizado não foi desenvolvido para simular as misturas combustíveis testadas neste trabalho, mostrando assim a necessidade de se adequar os modelos cinéticos com as misturas combustíveis testadas experimentalmente.

Hermanns et al. (2010) estenderam os resultados obtidos por Coppens et al. (2007) e avaliaram para as mesmas misturas combustíveis o efeito do aumento da temperatura inicial dos reagentes e desenvolveram uma correlação numérica para obter a velocidade de chama destas misturas. As Equações (2.43) a (2.49) apresentam as expressões empíricas para as velocidades de chama das misturas

combustíveis constituídas por CH_4 e H_2 , obtidas com base nas medições realizadas por Coppens et al. (2007) e Hermanns et al. (2010).

Figura 2.24 – Medições de velocidade de chama para uma mistura combustível composta por 65% de CH_4 e 35% de H_2 . Os símbolos representam as quantidades de O_2 inseridas no oxidante em forma decrescente, sendo que a cruz representa 20,9%, seguido por 19%, 18%, 17% e 16% de O_2 . As linhas cheias representam o modelo numérico Konnov (2000) utilizado para comparação (Coppens et al., 2007).



$$S_L(\phi, R_{H_2}, R_{O_2}, T_u) = S_L(\phi, R_{H_2}) \cdot (1 - A \cdot D) \cdot \left(\frac{T_u}{T_0}\right)^{\alpha_T} \quad (2.43)$$

$$S_L(\phi, R_{H_2}) = (1 + \gamma R_{H_2}^\tau) W \phi^\eta \cdot e^{-\zeta(\phi - \sigma - \omega R_{H_2})^2} \quad (2.44),$$

$$R_{H_2} = \frac{X_{H_2}}{X_{H_2} + X_{CH_4}} \cdot 100\% \quad (2.45),$$

$$R_{O_2} = \frac{X_{O_2}}{X_{O_2} + X_{N_2}} \cdot 100\% \quad (2.46),$$

$$A = z_0 + z_1 \phi + z_2 \phi^2 \quad (2.47),$$

$$\alpha_T = v_0 + v_1 \phi + v_2 \phi^2 + v_3 R_{H_2} \quad (2.48),$$

$$D = \left(1 - \frac{R_{O_2}}{20,9}\right) \quad (2.49).$$

Nas expressões anteriores, os termos z_i , v_i , γ , τ , W , η , ζ , σ , ω são constantes fornecidas pelos autores e estão apresentadas na Tabela 2.8. Os termos T_u e T_o representam as temperaturas dos reagentes e do ambiente e os termos R_{H_2} e R_{O_2} representam as proporções de H_2 e O_2 contidas na mistura.

Tabela 2.8 - Constantes utilizadas nas Equações (2.43) a (2.49).

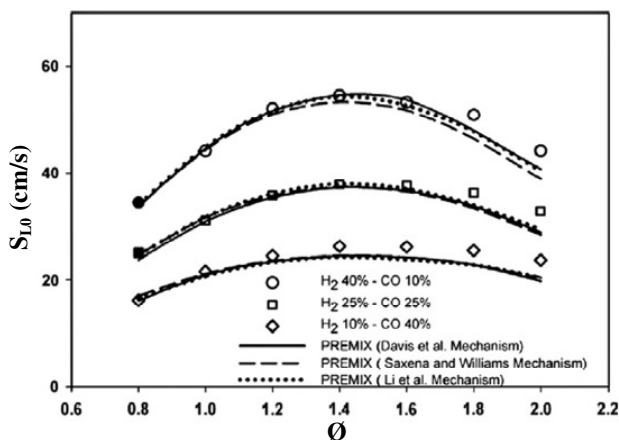
| Constante | Valor | Constante | Valor |
|-----------|----------|-----------|---------|
| z_0 | 10,7787 | τ | 1,3580 |
| z_1 | -15,2661 | W | 48,8082 |
| z_2 | 6,9656 | η | -2,1870 |
| v_0 | 9,1105 | ζ | 6,7619 |
| v_1 | -14,8013 | σ | 1,2103 |
| v_2 | 7,2796 | ω | 0,0002 |
| γ | 0,0034 | - | - |

Deve-se observar que as expressões apresentadas por Hermanns et al. (2010) apresentam uma faixa de condições de uso mais ampla que os demais trabalhos anteriormente apresentados, pois inclui a variação da temperatura inicial dos reagentes e das frações de H_2 e O_2 . Sendo assim, as condições limitantes para o uso das correlações de Hermanns et al. (2010) são: temperatura inicial dos reagentes entre 298 e 418 K; pressão de 1 atm; fração de H_2 entre 0 e 40%; fração de O_2 entre 16 e 20,9% ; razão de equivalência entre 0,7 e 1,4.

Os trabalhos utilizando misturas com H_2 seguiram com as medições da velocidade de chama de misturas combustíveis constituídas por H_2 , CO e CO_2 . Kishore et al. (2011) avaliaram as velocidade de chama de duas misturas combustíveis, uma formada por 5% H_2 e 95% CO e outra por 5% H_2 , 45% CO e 50% CO_2 . Para o desenvolvimento deste estudo foi utilizado um queimador de chama plana e aplicado o método do fluxo de calor para obter as velocidades de chama das misturas. Em seguida, os resultados experimentais foram comparados com resultados numéricos obtidos através do código computacional PREMIX. A Figura 2.25 apresenta as velocidades de chama de misturas combustíveis formadas por CO_2 , H_2 e CO. A composição de CO_2 foi mantida constante para todos os testes em 50%. A razão de equivalência variou entre 0,8 e 2,0. Os resultados experimentais foram comparados

com os mecanismos Davis et al. (2005), Saxena e Williams (2006) e Li et al (2006).

Figura 2.25 - Avaliação das velocidades de chama de misturas combustíveis formadas por CO_2 , H_2 e CO . A composição de CO_2 foi mantida constante em 50% para todos os testes (Kishore et al., 2011).



Na figura acima pode-se observar que os resultados obtidos com os mecanismos químicos estão muito próximos dos valores experimentais, exceto para razões de equivalência maiores que 1,6. Ainda, o mecanismo cinético fornecido por Saxena e Williams (2006) apresentou maiores diferenças em relação ao valor experimental (~11%), sendo que o mecanismo Davis et al. (2005) foi o mais adequado para as misturas testadas pelos autores dentro da faixa de razão de equivalência de 0,8 a 2,0.

Outros trabalhos utilizando queimador de chama plana podem ser encontrados em Konnov et al (2002) e Wang et al. (2012). De forma geral, pode-se observar que um maior número de medições de velocidade de chama de misturas combustíveis e modelos mais adequados são necessários para prever e avaliar o efeito da composição das misturas combustíveis em queimadores industriais.

2.5 MÉTODOS ÓPTICOS PARA VISUALIZAÇÃO DA CHAMA

A propagação da luz em meios homogêneos acontece de forma uniforme, porém, em meios heterogêneos ou com diferenças de

densidade, a propagação da luz sofre mudanças de direção devido aos diferentes índices de refração. Vários processos podem alterar a densidade do meio localmente. Por exemplo, turbulência, convecção térmica, combustão e outros. Para melhor visualizar esses processos as duas principais técnicas utilizadas são os métodos *Shadowgraph* e *Schlieren*.

Apesar destes dois métodos parecem semelhantes na sua aplicação, os resultados obtidos podem ser bem diferentes. O *shadowgraph* é a sombra de um objeto projetada em um painel, cuja resposta gerada é a derivada segunda do índice de refração, $\partial^2 n / \partial x^2$. Enquanto que o *schlieren* é uma imagem óptica formada por lentes, cuja resposta gerada é a primeira derivada do índice de refração, $\partial n / \partial x$. Sendo assim, o *schlieren* é um método que apresenta maior sensibilidade a variação da densidade do meio do que o método *shadowgraph*.

Porém, o *schlieren* necessita de maior esforço técnico para ser utilizado, como lentes colimadoras e uma *knife-edge* (ou algum outro tipo de objeto para cortar os raios de luz) para projetar a imagem com clareza, sendo que o *shadowgraph* não necessita destas ferramentas, portanto, tornando-se um método mais simples de ser aplicado. Além disso, deve-se ressaltar também que o *shadowgraph* fornece na sombra projetada uma ampliação do objeto em análise, ressaltando certas características do objeto nas quais pode-se ter interesse, dependendo do tipo de análise que o usuário deseja.

A seguir, serão apresentados estes dois métodos de forma mais detalhada.

2.5.1 Método shadowgraph

Este método é realizado através da análise da sombra de um meio não homogêneo. Devido às heterogeneidades presentes no meio a ser estudado, a luz que atravessa o meio sofre uma mudança de direção, possibilitando a visualização dessas heterogeneidades em uma simples sombra.

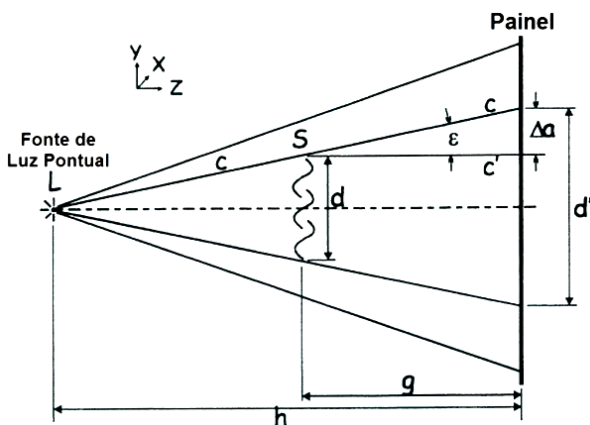
De forma geral, a luz é projetada contra o meio heterogêneo formando uma sombra com perturbações. Estas perturbações na sombra acontecem devido à refração dos raios luminosos os quais geram regiões com menor e maior intensidade luminosa, fato devido à ausência ou sobreposição de raios luminosos.

A visualização da sombra pode ser tanto pela foto de um painel onde a sombra está projetada, como por uma captura direta da sombra

por uma câmera. Dependendo do experimento e do meio a ser visualizado, lentes e espelhos também podem ser utilizados.

O *direct shadowgraph* é a forma mais simples deste método ser aplicado. Esta técnica necessita apenas de um ponto de luz, o meio a ser visualizado e uma tela plana que possibilite a visualização da sombra. A Figura 2.26 mostra um diagrama esquemático deste método.

Figura 2.26 – Diagrama esquemático do método *direct shadowgraph* com luz divergente. (Adaptado de Settles, 2001).



O ângulo formado pela refração da luz incidente é chamado de ϵ , e este ângulo aliado a distancia causa um desvio de ao raio de luz.

Em busca de entender melhor o método e seus parâmetros, Schardin (1942) estudou o efeito dessas distâncias na qualidade da imagem. Seguindo este caminho, foi apresentado que a maior sensibilidade é encontrada quando a razão entre as distâncias g por h são iguais a 0,5, ou seja, o objeto em análise encontra-se no centro entre o painel e a fonte de luz. A Figura 2.27 mostra uma superfície de um vidro com muitas falhas e estrias, onde Schardin (1942) compara a imagem para diferentes valores de g/h .

Pode-se observar que para valores de mais próximos de 0,5 as ranhuras presentes nas imagens tornam-se mais nítidas e a qualidade da imagem melhora. Schardin (1942) fez também testes para e observou que quanto mais longe de 0,5 menor a nitidez da imagem.

Outro fator que deve ser levado em consideração é o diâmetro da fonte de luz, aqui chamado de D_{FL} . A Figura 2.28 mostra um diagrama

esquemático de um *direct shadowgraph* para uma fonte de luz não pontual.

Figura 2.27 – Imagens obtidas por Schardin (1942) mostrando a diferença na sensibilidade do método para $0 \leq g/h \leq 0,5$. Sendo, (a) $g/h = 0,05$; (b) $g/h = 0,1$; (c) $g/h = 0,4$ e (d) $g/h = 0,5$. (Reproduzido de Settles, 2001)

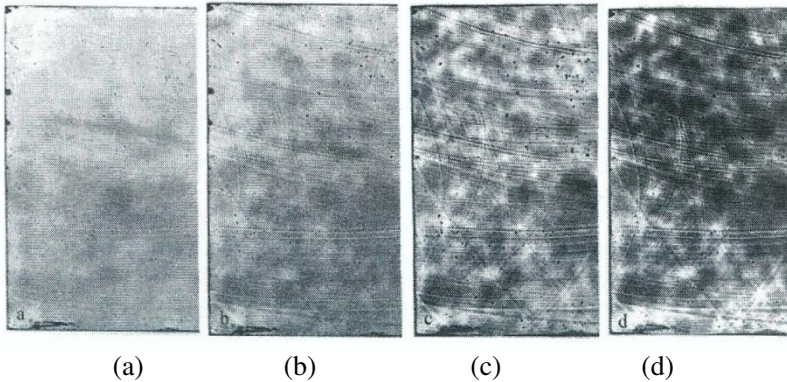
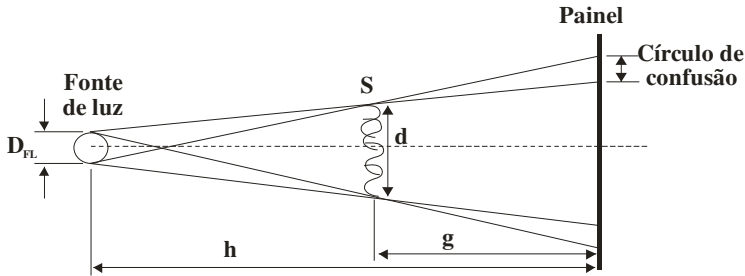


Figura 2.28 – Diagrama esquemático de um *direct shadowgraph* para uma fonte de luz não pontual. (Adaptado de Settles, 2001).



O diâmetro da fonte de luz é importante, pois como mostra a figura acima, os raios de luz podem sobrepor-se e gerar uma região chamada de círculo de confusão. Esta região atrapalha a visualização da imagem projetada no painel, pois raios de luz emitidos de diferentes pontos podem sofrer refrações diferentes e distorcer a sombra que era de fato para aparecer. Sendo assim, para reduzir este efeito, ou seja, reduzir o círculo de confusão, deve-se utilizar uma fonte de luz com o menor diâmetro possível.

Desta forma, pode-se observar que as principais características para aumentar a sensibilidade do método são:

Fazer com que o valor de h seja o maior possível;

Posicionar o objeto a ser estudado na metade da distância entre a fonte de luz e o painel de visualização;

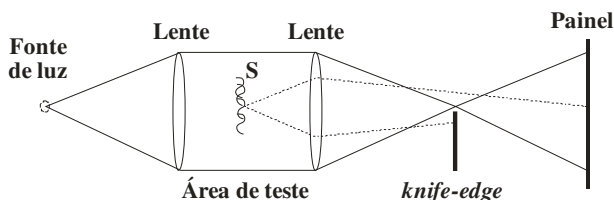
Reduzir o diâmetro da fonte luminosa para o menor valor possível.

A seguir será apresentado o método *schlieren* para visualização de imagens.

2.5.2 Método *schlieren*

O *schlieren* é uma técnica semelhante ao *shadowgraph*, porém, é uma imagem direta obtida por lentes e não uma sombra. A Figura 2.29 apresenta um diagrama esquemático do método *schlieren*.

Figura 2.29 - Diagrama esquemático mostrando a forma mais simples de aplicação do método *schlieren* (Adaptado de Settles, 2001).



No *schlieren* o feixe de luz atravessa a primeira lente colimadora e, em seguida, a segunda lente reorienta o feixe para uma imagem pontual. A partir daí, o feixe atinge um painel de visualização e forma uma imagem real e invertida do objeto em análise. Neste ponto, o sistema óptico é meramente um projetor e apresenta uma imagem opaca no painel de visualização, como silhuetas ao redor do objeto. Objetos transparentes não podem ser visualizados no *schlieren* até que seja adicionado um *knife-edge* após a segunda lente colimadora, sendo que a sua função é “cortar” parte da luz refratada e dar nitidez à imagem projetada. Na prática, essa *knife-edge* pode ser uma lâmina de metal.

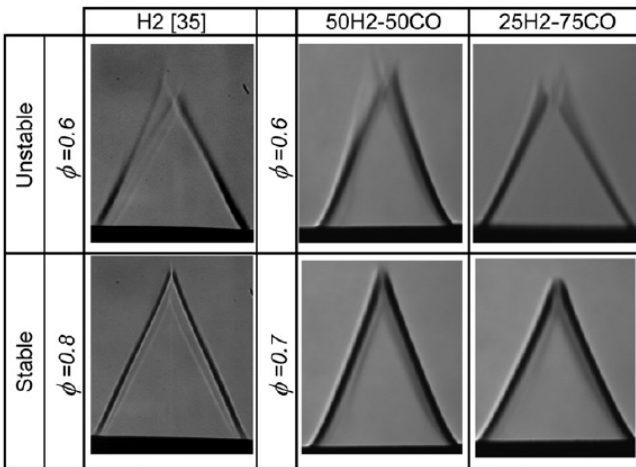
Ainda, aproximando-se a *knife-edge* em direção ao painel de visualização nada acontece até que de repente a imagem projetada é bloqueada e o painel de visualização pode torna-se escuro. Assim, tem-se a escolha de um painel de visualização claro ou escuro, sendo que

com o primeiro torna-se mais fácil posicionar corretamente a *knife-edge*, ou seja, antes do bloqueio da imagem projetada.

Devido a estas características, o método *schlieren* requer maior esforço técnico que o *shadowgraph*. No entanto, ele consegue capturar imagens com maior nitidez, com contraste de cores e de partículas com tamanho muito pequeno.

Burbano et al. (2011) utilizaram em seu trabalho o método *schlieren* para identificar a frente de chama formada na superfície de saída de um queimador de fendas e assim, medir as velocidades de chama adiabática de misturas de H_2 e CO. A bancada experimental construída pelos autores aplicando o método *schlieren* está apresentada na Figura 2.17. A Figura 2.30 apresenta as imagens da frente de chama obtidas por Burbano et al. (2011) para diferentes concentrações de H_2 e CO e para razões de equivalência entre 0,6 e 0,8.

Figura 2.30 - Imagens da frente de chama utilizando um queimador de fendas obtidas com o método *schlieren* (Burbano et al., 2011).



Na figura acima pode-se observar que para razões de equivalência menores que 0,7 a frente de chama sofre perturbações que impossibilitam a identificação da área da chama e assim, determinar a velocidade de chama adiabática das misturas combustíveis testadas. Chamas estáveis foram possíveis apenas para razões de equivalência acima 0,7. Em chamas pré-misturadas, estas instabilidades podem ser

causadas por efeitos hidrodinâmico, térmico-difusivo ou forças de campo (Burbano et al., 2011).

Ainda, com este método foi possível observar na Figura 2.30 para as chamas estáveis, as diferentes espessuras da frente de chama de acordo com a variação da razão de equivalência e da concentração de CO na mistura combustível.

2.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os trabalhos apresentados na revisão bibliográfica pode-se observar que a quantidade de medições de velocidade de chama com misturas combustíveis ainda é pequena, principalmente se comparada com a gama de possibilidades de composições que essas misturas podem oferecer, a variedade de fontes geradoras e dos diversos processos de purificação.

A Tabela 2.9 apresenta um resumo dos trabalhos apresentados no Capítulo 2 contendo medições de velocidade de chama de misturas combustíveis. A coluna descrita “Correlação” mostra os trabalhos que apresentaram uma correlação para o cálculo da velocidade de chama com base nas medições realizadas pelos autores.

Tabela 2.9 – Resumo dos trabalhos apresentados no Capítulo 2.

| Nr | Autor/Ano | Método aplicado | Componentes da mistura | Faixa de Ø | Temp. (K) | Pressão (atm) | Correlação |
|----|-------------------------|-----------------|---|------------|-----------|---------------|------------|
| 1 | Günther e Janisch, 1972 | Queimador plano | CH ₄ /ar, CO/ar, H ₂ /ar | - | 293 | 1 | Não |
| 2 | Sher e Ozdor, 1992 | Queimador plano | C ₄ H ₁₀ /ar/H ₂ | 0,5 a 1,2 | 270 a 420 | 1 | Sim |
| 3 | Van Maaren et al., 1994 | Queimador plano | CH ₄ /ar | 0,6 a 1,5 | 300 | 1 | |
| 4 | Konnov et al., 2002 | Queimador plano | H ₂ /CO/CO ₂ /ar | 0,7 a 2,5 | 298 | 1 | Não |
| 5 | Bosschaart et al., 2004 | Queimador plano | CH ₄ /ar, C ₂ H ₆ /ar, C ₃ H ₈ /ar, n-C ₄ H ₁₀ /ar, iso-C ₄ H ₁₀ /ar | 0,6 a 1,5 | 295 a 353 | 1 | Não |
| 6 | Coppens et al., 2007 | Queimador plano | CH ₄ /H ₂ /O ₂ /N ₂ | 0,6 a 1,5 | 300 | 1 | Não |
| 7 | Hermanns et al., 2010 | Queimador plano | CH ₄ /H ₂ /O ₂ /N ₂ | 0,6 a 1,5 | 298 a 418 | 1 | Sim |
| 8 | Kishore et al., 2011 | Queimador plano | H ₂ /CO/CO ₂ /ar | 0,8 a 2,0 | 303 | 1 | Não |

| | | | | | | | |
|----|-------------------------|-------------------|---|-----------------|-----------|---------------|-----|
| 9 | Wang et al., 2012 | Queimador plano | CH ₄ /ar/ O ₃ | 0,65 a 1,45 | 300 | 1 | Não |
| 10 | Natarajan et al., 2007 | Queimador cônico | H ₂ /CO/CO ₂ /ar | 0,65 a 1,0 | 300 a 700 | 1 a 5 | Não |
| 11 | Dong et al., 2010 | Queimador cônico | GN/H ₂ /ar | 0,5 a 2,0 | 293 | 1 | Não |
| 12 | Pareja et al., 2011 | Queimador cônico | H ₂ /ar | 0,6 a 2,4 | 300 | 0,947 e 0,767 | Não |
| 13 | Mazas et al., 2011 | Queimador cônico | CH ₄ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O | 0,6 a 1,4 | 300 | 1 | Não |
| 14 | Burbano et al., 2011 | Queimador cônico | H ₂ /CO/ar/N ₂ /CO ₂ | 0,7 a 4,3 | 303 | 0,95 | Não |
| 15 | He et al., 2012 | Queimador cônico | H ₂ /N ₂ /CH ₄ /CO/CO ₂ /ar | 0,8 a 1,0 | 300 | 1 | Não |
| 16 | Huang et al., 2006 | Volume constante | GN/H ₂ /ar | 0,6 a 1,4 | 300 | 1a | Sim |
| 17 | Burke et al., 2007 | Volume constante | H ₂ /CO/CO ₂ /ar, H ₂ /CO/CO ₂ /O ₂ /He | 0,6 a 4,0 | 300 | 1 - 20 | Não |
| 18 | Monteiro et al., 2010 | Volume constante | H ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ /N ₂ /ar | 0,6 a 1,2 | 293 | 1 | Sim |
| 19 | Andrews e Bradley, 1972 | Pressão constante | CH ₄ /ar | - | - | - | - |
| 20 | Prathap et al., 2008 | Pressão constante | H ₂ /CO/ar/N ₂ | 0,6 a 3,0 | 302 | 1 | Sim |
| 21 | Wu et al., 2011 | Pressão constante | C ₂ H ₆ /ar/H ₂ , C ₂ H ₄ /ar/H ₂ , C ₂ H ₂ /ar/H ₂ , CO/ar/H ₂ | 0,7 - 1,0 - 1,6 | 293 | 1 - 20 | Não |
| 22 | Prathap et al., 2012 | Pressão cte. | H ₂ /CO/ar/CO ₂ | 0,6 a 3,0 | 302 | 1 | Sim |

Na tabela acima pode-se observar que apenas os trabalhos de Burbano et al. (2011) e Monteiro et al. (2010) apresentaram medições de velocidade de chama com misturas combustíveis contendo CH₄, CO₂, CO, N₂, O₂ e ar. No entanto, estes trabalhos apresentam um pequeno número de misturas testadas.

Assim, a caracterização de misturas combustíveis pobres ainda é um campo pouco explorado, tanto em relação à velocidade de chama adiabática quanto aos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação global aparente e a ordem de reação global.

Ainda, os métodos atualmente utilizados para medição de velocidade de chama adiabática (exceto o método da chama cônica que apresenta maiores incertezas de medição) exigem grande esforço experimental devido as técnicas ópticas e as extrapolações lineares,

necessárias para os métodos do volume constante e pressão constante, além das dificuldades experimentais relacionadas a construção e instrumentação necessárias para o método do fluxo de calor.

Desta forma, os aspectos citados anteriormente estimularam o desenvolvimento de uma metodologia para medição de velocidade de chama adiabática tecnicamente mais simples de ser aplicada e capaz de fornecer também a energia de ativação global aparente de misturas combustíveis compostas por CH_4 , CO_2 , CO , N_2 , H_2 e ar.

A seguir, será apresentado em detalhes um modelo numérico de uma chama plana adiabática não adiabática, o qual foi elaborado para auxiliar na compreensão da fenomenologia do experimento e no desenvolvimento da metodologia para medição da velocidade de chama plana adiabática.

CAPÍTULO 3 - ANÁLISE NUMÉRICA DE CHAMA PLANA NÃO ADIABÁTICA

Para compreender a fenomenologia do trabalho foi desenvolvido um modelo numérico para uma frente de chama plana, não adiabática e estacionária, posicionada na superfície de uma placa de injeção constituída por uma malha de aço porosa.

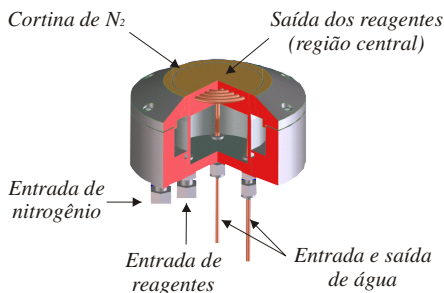
Com este modelo foi possível avaliar o comportamento da frente de chama para diversas velocidades de chama, ou neste caso, velocidades do escoamento. Os parâmetros avaliados com a variação da velocidade de chama foram: a transferência de calor da frente de chama para placa porosa; a transferência de calor da placa de injeção para o sistema de arrefecimento, a transferência de calor da placa de injeção para os reagentes, a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador; a temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador; a temperatura da placa de injeção e as temperaturas da água na entrada e saída do queimador.

Em seguida, serão apresentadas a descrição do modelo, as hipóteses aplicadas, as equações e as condições de contorno utilizadas.

3.1 DESCRIÇÃO DO MODELO NUMÉRICO PROPOSTO

O modelo proposto foi desenvolvido com base no projeto do queimador McKenna utilizado no trabalho (Figura 3.1). Este queimador possui duas entradas para os gases, sendo uma para os reagentes pré-misturados e outra para o nitrogênio.

Figura 3.1- Desenho esquemático do queimador McKenna (Adaptado de <http://flatflame.com/>).

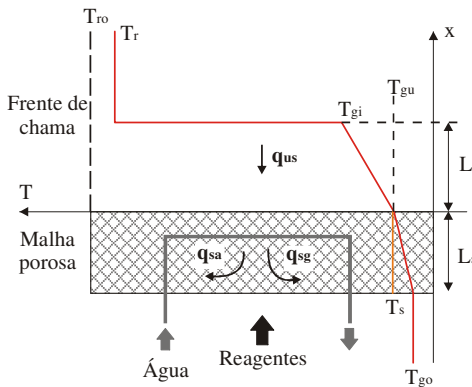


A função do nitrogênio é gerar uma cortina de N_2 envolta da chama, evitando o arraste do oxigênio e a formação de uma chama difusiva, principalmente para misturas ricas. No entanto, neste trabalho não foi utilizada a cortina de nitrogênio para as medições de velocidade de chama.

A região central do queimador, por onde passam os reagentes e ocorre a estabilização da frente de chama plana a uma distância L_r da superfície de saída, é constituída por uma matriz porosa sinterizada de aço inoxidável AISI 316. O queimador também possui uma entrada e saída de água utilizada para arrefecer a matriz porosa, facilitando a estabilização e a obtenção da chama plana para uma ampla faixa de razão de equivalência.

Sendo assim, este modelo é constituído por uma placa de injeção representada por uma estrutura sólida, porosa, com escoamento unidimensional e com trocas de calor entre a frente de chama e a estrutura sólida, o sistema de arrefecimento e os reagentes. O modelo numérico é baseado nas equações de conservação da massa (continuidade) e conservação da energia. A Figura 3.2 apresenta um desenho esquemático do modelo desenvolvido e as representações dos fluxos de calor.

Figura 3.2 - Desenho esquemático representando o modelo numérico da chama plana laminar não adiabática utilizado no trabalho.



Neste modelo a frente de chama, região onde ocorre a liberação de energia devido à reação de combustão, transfere calor por difusão para o meio sólido (q_{us}), que por sua vez, transfere calor para o sistema de arrefecimento (q_{sa}) e para os reagentes (q_{sg}).

Assim, os reagentes são injetados na malha porosa na temperatura ambiente (T_{go}) e recebem calor do meio sólido até atingir a temperatura T_{gu} . Em seguida, os reagentes continuam sendo aquecidos por difusão térmica até atingir a temperatura de ignição (T_{gi}). A temperatura de reação está representada por T_r e T_{ro} é a temperatura de chama adiabática.

As hipóteses simplificativas adotadas foram:

1. Regime permanente;
2. Escoamento unidimensional na direção axial;
3. Transferência de calor por condução e convecção na direção axial;
4. Sem perdas de calor na superfície de entrada dos reagentes;
5. Sem perdas de calor na lateral da malha porosa para o ambiente;
6. Não equilíbrio térmico entre as fases gás e sólido na malha porosa;
7. Temperatura do sólido (T_s) constante;

A temperatura do sólido (T_s) foi considerada constante como uma hipótese simplificada devido à alta condutividade do material e a pequena espessura da placa ($L_s \sim 20$ mm).

3.2 EQUAÇÕES E CONDIÇÕES DE CONTORNO

Para o desenvolvimento do modelo numérico foram aplicados três balanços de energia, sendo um balanço global e dois detalhados. Os balanços detalhados foram realizados na malha porosa (placa de injeção) e na região da frente de chama. A Figura 3.3 apresenta os volumes de controle 1 e 2 aplicados no modelo para realizar os balanços de energia detalhados.

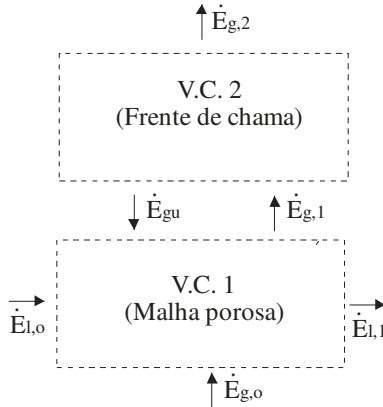
A Equação (3.1) apresenta o balanço de energia global utilizado no modelo.

$$\dot{m}_{ar}h_{ar} + \dot{m}_c h_c = \dot{m}_g h_{prod} + \dot{Q}_l \quad (3.1).$$

No lado esquerdo da equação os termos \dot{m}_{ar} e \dot{m}_c representam as vazões mássicas de ar e combustível presentes nos reagentes, enquanto que h_{ar} e h_c representam as entalpias específicas do ar e combustível.

No lado direito, os termos \dot{m}_g e h_{prod} são a vazão mássica e a entalpia específica dos produtos da combustão. O termo \dot{Q}_l representa a energia transferida da placa de injeção para a água de arrefecimento.

Figura 3.3 - Desenho esquemático representando os volumes de controle (V.C. 1 e V.C. 2) e os fluxos de energia utilizados no modelo numérico.



3.2.1 Balanço de energia na malha porosa

O Volume de Controle 1 corresponde à região da malha porosa. Os termos $\dot{E}_{g,0}$ e $\dot{E}_{g,1}$ representam os fluxos de energia dos reagentes entrando e saindo da malha porosa, enquanto que os termos $\dot{E}_{l,0}$ e $\dot{E}_{l,1}$ representam os fluxos de energia da água de arrefecimento.

Desta forma, o balanço de energia no V.C. 1 torna-se,

$$\dot{Q}_g + \dot{Q}_l = \dot{E}_{gu} \quad (3.2),$$

sendo,

$$\dot{Q}_g = \dot{E}_{g,1} - \dot{E}_{g,0} = \dot{m}_g c_{p,g} (T_{g,1} - T_{g,0}) \quad (3.3),$$

$$\dot{Q}_l = \dot{E}_{l,1} - \dot{E}_{l,0} = \dot{m}_l c_{p,l} (T_{l,1} - T_{l,0}) \quad (3.4).$$

A Equação (3.5) apresenta a expressão utilizada para a transferência de calor por convecção entre a malha porosa e os reagentes, válida para $0 < x < L_s$,

$$\dot{m}_g c_{p,g} \left(\frac{dT_g}{dx} \right) = h_{sg} P_{sg} (T_s - T_g) \quad (3.5).$$

Os termos $c_{p,g}$ e \dot{m}_g representam o calor específico à pressão constante e a vazão mássica dos reagentes, respectivamente. O coeficiente de convecção entre a malha porosa e os reagentes foi designado por h_{sg} . O termo P_{sg} é o perímetro superficial entre a malha e os reagentes.

As condições de contorno aplicadas na Equação (3.5) foram:

$$x = 0; \quad T_g = T_{g,o} \quad (3.6),$$

$$x = L_s; \quad T_g = T_{g,1} = T_{gu} \quad (3.7).$$

Aplicando as seguintes variáveis adimensionais, obtemos,

$$\eta = \frac{x}{L_s} \quad (3.8),$$

$$\theta_g = \frac{T_g - T_{g0}}{T_s - T_{g0}} \quad (3.9),$$

$$NUT_g = \frac{h_{sg} P_{sg} L_s}{\dot{m}_g c_{p,g}} \quad (3.10),$$

$$\frac{d\theta_g}{d\eta} = -NUT_g (1 - \theta_g) \quad (3.11).$$

Resolvendo a Equação (3.11) e substituindo as variáveis adimensionais, a solução para a Equação (3.5) em $x = L_s$ torna-se,

$$T_{gu} = T_{g0} + (T_s - T_{g0}) \left(1 - \exp(-NUT_g) \right) \quad (3.12).$$

Da mesma forma, a Equação (3.13) apresenta a expressão para a transferência de calor por convecção entre o sistema de arrefecimento e a malha porosa,

$$\dot{m}_l c_{p,l} \left(\frac{dT_l}{dx} \right) = h_{sl} P_{sl} (T_s - T_l) \quad (3.13).$$

Os termos $c_{p,l}$ e \dot{m}_l representam o calor específico à pressão constante e a vazão mássica da água no sistema de arrefecimento. O coeficiente de convecção entre a malha porosa e o sistema de arrefecimento foi designado por h_{sl} , o termo P_{sl} é o perímetro superficial. O comprimento da serpentina que constitui o sistema de arrefecimento do queimador McKenna foi designado por L_l e estimado em torno de 220 mm. O diâmetro é de 2 mm.

As condições de contorno para a Equação (3.13) são:

$$x = 0 ; T_l = T_{l,0} \quad (3.14),$$

$$x = L_l ; T_l = T_{l,1} \quad (3.15).$$

Aplicando as seguintes variáveis adimensionais, obtemos,

$$\eta = \frac{x}{L_l} \quad (3.16),$$

$$\theta_l = \frac{T_l - T_s}{T_{l,0} - T_s} \quad (3.17),$$

$$NUT_l = \frac{h_{sl}P_{sl}L_l}{\dot{m}_l c_{p,l}} \quad (3.18),$$

$$\frac{d\theta_l}{d\eta} = -NUT_l(\theta_l) \quad (3.19).$$

Portanto, resolvendo a Equação (3.35) e substituindo as variáveis adimensionais, obtemos a solução da Equação (3.13). Logo,

$$T_{l,1} = T_s + (T_{l,0} - T_s) (\exp(-NUT_l)) \quad (3.20).$$

Os coeficientes de convecção para as transferências de calor entre o meio sólido e a água (h_{sl}) e o meio sólido e os reagentes (h_{sg}) foram determinados considerando um escoamento interno em um duto circular. O diâmetro do duto da água utilizado foi o mesmo medido no queimador McKenna (2 mm).

Assim, o coeficiente de convecção para a água torna-se (Dewitt e Incropera, 2014),

$$h_{sl} = 3,66 \frac{\lambda_l}{d_l} \quad (3.21).$$

Sendo λ_l a condutividade térmica da água e d_l o diâmetro do duto circular. Da mesma forma, o coeficiente de convecção obtido para os reagentes fica,

$$h_{sg} = 3,66 \frac{\lambda_g}{d_p} \quad (3.22).$$

Onde o diâmetro do poro (d_p) na malha porosa foi estimado em 0,5 mm.

3.2.2 Balanço de energia na frente de chama

O balanço de energia aplicado na região da frente de chama (Equação (3.23)) foi realizado através do Volume de Controle 2, conforme apresentado na Figura 3.3.

$$\dot{m}_g c_{p,g} (T_r - T_{g,1}) + \dot{E}_{gu} = \dot{S}_r \quad (3.23).$$

O termo \dot{S}_r corresponde a energia térmica liberada no processo de combustão pela frente de chama, ou seja,

$$\dot{S}_r = \dot{m}_c PCI \quad (3.24),$$

onde \dot{m}_c é a vazão mássica de combustível presente na mistura reagente e PCI é o poder calorífico inferior do combustível.

A energia transferida por difusão entre a frente de chama e a malha porosa (\dot{E}_{gu}) foi determinada com base nas hipóteses de Shvab-Zel'dovich, ou seja, a difusão de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador é igual ao pré-aquecimento dos reagentes (Equação (3.25)),

$$\lambda_g \frac{d^2 T}{dx^2} - \rho_{g,0} S_L c_{p,g} \frac{dT}{dx} = 0 \quad (3.25).$$

Os termos λ_g e $c_{p,g}$ representam a condutividade térmica e o calor específico dos reagentes à pressão constante. As condições de contorno aplicadas na Equação (3.25) são:

$$x = 0 ; T = T_{g,1} = T_{gu} \quad (3.26),$$

$$x = L_t ; T = T_{g,2} = T_r \quad (3.27).$$

A solução da Equação (3.25) pode ser obtida através da seguinte substituição de variáveis:

$$\xi = \rho_{g,o} S_L c_{p,g} \int_0^x \frac{dx}{\lambda_g} \quad (3.28).$$

$$Pe = \rho_{g,o} S_L c_{p,g} \int_0^{L_t} \frac{dx}{\lambda_g} \quad (3.29).$$

$$\theta = \frac{T - T_{gu}}{T_{r0} - T_{gu}} \quad (3.30).$$

Os termos T_{r0} e L_t representam a temperatura de chama adiabática e a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador, respectivamente. Portanto, aplicando-se as variáveis adimensionais nas condições de contorno e na Equação (3.25), obtemos,

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} - \frac{d\theta}{d\xi} = 0 \quad (3.31),$$

$$\xi = 0 ; \theta = 0 \quad (3.32),$$

$$\xi = Pe ; \theta = \theta_{r0} \quad (3.33).$$

Resolvendo a Equação (3.31) com as respectivas condições de contorno adimensionalizadas, obtemos,

$$\frac{\theta}{\theta_{r0}} = \frac{\exp(\xi) - 1}{\exp(Pe) - 1} \quad (3.34).$$

Porém, a difusão de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador pode ser expressa como,

$$\dot{E}_{gu} = -\lambda_g \frac{d^2T}{dx^2} = -(T_{ro} - T_{gu}) \frac{(\rho_{g,0} S_L c_{p,g})^2 d\theta}{\lambda_g d\xi} \quad (3.35).$$

Portanto, substituindo as variáveis adimensionais e resolvendo para $\xi = 0$, obtemos,

$$\dot{E}_{gu} = \frac{(\rho_{g,0} S_L c_{p,g})^2 (T_{ro} - T_{gu})}{\lambda_g \exp(Pe) - 1} \quad (3.36).$$

3.2.3 Velocidade de chama plana laminar

Para uma frente de chama plana com perda de calor para a superfície do queimador, Ferguson e Keck (1979) utilizaram como expressão para a velocidade a razão entre a velocidade de chama com perda de calor e a velocidade de chama adiabática, S_L/S_{L0} . Como esta razão é aplicada para velocidades avaliadas para um mesmo combustível, razão de equivalência e pressão, diversos termos podem ser simplificados facilitando a sua aplicação.

Assim, o mesmo procedimento foi realizado no presente trabalho, porém, a equação utilizada para a velocidade de chama laminar foi obtida do trabalho de Pereira et al. (2009). Esta expressão foi obtida para reações globais de primeira ordem e pode ser aplicada para combustão em meios porosos inertes ou para chamas livres.

Desta forma, aproximando os coeficientes de difusão térmico dos reagentes ($D_{T,g}$) e difusão mássico do combustível ($D_{m,c}$) de acordo com as seguintes equações (Turns, 2000),

$$D_{T,g} = \frac{\lambda_g}{\rho_{g,0} c_{p,g}} \approx T_{rm}^{0,75} T_{g,0} P^{-1} \quad (3.37),$$

$$D_{m,c} \approx T_{rm}^{3/2} P^{-1} \quad (3.38),$$

$$T_{rm} = \frac{(T_r + T_{g,0})}{2} \quad (3.39),$$

o número de Lewis para o combustível torna-se,

$$Le_c = \frac{\lambda_g}{\rho_{g,0} c_{p,g} D_{m,c}} \approx T_{rm}^{-0,75} T_{g,o} \quad (3.40).$$

Sendo T_{rm} a temperatura média de reação e P a pressão de reação. Assim, substituindo a Equação (3.40) na Equação (2.39) desenvolvida por Pereira et al. (2009) e rearranjando os termos, obtemos,

$$S_L^2 = \frac{2A\rho_{f,o}^2 \lambda_g Y_{0n} T_r^a}{(\rho_{g,o}^2 c_{p,g})} \left(\frac{RT_r^2}{EA(T_{ro} - T_{g,o})} \right)^2 (T_{rm}^{-0,75} T_{g,o})(1 - \phi) \exp\left\{ \frac{-EA}{RT_r} \right\} \quad (3.41).$$

Portanto, a razão entre a velocidade de chama com perda de calor e a velocidade de chama adiabática (S_L/S_{LO}) torna-se,

$$\frac{S_L}{S_{LO}} = \left(\frac{T_r}{T_{ro}} \right)^{5/4} \exp\left\{ \frac{-EA}{2R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ro}} \right) \right\} \quad (3.42).$$

A expressão de S_L/S_{LO} foi determinada considerando o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação global aparente (EA) constantes para velocidades de chama obtidas com a mesma razão de equivalência e pressão de reação.

3.3 RESULTADOS NUMÉRICOS

O modelo numérico foi avaliado para uma mistura estequiométrica de metano e ar pré-misturados, com temperatura inicial dos reagentes de 300 K e pressão de 1 atm.

Os principais dados de entrada fornecidos ao modelo foram: a velocidade de chama (ou do escoamento), a velocidade de chama adiabática, a razão de equivalência, a temperatura inicial dos reagentes e a energia de ativação global aparente.

Como dados de saída, os principais parâmetros obtidos foram: a energia transferida pela placa de injeção para a água de arrefecimento, a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador, a temperatura da placa de injeção, a temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador e a temperatura de reação.

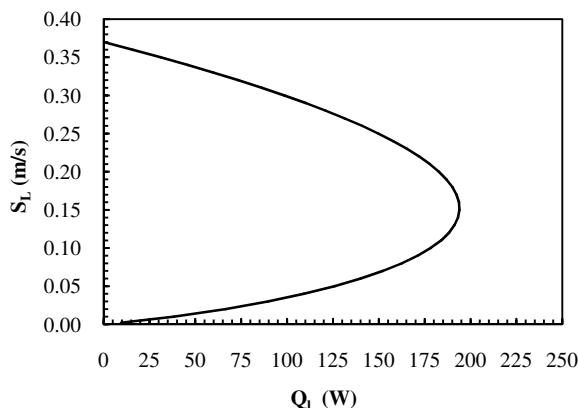
A velocidade de chama adiabática utilizada nesta análise foi de 0,37 m/s (Bosschaart et al., 2004) e a energia de ativação global aparente foi de 221 kJ/mol (Egofopoulos e Law, 1990), ambos para uma

mistura estequiométrica de metano e ar pré-misturados sob pressão atmosférica.

3.3.1 Comportamento da velocidade de chama não adiabática

A Figura 3.4 apresenta o perfil da velocidade de chama em função da perda de calor para água, para o metano e ar pré-misturados ($\phi = 1,0$, $T_o = 300$ K e $P = 1$ atm).

Figura 3.4 – Velocidade de chama em função da perda de calor para água, para metano e ar pré-misturados ($\phi = 1,0$, $T_o = 300$ K e $P = 1$ atm).



O mesmo comportamento para uma chama plana não adiabática foi observado por outros pesquisadores (Eng et al., 1995; Schoegl e Ellzey, 2007), sendo que a velocidade de chama adiabática ocorre quando a perda de calor da chama para a água de arrefecimento é igual a zero. Na Figura 3.4, observa-se inicialmente que com a redução da velocidade de chama, a transferência de calor para a água aumenta até uma determinada região e, em seguida, é reduzida. Este fenômeno ocorre devido a presença de três efeitos simultâneos:

Como a velocidade de chama é igual à velocidade do escoamento (com sinal oposto), a redução da velocidade do escoamento resulta na aproximação da frente de chama para a superfície do queimador, aumentando assim a energia transferida para a água;

A redução da velocidade de chama resulta na diminuição do número de Peclet, inicialmente de uma forma abrupta e, em seguida, suave. Esta redução do número de Peclet implica no aumento da transferência de calor por difusão entre a frente a chama e a superfície

do queimador, elevando assim a transferência de calor para a água de arrefecimento;

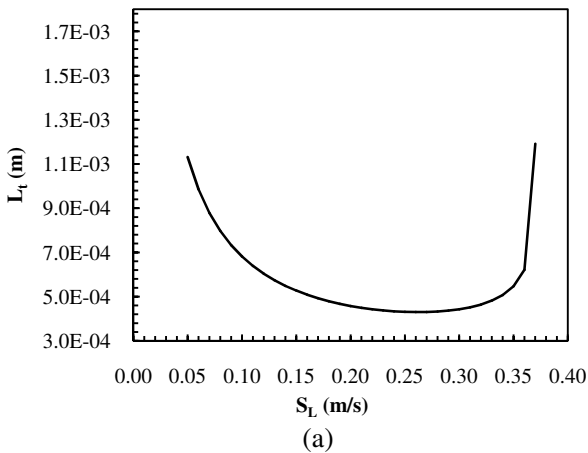
Com a redução da velocidade de chama (ou do escoamento) ocorre também a redução da potência térmica fornecida para a chama, diminuindo a temperatura de reação e resultando no afastamento da frente de chama em relação a superfície do queimador, reduzindo assim a energia transferida para a água.

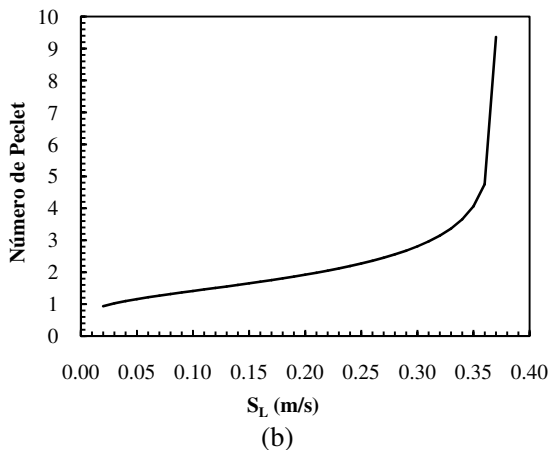
Inicialmente, durante a redução da velocidade de chama o primeiro e segundo efeitos são dominantes e, em seguida, o terceiro efeito torna-se mais importante. Esta análise pode ser melhor compreendida analisando os resultados obtidos para o número de Peclet e a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador.

3.3.2 Variação da distância da frente de chama e do número de Peclet

A Figura 3.5 apresentada (a) a distância entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador e (b) o número de Peclet, ambos em função da velocidade de chama.

Figura 3.5 – (a) Distância entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador e (b) número de Peclet. Ambos em função da velocidade de chama, para metano e ar pré-misturados ($\phi = 1,0$, $T_o = 300$ K e $P = 1$ atm).





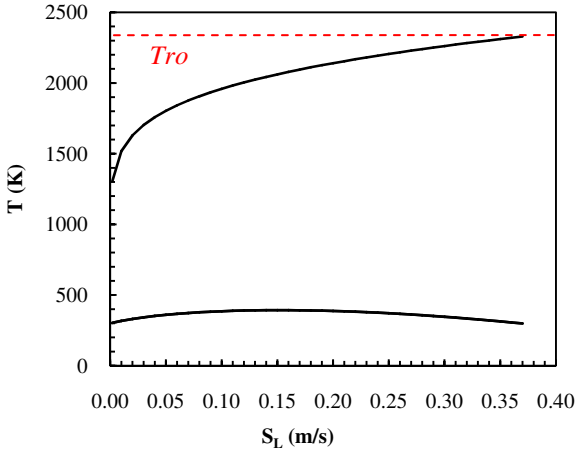
Observa-se que durante a redução da velocidade de chama de 0,37 para 0,25 m/s, ambos os efeitos 1 e 2 são dominantes, ou seja, ocorre simultaneamente a aproximação da frente de chama para a superfície do queimador e a redução do número de Peclet, elevando assim a transferência de calor para a água de arrefecimento.

Contudo, entre as velocidades de 0,25 e 0,18 m/s, a frente de chama afasta-se suavemente da superfície do queimador, porém, a transferência de calor para a água continua aumentando devido a redução do número de Peclet, ou seja, devido ao aumento da difusão térmica entre a chama e a superfície do queimador. Sendo que, para velocidades menores que 0,18 m/s, apenas o terceiro efeito passa a dominar, reduzindo a transferência de calor para água com o contínuo afastamento da frente de chama em relação a superfície do queimador.

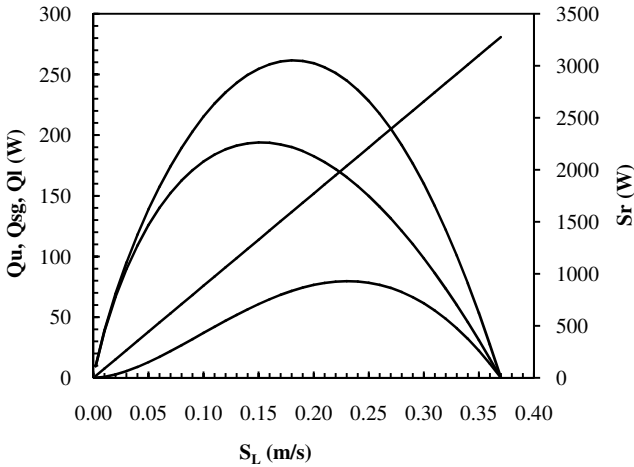
3.3.3 Variação das temperaturas e das taxas de transferência de calor

A Figura 3.6a apresenta as temperaturas de reação (T_r), da placa de injeção (T_s) e dos reagentes na superfície de saída do queimador (T_{gu}). A Figura 3.6b apresenta as taxas de transferência de calor da chama para o queimador (\dot{Q}_u), da placa de injeção para os reagentes (\dot{Q}_{sg}), da placa de injeção para a água (\dot{Q}_1) e a potência térmica total fornecida para a chama (\dot{S}_r).

Figura 3.6 – (a) Temperaturas de reação (T_r), da placa de injeção (T_s) e dos reagentes na superfície de saída do queimador (T_{gu}); (b) Taxas de calor da chama para o queimador (\dot{Q}_u), da placa de injeção para os reagentes (\dot{Q}_{sg}), da placa de injeção para a água (\dot{Q}_l) e potência térmica total fornecida para a chama (\dot{S}_r).



(a)



(b)

A linha tracejada vermelha apresentada na Figura 3.6a representa a temperatura de chama adiabática para o metano e ar pré-misturados ($\phi = 1,0$, $T_o = 300$ K e $P = 1$ atm). Esta temperatura é alcançada quando a

velocidade de chama é igual a velocidade de chama adiabática, resultando na perda de calor igual zero. As temperaturas da placa de injeção (T_s) e dos reagentes na superfície de saída do queimador (T_{gu}) apresentaram valores muito próximos, com uma diferença máxima de 0,8 K para a velocidade de chama de 0,30 m/s.

Na Figura 3.6b, observa-se que a redução da velocidade de chama de 0,37 para 0,25 m/s resulta no aumento da transferência de calor da placa de injeção para os reagentes (\dot{Q}_{sg}) e no aumento do calor transferido para a água (\dot{Q}_1). Em seguida, com a continuidade da redução da velocidade de 0,25 para 0,18 m/s, a frente de chama afasta-se suavemente da superfície do queimador e a transferência de calor da placa de injeção para os reagentes passa a diminuir, apesar da temperatura dos reagentes na superfície do queimador (T_{gu}) ainda estar subindo. Este aumento da T_{gu} é resultado da redução do número de Peclet e, portanto, do aumento da transferência de calor da chama para a superfície do queimador (\dot{Q}_u) até $S_L = 0,18$ m/s, aumentando também a transferência de calor para a água de arrefecimento.

Entre as velocidades de 0,18 e 0,15 m/s, \dot{Q}_u passa a diminuir mas \dot{Q}_1 continua aumentando. Deve-se observar que nesta faixa de velocidade a temperatura da placa de injeção e dos reagentes na superfície do queimador também aumentaram cerca de 2 K, passando de 390,4 para 392,4 K. A partir de $S_L = 0,15$ m/s, o aumento da distância entre a frente de chama e a superfície do queimador (efeito 3) torna-se dominante e \dot{Q}_1 é reduzida.

Os resultados numéricos para o comportamento da velocidade de chama em função da perda de calor para a água de arrefecimento (Figura 3.4) também foram observados experimentalmente, conforme será apresentado no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4 - ANÁLISE EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DA S_L E EA

O método desenvolvido neste trabalho foi obtido através de um aperfeiçoamento do trabalho de Botha e Spalding (1954), cuja velocidade de chama adiabática era determinada através de uma extrapolação linear da velocidade de chama para perda de calor igual a zero (Capítulo 2 – Seção 2.3.6).

Aqui, o método desenvolvido consiste na medição da transferência de calor da chama para a água de arrefecimento (\dot{Q}_l) para diversas velocidades de chama (S_L), mantendo-se a razão de equivalência constante. Desta forma, para uma dada razão de equivalência, obtém-se um conjunto de pontos de S_L e \dot{Q}_l medidos experimentalmente. Em seguida, para cada ponto medido experimentalmente, determina-se a temperatura de reação da frente de chama através de um balanço de energia global, conforme apresentado na Equação (3.1).

Portanto, experimentalmente são medidas as energias transferidas para a água (\dot{Q}_l), a temperatura dos reagentes (ar e combustível) na entrada do queimador e as vazões mássicas de ar e combustível, utilizadas para determinar a razão de equivalência e a velocidade de chama (Equações (2.2) e (2.37)). Ainda, conhecendo-se a temperatura de entrada dos reagentes pode-se determinar também as entalpias do ar e do combustível. Assim, como resultado do balanço de energia obtém-se a entalpia dos produtos e, em seguida, a temperatura de reação (T_r), assumindo-se a combustão completa à pressão constante. Sendo que os valores de entalpia para o cálculo da temperatura de reação foram obtidos utilizando-se o software *Engineering Equation Solver*, cujos dados são baseados nas tabelas *Jannaf*.

Após obter a temperatura de reação (T_r), a velocidade de chama adiabática é determinada através da Equação (3.42), sendo que a energia de ativação global aparente (EA) é um dado de entrada estimado pelo usuário. Em seguida, a EA é ajustada até que a velocidade de chama adiabática seja constante para cada conjunto de pontos medidos (S_L , \dot{Q}_l) experimentalmente. Lembrando que, para um dado conjunto de pontos medidos (S_L , \dot{Q}_l), a razão de equivalência permanece constante e, portanto, a velocidade de chama adiabática também deve ser constante.

Assim, a EA que fornece uma velocidade de chama adiabática aproximadamente constante para um dado conjunto de pontos medidos é a EA obtida do experimento. Enquanto que, a média aritmética das

velocidades de chama adiabáticas para o mesmo conjunto de pontos representa a velocidade de chama adiabática da mistura combustível utilizada no experimento.

Ainda, considerando que para um dado combustível a EA depende apenas da razão de equivalência e da pressão (Iijima e Takeno, 1986), manter a EA constante para cada conjunto de pontos medidos (S_L , \dot{Q}_l) torna-se uma hipótese adequada.

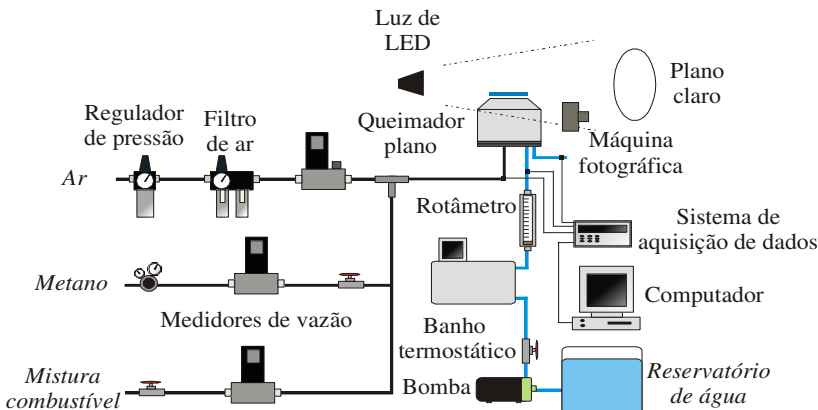
Outros parâmetros relacionados ao método da chama plana podem ser obtidos, tais como: a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador; a temperatura dos reagentes na superfície do queimador e a temperatura da placa de injeção.

A seguir, será apresentada em detalhes a bancada experimental construída para as medições da energia transferida para a água de arrefecimento e a metodologia de ensaio aplicada.

4.1. BANCADA EXPERIMENTAL

A Figura 4.1 apresenta um desenho esquemático da bancada experimental construída para as medições de velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente. O método óptico *Shadowgraph* foi aplicado no experimento para avaliar a planeza da frente de chama que pode ser capturada com o auxílio de uma máquina fotográfica e analisada em um *software* apropriado.

Figura 4.1 - Desenho esquemático da bancada experimental construída para os ensaios de medição de velocidade de chama.



A luz de LED apresentada na figura é utilizada para projetar a imagem da frente de chama no plano claro. Este método é chamado de *direct Shadowgraph* e comumente é utilizado para avaliar o perfil da chama, auxiliando na determinação da velocidade de chama. O diâmetro da fonte de luz (LED) utilizado foi de 3 mm e a distância entre a fonte de luz e o plano claro foi de 880 mm, com o queimador plano posicionado no centro. Esta configuração projeta a frente de chama com uma ampliação de até 140%.

A posição da máquina fotográfica é fixada sempre no mesmo local para garantir que as imagens sejam obtidas sempre do mesmo ponto e com as mesmas dimensões. Esta padronização das imagens é importante para posteriormente facilitar a sua análise

O sistema de arrefecimento é constituído por um reservatório de 1000 litros, uma bomba de água, um rotâmetro, uma válvula agulha e um banho termostático. O rotâmetro utilizado possui uma faixa de vazão de água de 0,06 a 0,6 lpm, em uma escala de 30 cm. A variação da vazão entre os indicadores da escala é de 0,05 lpm, o que confere uma precisão adequada ao experimento.

O banho termostático foi utilizado para manter a temperatura da água na entrada do queimador constante em 25°C para todos os ensaios, com variações de no máximo $\pm 0,2$ °C.

A temperatura da água e dos reagentes são medidas com termopares tipo K a uma distância aproximadamente de 3 cm abaixo da entrada e saída do queimador. Um sistema de aquisição de dados foi utilizado para converter o sinal analógico gerado pelos termopares em um sinal digital. Em seguida, este sinal é enviado para o computador onde pode-se acompanhar as temperaturas da água e dos reagentes em função do tempo.

O sistema de fornecimento de ar era composto por um compressor alternativo, um tanque de armazenamento, um regulador de pressão, um filtro coalescente e um medidor / controlador de ar (OMEGA FMA 773A - 0 a 50 lpm). Com este medidor/controlador as flutuações observadas na linha de ar eram inferiores a 0,05 lpm. Durante os testes, a pressão de ar na linha foi mantida a 2,0 bar (manométrica), enquanto o queimador foi operado sob pressão atmosférica.

O sistema de abastecimento de metano era composto por um cilindro com 99,996% de pureza, uma válvula redutora de pressão e um medidor/controlador (Alicat Scientific - 0 a 5 lpm). O fornecimento da mistura combustível foi realizado através de um cilindro contendo uma mistura gasosa composta por 33,33% de CO, 11,11% de CO₂, 11,11%

de H₂ e 44,44% N₂, seguido por uma válvula redutora de pressão, um medidor de vazão (OMEGA - 0 a 20 lpm) e uma válvula agulha.

A Tabela 4.1 apresenta os principais equipamentos utilizados para a construção da bancada.

Tabela 4.1- Descrição dos principais equipamentos utilizados para construção da bancada experimental.

| Item | Componente | Item | Componente |
|------|---|------|--|
| 1 | Queimador plano McKenna | 7 | Máquina fotográfica Sony DSC - WX7, 16MP |
| 2 | Medidor / Controlador de vazão de ar Omega FMA-773A - 0 a 50 slpm | 8 | Medidor de vazão de água (Rotâmetro) VEB MLW PRÜFGERATE 0,06 a 0,6 lpm - Escala de 30 cm |
| 3 | Medidor / Controlador de vazão de combustível (CH ₄) Alicat Scientific Inc. MC-5SLPM-D - 0 a 5 slpm | 9 | Filtro regulador de pressão de ar e filtro coalescente |
| 4 | Medidor de vazão de combustível (Mistura) Omega FMA 1824 - 0 a 20 slpm | 10 | Luz de LED Potência de 3W - 260 lúmens |
| 5 | Sistema para aquisição de dados Agilent 34970A - 20 canais | 11 | Termopares Omega Tipo K - NiCr / NiAl |
| 6 | Banho Termostático Lauda (RA - 8) | 12 | Bomba de água Schneider |

A Figura 4.2 apresenta uma foto da bancada experimental construída para os ensaios de medição de velocidade de chama plana adiabática.

A seguir será descrita a metodologia de ensaio utilizada para a medição da energia transferida da chama para a água de arrefecimento.

4.2. MÉTODO DE ENSAIO

Durante os ensaios foi observado que para cada razão de equivalência, existe um valor de velocidade de chama para a qual o queimador opera com uma chama que pode ser caracterizada como, na transição entre chamas visivelmente planas e chamas enrugadas.

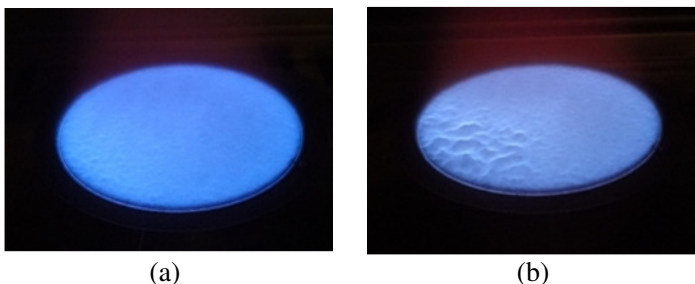
Figura 4.2 - Bancada experimental construída para ensaios de medição de velocidade de chama adiabática.



Para valores de velocidade de chama menores que este de transição, a chama tende a permanecer plana até o início das instabilidades na borda da chama, seguida pela sua extinção com a continuidade da redução da velocidade. Para valores de velocidade maiores que o de transição, os enrugamentos tendem a aumentar.

A Figura 4.3 apresenta duas fotos onde pode-se observar, para metano e ar pré-misturados e $\phi = 1$, a diferença entre a chama (a) plana com $S_L = 26$ cm/s e a chama (b) enrugada com $S_L = 29$ cm/s. Ambas as velocidades são mais baixas do que a velocidade da chama adiabática, porque elas foram afetadas pela perda de calor para o queimador.

Figura 4.3 - Fotos das chamas obtidas para metano e ar pré-misturados e $\phi = 1,0$ com o queimador McKenna, mostrando em (a) a chama plana com $S_L = 26$ cm/s e em (b) a chama enrugada com $S_L = 29$ cm/s.

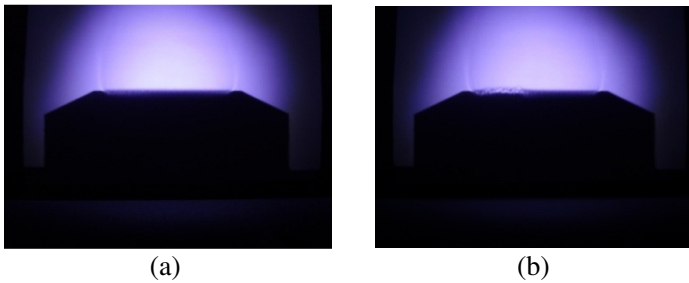


Para as condições descritas na Figura 3, a velocidade de 26 cm/s foi definida como sendo a velocidade crítica de separação entre a chama enrugada e a chama plana. Sendo assim, esta velocidade crítica foi assumida como o limite superior (LSM) para a medição da energia

transferida para a água de arrefecimento. O limite inferior de medição (LIM) foi determinado pelas instabilidades na borda da frente da chama observadas visualmente.

No entanto, para padronizar a determinação deste valor de transição de velocidade de chama adiabática foi utilizado o método de visualização de imagem conhecido como *direct shadowgraph*. Este método foi selecionado pela sua simplicidade de aplicação e por atender de forma satisfatória às necessidades do trabalho. Este método consiste na captação da sombra formada pela chama em um plano claro, conforme desenho esquemático apresentado na Figura 4.1. A Figura 4.4 apresenta as imagens obtidas das frentes de chama apresentadas na figura anterior aplicando o método *direct shadowgraph*, sendo em (a) a chama plana com $S_L = 26$ cm/s e em (b) a chama enrugada com $S_L = 29$ cm/s.

Figura 4.4 - Imagens obtidas das frente de chama mostradas na Figura 4.3 aplicando-se o método *direct shadowgraph*, sendo em (a) a chama plana com $S_L = 26$ cm/s e em (b) a chama enrugada com $S_L = 29$ cm/s, ambas para $\phi = 1$ e metano e ar pré-misturados.



Após a obtenção das imagens foi utilizado um algoritmo para padronizar o seu tratamento. Neste caso, o *software* selecionado foi o MATLAB (Versão 7.9.0) pela sua facilidade de utilização e por possuir as ferramentas computacionais necessárias para análise das imagens. A metodologia para o tratamento das imagens consiste basicamente nos seguintes passos:

Carrega-se no *software* a foto obtida da sombra da frente de chama utilizando-se o método *direct shadowgraph*;

Converte-se a imagem colorida para preto e branco;

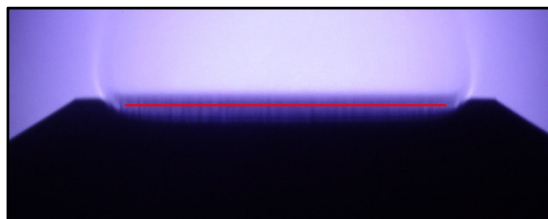
Seleciona-se a região de interesse da imagem, neste caso, a região da frente de chama;

Aplica-se um comando que analisa a intensidade dos pixels na região selecionada;

Por fim, obtém-se um gráfico de intensidade de pixels em função do comprimento da região de interesse (frente de chama).

A linha vermelha apresentada na Figura 4.5 representa a região de interesse selecionada em todas as imagens para a análise da intensidade de pixels. Como a máquina fotográfica foi mantida sempre na mesma posição para todos os pontos de operação, as imagens possuem sempre as mesmas dimensões. Sendo assim, após a seleção da região de interesse, as coordenadas x e y desta região são inseridas no programa e as demais imagens são analisadas sistematicamente para a mesma região. Desta forma, pode-se padronizar a seleção da região de análise evitando assim interferências e minimizando os desvios dependentes do usuário.

Figura 4.5 - Região de interesse selecionada para análise no *software* MATLAB.



Os valores para a intensidade dos pixels fornecidos pelo *software* variam entre 0 e 256, sendo 0 para um pixel totalmente preto e 256 para um pixel totalmente branco. O *software* fornece ainda uma análise estatística para cada gráfico de intensidade de pixels gerado, onde são fornecidos, por exemplo, os valores de máximo, mínimo, desvio padrão e faixa de intensidade.

Neste trabalho, foi considerado que para cada razão de equivalência, a velocidade de chama crítica que corresponde ao LSM apresenta um desvio padrão para a intensidade de pixels (σ_{PI}) igual a 10, sendo que este valor foi obtido após o tratamento das imagens conforme descrito anteriormente. Para velocidades de chama abaixo deste valor, o desvio padrão quase não sofre alterações e pode-se observar visivelmente que o formato da frente de chama também não se altera, permanecendo plana até o início das instabilidades na borda da chama (LIM).

Portanto, a medição da energia transferida da chama para água de arrefecimento foi realizada mantendo-se a razão de equivalência constante e variando-se a velocidade de chama entre o LSM e o LIM. Para cada ponto medido (S_L , Q_l), a chama foi considerada estável quando as temperaturas da água na entrada e saída do queimador permaneciam constantes durante pelo menos 10 minutos. Durante todos os ensaios a vazão de água foi mantida constante em torno de 0,270 lpm e aferida através do método gravimétrico.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para as medições das velocidades de chama plana adiabática do metano pré-mistura com o ar.

4.3 ANÁLISE DE PROPAGAÇÃO DE ERROS

As principais incertezas de medição encontradas no trabalho foram para as vazões de ar, combustível e água, sendo que as vazões de ar e combustível são utilizadas para determinar a razão de equivalência e a velocidade de chama. Enquanto que a vazão de água é utilizada para determinar a energia transferida para a água de arrefecimento.

Portanto, a análise de propagação de erros para a razão de equivalência foi realizada com base nas vazões de ar e combustível, conforme Equação (4.1). A Equação (4.2) apresenta a expressão para o cálculo da incerteza de medição da velocidade de chama, onde foi adicionada uma incerteza em relação ao diâmetro da frente de chama de 1 mm.

$$IM_{\phi} = \sqrt{\left(IM_{\dot{V}_{ar}} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{ar}} \right)^2 + \left(IM_{\dot{V}_{CH_4}} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{CH_4}} \right)^2 + \left(IM_{\dot{V}_{Mist}} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{Mist}} \right)^2} \quad (4.1),$$

$$IM_{S_L} = \sqrt{\left(IM_{\dot{V}_{ar}} \frac{\partial S_L}{\partial \dot{V}_{ar}} \right)^2 + \left(IM_{\dot{V}_{CH_4}} \frac{\partial S_L}{\partial \dot{V}_{CH_4}} \right)^2 + \left(IM_{\dot{V}_{Mist}} \frac{\partial S_L}{\partial \dot{V}_{Mist}} \right)^2 + \left(IM_{d_q} \frac{\partial S_L}{\partial d_q} \right)^2} \quad (4.2).$$

A Equação (4.3) apresenta a expressão utilizada para determinar a incerteza de medição da energia transferida para a água de arrefecimento, conforme segue,

$$IM_{\dot{Q}_l} = \sqrt{\left(IM_{\dot{V}_{ag}} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial \dot{V}_{ag}} \right)^2 + 2 \left(IM_{T_{ag}} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial T_{ag}} \right)^2} \quad (4.3).$$

Para o cálculo da $IM_{\dot{Q}_l}$ foram consideradas as incertezas na medição da vazão de água e na medição da temperatura na entrada e saída do queimador. Assim, as máximas incertezas de medição para as variáveis de interesse estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Máximas incertezas de medição obtidas com a análise de propagação de erros.

| Variável | $\pm IM_i$ | Variável | $\pm IM_i$ |
|-------------|------------|----------------------------|------------|
| \emptyset | 0,03 | \dot{V}_{ag} (lpm) | 0,005 |
| S_L (m/s) | 1,5 | \dot{V}_{ar} (lpm) | 0,40 |
| Q_l (W) | 4 | \dot{V}_{CH_4} (lpm) | 0,04 |
| T (°C) | 0,1 | $\dot{V}_{Misturas}$ (lpm) | 0,16 |

A repetibilidade obtida com o experimento foi de 1% para a medição da velocidade de chama adiabática e de 15% para a medição da energia de ativação global aparente, sendo que este último sofre maior efeito devido a incerteza de medição da vazão de água e a incerteza da temperatura, estimada pelo fabricante em torno de 1°C.

4.4 RESULTADOS PARA O METANO

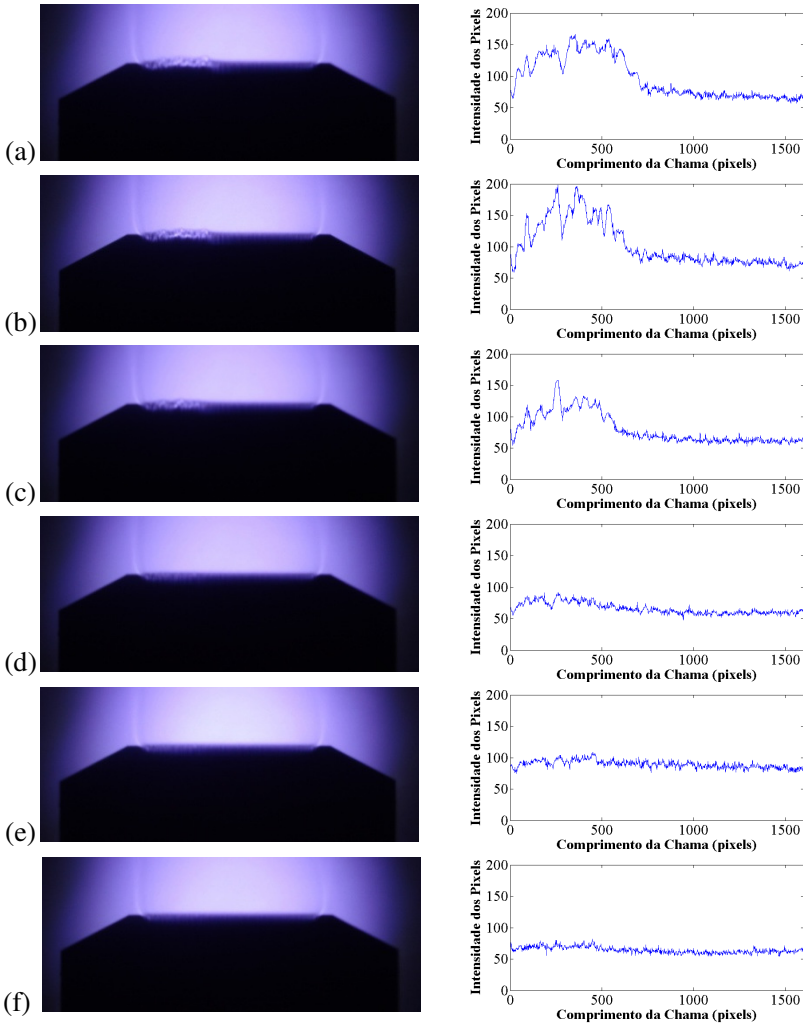
O método desenvolvido neste trabalho foi validado medindo-se as velocidades de chama adiabáticas e a energia de ativação global aparente para o metano e ar pré-misturados, com razões de equivalência entre 0.75 e 1.05.

Nesta análise também foram avaliados parâmetros como: a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador, a temperatura de reação, a temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador e as taxas de transferência de calor entre a frente de chama e o queimador e entre o queimador e os reagentes.

4.4.1 Análise das imagens da frente de chama

A Figura 4.6 apresenta as imagens da frente de chama para $\emptyset = 1$ e S_L entre 26 e 31 cm/s obtidas utilizando-se o método *direct shadowgraph* e, ao lado da imagem, a correspondente análise da intensidade de pixels realizada com o *software* MATLAB.

Figura 4.6 – Imagens da frente de chama e análise da intensidade de pixels para $\varnothing = 1$ e S_L igual a (a) 31 cm/s, (b) 30 cm/s, (c) 29 cm/s, (d) 28 cm/s, (e) 27 cm/s e (f) 26 cm/.



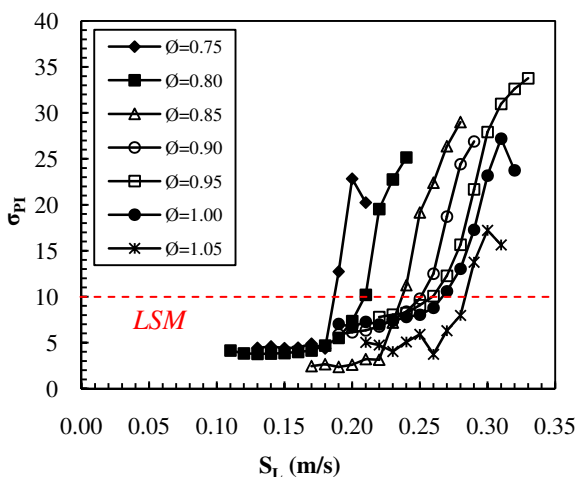
Pode-se observar que para a velocidade de 31 cm/s os enrugamentos são maiores, resultando em maiores intensidades de pixels na região da frente da chama. Sendo que nesta região, devido aos enrugamentos, a luz atravessa com maior facilidade a frente de chama,

resultando no maior número de pixels claros e, portanto, no aumento do valor da intensidade de pixel.

No entanto, com a redução da velocidade de chama, a frente de chama tende a tornar-se plana e a curva de intensidade de pixels torna-se mais linear, sendo que o ponto de transição entre a chama enrugada e plana foi para velocidade de 28 cm/s. Para valores de velocidade de chama menores, a frente de chama não sofre alterações, permanecendo plana até o momento em que ocorrem instabilidades na borda da chama, seguidas da sua extinção.

O mesmo procedimento foi realizado para as razões de equivalência entre 0,75 e 1,05, sendo que para cada ponto de velocidade de chama e razão de equivalência foi obtido o respectivo gráfico de intensidade de pixels e, para cada gráfico, o valor do desvio padrão calculado pelo *software* MATLAB. Assim, a Figura 4.7 apresenta os valores do desvio padrão da intensidade de pixels em função da velocidade de chama, obtidos das imagens analisadas para as razões de equivalência entre 0,75 e 1,05.

Figura 4.7 - Valores do desvio padrão da intensidade de pixels em função da velocidade de chama obtidos das imagens analisadas para as razões de equivalência entre 0,75 e 1,05.



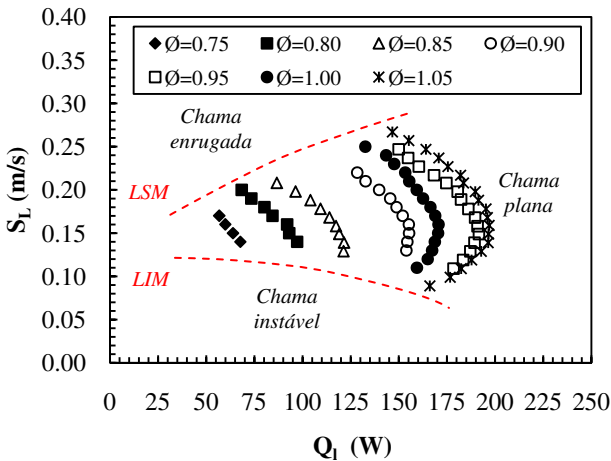
Para todas as razões de equivalência avaliadas, quando o desvio padrão calculado para cada ponto de velocidade de chama encontrava-se abaixo de 10, podia-se observar que a frente de chama estava plana e o gráfico de intensidade de pixels linear. Assim, este valor de desvio

padrão foi considerado o ponto de transição entre a chama enrugada e a chama plana. Portanto, a linha vermelha apresentada na Figura 4.7 representa o limite superior de medição (LSM), ou seja, para cada ϕ , as medições da energia transferida para a água de arrefecimento foram realizadas apenas para as velocidades de chama que estavam abaixo do LSM.

4.4.2 Medição da energia transferida para a água

A Figura 4.8 apresenta a velocidade de chama em função da energia transferida para a água para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$).

Figura 4.8 - Medição da energia transferida da chama para a água de arrefecimento para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$).



As linhas vermelhas representam os limites superior (LSM) e inferior de medição (LIM). Com a redução da razão de equivalência de 1,0 para 0,75, a faixa de estabilidade também é reduzida, devido a diminuição da velocidade de chama adiabática.

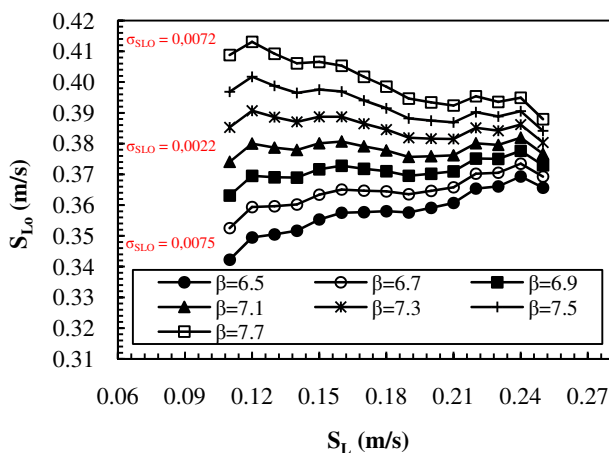
Ainda, para $\phi = 1,0$ pode-se observar que o comportamento da velocidade de chama em função de perda de calor para a água é similar ao apresentado na Figura 3.4, o qual foi obtido através da análise numérica. Sendo que esta similaridade ocorreu nos aspectos qualitativo e quantitativo.

4.4.3 Determinação da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação

Na sequência, aplicando-se os valores de S_L e \dot{Q}_1 obtidos experimentalmente para cada \emptyset no balanço de energia global apresentado na Equação (3.1), pode-se obter a temperatura de reação da chama. Em seguida, com a temperatura de reação e arbitrando-se um valor para a energia de ativação global aparente, pode-se determinar a velocidade de chama adiabática para cada um dos pontos obtidos experimentalmente através da Equação (3.42).

Assim, a Figura 4.9 apresenta a velocidade de chama adiabática em função da velocidade de chama medida experimentalmente, para o metano pré-misturado com o ar ($\emptyset = 1,0$) e diversos valores da EA . Sendo que no presente trabalho, a EA foi avaliada através do parâmetro β , de acordo com a expressão $\beta = EA / (2 R T_{ro})$. Este parâmetro também foi utilizado por Ferguson e Keck (1979) e simplifica a aplicação da EA nesta análise.

Figura 4.9 - Velocidade de chama adiabática em função da velocidade de chama medida experimentalmente para o metano pré-misturado com o ar, $\emptyset = 1,0$ e diversos valores de β , sendo $\beta = EA / (2 R T_{ro})$.



Pode-se observar que a variação de β (ou da energia de ativação global aparente) resulta na variação da velocidade de chama adiabática para um dado conjunto de pontos medidos experimentalmente (S_L ; \dot{Q}_1), mantendo-se a \emptyset constante. No entanto, como a \emptyset foi mantida

constante, S_{Lo} também deve ser constante. Sendo assim, a EA obtida através do experimento é aquela que resulta na menor variação da velocidade de chama adiabática para uma dada \emptyset fixa. Esta análise foi realizada calculando-se o desvio padrão da velocidade de chama adiabática ($\sigma_{S_{Lo}}$) para um dado conjunto de pontos medidos experimentalmente, mantendo-se a EA e a \emptyset constantes.

Sendo assim, para $\emptyset = 1,0$, o menor desvio padrão para a velocidade de chama adiabática encontrado foi de 0,0022, aplicando-se $\beta = 7,1$. Portanto, o valor da EA que resulta no menor desvio padrão da velocidade de chama adiabática representa a energia de ativação global aparente obtida no experimento, para um dado combustível e razão de equivalência.

Ainda, a média aritmética do conjunto de pontos de S_{Lo} que apresenta o menor desvio padrão representa a velocidade de chama adiabática obtida no experimento. Neste caso, o valor encontrado foi de 0,377 m/s para o metano pré-misturado com ar e $\emptyset = 1,0$.

4.4.4 Análise da energia de ativação global aparente

Seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, a Figura 4.10 apresenta o desvio padrão da velocidade de chama adiabática obtido para diversos valores da energia de ativação global aparente e diversas razões de equivalência. Portanto, nota-se que para todas as razões de equivalência testadas, existe um valor para a EA que resulta na menor variação da velocidade de chama adiabática.

A Figura 4.11 apresenta os valores de β que resultaram na menor variação do desvio padrão da velocidade de chama adiabática, obtidos para o metano pré-misturado com o ar e \emptyset entre 0,75 e 1,05. O aumento da razão de equivalência resultou na redução da EA para as medições realizadas até $\emptyset = 0,95$. Em seguida, aumentando \emptyset para valores maiores que 0,95 a EA tende a aumentar.

Os resultados obtidos para a EA foram comparados com os trabalhos de Iijima e Takeno (1986) e Gu et al. (2000), utilizando um reator de volume constante e Göttens et al. (1992), que determinaram a EA através de uma análise assintótica. Ainda, através do mecanismo GRIMECH 3.0 e aplicando a Equação (2.20) e (2.48) a EA foi obtida pré-aquecendo os reagentes para temperaturas entre 300 e 400K, conforme apresentado em detalhes no Apêndice A.

Figura 4.10 - Desvio padrão da velocidade de chama adiabática em função da EA para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$).

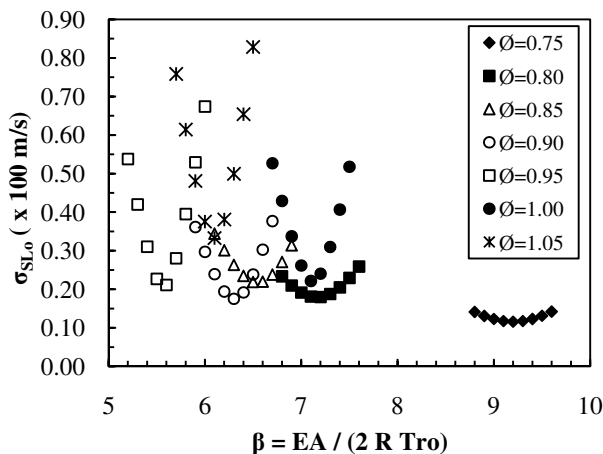
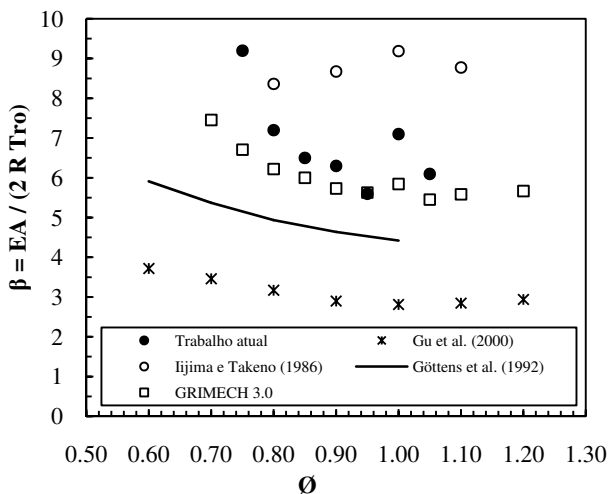


Figura 4.11 - Energia de ativação global aparente obtidas para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$ e $P = 0,1$ MPa).



Observa-se através da Figura 4.11 que o comportamento da EA em função da ϕ apresenta um perfil semelhante com os trabalhos de Gu et al. (2000) e Göttens et al. (1992), ou seja, apresenta uma redução da

EA com o aumento de \emptyset . Contudo, tanto o comportamento quanto os valores apresentados para a *EA* estão mais próximos dos resultados obtidos com o GRIMECH 3.0, principalmente na tendência apresentada para \emptyset entre 0,90 e 1,05.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de \emptyset , T_{ro} e *EA* utilizados na Figura 4.11.

Tabela 4.3 – Valores da *EA* medidos para diversas \emptyset e comparação com trabalhos de outros autores (metano pré-misturado com ar e $P = 0,1$ MPa).

| \emptyset | T_{ro} (K) | EA (kJ/mol) | | | | |
|-------------|--------------|----------------|-------------|------------------|-----------------------|------------------------|
| | | Trabalho atual | GRIMECH 3.0 | Gu et al. (2000) | Göttens et al. (1992) | Iijima e Takeno (1986) |
| 0,60 | 1670 | - | - | 103,241 | 164,170 | - |
| 0,70 | 1848 | - | 229,256 | 106,382 | 165,076 | - |
| 0,75 | 1934 | 295,790 | 215,868 | - | - | - |
| 0,80 | 2017 | 241,455 | 208,782 | 106,376 | 165,474 | 280,516 |
| 0,85 | 2082 | 226,744 | 209,461 | - | - | - |
| 0,90 | 2177 | 228,045 | 207,559 | 104,962 | 167,939 | 314,010 |
| 0,95 | 2254 | 209,882 | 211,110 | - | - | - |
| 1,00 | 2329 | 274,975 | 226,328 | 108,908 | 171,142 | 355,878 |
| 1,05 | 2312 | 234,482 | 209,592 | - | - | - |
| 1,10 | 2295 | - | 213,254 | 108,652 | - | 334,944 |
| 1,20 | 2262 | - | 213,269 | 110,577 | - | - |

Comparando-se os valores medidos da *EA* no trabalho atual com os valores obtidos por Iijima e Takeno (1986), pode-se observar que para $\emptyset = 0,8$ e $\emptyset = 1,0$ as diferenças percentuais foram de -16% e -29%, respectivamente.

No entanto, o valor encontrado para a *EA* com $\emptyset = 1,0$ está mais próximo do valor medido por Egolfopoulos e Law (1990), apresentando uma diferença de 21% em relação aos autores e cujo método de medição utilizado foi de chama contracorrente. Os valores da *EA* medidos pelos autores não foram apresentados na Figura 4.11 pois foram obtidos para pressões maiores que 1 atm, exceto para $\emptyset = 1,0$.

Ainda, comparando-se os valores obtidos para a *EA* através do mecanismo GRIMECH 3.0, observa-se que a maior diferença percentual encontrada foi de 27% para $\emptyset = 0,75$ e a menor foi de 0,5% para $\emptyset = 0,95$.

A energia de ativação global aparente é um parâmetro cinético cujo valor medido pode apresentar diferenças significativas, inclusive

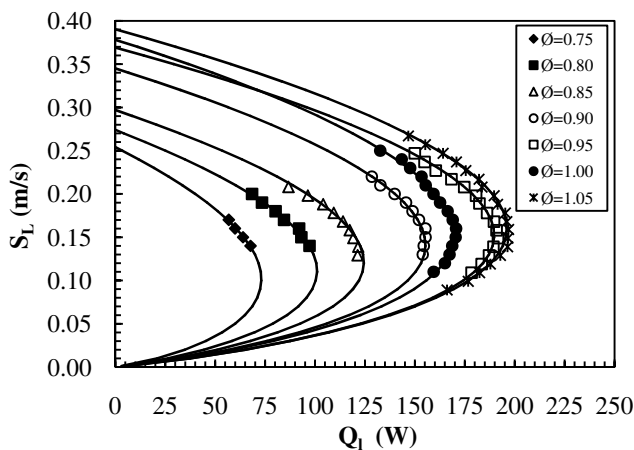
quando o método de medição for o mesmo. Estas diferenças podem estar presentes tanto no comportamento da EA em função da ϕ quanto no valor medido. Sendo que diferenças na ordem de 30 a 40% são geralmente aceitáveis.

4.4.5 Comparação entre os valores numéricos e experimentais

No presente trabalho a EA é utilizada como um parâmetro de ajuste, ou seja, para uma dada razão de equivalência, a EA é ajustada até que a velocidade de chama adiabática permaneça constante para um dado conjunto de pontos medidos experimentalmente (S_L , \dot{Q}_l). Desta forma, utilizando-se como dados de entrada os valores experimentais de S_L e \dot{Q}_l , pode-se obter a EA e a S_{Lo} .

Contudo, o oposto também pode ser realizado, ou seja, utilizar como dados de entrada a EA e a S_{Lo} obtidos conforme apresentado anteriormente e obter como dados de saída os valores de S_L e \dot{Q}_l . Assim, pode-se obter numericamente o comportamento de S_L em função de \dot{Q}_l para uma ampla faixa de valores, conforme apresentado na Figura 4.12. Os símbolos representam os valores de S_L e \dot{Q}_l medidos experimentalmente. As linhas os valores obtidos numericamente para $0,75 < \phi < 1,05$, utilizando como dados de entrada a EA e a S_{Lo} .

Figura 4.12 – Comportamento de S_L em função de \dot{Q}_l para o metano e ar pré-misturados. Os símbolos representam os valores de S_L e \dot{Q}_l medidos experimentalmente e as linhas os valores obtidos numericamente, utilizando como dados de entrada a EA e a S_{Lo} .



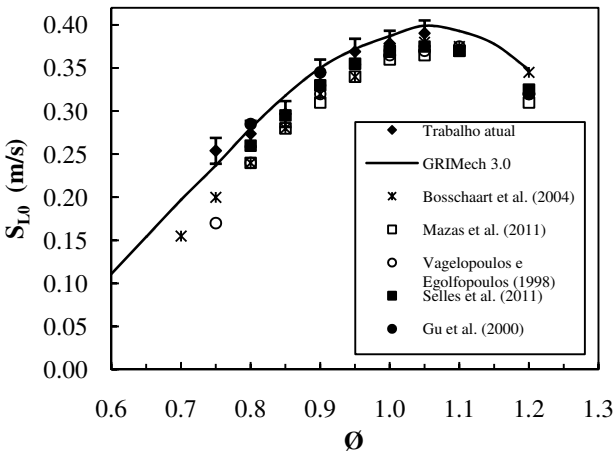
Observa-se que para todas as razões de equivalências testadas, as linhas obtidas numericamente com os valores da EA e da S_{L0} resultantes da aplicação da metodologia descrita anteriormente, apresentaram uma excelente concordância com os pontos experimentais.

Ainda, os valores numéricos (linha cheia) obtidos para $\phi = 0,95$ interceptam os valores para $\phi = 1,0$, sendo que este efeito é resultado da menor EA obtida para $\phi = 0,95$. Nota-se ainda que para cada ϕ , o valor de S_L para a qual a energia transferida para a água é igual a zero representa a velocidade de chama adiabática.

4.4.6 Análise da velocidade de chama adiabática

A Figura 4.13 apresenta a velocidade de chama adiabática em função da razão da equivalência para metano e ar pré-misturados ($P = 1$ atm). Os resultados obtidos foram comparados com os valores apresentados por Bosschaart et al. (2004) – método do fluxo de calor, Mazas et al. (2011) – método da chama cônica, Vagelopoulos e Egolfopoulos (1998) – método da chama contracorrente, Selle et al. (2011) – método da chama cônica, Gu et al. (2000) – método do volume constante e o mecanismo GRIMECH 3.0.

Figura 4.13 – Velocidade de chama adiabática obtida experimentalmente em função da razão de equivalência, para o metano pré-misturado com o ar e pressão de 1 atm.



As barras indicadas nos pontos da figura acima representam a máxima incerteza de medição para a velocidade de chama, calculada através da análise de propagação de erros.

De forma geral, os valores medidos no presente trabalho estão acima dos valores apresentados por outros autores. Este aumento varia de 2,2% para $\phi = 1,00$ até 33% para $\phi = 0,75$. No entanto, para $\phi = 0,75$ a faixa de medição foi menor, aumentando assim a incerteza de medição devido ao menor número de pontos medidos.

A Tabela 4.4 apresenta as diferenças percentuais entre os valores medidos no presente trabalho e os valores apresentados por outros autores e o mecanismo GRIMECH 3.0.

Tabela 4.4 – Diferença percentual entre os valores da S_{LO} medidos experimentalmente e os valores apresentados por outros autores (metano pré-misturado com ar e $P = 0,1$ MPa).

| ϕ | S_{LO} (m/s) | Diferença percentual da S_{LO} em relação ao presente trabalho (%) | | | | | |
|--------|-------------------|--|---------------------------|--|---------------------------|------------------------|----------------|
| | | Bosschaart et al. (2004) | Mazas et al. (2011) | Vagelopoulos Egolfopoulos (1998) | Selle et al. (2011) | Gu et al. (2000) | GRIMECH 3.0 |
| 0,75 | 0,254 | 21.2 | | 33.1 | | | 6.7 |
| 0,80 | 0,274 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 5.0 | -4.1 | -2.3 |
| 0,85 | 0,297 | 5.6 | 5.6 | | 0.6 | | -7.2 |
| 0,90 | 0,345 | 7.2 | 10.1 | 7.2 | 4.3 | 0 | -1.5 |
| 0,95 | 0,369 | 7.9 | 7.9 | | 3.8 | | -0.8 |
| 1,00 | 0,378 | 2.2 | 4.8 | 3.5 | 2.2 | 2.2 | -2.3 |
| 1,05 | 0,390 | 2.6 | 6.5 | 5.2 | 3.9 | | |

Observa-se que as diferenças percentuais permaneceram na ordem de 2 a 7% para a maioria dos pontos medidos, sendo que para $\phi < 0,85$ as diferenças tendem a aumentar. No entanto, este aumento depende do método de medição utilizado para comparação. Por exemplo, para $\phi = 0,8$ a diferença percentual entre o valor medido no presente trabalho e o valor apresentado por Bosschaart et al. (2004) foi de 12,3%, enquanto que, comparando-se com Gu et al. (2000) a diferença foi de - 4,1%. Ou seja, para $\phi < 0,85$ os valores medidos para a velocidade de chama adiabática ainda apresentam muitas variações entre os autores.

Ainda, através da Figura 4.13 deve-se observar que para $\phi < 0,90$ a velocidade de chama adiabática do metano torna-se mais sensível com a variação da razão de equivalência, sendo que neste trabalho a máxima incerteza de medição referente a razão de equivalência foi de 0,03. Assim, para $\phi = 0,8$ uma $IM_{\phi} = 0,03$ pode variar a S_{LO} em torno de 2 a 3 cm/s, enquanto que para $\phi = 1,0$ este efeito torna-se menor.

Lembrando que no presente trabalho, a incerteza de medição para a razão de equivalência é resultado dos medidores de vazão utilizados para o ar e o combustível. Contudo, os valores obtidos com o presente método foram satisfatórios e apresentaram uma excelente concordância com a literatura, principalmente para valores de $\phi > 0,8$.

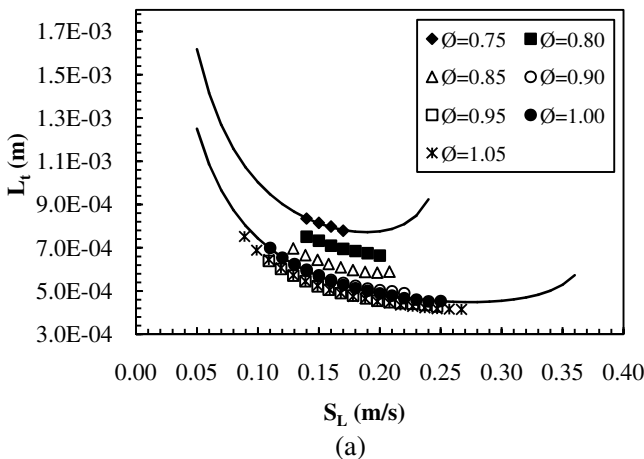
4.4.7 Análise da distância da frente de chama e do número de Peclet

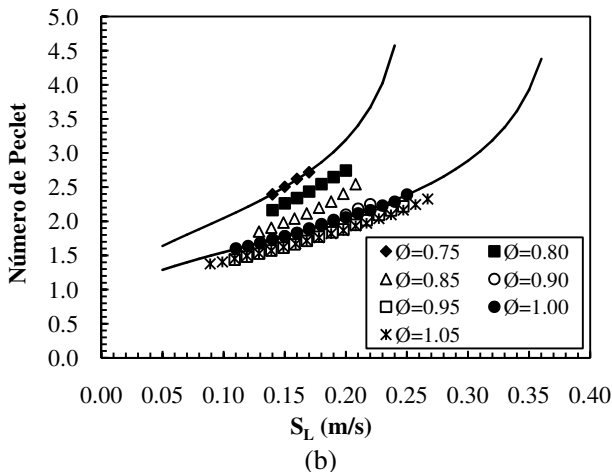
A Figura 4.14 apresenta (a) a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador e (b) o número de Peclet. Ambos em função da velocidade de chama para metano e ar pré-misturados. Os símbolos representam os valores de S_L aplicados no experimento e as linhas a tendência obtida com o modelo numérico.

Observa-se que a redução da razão de equivalência resulta no aumento da distância entre a frente de chama e a superfície do queimador. Este efeito é causado pela menor temperatura de reação e, portanto, na menor taxa de reação e menor velocidade de chama adiabática.

Ainda, para a faixa de velocidade de chama aplicada experimentalmente em cada ϕ , a redução de S_L resulta no aumento da distância entre a frente de chama e a superfície do queimador (L_f).

Figura 4.14 – (a) Distância entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador e (b) número de Peclet. Ambos em função da velocidade de chama, para metano e ar pré-misturados ($T_o = 300$ K e $P = 1$ atm).





Contudo, observando-se também a Figura 4.12 para $\varnothing = 1,0$, nota-se que mesmo com este aumento de L_t a transferência de calor da chama para a água de arrefecimento continua aumentando até $S_L = 0,18$ m/s. Este efeito também foi observado nos resultados com a análise numérica (Capítulo 3 - Seção 3.4) e pode ser justificado através do número de Peclet (Figura 4.14b), ou seja, apesar do aumento de L_t o número de Peclet diminui, indicando assim o aumento da transferência de calor por difusão entre a frente de chama e o queimador.

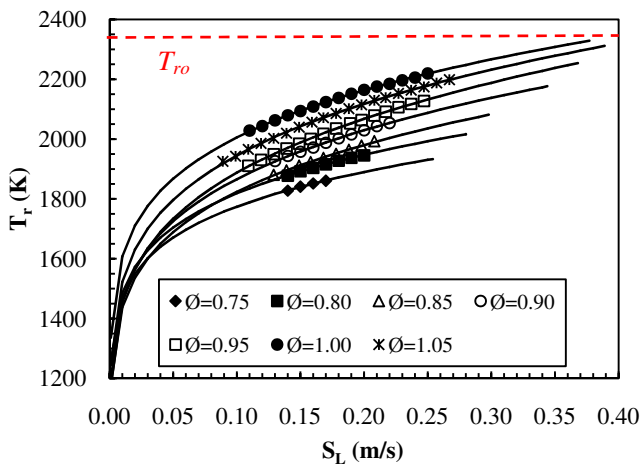
Eng et al. (1995) mediram experimentalmente a distância entre a frente de chama plana e a superfície do queimador, utilizando um queimador com sistema de arrefecimento na placa de injeção similar ao queimador McKenna. O comportamento da frente de chama medida pelos autores apresentou um perfil semelhante ao da Figura 4.14, porém, os autores apresentaram apenas as medições realizadas para $\varnothing = 0,7$, dificultando a comparação trabalhos. Contudo, para $\varnothing = 0,7$ os autores mediram a distância mínima de 0,78 mm, enquanto que no presente trabalho, para $\varnothing = 0,75$, a menor distância encontrada foi de 0,77 mm.

4.4.8 Análise das temperaturas de reação e dos reagentes

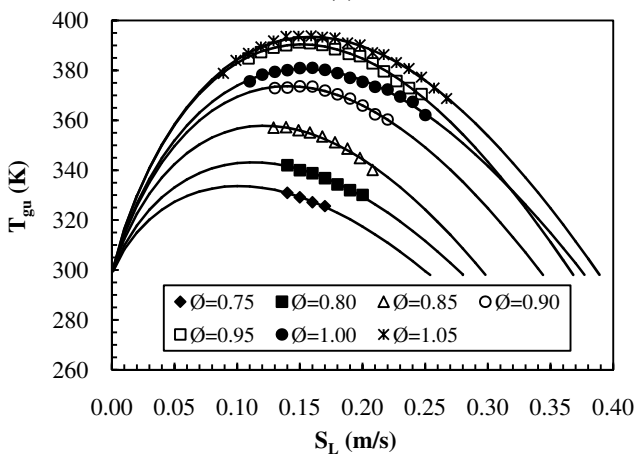
A Figura 4.15 apresenta (a) as temperaturas da frente de chama ou de reação (T_r) e (b) as temperaturas dos reagentes na superfície de saída do queimador. Ambos em função da velocidade de chama (S_L) para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \varnothing < 1,05$). Os símbolos

representam os valores de S_L aplicados no experimento e as linhas a tendência obtida com o modelo numérico.

Figura 4.15 – (a) Perfil de temperatura da frente de chama e (b) Temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador. Ambos em função da velocidade de chama para o metano pré-misturado com o ar ($0,75 < \phi < 1,05$). Os símbolos representam os valores de S_L aplicados no experimento e as linhas a tendência obtida com o modelo numérico.



(a)



(b)

A linha tracejada vermelha apresentada na Figura 4.15a representa a temperatura de chama adiabática para $\emptyset = 1,0$, sendo que, para cada \emptyset o final das linhas cheias apresentadas no gráfico representam as respectivas temperaturas de chama adiabática.

Ainda, a temperatura da frente de chama ou temperatura de reação foi obtida através de um balanço de energia global no queimador. Para $\emptyset = 1,0$, a máxima temperatura de reação obtida foi de 2220 K para $S_L = 0,20$ m/s, sendo que a temperatura de chama adiabática é 2329 K.

Na Figura 4.15b observa-se que o aumento da \emptyset resulta no aumento do pré-aquecimento dos reagentes no meio sólido. Este efeito é resultado da menor distância entre a frente de chama e a superfície do queimador, aumentando assim a transferência de calor entre a chama e o queimador. A máxima T_{gu} foi de 393,8 K, obtida para $\emptyset = 1,05$ e $S_L = 0,16$ m/s.

4.4.9 Análise das taxas de transferência de calor

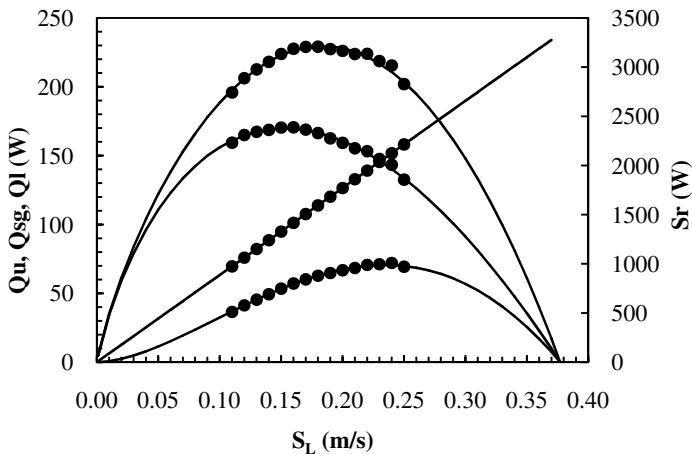
A Figura 4.16 apresenta as taxas de transferência de calor da chama para a queimador (\dot{Q}_u), da placa de injeção para os reagentes (\dot{Q}_{sg}), da placa de injeção para a água (\dot{Q}_l) e a potência térmica total fornecida para a chama (\dot{S}_r) em função da velocidade de chama para o metano pré-misturado com o ar e $\emptyset = 1,0$. Os símbolos representam os valores de S_L aplicados no experimento e as linhas a tendência obtida com o modelo numérico.

Nota-se que a redução da velocidade de chama resulta na diminuição da taxa de transferência de calor da placa de injeção para os reagentes (\dot{Q}_{sg}) devido ao aumento da distância da frente de chama em relação a superfície do queimador. Contudo, a taxa de transferência de calor para a água continua aumentando devido ao aumento da difusão de calor entre a chama e o queimador, conforme indicado por \dot{Q}_u e pelo número de Peclet (Figura 4.14b).

De forma geral, os resultados experimentais obtidos neste trabalho apresentaram uma excelente concordância com a análise numérica realizada no Capítulo 3 e com os trabalhos apresentados na literatura.

Através deste método foi possível extrair de um único conjunto de pontos medidos os valores da velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente, sendo que este último exigia técnicas complexas e grandes variações entre os valores apresentados por outros autores.

Figura 4.16 – Taxas de transferência de calor da chama para a queimador (\dot{Q}_u), da placa de injeção para os reagentes (\dot{Q}_{sg}), da placa de injeção para a água (\dot{Q}_l) e potência térmica total fornecida para a chama (\dot{S}_r) em função da velocidade de chama para o metano pré-misturado com o ar e $\Phi = 1,0$. Os símbolos representam os valores de S_L aplicados no experimento e as linhas a tendência obtida com o modelo numérico.



A seguir serão apresentados os resultados obtidos para as misturas combustíveis pré-misturadas com o ar.

CAPÍTULO 5 - MEDIÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE MISTURAS DE BAIXO PODER CALORÍFICO

Neste trabalho foi avaliada a influência da presença do metano em uma mistura combustível constituída por H₂, CH₄, CO, CO₂ e N₂ pré-misturada com o ar, onde a concentração de metano foi variada de 0 a 100% mantendo-se a razão de equivalência constante em 0,8. As frações dos componentes das misturas utilizadas foram obtidas dos trabalhos de Francisco et al. (2010) e Francisco et al. (2012).

As medições com as misturas combustíveis foram realizadas para avaliar os efeitos da concentração de CH₄ na velocidade de chama adiabática, na energia de ativação global aparente e na transferência de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador. A Tabela 5.1 apresenta as propriedades térmicas e as composições das misturas combustíveis testadas.

Tabela 5.1 – Composição e propriedades térmicas das misturas combustíveis avaliadas no trabalho (P = 1 atm, T₀ = 298 K e Ø = 0,8).

| Misturas combustíveis | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Composição (% em volume) | | | | | | |
| CH ₄ | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| CO | 33,3 | 26,7 | 20 | 13,3 | 6,7 | 0 |
| H ₂ | 11,1 | 8,9 | 6,7 | 4,4 | 2,2 | 0 |
| CO ₂ | 11,1 | 8,9 | 6,7 | 4,4 | 2,2 | 0 |
| N ₂ | 44,4 | 35,6 | 26,7 | 17,8 | 8,9 | 0 |
| H/C | 0,5 | 1,8 | 2,6 | 3,2 | 3,7 | 4 |
| C/O | 0,8 | 1,3 | 2,0 | 3,5 | 8,0 | - |
| Propriedades | | | | | | |
| M _c (kg/kmol) | 26,9 | 24,7 | 22,6 | 20,4 | 18,2 | 16,0 |
| ρ _c (kg/m ³) | 1,1 | 1,011 | 0,922 | 0,833 | 0,745 | 0,656 |
| PCI (kJ/kg) | 4509 | 10423 | 17473 | 26022 | 36605 | 50000 |
| PCI (kJ/m ³) | 4954 | 10522 | 16091 | 21659 | 27227 | 32795 |
| PCS (kJ/m ³) | 5154 | 11401 | 17648 | 23896 | 30143 | 36390 |
| WI ⁽¹⁾ (MJ/m ³) | 5 | 11 | 18 | 26 | 34 | 44 |
| Y _{c,o} ⁽²⁾ (kg/kg) | 0,414 | 0,199 | 0,123 | 0,084 | 0,061 | 0,045 |
| T _{ro} (K) | 1836 | 1944 | 1980 | 1999 | 2010 | 2017 |

(1) O número de Wobbe (WI) foi calculado com o PCI para 298 K, 1 atm e ρ_{ar} = 1.17 kg/m³.

(2) Fração mássica de combustível por massa da mistura reagente para Ø = 0,8.

O poder calorífico inferior das misturas variou de 50000 kJ/kg (100% CH₄) para 4509 kJ/kg (0% CH₄), resultando na redução de 90% do número de Wobbe.

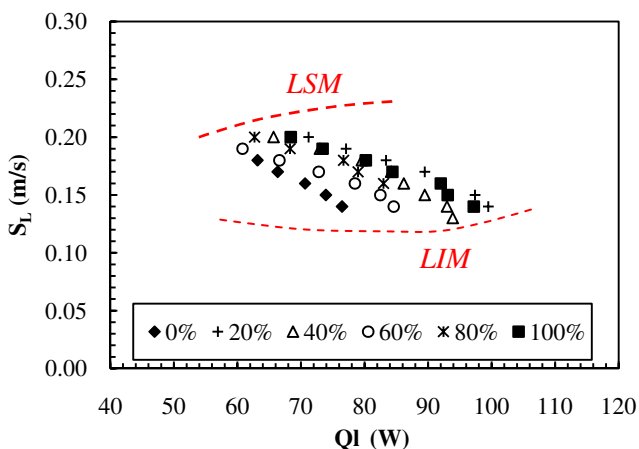
Nota-se também que para as misturas entre 100 e 20% de CH₄ a temperatura de chama adiabática reduziu de 2017 para 1944 K, enquanto que para a mistura com 0% de CH₄ esta redução foi mais significativa, representando uma queda de 9% da temperatura em relação ao metano puro (100% CH₄).

A seguir será apresentada a faixa de medição da energia transferida entre a frente de chama e o queimador para as misturas combustíveis listadas na Tabela 5.1, sendo que a metodologia para medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente foi a mesma aplicada no capítulo anterior.

5.1 MEDIÇÃO DA ENERGIA TRANSFERIDA PARA A ÁGUA DE ARREFECIMENTO

A Figura 5.1 apresenta a faixa de medição da transferência de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador para as misturas combustíveis listadas na Tabela 5.1.

Figura 5.1 – Faixa de medição da transferência de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador para as misturas combustíveis com concentração de metano entre 0 e 100% (($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\phi = 0,8$).



Nota-se que para as misturas entre 20 e 100% de CH₄ a faixa de medição foi maior, com S_L entre 0,14 e 0,20 m/s. No entanto, para a mistura com a 0% de CH₄ esta faixa foi reduzida para S_L entre 0,14 e 0,18 m/s.

A mistura com 0% apresentou a menor transferência de calor para a água de arrefecimento, com diferenças de até 21% em relação ao metano puro (100% CH₄) para $S_L = 0,18$. Esta diferença é resultado principalmente da menor potência térmica da frente de chama para mistura com 0% de CH₄.

Já as misturas com 20, 40, 80 e 100% de CH₄ os valores medidos de \dot{Q}_l ficam muito próximos, estando dentro da incerteza de medição para a energia transferida para a água ($IM_{Ql} = 4$ W). Contudo, esta proximidade dos valores medidos para estas misturas é resultado dos valores de velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente, conforme será mostrado a seguir.

5.2 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A Figura 5.2 apresenta a energia de ativação global aparente para as misturas combustíveis com concentração de CH₄ entre 0 e 100%, sendo $P = 1$ atm, $T_o = 298$ K e $\phi = 0,8$. Os valores obtidos foram comparados com a EA calculada através dos mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego, conforme a metodologia apresentada no Apêndice A.

As barras representam a repetibilidade obtida para a medição da EA (~14%).

Os valores obtidos para a EA através dos mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego apresentam um perfil aproximadamente constante para as misturas entre 0 e 100% de CH₄, sendo que o mesmo foi observado para os valores da EA medidos no presente trabalho.

O maior valor medido para a EA foi de 263,971 kJ/mol para a mistura com 80% de CH₄, enquanto que o menor valor foi de 210,125 kJ/mol para a mistura com 20% de CH₄, representando uma diferença percentual de 20%.

A Tabela 5.2 apresenta os valores da temperatura de reação adiabática e da energia de ativação global aparente para as misturas combustíveis avaliadas no presente trabalho e a comparação com os mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego.

Figura 5.2 – Energia de ativação global aparente para as misturas combustíveis com concentração de metano entre 0 e 100% ($P = 1$ atm, $T_o = 298$ K e $\phi = 0,8$).

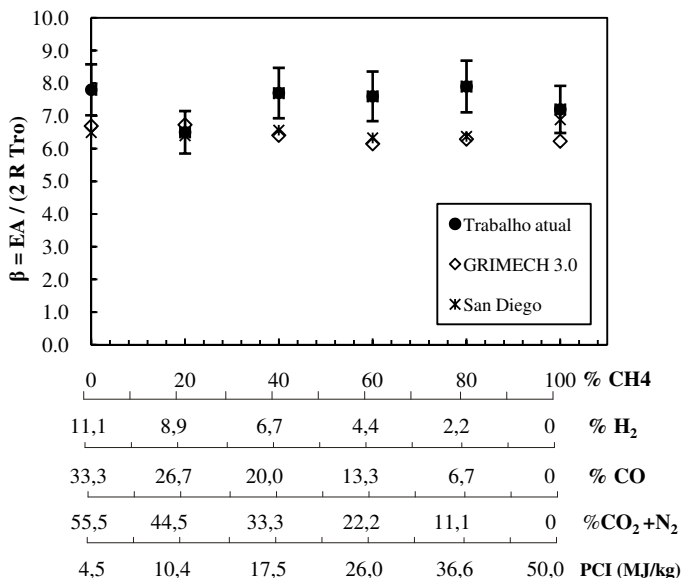


Tabela 5.2 – Valores da *EA* medidos para diversas concentrações de CH₄ e comparação com os valores obtidos através dos mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego ($P = 1$ atm, $T_o = 298$ K e $\phi = 0,8$).

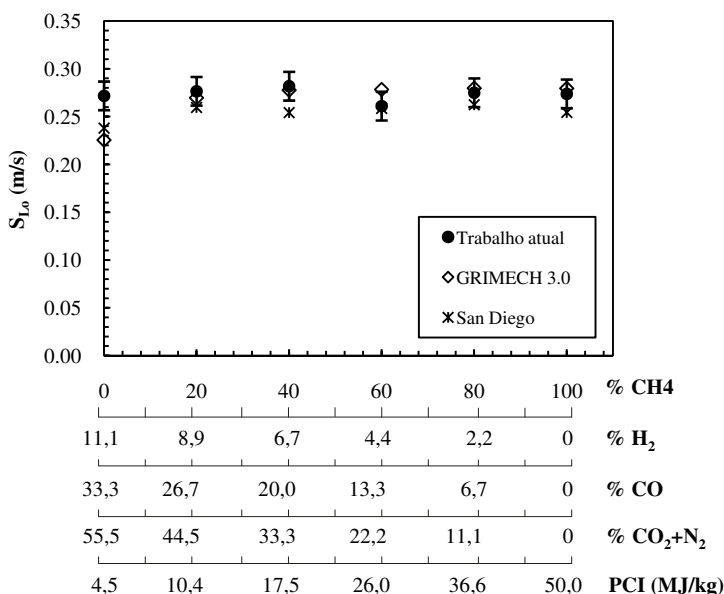
| % CH ₄ | T_{ro} (K) | EA (kJ/mol) | | |
|-------------------|--------------|----------------|-------------|-----------|
| | | Trabalho atual | GRIMECH 3.0 | San Diego |
| 0 | 1836 | 238,182 | 204,233 | 198,134 |
| 20 | 1944 | 210,125 | 217,494 | 206,702 |
| 40 | 1980 | 253,559 | 210,941 | 216,084 |
| 60 | 1999 | 252,565 | 204,338 | 210,231 |
| 80 | 2009 | 263,971 | 210,041 | 212,855 |
| 100 | 2017 | 244,808 | 208,782 | 230,923 |

A máxima diferença entre o valor da *EA* medido neste trabalho e o valor obtido com os mecanismos de cinética química foi de 20% para a mistura com 80% de CH₄. Contudo, não foram encontradas medições da *EA* realizadas por outros autores utilizando misturas combustíveis, dificultando assim a comparação dos resultados com outros trabalhos experimentais.

Seguindo a metodologia apresentada para o metano puro, após obter a energia de ativação global aparente pode-se determinar o valor da velocidade de chama adiabática para as misturas combustíveis avaliadas no trabalho.

A Figura 5.3 apresenta as velocidades de chama adiabática para as misturas combustíveis entre 0 e 100% de CH_4 , sendo $P = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 298 \text{ K}$ e $\phi = 0,8$. Os valores medidos foram comparados com os mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego.

Figura 5.3 – Velocidade de chama adiabática para as misturas combustíveis com concentração de metano entre 0 e 100% ($P = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 298 \text{ K}$ e $\phi = 0,8$).



As variação das velocidades de chama adiabáticas para as misturas combustíveis testadas estão próximas da incerteza de medição (1,5 cm/s), indicando assim um comportamento aproximadamente constante, oscilando entre 0,261 e 0,282 m/s. O mesmo comportamento foi observado com os resultados obtidos com os mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego, sendo que o menor valor de S_{LO} foi encontrado para a mistura com 0% de CH_4 , obtido com o mecanismo GRIMECH 3.0.

Deve-se observar também que com a redução da concentração de CH_4 de 100 para 0%, a temperatura de chama adiabática foi reduzida de 2017 K para 1836 K, porém as velocidades de chama adiabáticas permaneceram aproximadamente constantes. Assim, considerando que a EA também apresentou um comportamento constante para todas as misturas, este efeito na velocidade de chama adiabática é resultado do aumento da presença de H_2 , elevando a taxa de reação e mantendo a S_{LO} constante.

A comparação dos resultados de S_{LO} com outros autores não foi possível devido à dificuldade de encontrar medições de velocidade de chama com as mesmas composições utilizadas no presente trabalho. Contudo, Hermanns et al. (2010) avaliaram o efeito da adição de H_2 e O_2 na velocidade de chama adiabática de uma mistura combustível composta por H_2 e CH_4 , pré-misturada com O_2 e N_2 . A medição foi realizada através do método do fluxo de calor (Van Maaren et al., 1993). A concentração de H_2 foi alterada entre 0 e 40%, sendo que para cada composição a concentração de O_2 foi alterada entre 20,9 e 16%. Assim, para $\phi = 0,8$ e concentração de O_2 de 20,9%, a velocidade de chama adiabática oscilou entre 0,26 e 0,28 para concentrações de H_2 entre 0 e 15%. Apenas para valores de H_2 maiores de 20% a velocidade de chama adiabática foi superior a 0,31 m/s.

Os valores de S_{LO} medidos por Hermans et al. (2010) não podem ser comparados com os valores medidos no presente trabalho devido às diferentes composições das misturas combustíveis. No entanto, é interessante observar que o comportamento aproximadamente constante da velocidade de chama adiabática para adições de H_2 em até 11% já havia sido obtido por outros autores.

Ainda, Natarajan et al. (2007) mediram a velocidade de chama adiabática de misturas combustíveis compostas por H_2 , CO e CO_2 pré-misturadas com ar, para temperatura dos reagentes entre 298 e 700K e pressões entre 1 e 5 atm. O método utilizado foi da chama cônica. Os valores medidos foram comparados com os mecanismos GRIMECH 3.0 e Davis et al. (2005). Assim, para uma mistura composta por 5% de H_2 e 95% de CO , sendo $\phi = 0,8$, $T_o = 300\text{K}$ e $P = 1$ atm, a velocidade de chama adiabática medida foi de 0,29 m/s. Os valores medidos para estas condições para ϕ entre 0,7 e 1,0 foram muito próximos dos valores obtidos com o mecanismo GRIMECH 3.0, sendo que a máxima diferença foi de 7% obtida para $\phi = 1,0$.

De forma geral, no trabalho apresentado por Natarajan et al. (2007) o mecanismo GRIMECH 3.0 apresentou diferenças mais acentuadas apenas para temperaturas de pré-aquecimento dos reagentes

Os valores obtidos com o modelo numérico apresentaram uma excelente concordância com os valores medidos experimentalmente, lembrando que para $\dot{Q}_1 = 0$ a velocidade de chama obtida representa a velocidade de chama adiabática.

A maior quantidade de energia transferida para a água pela mistura com 20% de CH_4 é resultado da maior parcela de energia transferida por difusão (\dot{Q}_u) entre a frente de chama e a superfície do queimador. No entanto, para analisar este efeito deve-se observar os resultados obtidos para o número de Peclet e as temperaturas de reação, conforme será apresentado a seguir.

5.4 ANÁLISE DO NÚMERO DE PECKET E DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

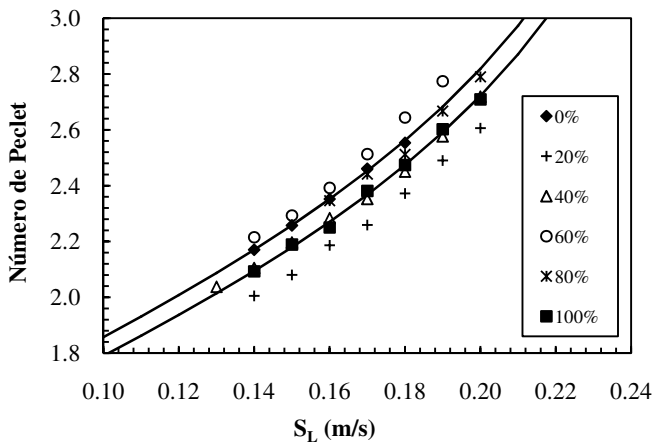
O número de Peclet (Equação (3.29)) depende da densidade dos reagentes, da velocidade de chama (ou velocidade do escoamento), do calor específico à pressão constante, da distância entre a frente de chama e o queimador e da condutividade térmica dos reagentes.

Porém, a variação da densidade para as composições entre 0 e 100% de CH_4 é inferior a 0,4%. Assim, analisando-se o número de Peclet para uma mesma velocidade de chama, as variações são atribuídas principalmente as diferentes propriedades das misturas ($c_{p,g}$ e λ_g) e a distância entre a frente de chama e o queimador (L_t), conforme apresentado na Figura 5.5. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento. ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\phi = 0,8$).

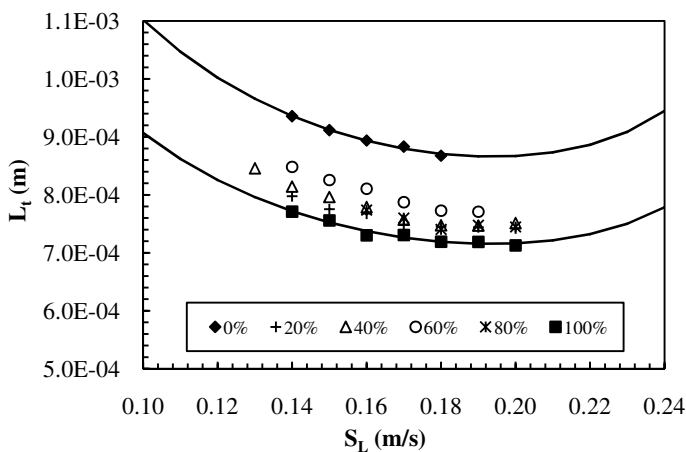
Para a $S_L = 0,16 \text{ m/s}$, o número de Peclet apresentou uma variação de 9% entre as misturas com 60 e 20% de CH_4 . Contudo, pode-se observar que o comportamento do número de Peclet apresenta uma ordem aleatória para as misturas combustíveis testadas, sendo afetada principalmente pelos valores de $c_{p,g}$, λ_g e L_t .

Analisando-se individualmente a mistura com 20% de CH_4 em relação as misturas com 40 e 100%, observa-se que a L_t para 20% CH_4 está entre os valores calculados para as misturas com 40 e 100%, o que indicaria um número de Peclet próximo também. Porém, como o calor específico para 20% de CH_4 é menor que para as misturas com 40 e 100% e a condutividade térmica é maior, o número de Peclet resulta em um valor menor para a mistura com 20% de CH_4 . Sendo que a mesma análise pode ser realizada individualmente para cada composição testada.

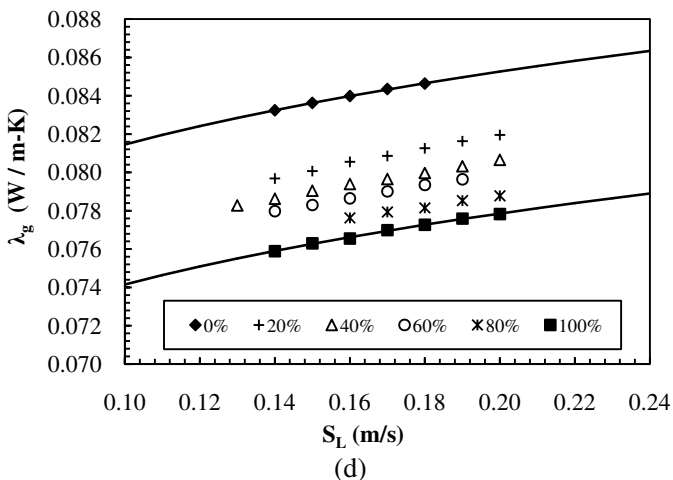
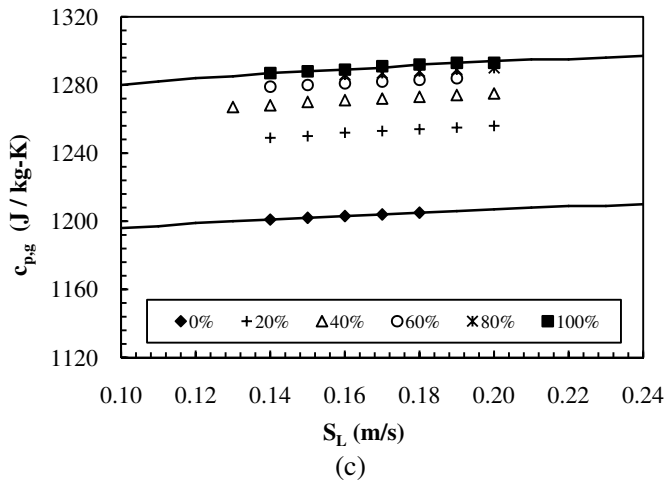
Figura 5.5 – (a) Número de Peclet, (b) distância entre a frente de chama e o queimador, (c) calor específico à pressão constante e (d) condutividade térmica dos reagentes. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\phi = 0,8$).



(a)



(b)

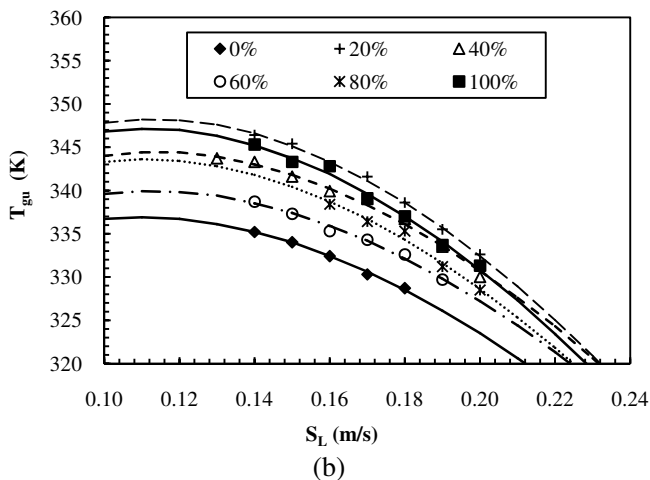
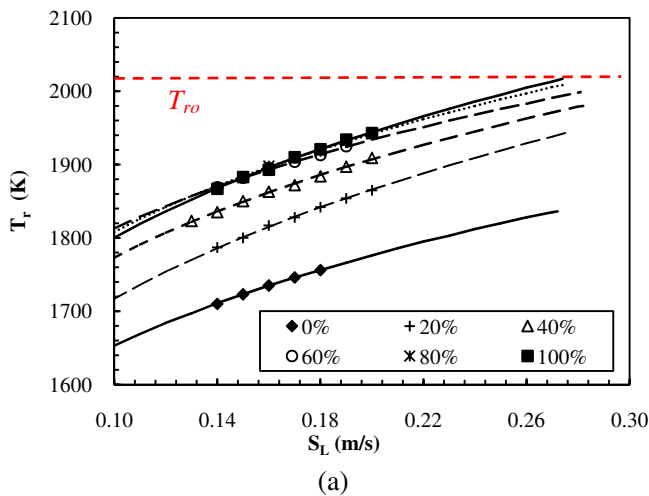


Ainda, na Figura 5.5b os valores obtidos para as misturas entre 20 e 100% de CH_4 apresentaram uma diferença máxima de 9% para $S_L = 0,16$ m/s. Sendo que a mistura que apresentou a maior distância da frente de chama foi de 0% de CH_4 , possivelmente pela menor potência térmica fornecida para chama e menor temperatura de reação, conforme será discutido na seqüência.

A Figura 5.6 apresenta as temperaturas de reação e dos reagentes na superfície de saída do queimador. As linhas foram obtidas através do

modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento. ($P = 1$ atm, $T_o = 298$ K e $\varnothing = 0,8$).

Figura 5.6 – (a) Temperatura de reação e (b) temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador em função da velocidade de chama. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1$ atm, $T_o = 298$ K e $\varnothing = 0,8$).



O final das linhas da Figura 5.6a representa a temperatura de chama adiabática. As temperaturas de reação são obtidas através de um balanço de energia global do sistema, sendo assim, para uma mesma velocidade de chama, o seu valor é fortemente influenciado pela potência térmica fornecida para a chama (\dot{S}_r) e portanto, pelo *PCI*. Nota-se que a mistura com 0% de CH_4 apresenta a menor temperatura de reação e o menor *PCI*, seguido das misturas com 20, 40, 60, 80 e 100% de CH_4 .

A máxima temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador foi de 346,4 K para a mistura com 20% de CH_4 , enquanto que para as demais misturas os valores obtidos ficaram entre 330 e 345 K. Ainda, a diferença entre a temperatura de reação e a temperatura dos reagentes na superfície do queimador representa uma parcela importante na determinação da energia transferida com difusão entre a frente de chama e a superfície do queimador. Contudo, como o pré-aquecimento dos reagentes na placa de injeção (meio sólido) é baixo, a variação da temperatura de reação passa a exercer maior influência nesta análise.

Portanto, conforme apresentado na Equação (3.36) a energia transferida por difusão entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador depende de diversos fatores, porém, o mais significativo é a razão entre a temperatura de reação e o número de Peclet.

5.5 ANÁLISE DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

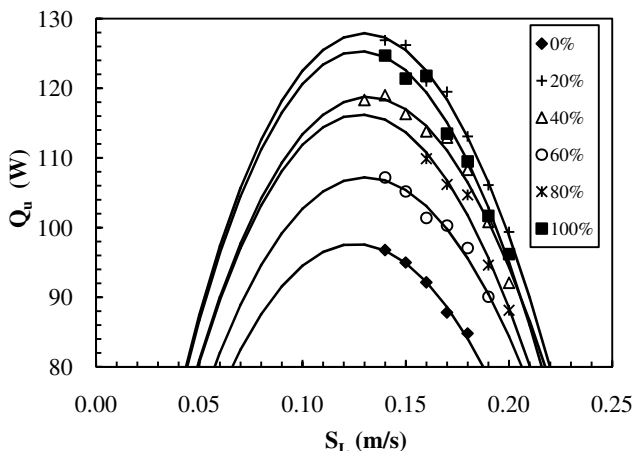
A Figura 5.7 apresenta a energia transferida por difusão entre a frente de chama e a superfície do queimador.

Analisando-se para $S_L = 0,16$ m/s, observa-se que a mistura com 20% de CH_4 apresenta a maior taxa de difusão entre a frente de chama e o queimador, conseqüentemente, elevando o valor de \dot{Q}_l , conforme mostrado na Figura 5.1.

Ainda, a mistura com 20% de CH_4 apresentou taxas de difusão maiores que os valores obtidos para 100% de CH_4 . Este efeito é resultado do número de Peclet e da temperatura de reação, ou seja, apesar da temperatura de reação para a mistura com 20% de CH_4 apresentar um valor 4% menor, a redução do número de Peclet foi mais significativa, elevando assim a taxa de difusão.

Da mesma forma, comparando-se as misturas com 0 e 60% de CH_4 , observa-se que os números de Peclet são próximos, porém, devido à menor a temperatura de reação a mistura com 0% de CH_4 apresentou taxas de difusão menores.

Figura 5.7 - Energia transferida por difusão térmica entre a frente de chama e a superfície de saída do queimador em função da velocidade de chama. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e S_{LO} . Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1$ atm, $T_0 = 298$ K e $\phi = 0,8$).



Ainda, comparando-se as misturas com 20 e 60% de CH_4 , nota-se que apesar da temperatura de reação ser relativamente menor para a mistura com 20% de CH_4 , o número de Peclet também é bastante baixo, indicando assim o aumento da difusividade térmica e da taxa de transferência de calor por difusão entre a frente de chama e a superfície do queimador.

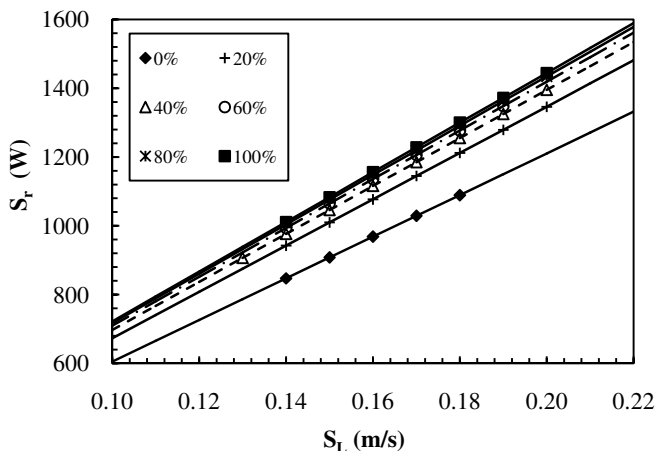
A Figura 5.8 apresenta a potência térmica fornecida para a chama e a taxa de calor por convecção entre a placa de injeção (meio sólido) e os reagentes.

Lembrando que a variação da densidade dos reagentes para as misturas combustíveis avaliadas no trabalho é inferior a 0,4%, as diferenças encontradas na potência térmica fornecida para chama são resultantes da variação do poder calorífico inferior (PCI). Como a mistura com 0% apresenta o menor PCI , a potência térmica também é menor. Ainda, para $S_L = 0,16$ m/s a mínima e a máxima potência térmica utilizada foi de 968 e 1156 W para as misturas com 0 e 100% de CH_4 , respectivamente.

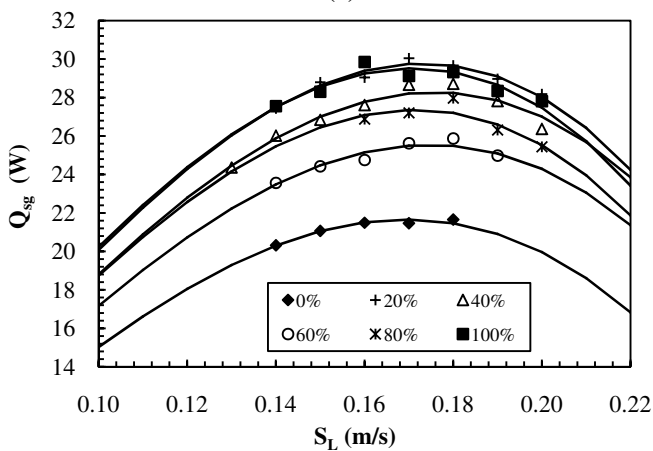
Na Figura 5.8b observa-se que a máxima taxa de calor transferida por convecção para os reagentes foi de 30 W para a mistura com 20% de CH_4 e $S_L = 0,17$ m/s. Ainda, comparando-se os valores de \dot{Q}_{sg} com os valores de \dot{Q}_l (Figura 5.1) para a mesma mistura combustível e

velocidade de chama, nota-se também que da energia transferida por difusão entre a frente de chama e o queimador, cerca de 75% são transferidos para a água de arrefecimento e 25% para o pré-aquecimento dos reagentes durante a passagem na placa de injeção.

Figura 5.8 – (a) Potência térmica fornecida para chama e (b) taxa de transferência de calor por convecção da placa de injeção para os reagentes. As linhas foram obtidas através do modelo numérica após o ajuste da EA e $S_{L,0}$. Os símbolos representam os valores de S_L utilizados no experimento ($P = 1 \text{ atm}$, $T_o = 298 \text{ K}$ e $\varnothing = 0,8$).



(a)



(b)

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um método para medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente de misturas combustíveis gasosas. A metodologia foi desenvolvida com base em um modelo de uma chama plana não adiabática e validada medindo-se a velocidade de chama e a energia de ativação do metano pré-misturado com ar. Em seguida, este método foi utilizado para avaliar o efeito da composição de misturas combustíveis de baixo poder calorífico na velocidade de chama adiabática e na energia de ativação global aparente.

O modelo numérico para uma chama plana não adiabática foi avaliado inicialmente para uma mistura estequiométrica de metano e ar pré-misturados, utilizando-se os valores da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente apresentada na literatura por outros autores. Para esta primeira etapa do trabalho as principais conclusões obtidas foram:

1. A hipótese da utilização de uma temperatura do meio sólido (placa de injeção) constante não afeta os valores da velocidade de chama adiabática ou da energia de ativação global aparente, sendo que o seu efeito implica apenas no perfil de temperatura no meio sólido. Ainda, considerando-se a alta condutividade e a baixa temperatura do meio sólido durante os ensaios, esta hipótese torna-se satisfatória.
2. A expressão para a velocidade de chama adiabática utilizada neste modelo permite a sua aplicação para uma ampla faixa de razão de equivalência e misturas combustíveis.
3. O comportamento da velocidade de chama com perda de calor em função da energia transferida para a água de arrefecimento foi similar à trabalhos experimentais e numéricos divulgados na literatura.
4. Analisando-se o número de Peclet e a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador foi possível identificar os efeitos que resultam na máxima transferência de calor para a água de arrefecimento para uma chama plana não adiabática.
5. O modelo numérico fornece ainda a taxa de transferência de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador através da difusão térmica, a taxa transferência de calor do

meio sólido para os reagentes, a taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento, a distância entre a frente de chama em relação à superfície de saída do queimador, o número de Peclet e as temperaturas do meio sólido, da frente de chama (reação) e dos reagentes na superfície do queimador. Os valores obtidos foram comparados com a literatura e apresentaram uma excelente concordância, tanto na análise quantitativa quanto no aspecto comportamental.

A análise realizada com o modelo numérico permitiu o desenvolvimento de um método de medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente de misturas combustíveis gasosas para uma ampla faixa de razão de equivalência.

Este método consiste na aplicação de um balanço de energia global com os valores medidos experimentalmente da energia transferida para a água e da energia injetada com os reagentes na entrada do queimador. Sendo que a energia de ativação global aparente atua como um parâmetro de ajuste. Esta metodologia foi validada comparando-se com a literatura os resultados obtidos com o metano pré-misturado com o ar, para razões de equivalência entre 0,75 e 1,05. Para esta segunda etapa do trabalho as principais conclusões obtidas foram:

1. O comportamento da velocidade de chama em função da energia transferida para a água medida experimentalmente apresentou uma excelente concordância com a literatura.
2. Os valores obtidos para a energia de ativação global aparente foram comparados com a literatura e com resultados obtidos através do mecanismo GRIMECH 3.0. Em relação à literatura, os valores obtidos apresentaram divergências tanto no aspecto quantitativo quanto no comportamento em função da razão de equivalência. Contudo, não foi encontrado um consenso entre os autores para a energia de ativação global aparente, sendo que os resultados apresentam variações de até 40% entre os autores através de diferentes métodos de medição. Ainda, comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com o mecanismo GRIMECH 3.0, a máxima diferença obtida foi de 27% para $\phi = 0,75$ e a mínima foi de 1% para $\phi = 0,95$. Quanto ao comportamento, o mecanismo GRIMECH 3.0 apresentou uma excelente concordância com resultados experimentais do presente trabalho, principalmente para os valores obtidos entre $0,9 < \phi < 1,05$.

3. Os resultados obtidos para a velocidade de chama adiabática foram comparados com os valores apresentados na literatura através de diferentes métodos de medição. De forma geral, as diferenças percentuais entre os valores medidos no presente trabalho e os valores apresentados por outros autores ficaram entre 33% para $\emptyset = 0,75$ e 2% para $\emptyset = 1,0$.
4. Contudo, para razões de equivalência abaixo de 0,8 existe uma maior divergência entre os autores devido a maior dificuldade de medição presente em cada método. No presente trabalho, a dificuldade ocorre devido a redução da faixa de medição resultando no aumento da incerteza devido a extrapolação não linear.
5. Os valores obtidos para a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador apresentaram uma excelente concordância com os valores medidos experimentalmente por outros autores, sendo que no presente trabalho, para $\emptyset = 0,75$ a menor distância encontrada foi de 0,77 mm.

Por fim, após a validação do método medindo-se a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente do metano pré-misturado com o ar, foram realizadas as medições de misturas combustíveis compostas por CH_4 , CO , H_2 , N_2 e CO_2 . O objetivo destas medições foi avaliar o efeito da presença de CH_4 na velocidade de chama e na energia de ativação em uma mistura combustível de baixo poder calorífico. Esta análise foi realizada variando-se a concentração de CH_4 entre 0 e 100% enquanto as demais concentrações de CO , H_2 , N_2 e CO_2 foram variadas proporcionalmente, sendo que todas as medições foram realizadas para $\emptyset = 0,80$. Em relação a esta terceira etapa do trabalho as principais conclusões obtidas foram:

1. A variação da concentração de CH_4 entre 0 e 100% mantendo-se \emptyset constante resultou na variação da temperatura de chama adiabática entre 1836 a 2017 K e na variação do PCI entre 4,5 e 50 MJ/kg. Contudo, as velocidades de chama adiabática medidas para as misturas combustíveis apresentaram um perfil aproximadamente constante, com oscilações entre 0,261 e 0,281 m/s. Este efeito é resultado do aumento da concentração de H_2 com a redução da concentração de CH_4 e dos mecanismos cinéticos das misturas. O mesmo comportamento foi identificado através dos mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego.

2. Os valores das velocidades de chama adiabáticas obtidos com o mecanismo GRIMECH 3.0 apresentaram diferenças percentuais entre -6 e 2% em relação aos valores medidos experimentalmente, para as misturas entre 20 e 100% de CH₄. Sendo que para a mistura com 0% de CH₄ a diferença percentual foi de 17%.
3. Com o mecanismo San Diego as diferenças percentuais das velocidades de chama adiabáticas ficaram entre 1 e 10% para as misturas entre 20 e 100% de CH₄, sendo que a mistura com 0% de CH₄ também apresentou a maior diferença em relação ao valor medido experimentalmente, obtendo-se um valor de 12% de diferença.
4. A energia de ativação global aparente também apresentou um perfil aproximadamente constante para todas as misturas testadas, com variações entre 210,125 a 263,971 kJ/mol. A comparação dos valores medidos experimentalmente com os valores obtidos através dos mecanismos GRIMECH 3.0 apresentou diferenças percentuais entre -3 e 20%, enquanto que os valores obtidos com o mecanismo San Diego apresentaram diferenças entre -10 e 5%.
5. O comportamento da velocidade de chama em função da energia transferida para a água foi muito próximo para todas as misturas combustíveis avaliadas, sendo que este efeito é resultado das velocidades de chama adiabáticas e da energia de ativação global aparente, cujos valores também são muito próximos.
6. As misturas entre 20 e 100% de CH₄ apresentaram taxas de transferência de calor para a água muito próximas, com uma diferença máxima de 15 W entre as misturas com 20 e 60% de CH₄ para $S_L = 0,14$ m/s. Apenas a mistura combustível com 0% de CH₄ se destacou em relação as demais, apresentando a menor faixa de medição e as menores taxas transferência de calor para a água, resultado do menor poder calorífico e da menor temperatura de chama adiabática.
7. Analisando-se o comportamento das misturas para a velocidade de chama de 0,16 m/s observa-se que a mistura combustível que apresentou maior transferência de energia para a água foi com 100% de CH₄, enquanto que a menor transferência de energia ocorreu para a mistura com 0% de CH₄. Este efeito foi analisado numericamente através da determinação do número de Peclet, das propriedades

termodinâmicas das misturas e da distância entre a frente de chama e a superfície do queimador.

O método de medição desenvolvido neste trabalho apresentou excelentes resultados tanto para o metano puro quanto para as misturas combustíveis de baixo poder calorífico. Outra característica importante é a possibilidade de medição da energia de ativação global aparente com maior precisão, sendo que até o presente momento os métodos aplicados são bastante complexos e apresentam maiores incertezas, tanto no comportamento da EA em função da razão de equivalência quanto no valor medido.

Portanto, este método apresenta-se como uma técnica relativamente simples e econômica de ser aplicada para medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente de misturas combustíveis gasosas, cujas incertezas de medição podem ser consideravelmente reduzidas com a utilização de medidores de vazão de maior precisão, como os medidores do tipo Coriolis.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuidade deste trabalho pode ser realizada através das seguintes sugestões:

1. Aperfeiçoar o modelo numérico com relação ao perfil de temperatura do meio sólido (placa de injeção). Esta alteração não resultará em valores diferentes para as medições de velocidade de chama adiabática ou da energia de ativação, mas permitirá a determinação da temperatura do meio sólido nas superfícies de entrada e saída dos reagentes.
2. Medir a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente utilizando outras misturas combustíveis de baixo poder calorífico e para uma ampla faixa de razão de equivalência.
3. Avaliar e medir a velocidade de chama adiabática do metano pré-misturado com ar para diferentes pressões. Estas medições podem ser realizadas isolando-se a frente de chama em uma câmara de alta pressão adicionada na superfície de saída do queimador McKenna.
4. Avaliar o efeito do pré-aquecimento dos reagentes na energia transferida para a água, na velocidade de chama adiabática e na energia de ativação global aparente de misturas combustíveis gasosas.

REFERÊNCIAS

- Ackley, M. W., Rege, S. U. and Saxena, H. (2003), 'Application of natural zeolites in the purification and separation of gases', *Microporous and Mesoporous Materials* **61**, 25 – 42.
- Adouane, B., Hoppesteyn, P., de Jong, W., van der Wel, M., Hein, K. R. and Spliethoff, H. (2002), 'Gas turbine combustor for biomass derived lcv gas, a first approach towards fuel-nox modelling and experimental validation', *Applied Thermal Engineering* **22**(8), 959 – 970.
- AL-Hamamre, Z., Diezinger, S., Talukdar, P., Issendorff, F. V. and Trimis, D. (2006), 'Combustion of low calorific gases from landfills and waste pyrolysis using porous medium burner technology', *Process Safety and Environmental Protection* **84**(4), 297 – 308.
- Alonso-Vicario, A., Ochoa-Gómez, J. R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C., Torrecilla-Soria, J. and Domínguez, A. (2010), 'Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites', *Microporous and Mesoporous Materials* **134**, 100 – 107.
- Andrews, G. and Bradley, D. (1972), 'The burning velocity of methane-air mixtures', *Combustion and Flame* **19**(2), 275 – 288.
- Berg, M., Johansson, E. M. and Järås, S. G. (2000), 'Catalytic combustion of low heating value gas mixtures: comparison between laboratory and pilot scale tests', *Catalysis Today* **59**, 117 – 130.
- Borman, G. L. and Ragland, K. W. (1998), *Combustion Engineering*, 1^o edn, McGraw-Hill.
- Bosschaart, K., de Goey, L. and in collaboration with J.M. Burgers Center for Fluid Mechanics (2004), 'The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method', *Combustion and Flame* **136**(3), 261 – 269.
- Botha, J. P. and Spalding, D. B. (1954), 'The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame', *Proceedings of the Royal Society of London* **225**, 71–96.
- Burbano, H. J., Pareja, J. and Amell, A. A. (2011), 'Laminar burning velocities and flame stability analysis of h₂/co/air mixtures with

- dilution of N_2 and CO_2 ', *International Journal of Hydrogen Energy* **36**(4), 3232 – 3242.
- Burke, M., Qin, X., Ju, Y. and Dryer, F. (2007), 'Measurements of hydrogen syngas flame speeds at elevated pressures', *5th US Combustion Meeting* .
- Chomiak, J., Longwell, J. and Sarofim, A. (1989), 'Combustion of low calorific value gases; problems and prospects', *Progress in Energy and Combustion Science* **15**, 109 – 129.
- Chong, C. T. and Hochgreb, S. (2011), 'Measurements of laminar flame speeds of liquid fuels: Jet-a1, diesel, palm methyl esters and blends using particle imaging velocimetry (piv)', *Proceedings of the Combustion Institute* **33**(1), 979 – 986.
- Coelho, P. and Costa, M. (2008), *Combustão*, 2° Ed, Orion.
- Coppens, F., Ruyck, J. D. and Konnov, A. (2007), 'The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of $CH_4 + H_2 + O_2 + N_2$ ', *Combustion and Flame* **149**(4), 409 – 417.
- Dagaut, P. and Dayma, G. (2006), 'Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high-pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modeling', *International Journal of Hydrogen Energy* **31**(4), 505 – 515.
- Davis, S. G., Joshi, A. V., Wang, H. and Egolfopoulos, F. (2005), 'An optimized kinetic model of H_2/CO combustion', *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 1283 – 1292.
- Dewitt, D. P. and Incropera, F. P. (2014), *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*, 7° Ed.
- Dong, C., Zhou, Q., Zhang, X., Zhao, Q., Xu, T. and Hui, S. (2010), 'Experimental study on the laminar flame speed of hydrogen/natural gas/air mixtures', *Frontiers of Chemical Engineering in China* **4**, 417–422.
- Egolfopoulos, F. and Law, C. (1990), 'Chain mechanisms in the overall reaction orders in laminar flame propagation', *Combustion and Flame* **80**(1), 7 – 16.

- Eng, J., Zhu, D. and Law, C. (1995), 'On the structure, stabilization, and dual response of flat-burner flames', *Combustion and Flame* **100**(4), 645 – 652.
- Esperancini, M. S. T., Colen, F., Bueno, O. C., Pimentel, A. E. B. and Simon, E. J. (2007), 'Viabilidade técnica e econômica da substituição de fontes convencionais de energia por biogás em assentamento rural do estado de são paulo', *Eng. Agrícola* **27**(1), 110–118.
- Ferguson, C. R. and Keck, J. C. (1979), 'Stand-off distances on a flat flame burner', *Combustion and Flame* **34**(0), 85 – 98.
- Francisco, R. W., Rua, F., Costa, M., Catapan, R. C. and Oliveira, A. A. M. (2010), 'On the combustion of hydrogen-rich gaseous fuels with low calorific value in a porous burner', *Energy Fuels* **24**, 880–887.
- Frassoldati, A., Faravelli, T. and Ranzi, E. (2007), 'The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds', *International Journal of Hydrogen Energy* **32**(15), 3471 – 3485. International Symposium on Solar-Hydrogen-Fuel Cells 2005.
- Frenklach, M., Wang, H. and Rabinowitz, M. J. (1992), 'Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method combustion of methane', *Progress in Energy and Combustion Science* **18**(1), 47 – 73.
- Frock, E. F. and Roeder, C. (1935), 'The soap-bubble method of studying the combustion of mixtures of CO and O₂', *National Bureau of Standards* (532), 451–464.
- Giles, D. E., Som, S. and Aggarwal, S. K. (2006), 'NO_x emission characteristics of counterflow syngas diffusion flames with airstream dilution', *Fuel* **85**, 1729 – 1742.
- Glassman, I. and Yetter, R. A. (2008), *Combustion*, 8^o edn, Academic Press.
- Günther, R. and Janisch, G. (1972), 'Measurements of burning velocity in a flat flame front', *Combustion and Flame* **19**(1), 49 – 53.
- Göttgens, J., Mauss, F. and Peters, N. (1992), 'Analytic approximations of burning velocities and flame thicknesses of lean hydrogen,

- methane, ethylene, ethane, acetylene, and propane flames', *Symposium (International) on Combustion* **24**(1), 129 – 135. Twenty-Fourth Symposium on Combustion.
- Gu, X., Haq, M., Lawes, M. and Woolley, R. (2000), 'Laminar burning velocity and markstein lengths of methane-air mixtures', *Combustion and Flame* **121**, 41 – 58.
- Hardesty, D. R. and Weinberg, F. J. (1973), 'Burners producing large excess enthalpies', *Combustion Science and Technology* **8**(5-6), 201–214.
- Hartung, G., Hult, J. and Kaminski, C. F. (2006), 'A flat flame burner for the calibration of laser thermometry techniques', *Measurement Science and Technology* **17**(9), 2485.
- He, Y., Wang, Z., Yang, L., Whiddon, R., Li, Z., Zhou, J. and Cen, K. (2012), 'Investigation of laminar flame speeds of typical syngas using laser based bunsen method and kinetic simulation', *Fuel* **95**(0), 206 – 213.
- Hermanns, R., Konnov, A., Bastiaans, R., de Goey, L., Lucka, K. and Köhne, H. (2010), 'Effects of temperature and composition on the laminar burning velocity of CH₄ + H₂ + O₂ + N₂ flames', *Fuel* **89**(1), 114 – 121.
- Hoppesteyn, P., de Jong, W., Andries, J. and Hein, K. (1998), 'Coal gasification and combustion of lcv gas', *Bioresource Technology* **65**, 105 – 115.
- Huang, Z., Zhang, Y., Zeng, K., Liu, B., Wang, Q. and Jiang, D. (2006), 'Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures', *Combustion and Flame* **146**, 302 – 311.
- Iijima, T. and Takeno, T. (1986), 'Effects of temperature and pressure on burning velocity', *Combustion and Flame* **65**(1), 35 – 43.
- Kishore, V. R., Ravi, M. and Ray, A. (2011), 'Adiabatic burning velocity and cellular flame characteristics of h₂-co-co₂-air mixtures', *Combustion and Flame* **158**(11), 2149 – 2164.
- Konnov, A. (2000), 'Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion.', **Release 0.5.**
<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>

- Konnov, A. A., Dyakov, I. V. and de Ruyck, J. (2002), 'Nitric oxide formation in premixed flames of $H_2+CO+CO_2$ and air', *Proceedings of the Combustion Institute* **29**(2), 2171 – 2177.
- Kusar, H. M., Ersson, A. G. and Järas, S. G. (2003), 'Catalytic combustion of gasified refuse-derived fuel', *Applied Catalysis B: Environmental* **45**(1), 1 – 11.
- Law, C. K. (2006), *Combustion Physics*, Cambridge University Press.
- Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Chaos, M., Dryer, F. L. and Scire, J. J. (2006), 'A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH_2O , and CH_3OH combustion', *International Journal of Chemical Kinetics* **39**(3), 109–136.
- Mazas, A., Fiorina, B., Lacoste, D. and Schuller, T. (2011), 'Effects of water vapor addition on the laminar burning velocity of oxygen-enriched methane flames', *Combustion and Flame* **158**(12), 2428 – 2440.
- Monteiro, E., Bellenoue, M., Sotton, J., Moreira, N. A. and Malheiro, S. (2010), 'Laminar burning velocities and markstein numbers of syngas-air mixtures', *Fuel* **89**(8), 1985 – 1991.
- Moore, T., Brady, B. and Martin, L. R. (2006), 'Measurements and modeling of $SiCl_4$ combustion in a low-pressure H_2/O_2 flame', *Combustion and Flame* **146**(3), 407 – 418.
- Natarajan, J., Lieuwen, T. and Seitzman, J. (2007), 'Laminar flame speeds of H_2/CO mixtures: Effect of CO_2 dilution, preheat temperature, and pressure', *Combustion and Flame* **151**, 104 – 119.
- Nguyen, Q.-V. and Paul, P. H. (1996), 'The time evolution of a vortex-flame interaction observed via planar imaging of CH and OH', *Symposium (International) on Combustion* **26**(1), 357 – 364.
- Pareja, J., Burbano, H. J., Amell, A. and Carvajal, J. (2011), 'Laminar burning velocities and flame stability analysis of hydrogen/air premixed flames at low pressure', *International Journal of Hydrogen Energy* **36**(10), 6317 – 6324.
- Park, C., Park, S., Lee, Y., Kim, C., Lee, S. and Moriyoshi, Y. (2011), 'Performance and emission characteristics of a si engine fueled by low calorific biogas blended with hydrogen', *International Journal of Hydrogen Energy* **36**(16), 10080 – 10088.

- Pereira, F. M., Oliveira, A. A. and Fachini, F. F. (2009), 'Asymptotic analysis of stationary adiabatic premixed flames in porous inert media', *Combustion and Flame* **156**(1), 152 – 165.
- Peters, N. and Williams, F. (1987), 'The asymptotic structure of stoichiometric Methane - Air flames', *Combustion and Flame* **68**(2), 185 – 207.
- Poinsot, T. and Veynante, D. (2005), *Theoretical and Numerical Combustion*, 2° Ed., R.T. Edwards, Inc.
- Prathap, C., Ray, A. and Ravi, M. (2008), 'Investigation of nitrogen dilution effects on the laminar burning velocity and flame stability of syngas fuel at atmospheric condition', *Combustion and Flame* **155**, 145 – 160.
- Prathap, C., Ray, A. and Ravi, M. (2012), 'Effects of dilution with carbon dioxide on the laminar burning velocity and flame stability of H₂-CO mixtures at atmospheric condition', *Combustion and Flame* **159**(2), 482 – 492.
- Rasi, S., Veijanen, A. and Rintala, J. (2007), 'Trace compounds of biogas from different biogas production plants', *Energy* **32**(8), 1375 – 1380.
- Saxena, P. and Williams, F. A. (2006), 'Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide', *Combustion and Flame* **145**, 316 – 323.
- Schardin, H. (1942), 'Schlieren methods and their application', *National Aeronautic Space Administration* **20**, 303–439.
- Schoegl, I. and Ellzey, J. L. (2007), 'Superadiabatic combustion in conducting tubes and heat exchangers of finite length', *Combustion and Flame* **151**, 142 – 159.
- Selle, L., Poinsot, T. and Ferret, B. (2011), 'Experimental and numerical study of the accuracy of flame-speed measurements for methane/air combustion in a slot burner', *Combustion and Flame* **158**(1), 146 – 154.
- Settles, G. S. (2001), *Schlieren and shadowgraph techniques: visualizing phenomena in transparent media*, Springer.

- Sher, E. and Ozdor, N. (1992), 'Laminar burning velocities of n-butane/air mixtures enriched with hydrogen', *Combustion and Flame* **89**(2), 214 – 220.
- Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K., Kondo, S. and Sekiya, A. (2005), 'Burning velocity measurement of fluorinated compounds by the spherical-vessel method', *Combustion and Flame* **141**(3), 298 – 307.
- Tse, S. D., Zhu, D. and Law, C. K. (2003), 'Optically accessible high-pressure combustion apparatus', *Review of Scientific Instruments* **75**(1), 233 – 239.
- Turns, S. R. (2011), *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, 3^o Ed., McGraw-Hill.
- Vagelopoulos, C. M. and Egolfopoulos, F. N. (1998), 'Direct experimental determination of laminar flame speeds', *Symposium (International) on Combustion* **27**(1), 513 – 519.
- Van Maaren, A., Thung, D. S. and De Goey, L. R. H. (1994), 'Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures', *Combustion Science and Technology* **96**(4-6), 327–344.
- Wang, Z., Yang, L., Li, B., Li, Z., Sun, Z., Aldén, M., Cen, K. and Konnov, A. (2012), 'Investigation of combustion enhancement by ozone additive in CH₄/air flames using direct laminar burning velocity measurements and kinetic simulations', *Combustion and Flame* **159**(1), 120 – 129.
- Warnatz, J., Maas, U. and Dibble, R. (1996), *Combustion*, 2^o Ed., Springer.
- Williams, F. A. (1985), *Combustion Theory*, 2^o Ed., Perseus Books Publishing.
- Witton, J., Noordally, E. and Przybylski, J. (2003), 'Clean catalytic combustion of low heat value fuels from gasification processes', *Chemical Engineering Journal* **91**, 115 – 121.
- Wu, C. and Law, C. (1984), 'On the determination of laminar flame speeds from stretched flames', *Symposium (International) on Combustion* **20**(1), 1941 – 1949.

Wu, F., Kelley, A. P., Tang, C., Zhu, D. and Law, C. K. (2011), 'Measurement and correlation of laminar flame speeds of CO and C₂ hydrocarbons with hydrogen addition at atmospheric and elevated pressures', *International Journal of Hydrogen Energy* **36**(20), 13171 – 13180.

APÊNDICE A – ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE

A energia de ativação global aparente foi obtida numericamente para o metano pré-misturado com o ar através do mecanismo GRIMECH 3.0 e da Equação (2.22)(A.1).

$$EA = -2R \left\{ \frac{\partial(\ln \rho S_L)}{\partial(1/T_{ro})} \right\}_p \quad (A.1).$$

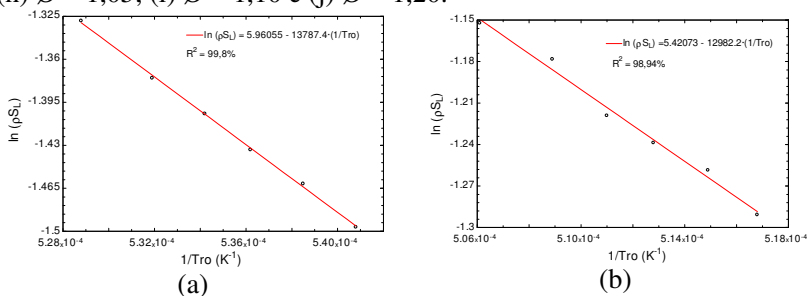
O método consiste em fixar a razão de equivalência e a pressão inicial e variar a temperatura inicial dos reagentes, resultando assim em diferentes velocidades de chama adiabáticas, temperaturas de reação adiabáticas e densidades mássicas do combustível, sendo que estes parâmetros são fornecidos pelo modelo como dados de saída.

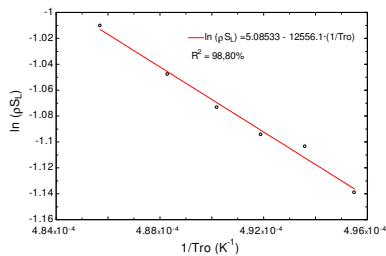
O mecanismo GRIMECH 3.0 foi utilizado através do software Chemkin-Pro. A temperatura inicial dos reagentes foi alterada entre 300 e 400 K para cada razão de equivalência avaliada. A pressão foi mantida constante em 1 atm para todos os testes.

Em seguida, os valores obtidos para $\ln(\rho S_L)$ e $1/T_{ro}$ com a variação da temperatura inicial dos reagentes para uma cada razão de equivalência, foram plotados em um gráfico e determinado o ajuste linear desses pontos.

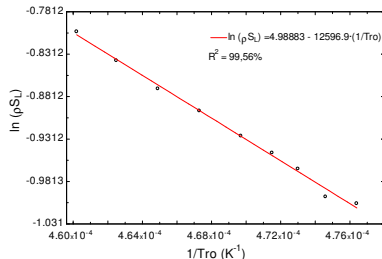
A Figura A.1 apresenta os gráficos, a equação da reta após o ajuste linear e o respectivo R^2 para o metano e ar pré-misturados, $P = 1$ atm e ϕ entre 0,7 e 1,2.

Figura A.1 - Energia de ativação global aparente para o metano e ar pré-misturados e pressão de 1 atm, sendo: (a) $\phi = 0,70$; (b) $\phi = 0,75$; (c) $\phi = 0,80$; (d) $\phi = 0,85$; (e) $\phi = 0,90$; (f) $\phi = 0,95$; (g) $\phi = 1,00$; (h) $\phi = 1,05$; (i) $\phi = 1,10$ e (j) $\phi = 1,20$.

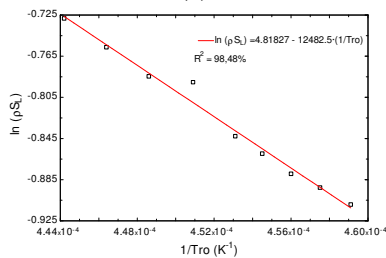




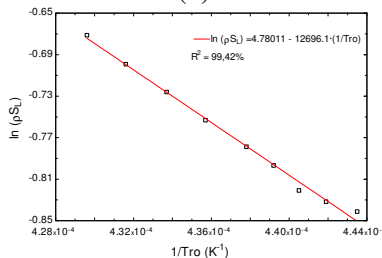
(c)



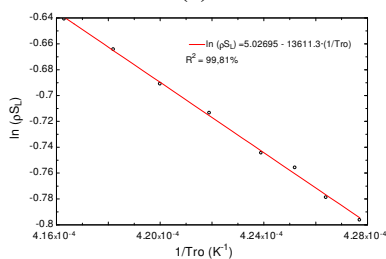
(d)



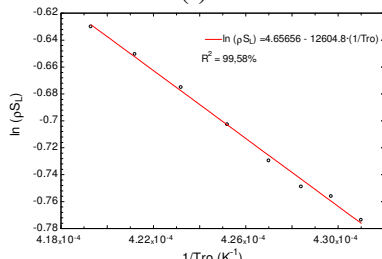
(e)



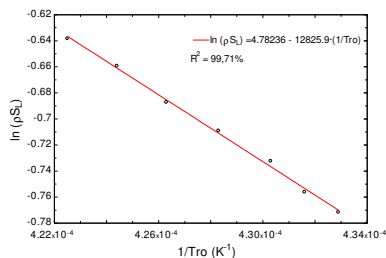
(f)



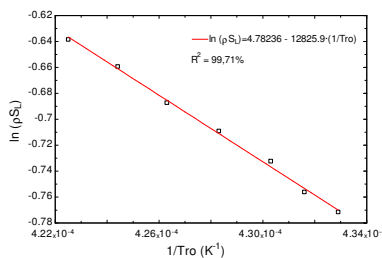
(g)



(h)



(i)



(j)

Seguindo a mesma metodologia, foram determinadas também a energia de ativação global aparente das misturas combustíveis de baixo

poder calorífico utilizadas no trabalho, através dos mecanismos GRIMECH 3.0 e San Diego.

Assim, a Figura A.2 apresenta os valores obtidos através do mecanismo GRIMECH 3.0 para as misturas entre 0 e 80% de CH_4 , mantendo-se ϕ constante em 0,8 e $P = 1$ atm, enquanto que a Figura A.3 apresenta os resultados obtidos com o mecanismo San Diego para as misturas entre 0 e 100% de CH_4 .

Figura A.2 – Energia de ativação global aparente obtida através do mecanismo GRIMECH 3.0 para as misturas combustíveis entre 0 e 80% de CH_4 , mantendo-se ϕ constante em 0,80 e $P = 1$ atm, sendo: (a) 80% CH_4 ; (b) 60% CH_4 ; (c) 40% CH_4 ; (d) 20% CH_4 ; (e) 0% CH_4 .

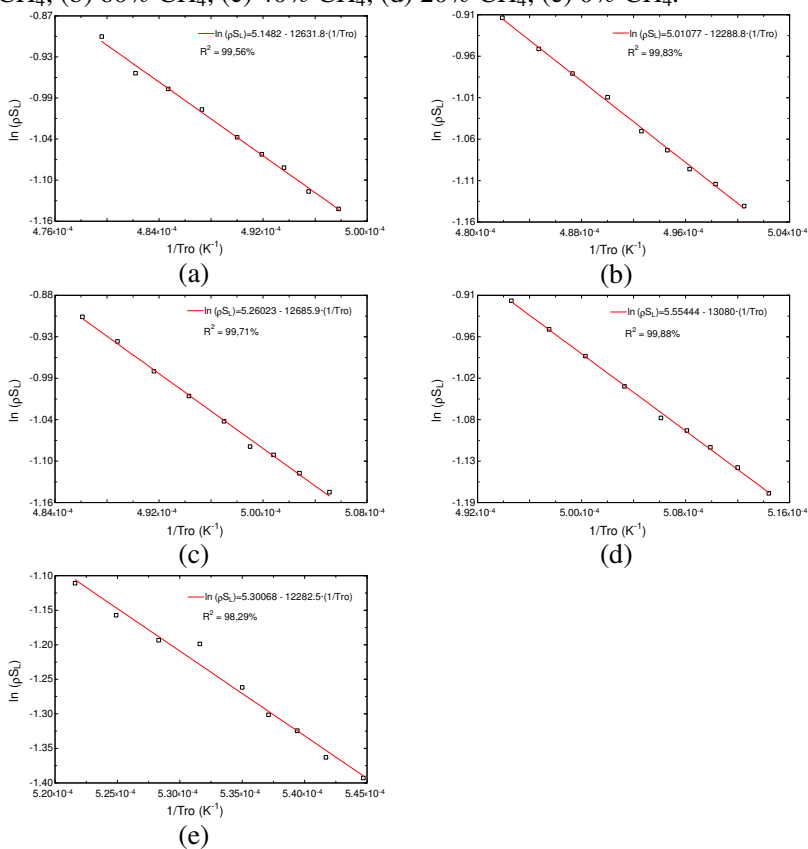


Figura A.3 – Energia de ativação global aparente obtida através do mecanismo San Diego para as misturas combustíveis entre 0 e 100% de CH₄, mantendo-se ϕ constante em 0,80 e P = 1 atm, sendo: (a) 100% CH₄; (b) 80% CH₄; (c) 60% CH₄; (d) 40% CH₄; (e) 20% CH₄; (f) 0% CH₄.

