

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

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DA VELOCIDADE DE QUEIMA  
LAMINAR DE MISTURAS DE GÁS DE SÍNTESE EM CONDIÇÃO DE  
OXICOMBUSTÃO

por

Rafael Trintinaglia Perin

Dissertação para obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Agosto de 2020

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DA VELOCIDADE DE QUEIMA  
LAMINAR DE MISTURAS DE GÁS DE SÍNTESE EM CONDIÇÃO DE  
OXICOMBUSTÃO

por

Rafael Trintinaglia Perin

Engenheiro

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

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Energia

Orientador: Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira

Co-Orientador: Prof. Dr. Cirilo Seppi Bresolin

Aprovada por:

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava .....ITA

Prof. Dr. Amir Roberto De Toni Júnior ..... UFRGS

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos .....PROMEC / UFRGS

Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira

Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 23 de Agosto de 2020

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao professores do programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica pela oportunidade e apoio no decorrer do mestrado.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira, pelo conhecimento, dedicação e solicitude cedidos a mim durante todo o andamento do meu trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Combustão que sempre me estenderam a mão quando precisei.

À minha família e a Priscila, pelo suporte, confiança, carinho e paciência.

Por fim, a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para que este trabalho fosse possível.

## RESUMO

Com o aumento da demanda de energia no mundo e o apelo por fontes energéticas amigáveis ao meio ambiente, o IGCC (*Integrated Gaseification Combined Cycle*) se apresenta como uma técnica que atinge uma alta eficiência e possui baixa emissão de poluentes. Quando trabalhando em oxidação e utilizando CCUS (*Carbon Capture, Utilization and Storage*), esta técnica pode obter emissões nulas de CO<sub>2</sub>. Seguindo essa tendência, o gás de síntese (*syngas*) tem se mostrado um combustível de crescente interesse para a sociedade devido a questões ambientais, no entanto, estes combustíveis não foram amplamente estudados. Sendo a velocidade de queima laminar um dos principais parâmetros da combustão em chamas pré-misturadas e de grande importância para a calibração de mecanismos de cinética química. Este trabalho avaliou experimental e numericamente a velocidade de queima laminar de misturas de gás de síntese em oxidação, utilizando condições ambiente de temperatura e pressão (298 K e 1 atm). Para isso, utilizou-se o método experimental do fluxo de calor, desenvolvido com o intuito de aferir a velocidade de queima com facilidade e precisão, utilizando uma chama plana e sem estiramento. Os resultados obtidos foram comparados com a simulação de seis mecanismos de cinética química (Gri-Mech 3.0, USC Mech-II, Davis-2005, Kéromnès-2013, ELTE-2016, Zhang-2017), visando avaliar a capacidade preditiva dos mesmos. Foi observado a tendência destas misturas ao aparecimento de instabilidades celulares na frente de chama, que impedem a aferição da velocidade de queima, o que limitou a abrangência da pesquisa. As incertezas mensuradas nos experimentos foram inferiores a 0,5 cm/s e uma análise entre dois métodos de avaliação da incerteza referente ao método do fluxo de calor mostrou a diferença entre o resultado das incertezas tratadas e a importância dos parâmetros avaliados. Por fim, os efeitos da adição de dióxido de carbono na mistura foram avaliados numericamente e seu impacto na oxidação do gás de síntese foram mostrados.

Palavras-chave: Método do Fluxo de Calor; Velocidade de Queima Laminar; Syngas; Instabilidade Celular; Mecanismo de Cinética Química.

## ABSTRACT

With the ever increasing demand for energy in the world and the appeal for environmentally friendly energy sources, Integrated Gaseification Combined Cycle (IGCC) presents itself as a technique that achieves high efficiency and low pollutants emission. When working with oxyfuel combustion and using Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS), this technique can have zero CO<sub>2</sub> emissions. Furthermore, syngas has been shown to be a fuel of growing interest to society, due to environmental issues, however, these fuels have not been widely studied. Since laminar burning velocity is one of the main parameters in premixed flames combustion and of great importance for the calibration of detailed chemical kinetic mechanisms. This work experimentally and numerically evaluates the laminar burning velocity of oxyfuel syngas mixtures at standard conditions of temperature and pressure (298 K and 1 atm). For the experimental measurements, the heat flux method, developed to measure the laminar burning velocity easily and accurately, using a flat flame without stretch, was used. The results were compared with the simulations of six detailed kinetic mechanisms (Gri-Mech 3.0, USC Mech-II, Davis-2005, K eromn es-2013, ELTE-2016, Zhang-2017), aiming the evaluation of their predictive capabilities. The tendency of these mixtures to the appearance of cellular instabilities on the flame front, prevented a more extensive evaluation of the oxyfuel syngas mixtures. The experimental uncertainties were lower than 0.5 cm/s and an analysis between two uncertainty evaluation approaches in the heat flux method, presented their differences and the importance of the evaluated parameters. Finally, effects of the addition of CO<sub>2</sub> in the mixture were numerically evaluated, presenting it's repercussions on the oxyfuel combustion of syngas.

Keywords: Heat Flux Method; Laminar Burning Velocity; Oxyfuel Syngas; Cellular Instabilities; Chemical Kinetic Mechanisms.

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação	1
1.2	Revisão Bibliográfica	3
1.2.1	Velocidade de queima laminar	3
1.2.2	Gás de síntese	4
1.2.3	Instabilidade na frente de chama	6
1.2.4	Mecanismos de cinética química	8
1.3	Objetivos	9
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>10</b>
2.1	Método do fluxo de calor	10
2.1.1	Funcionamento do método	10
2.1.2	Equacionamento do perfil de temperatura da placa	13
2.2	Determinação da velocidade de queima	15
2.3	Bancada experimental	17
2.3.1	Queimador	18
2.3.2	Placa perfurada	19
2.3.3	Termopares	20
2.3.4	Controle das temperaturas do queimador	21
2.3.5	Medição e controle das vazões	22
2.3.6	Contaminação do monóxido de carbono	23
2.4	Propagação de incertezas	24
2.4.1	Incerteza na razão de equivalência	24
2.4.2	Incerteza na velocidade de queima	26
2.4.3	Área perfurada real	28
2.5	Modelagem computacional de chamas laminares	29
2.5.1	Equações governantes	29
2.5.2	Abordagem computacional	32
2.5.3	Mecanismos de cinética química	33

<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>36</b>
3.1	Estudo experimental	36
3.1.1	CH <sub>4</sub> /ar	36
3.1.2	H <sub>2</sub> /CO/ar	39
3.1.3	H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	42
3.2	Estudo numérico do efeito da adição de CO <sub>2</sub> na combustão	47
3.3	Comparação dos métodos de análise de incerteza	52
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>55</b>
4.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	57
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estrutura base de uma chama laminar pré-misturada. . . . .	3
Figura 1.2	Esquema das difusividades para número de Lewis menor que 1. . . . .	7
Figura 2.1	Queimador do método do fluxo de calor esquematizado. . . . .	11
Figura 2.2	Esquema da troca de calor na placa perfurada com chama estabilizada. . . . .	12
Figura 2.3	Comparação dos perfis de temperatura daa misturas reagentes em uma chama livre e uma chama estabilizada no HFB. . . . .	12
Figura 2.4	Perfis de temperatura obtidos experimentalmente(pontos), juntamente com as curvas teóricas ajustadas pelos dados experimentais(linhas) para diferentes vazões de uma mistura de metano e ar em condições ambiente e $\phi=1$ . . . . .	16
Figura 2.5	Processo de interpolação (a) e extrapolação (b) da velocidade de queima laminar pelo método do fluxo de calor. . . . .	17
Figura 2.6	Diagrama representativo da bancada experimental utilizada neste trabalho. . . . .	18
Figura 2.7	Especificações da placa perfurada. . . . .	21
Figura 2.8	Estimativa do caso limite para a incerteza do coeficiente parabólico conforme proposto por Bosschaart, 2002. . . . .	27
Figura 2.9	Espaços vazios na área perfurada da placa. . . . .	29
Figura 3.1	Comparação entre resultados experimentais do presente trabalho e da literatura. $\text{CH}_4/\text{ar}$ à 298 K e 1 atm. Nonaka e Pereira, 2016, Goswami et al., 2014, Hermanns et al., 2007, e Bosschaart, 2002 (Método do fluxo de calor). Lowry et al., 2011 (Método da chama de expansão esférica). Park et al., 2011 (Método dos jatos opostos). Halter et al., 2010 (Método da propagação de chama em um tubo). . . . .	37
Figura 3.2	Comparação entre resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes dos mecanismos de cinética química. $\text{CH}_4/\text{ar}$ à 298 K e 1 atm. . . . .	38

Figura 3.3	Incerteza nas medições de velocidade de queima das misturas de CH <sub>4</sub> /ar. . . . .	38
Figura 3.4	Comparação entre resultados experimentais do presente trabalho e da literatura para misturas de 5% H <sub>2</sub> e 95% CO em ar. . . . .	39
Figura 3.5	Comparação entre resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos para misturas de 5% H <sub>2</sub> e 95% CO em ar. . . . .	40
Figura 3.6	Incerteza das medições de velocidade de queima em misturas 5% H <sub>2</sub> e 95% CO em ar. . . . .	41
Figura 3.7	Coloração alaranjada presente na chama devido a presença do contaminante ferro pentacarbonila. . . . .	41
Figura 3.8	Deposição de óxido de ferro na placa do queimador devido a oxidação do contaminante ferro pentacarbonila. . . . .	42
Figura 3.9	Comparação dos resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes dos mecanismos de cinética química. Combustível: 11,26% H <sub>2</sub> /88,74% CO <b>1-A</b> : 77,80% CO <sub>2</sub> /22,20% O <sub>2</sub> - <b>1-B</b> : 67,15% CO <sub>2</sub> /32,85% O <sub>2</sub> - <b>1-C</b> : 60% CO <sub>2</sub> /40% O <sub>2</sub> . . . . .	44
Figura 3.10	Comparação resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes de mecanismos de cinética química. Combustível: 22,20% H <sub>2</sub> /77,80% CO <b>2-A</b> : 77,80% CO <sub>2</sub> /22,20% O <sub>2</sub> - <b>2-B</b> : 67,15% CO <sub>2</sub> /32,85% O <sub>2</sub> - <b>2-C</b> : 60% CO <sub>2</sub> /40% O <sub>2</sub> . . . . .	45
Figura 3.11	Comparação resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes de mecanismos de cinética química. Combustível: 32,85% H <sub>2</sub> /67,15% CO <b>3-A</b> : 77,80% CO <sub>2</sub> /22,20% O <sub>2</sub> - <b>3-B</b> : 67,15% CO <sub>2</sub> /32,85% O <sub>2</sub> - <b>3-C</b> : 56,79% CO <sub>2</sub> / 43,21% O <sub>2</sub> . . . . .	46
Figura 3.12	Instabilidade celular na frente de chama. . . . .	47
Figura 3.13	Mistura 1-A (11,26% H <sub>2</sub> - 88,74% CO / 77,80% CO <sub>2</sub> - 22,20% O <sub>2</sub> ) e mistura 3-A (32,85% H <sub>2</sub> - 67,15% CO / 77,80% CO <sub>2</sub> - 22,20% O <sub>2</sub> ), mostrando taxas de reação (a, c) e taxa de liberação de calor e temperatura de chama (b, d). . . . .	49

Figura 3.14	Mistura 1-C (11,26% H <sub>2</sub> - 88,74% CO / 56,79% CO <sub>2</sub> - 43,21% O <sub>2</sub> ) mostrando taxas de reação (a, c) e taxa de liberação de calor e temperatura de chama (b, d).	50
Figura 3.15	Mistura 3-C (32,85% H <sub>2</sub> - 67,15% CO / 56,79% CO <sub>2</sub> - 43,21% O <sub>2</sub> ) mostrando taxas de reação (a, c) e taxa de liberação de calor e temperatura de chama (b, d).	51
Figura 3.16	Efeito do dióxido de carbono na velocidade de queima. (a)Oxidante: 77,8% CO <sub>2</sub> - 22,2% O <sub>2</sub> , (b)Oxidante: 56,79% CO <sub>2</sub> - 43,21% O <sub>2</sub> . .	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Equipamentos utilizados na bancada experimental. . . . .	19
Tabela 2.2	Controladores de vazão. . . . .	20
Tabela 2.3	Gases utilizados no trabalho. . . . .	20
Tabela 2.4	Posição radial dos termopares na placa perfurada. . . . .	21
Tabela 2.5	Mecanismos de cinética química utilizados no presente trabalho. . . . .	35
Tabela 3.1	Composição das misturas deste trabalho. . . . .	43
Tabela 3.2	Incertezas para as medições de misturas de metano. . . . .	52
Tabela 3.3	Incertezas para as medições de misturas de H <sub>2</sub> -CO (5-95%) em Ar. . . . .	53
Tabela 3.4	Incertezas para as medições de misturas syngas em oxidação. . . . .	54

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

C <sub>1</sub>	Hidrocarboneto com 1 átomo de carbono
C <sub>4</sub>	Hidrocarboneto com 4 átomos de carbono
CCUS	Carbon Capture, Utilisation and Storage
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
HFB	Heat Flux Burner
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gaseification Combined Cycle
Le	Número de Lewis
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
PROMECC	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Syngas	Gás de Síntese
TU/e	Universidade Tecnológica de Eindhoven
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$a$	Espessura da placa perfurada do queimador
$A$	Área perfurada da placa do queimador
$C_p$	Calor específico
$C$	Constante
$C_{p_{cal}}$	Calor específico do gás no qual o medidor é calibrado
$C_{p_m}$	Calor específico do gás medido
$D$	Difusividade mássica
$D_{ij}$	Coefficiente de difusão de uma espécie para outra
$D_i^T$	Coefficiente de difusão térmica
$DV$	Desvio
$F$	Fator de correção
$h$	Entalpia
$\dot{m}_{comb}$	Vazão mássica de combustível
$\dot{m}_{oxi}$	Vazão mássica de oxidante
$M$	Massa molecular
$\bar{M}$	Massa molecular média
$N_s$	Número de espécies
$N_r$	Número de reações
$P$	Pressão
$p_e$	Proporção estequiométrica
$q$	Fluxo de calor
$\dot{Q}$	Vazão volumétrica
$r$	Raio
$r_e$	Posição radial do termopar mais externo
$R$	Contante da mistura
$R_u$	Contante universal dos gases
$s$	Coefficiente de sensibilidade
$S_L^0$	Velocidade de chama adiabática

$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura no centro da placa
$T_g$	Temperatura do gás
$T_p$	Temperatura na posição
$u$	Velocidade axial
$U$	Velocidade de difusão da espécie
$X$	Fração molar
$Y$	Fração mássica
$Z$	Fração

### **Símbolos Gregos**

$\alpha$	Coeficiente de difusividade térmica
$\delta$	Incerteza
$\Delta$	Variação
$\lambda$	Condutividade térmica efetiva
$\dot{\omega}$	Taxa de produção ou consumo
$\rho$	Massa específica
$\rho_{cal}$	Massa específica do gás no qual o medidor é calibrado
$\rho_m$	Massa específica do gás medido
$\phi$	Razão de equivalência
$\sigma$	Desvio padrão
$\sigma_C$	Desvio padrão do scatter de temperatura
$\sigma_{tp}$	Desvio padrão das medições dos termopares
$\zeta$	Coeficiente parabólico

# 1 INTRODUÇÃO

Este capítulo trata de apresentar a motivação que incentivou este trabalho, revisando questões relevantes ao mundo atual. Posteriormente, uma revisão bibliográfica discutindo tópicos importantes para a pesquisa e por fim a demonstração dos objetivos a serem atingidos neste trabalho.

## 1.1 Motivação

Segundo a última previsão de mercado feita pela Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*), a bioenergia moderna (biocombustíveis líquidos, biogás, etc) terá seu maior crescimento em fontes renováveis entre 2018 e 2023. Fontes de energia renováveis atenderão a 40% do crescimento do consumo de energia mundial nestes próximos anos. Sua utilização tem aumentado significativamente no setor de energia e estima-se que atenderá a um terço da geração de energia elétrica mundial em 2023 [Agency, 2019]. Entre os maiores consumidores de energia do mundo, o Brasil detém a maior parcela em energias renováveis, com uma estimativa de quase 45% do total de energia consumida no país para 2023 [Agency, 2019], fazendo do setor de energia brasileiro um dos que menos produz gases do efeito estufa.

Realizando uma análise histórica, as emissões de CO<sub>2</sub> mais que dobraram desde a década de 1970 e aumentaram em torno de 40% desde 2000 [Agency, 2019]. No âmbito mundial a região que possui as maiores emissões de CO<sub>2</sub> é a Ásia, sendo que a maior parcela vem da queima de combustíveis. Entre 2010 e 2016 o crescimento na produção de energia elétrica mundial cresceu 16% enquanto que o das emissões apenas 7%, isto graças aos avanços tecnológicos que melhoraram a eficiência na geração através de combustíveis fósseis e do aumento na geração através de fontes renováveis.

Junto com a utilização de fontes renováveis, outros métodos de contenção das emissões tem surgido no decorrer dos anos, um deles é o CCUS (*Carbon capture, utilisation and storage*). Está é uma importante tecnologia de redução de emissões que pode ser aplicada nos setores industriais e de geração de energia, que consiste em capturar o dióxido de carbono produzido, utilizando-o ou armazenando-o em formações geológicas abaixo da terra [Agency, 2019]. Um dos maiores projetos de CCUS no mundo encontra-se no Brasil, onde a Petrobras utiliza o método nas plataformas de petróleo do pré-sal, armazenando

o CO<sub>2</sub> nos poços e utilizando-o para auxiliar no bombeamento do petróleo.

Com a necessidade de redução das emissões e o avanço nas tecnologias que visam este feito, surgiu o IGCC (*Integrate Gaseification Combined Cycle*). Este método tem a capacidade de atingir grandes eficiências e baixas emissões, podendo trabalhar com uma ampla variedade de combustíveis líquidos e sólidos, inclusive lixo. A gaseificação destes combustíveis produz os gases de síntese (*syngas*) que são biocombustíveis muito versáteis, podendo ser utilizados na geração de energia e para diversas outras finalidades. Uma das maiores vantagens do IGCC é a capacidade de operar utilizando CCUS [Shi et al., 2018], sendo capaz de atingir uma emissão nula de CO<sub>2</sub> devido a alta densidade do mesmo quando operado em oxidação [Kanniche et al., 2010].

Dentre os gases de síntese, existe muito a ser estudado e para compreender a combustão pré-misturada desses combustíveis um dos principais parâmetros é a velocidade de queima, que controla diversas características em chamas desse tipo, como forma, propagação, estabilidade, consumo entre outros. Diversos métodos podem ser utilizados para a medição da velocidade de queima de um combustível, como o método do bico de Bunsen, o método da chama com jatos opostos (*counterflow*) e o método da chama de expansão esférica. Porém, alguns empecilhos na medição deste parâmetro como o estiramento de chama e perdas de calor dificultam a precisão das medições. Portanto, a obtenção de uma chama plana e sem perdas de calor, aproximando-a de uma condição adiabática, é desejável. Dentre os diversos métodos existentes para a medição da velocidade de queima, encontra-se o método do fluxo de calor, que se destaca por não possuir estiramento de chama e proporcionar uma perda líquida de calor nula, resultando em uma alta precisão em suas medições [Bosschaart, 2002].

Os mecanismos de cinética química utilizam dados obtidos experimentalmente para prever e descrever diversos comportamentos da combustão, sendo utilizados em projeto de queimadores, motores, etc. Estes mecanismos existem em diversos graus de detalhamento, porém, podem não descrever corretamente uma combustão caso empregados em condições fora das quais foram ajustados, tornando-os dependentes de dados experimentais precisos para que possam ser atualizados e modificados para condições e combustíveis específicos.

Em vista disso, este trabalho propõe a avaliação da velocidade de queima, em condições atmosféricas, de misturas de gás de síntese em oxidação, através do método do fluxo de calor, e a avaliação da capacidade preditiva de alguns mecanismos de cinética

química disponíveis.

## 1.2 Revisão Bibliográfica

### 1.2.1 Velocidade de queima laminar

Segundo a teoria de Mallard e Le Chatelier, postulada em 1883, a chama laminar pré-misturada pode ser dividida em duas zonas, uma de preaquecimento e outra de reação. A zona de pré-aquecimento é caracterizada pela ausência de reações, onde a mistura combustível/oxidante, ainda não queimada, absorve o calor proveniente da zona de reação. A zona de reação, é caracterizada pela presença das reações químicas de combustão e, portanto, liberação de energia. A zona de reação é muito menor que a zona de pré-aquecimento, como pode ser observado na Figura 1.1. Esta região pode ser ainda dividida em duas partes, uma fina de reações rápidas e outra mais larga de reações lentas. A região fina, onde as reações rápidas acontecem, é a principal responsável pela auto sustentação da chama, devido aos grandes gradientes de temperatura e concentração de espécies. A espessura de uma chama é dada pela soma das duas zonas (pré-aquecimento e reação) e, considerando condições ambientes, possui uma dimensão na ordem de 1 mm. Por esta espessura ser muito pequena, a estrutura da chama pré-misturada pode ser simplificada como sendo uma interface entre a mistura queimada e não queimada.

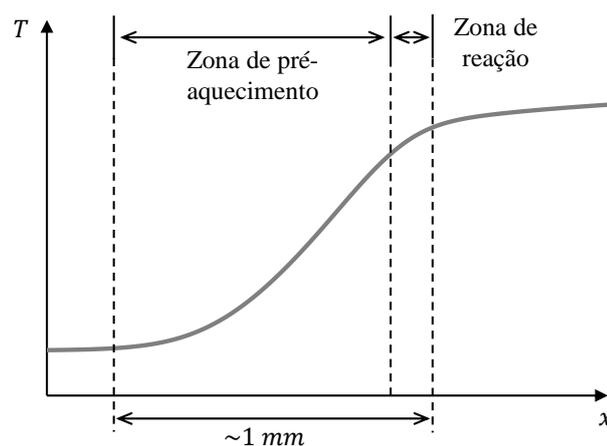


Figura 1.1 – Estrutura base de uma chama laminar pré-misturada.

A velocidade de queima ou velocidade de queima laminar, é portanto, a velocidade na qual a estrutura de chama, mostrada na Figura 1.1, se desloca em relação à mistura

de combustível/oxidante. Para uma chama estacionária, a velocidade de queima é igual à velocidade da mistura não queimada. A velocidade de queima laminar é um dos mais importantes parâmetros em uma chama pré-misturada, controlando vários aspectos como: geometria, propagação, estabilidade, consumo, entre outros. Trata-se de um parâmetro fundamental de uma mistura combustível/oxidante, isto é, dado um certo par de reagentes, a velocidade de queima depende apenas da temperatura e pressão inicial da mistura, além da proporção na qual os reagentes são misturados.

A proporção entre os reagentes pode ser quantificada pela razão de equivalência. Este parâmetro é definido como:

$$\phi = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{oxi}}\right)}{\left(\frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{oxi}}\right)_{estequimetrico}}, \quad (1.1)$$

onde a razão entre as vazões mássicas de combustível ( $\dot{m}_{comb}$ ) e oxidante ( $\dot{m}_{oxi}$ ), é dividida pela mesma razão em proporção estequiométrica. Denomina-se de pobre a mistura com excesso de oxidante ( $\phi < 1$ ) e rica a mistura que apresenta um excesso de combustível ( $\phi > 1$ ). A razão de equivalência dita o ponto de máxima velocidade de queima em uma mistura, sendo levemente rica para hidrocarbonetos, e muito ricas para casos como o gás de síntese, característica promovida pela presença de hidrogênio [Turns, 2012].

### 1.2.2 Gás de síntese

O gás de síntese, ou syngas, é um combustível gasoso produzido pela gaseificação da matéria orgânica rica em carbono, como carvão, biomassa, gás natural e resíduos orgânicos. O syngas tem como principais componentes hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, podendo também estar presente metano e nitrogênio, sendo sua composição dependente do método de produção utilizado e da fonte de matéria orgânica.

Devido à baixa densidade energética, menos da metade da encontrada para o gás natural, o gás de síntese apresenta dificuldades na sua utilização, relacionado ao alto custo da utilização do mesmo nos sistemas atuais, que não são preparados para operar com este tipo de combustível. Contudo, ele tem sido estudado e utilizado para a geração de vapor e de energia. Além disso, uma gama de estudos tem apontado o syngas como um bom combustível alternativo para motores de combustão interna, apresentando bons resultados

na eficiência e performance dos mesmos [Kan et al., 2018; Hagos et al., 2019; Diaz et al., 2019].

Dada a ampla gama de composições do syngas, diversos estudos medindo velocidade de queima têm sido feitos visando avaliar o comportamento destes biocombustíveis [Monteiro et al., 2010; Das et al., 2011; Varghese et al., 2018; Varghese et al., 2019]. Entretanto, o syngas apresenta algumas dificuldades como a alta velocidade de queima do hidrogênio, a toxicidade do monóxido de carbono e uma tendência de contaminação ao ser armazenamento. Tais razões fazem com que haja divergências nos resultados dos estudos de velocidade de queima deste biocombustível [Prathap et al., 2008; Bouvet et al., 2011].

Uma das opções que vem sendo estudada é a utilização de oxicombustão com gás de síntese [Habib et al., 2016], pois apresenta vantagens por não produzir  $\text{NO}_x$  e possuir alta densidade de  $\text{CO}_2$  nos produtos da combustão, tornando possível a aplicação de métodos de captura de carbono. Wang et al., 2012, estudaram a velocidade de queima de misturas de syngas em oxicombustão, utilizando o método da chama de propagação esférica, variando as proporções de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , em uma temperatura de 300 K e pressões de 0,1 e 0,2 MPa. Este trabalho comparou seus resultados com o mecanismo de Davis et al., 2005, porém não apresentou comparação dos mesmos com dados experimentais da literatura.

Zhang et al., 2014, estudaram as características da estrutura da frente de chama turbulenta pré-misturada em composições de gás de síntese em oxicombustão ( $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{O}_2$ ). Um bico de bunsen turbulento e a técnica OH-PLIF, foram utilizados para estabilizar a chama e para capturar a estrutura instantânea da frente de chama e suas propriedades, tais como, densidade da superfície da chama, variável de progresso média, raio de curvatura local, volume de chama médio e espessura de chama. Os resultados foram comparados com outros testes realizados utilizando misturas de  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{ar}$  e  $\text{CH}_4/\text{ar}$ , possibilitando explorar e comparar a estrutura detalhada da frente de chama turbulenta e a interação chama-turbulência na oxicombustão do gás de síntese.

Weng et al., 2015, avaliaram os efeitos da diluição com nitrogênio e dióxido de carbono na velocidade de queima de misturas de syngas em oxicombustão. As diluições variaram de 0%-50% para  $\text{CO}_2$  e 0%-70% para  $\text{N}_2$ . A quantidade de  $\text{H}_2$  no combustível variou de 5%-100%. Os testes foram realizados utilizando o método do fluxo de calor e a técnica OH-PLIF, tendo como objetivo a medição da velocidade de queima laminar

em razões de equivalência de 0,6 à 2,0. Os dados experimentais obtidos entre diluição e velocidade de queima laminar foram analisados e uma equação de correção foi proposta para prever a velocidade de queima de misturas de  $H_2/CO$  dada uma proporção, diluição e razão de equivalência.

Wang et al., 2019, investigaram o efeito da quantidade de hidrogênio na estrutura de chamas turbulentas de syngas em oxidação a até 1,0 MPa. A razão de hidrogênio no syngas foi configurada para 35%, 50% e 65% em fração volumétrica e quatro placas perfuradas foram utilizadas para gerar uma grande variedade de intensidade e escalas de turbulência. A estrutura instantânea da chama foi medida com a utilização da técnica OH-PLIF e então os parâmetros estáticos a estrutura da chama e a velocidade de queima turbulenta foram derivados para interpretar as múltiplas escalas da interação turbulência/chama.

### 1.2.3 Instabilidade na frente de chama

Durante o trabalho enfrentou-se o problema de instabilidades de chama durante as medições. Instabilidades são fenômenos que podem ocorrer por diversos fatores, modificando a forma ou estrutura da chama, afetando as medições realizadas, distorcendo os resultados e dificultando a obtenção de medições precisas.

O maior problema de instabilidade na frente de chama, para este tipo de estudo, é referente à formação celular. Essa instabilidade aparece como estruturas celulares na frente de chama, onde as células apresentam um brilho mais intenso que a frente de chama normal devido a diferenças de temperatura que é maior nas estruturas celulares [Sivashinsky, 1977]. Uma das consequências da instabilidade celular é um aumento na velocidade de propagação da chama, que varia proporcionalmente à intensidade do fenômeno, conforme constatado por Kwon et al., 2002, Konnov e Dyakov, 2004 e Law, 2006.

Segundo Kadowaki et al., 2005, instabilidades celulares podem ocorrer devido a dois fatores, efeito hidrodinâmico, que é causado pela expansão térmica do gás através da frente de chama e pelo efeito da difusividade térmica, que é causado pela diferença entre a difusividade mássica e a difusividade térmica (Figura 1.2).

No entanto, Ratna Kishore et al., 2011, afirmaram que para estudos com gás de síntese o efeito predominante é o da difusividade térmica. Nesses casos, o número de Lewis ( $Le$ ) é o principal parâmetro a ser analisado, sendo este definido pela razão entre a

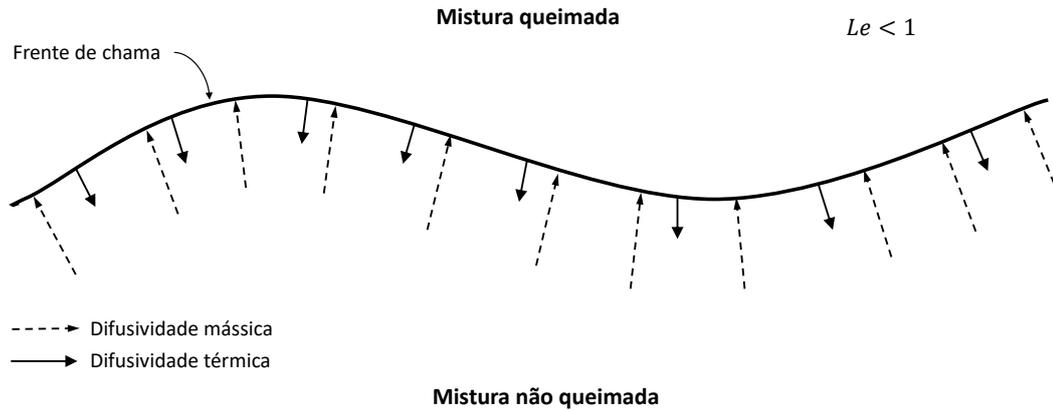


Figura 1.2 – Esquema das difusividades para número de Lewis menor que 1.

difusividade térmica ( $\alpha$ ) e a difusividade mássica do reagente deficiente na mistura ( $D_{i,M}$ ), conforme mostra a Equação 1.2.

$$Le = \frac{\alpha}{D_{i,M}}. \quad (1.2)$$

Quando  $Le < 1$ , tem-se uma chama difusivamente instável, onde a temperatura da chama é maior que o normal devido ao aumento da difusividade dos reagentes para a frente de chama. Isto causa um aumento na velocidade de propagação da chama. Sendo a instabilidade causada pela ativa modificação da estrutura difusiva da chama, o tamanho das células tende a ser da ordem de grandeza da espessura da chama.

Em medições de velocidade de queima utilizando o método do fluxo de calor, instabilidades celulares podem ser suprimidas através da fonte de calor externa presente no método. O aumento da temperatura da fonte externa pode retardar o aparecimento de instabilidades celulares na chama, devido ao efeito estabilizante do queimador quando a chama desloca-se para perto do mesmo, possibilitando medições nestas condições [Alekseev et al., 2016].

A perda de calor da chama tem a tendência de enfraquecer a intensidade de queima da chama, o que favorece o aparecimento da instabilidade celular [Law, 2006]. Sendo assim, a redução das perdas de calor da chama tem o efeito contrario, ajudando na estabilidade da chama.

Konnov e Dyakov, 2004, avaliaram a velocidade de queima em misturas de etano em condições de oxidação utilizando o método do fluxo de calor. Neste trabalho constatou-se que as limitações do método encontram-se nas instabilidades celulares quando a chama aproxima-se da condição adiabática. Observou-se que a velocidade de queima de misturas que apresentam instabilidades celulares é maior que a velocidade de queima laminar da mistura. No entanto, com o aumento da temperatura da fonte externa de calor, essas instabilidades foram suprimidas e foi possível a realização de medições confiáveis. Konnov e Dyakov, 2004, também constataram que o aparecimento de estruturas celulares na frente de chama é dependente da razão de equivalência e da diluição com dióxido de carbono além da temperatura da fonte externa de calor.

De maneira análoga ao trabalho citado acima, Konnov e Dyakov, 2005, realizaram medições de velocidade de queima e análises de instabilidades celulares em misturas de metano em condições de oxidação, onde resultados semelhantes foram observados.

#### **1.2.4 Mecanismos de cinética química**

Os mecanismos de cinética química, representam o processo de combustão, descrevendo as reações do processo químico, sua sequência e taxas de reação, além de possuir as propriedades termodinâmicas e de transporte de cada espécie presente no modelo. Dentre os inúmeros mecanismos presentes na literatura, o mais conhecido é o GRI-Mech 3.0 [Smith et al., 1999], que possui 53 espécies químicas e 325 reações, tendo sido desenvolvido para avaliar a combustão de gás natural. Porém outros mecanismos têm sido desenvolvidos no decorrer dos anos, tendo como objetivo outros tipos de combustíveis. Entre os mecanismos destaca-se os apresentados por Davis et al., 2005, Kéromnès et al., 2013, Varga et al., 2016 e Zhang et al., 2017, pois estes foram desenvolvidos para avaliar a combustão de syngas e têm mostrado boa concordância com os mais recentes resultados experimentais presentes na literatura, conforme demonstrado por [Olm et al., 2015].

A validação desses mecanismos é um processo contínuo que implica na avaliação das suas previsões em comparação com resultados experimentais obtidos em condições para as quais estes não foram ajustados.

### 1.3 Objetivos

Tendo em vista a lacuna de conhecimento em relação a combustão dos gases de síntese em condições de oxidação e seu potencial de geração de energia com possibilidade de não emissão de  $\text{CO}_2$  quando utilizando técnicas específicas. O presente trabalho tem como objetivo a medição da velocidade de queima laminar de diversas misturas de syngas em oxidação, em condições atmosféricas e utilizando o método do fluxo de calor, bem como comparar os resultados com os mecanismos de cinética química mais utilizados para tais misturas. Portanto, para cumprir com o objetivo descrito acima divide-se o mesmo em objetivos parciais, que são:

- Validação da bancada experimental utilizando combustíveis já amplamente estudados;
- Medição da velocidade de queima laminar de misturas de syngas em oxidação;
- Avaliação das incertezas experimentais do trabalho;
- Comparação dos resultados experimentais e numéricos provenientes dos modelos de cinética química;
- Estudo numérico dos efeitos da presença de dióxido de carbono na mistura.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Método do fluxo de calor

A medição da velocidade de queima laminar pelo método do fluxo de calor foi desenvolvida por de Goey et al., 1993, e posteriormente analisada e aperfeiçoada por Van Maaren et al., 1994, de Goey et al., 1995 e Bosschaart et al., 2001. O método consiste em estabilizar uma chama plana em cima de uma placa perfurada sem perda líquida de calor, possibilitando a medição da velocidade de queima laminar na condição adiabática. Isto é possível devido à presença de uma fonte de calor externa que evita as perdas de calor na placa, possibilitando a estabilização de uma chama plana e adiabática, dispensando a necessidade de extrapolação para perda de calor zero ou estiramento zero. Este método, atualmente, é um dos mais precisos para a medição da velocidade de queima, possuindo as menores incertezas [Alekseev et al., 2016].

#### 2.1.1 Funcionamento do método

Tendo em vista a explicação do método do fluxo de calor, descrever-se-á primeiro o queimador utilizado. Conforme ilustrado na Figura 2.1, o queimador possui uma câmara onde a mistura combustível/oxidante é mantida a 298 K por meio de um trocador de calor. A mistura é injetada pela base da câmara, onde um anteparo encontra-se posicionado para dispersar e homogeneizar o escoamento.

Na parte superior do queimador está o cabeçote, onde é montada a placa perfurada sobre a qual a chama é estabilizada. Ao seu redor encontra-se uma jaqueta de água quente que mantém a temperatura das bordas da placa a 368 K, sendo esta parte aquecida isolada termicamente do restante do queimador, evitando o aquecimento dos demais componentes do conjunto. A parte interna do cabeçote foi projetada para garantir um perfil de velocidades uniforme na saída do queimador.

A principal característica do método é o balanço líquido nulo das trocas de calor na chama, aproximando-a de uma situação adiabática. A diferença de temperatura entre a placa perfurada e a mistura não queimada é a essência do método do fluxo de calor [Alekseev et al., 2016], e a manutenção da temperatura das bordas da placa perfurada evita a perda de calor no sentido radial da mesma. Sendo assim, todo o calor perdido pela chama e absorvido pela placa é transferido para a mistura não queimada que retorna

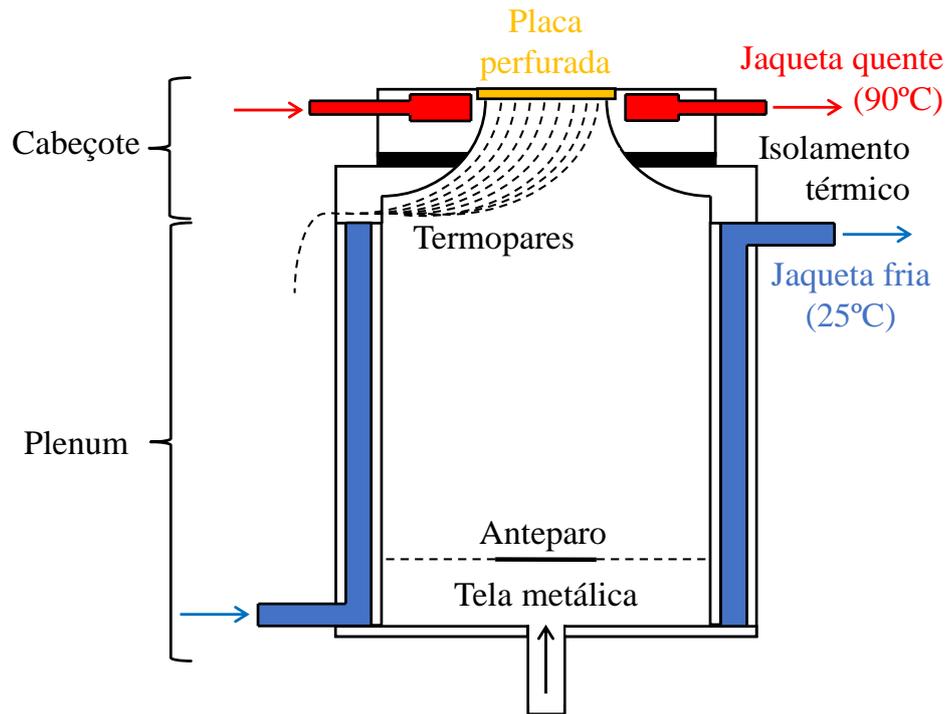


Figura 2.1 – Queimador do método do fluxo de calor esquematizado.

esta energia para a chama, como pode ser observado na Figura 2.2.

No método, a chama é considerada adiabática quando não se tem um gradiente radial de temperatura na placa, portanto, a mesma temperatura em todos os pontos da mesma [de Goey et al., 1993]. Tais temperaturas são medidas com termopares radialmente distribuídos na placa, montados na mesma posição axial, onde o perfil de temperatura é definido pela velocidade do escoamento da mistura. A velocidade que proporciona um gradiente radial de temperaturas nulo na placa, é definida como a velocidade de queima adiabática ou velocidade de queima laminar da mistura.

Considerando que todo o calor perdido da chama para a placa retorna para a chama através da mistura não queimada, pode-se afirmar que o perfil de temperatura da chama estabilizada no queimador assemelha-se ao perfil de temperatura de uma chama adiabática de livre propagação. Analisando a Figura 2.3, onde compara-se os perfis de temperatura de uma chama livre e uma chama estabilizada no queimador a medida que a mistura escoava através da placa perfurada. Uma diferença entre as temperaturas é observada quando a mistura aproxima-se da placa ( $x = 0$ ), que aquece a mistura não queimada a medida que a

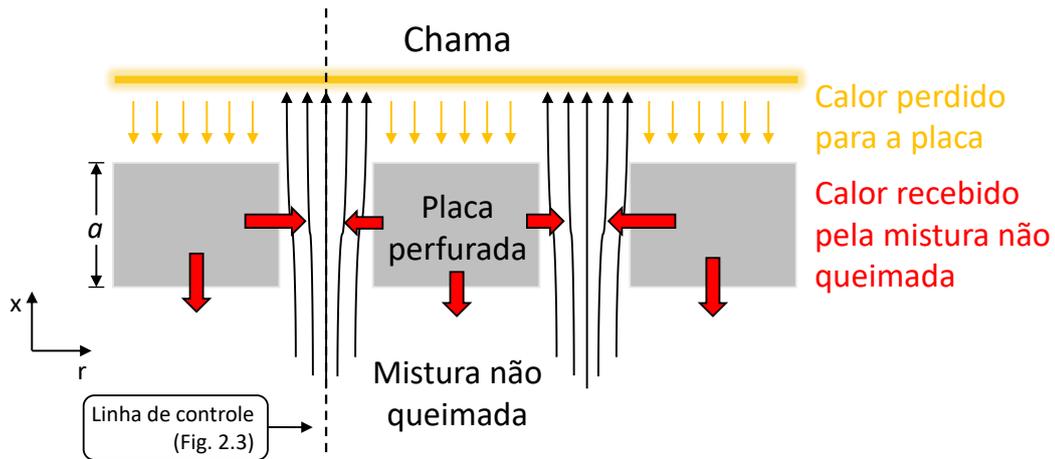


Figura 2.2 – Esquema da troca de calor na placa perfurada com chama estabilizada.

mesma entra em contato. Porém, é possível verificar que na saída da placa ( $x = a$ ), onde a temperatura sobe devido a ao calor proveniente da chama, o perfil de temperatura em ambos os casos é idêntico, mostrando que a influencia da placa no perfil de temperatura se restringe apenas à sua espessura [de Goey et al., 1993].

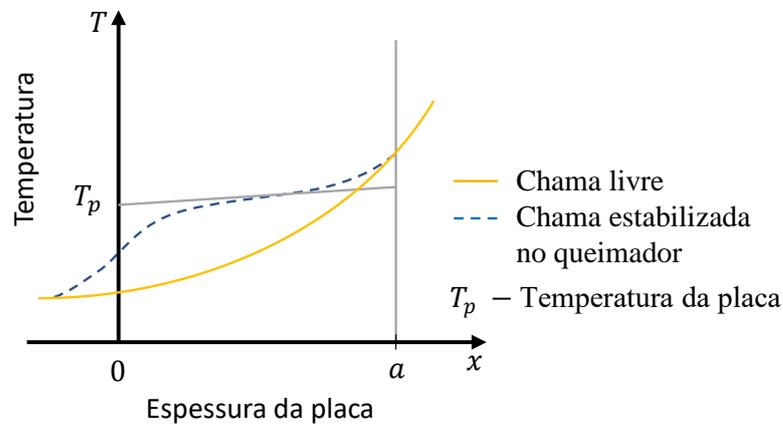


Figura 2.3 – Comparação dos perfis de temperatura daa misturas reagentes em uma chama livre e uma chama estabilizada no HFB.

O gradiente de temperatura na placa, devido à diferença de temperatura entre o topo e o fundo da mesma, torna-se desprezível devido à alta condutividade térmica do latão (material da placa) quando comparado com o gradiente de temperatura dos gases. Além disso, as baixas temperaturas na placa impedem a ocorrência de reações químicas em sua proximidade e a distância em que a chama se estabiliza da placa é suficientemente

grande para que a destruição de radicais na placa seja desprezível. Portanto, tem-se que a influência da placa na chama é insignificante e a chama resultante do queimador é equivalente a uma chama livre, conforme mostrado na Figura 2.3 [de Goey et al., 1993; de Goey et al., 1995; Bosschaart e de Goey, 2003].

Uma das vantagens presentes no método do fluxo de calor é o fato de a velocidade de queima laminar ser obtida por um processo de interpolação (que será detalhado mais adiante) ao invés de utilizar processos de extrapolação, como nos demais métodos, que introduzem significativas incertezas nos resultados obtidos.

### 2.1.2 Equacionamento do perfil de temperatura da placa

Conforme descrito por Bosschaart, 2002, a análise quantitativa do balanço de calor na placa perfurada é descrita pela equação da energia em coordenadas cilíndricas, onde assume-se simetria radial,

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[ \lambda_{p,x}(r) \frac{\partial T_p(x,r)}{\partial x} \right] - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda_{p,r}(r)r \frac{\partial T_p(x,r)}{\partial r} \right] = \alpha(x) [T_g(x,r) - T_p(x,r)], \quad (2.1)$$

onde  $T_p$  é a temperatura da placa perfurada,  $T_g$  é a temperatura da mistura não queimada,  $\lambda_{p,x}$  é a condutividade térmica da placa no sentido axial e  $\lambda_{p,r}$  é a condutividade térmica no sentido radial, diferentes devido ao padrão de perfuração da placa, e  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de calor volumétrico entre a mistura não queimada e a placa.

Integrando a Equação (2.1) na espessura da placa (sentido axial), chega-se a,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda_{p,r} r \frac{\partial}{\partial r} \int_0^a T_p(x,r) dx \right] &= \int_0^a \alpha(x) [T_g(x,r) - T_p(x,r)] dx \\ &+ \lambda_{p,x} \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=a} - \lambda_{p,x} \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=0} = q', \end{aligned} \quad (2.2)$$

sendo  $q'$  a transferência líquida de calor da mistura não queimada para a placa. Em uma chama unidimensional,  $q$  não depende de  $r$ , pode-se então, substituir os três termos do lado direito da Equação 2.2 por  $q$ .

Defini-se a temperatura média na placa como sendo,

$$\bar{T}_p(r) = \frac{1}{a} \int_0^a T_p(x, r) dx, \quad (2.3)$$

substituindo esta Equação na Equação 2.2, tem-se,

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ \lambda_{p,r}(r) r \frac{d\bar{T}_p(r)}{dr} \right] = \frac{q'}{a} \quad (2.4)$$

Assumindo que a condutividade térmica  $\lambda_{p,r}$  não depende da temperatura e portanto não depende de  $r$ , encontra-se através de uma integração dupla,

$$\bar{T}_p(r) = -\frac{q'}{4a\lambda_{p,r}} r^2 + C_1 \ln(r) + C_2. \quad (2.5)$$

Então, assumindo que quando  $r=0$ ,  $\bar{T}_p=T_c$ , onde  $T_c$  é a temperatura no centro da placa, chega-se à,

$$\bar{T}_p(r) = T_c - \frac{q'}{4a\lambda_{p,r}} r^2. \quad (2.6)$$

Por conveniência, define-se o coeficiente quadrático da equação como,

$$\zeta = -\frac{q'}{4a\lambda_{p,r}}, \quad (2.7)$$

resultando em,

$$\bar{T}_p(r) = T_c + \zeta r^2, \quad (2.8)$$

na qual, obtêm-se uma equação que descreve a distribuição de temperaturas na placa perfurada, que é representada por uma parábola com o centro da placa perfurada como eixo de simetria.

## 2.2 Determinação da velocidade de queima

Conforme mostrado por Nonaka, 2015, no método do fluxo de calor a velocidade de queima laminar é calculada a partir da equação:

$$S_L^0 = \frac{\dot{Q}}{A}, \quad (2.9)$$

na qual  $Q$  é a vazão volumétrica de mistura que sai do queimador quando a chama é perfeitamente plana, e  $A$  é a área efetiva da placa.

Para determinar a vazão volumétrica na qual a chama é perfeitamente plana no queimador, utiliza-se o perfil de temperaturas obtido pelos termopares instalados na placa perfurada. Porém, a obtenção experimental do valor exato é difícil devido a diversas incertezas presentes. O valor da velocidade de queima estimado para cada mistura, utilizado como valor inicial para os experimentos, é obtido através de simulações numéricas utilizando mecanismos de cinética química. Este processo permite uma redução no tempo dos experimentos, proporcionando uma economia de recurso e tempo, além de evitar um possível retorno de chama (*flashback*) quando trabalhando com velocidades de queima elevadas.

Para a obtenção do perfil de temperatura, utiliza-se a média das medições realizadas com os termopares, para isso são realizadas 60 medições, uma a cada 0,5 segundos, formando uma amostra com confiabilidade maior que 95% [Moffat, 1988]. As medições são realizadas após a chama estar estabilizada. Considera-se como parâmetro para a estabilização da chama uma variação da temperatura inferior a 0,3 K. Por fim, a Equação 2.8 é ajustada aos dados experimentais, obtendo-se o perfil teórico de temperatura, do qual resultam os parâmetros  $T_c$  e  $\zeta$ .

O parâmetro  $\zeta$ , determina se a chama é adiabática. Ele pode ser positivo ou negativo, dependendo do sentido da transferência de calor. Quando  $\zeta$  é positivo, tem-se uma chama que rouba calor da placa (super-adiabática), sendo que o centro da chama está mais afastado da placa do que as bordas e o perfil de temperatura da placa tem uma curva com a concavidade voltada para baixo. Com  $\zeta$  negativo, tem-se uma chama que perde calor para a placa (sub-adiabática), seu centro encontra-se mais próximo da placa que as bordas e o perfil de temperaturas da placa possui uma curva com a concavidade voltada

para cima. Por fim, o  $\zeta$  nulo representa a condição na qual a chama é perfeitamente plana e o perfil de temperatura da placa não possui curvatura.

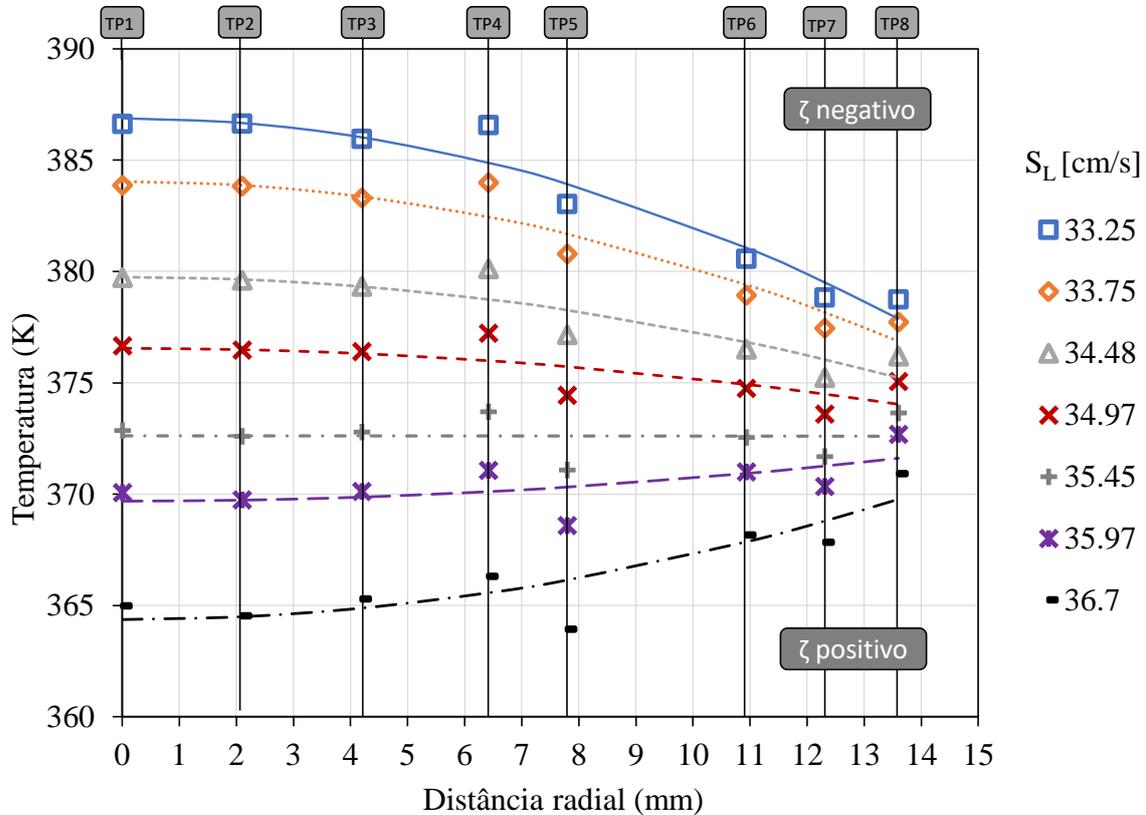


Figura 2.4 – Perfis de temperatura obtidos experimentalmente (pontos), juntamente com as curvas teóricas ajustadas pelos dados experimentais (linhas) para diferentes vazões de uma mistura de metano e ar em condições ambiente e  $\phi=1$ .

A Figura 2.5 mostra como a velocidade de queima é obtida a partir dos coeficientes parabólicos. Para obter a vazão da mistura que gera uma velocidade de escoamento em que  $\zeta$  é igual a 0 e portanto, a velocidade de queima laminar da mistura ( $S_L^0$ ), é necessário medir valores que começam com  $\zeta < 0$  e assim progredir até valores de  $\zeta > 0$ . Dessa forma, através de um polinômio de primeira ordem, traçado utilizando no mínimo 3 pontos descritos pelo coeficiente parabólico ( $\zeta$ ) da Equação 2.8 em função da velocidade do escoamento da mistura não queimada, pode-se, utilizando interpolação, encontrar  $\zeta=0$  e assim sua respectiva velocidade de queima laminar ( $S_L^0$ ) (Figura 2.5.a). Para casos onde não é possível atingir a condição super-adiabática ( $\zeta > 0$ ), devido a instabilidades inerentes a mistura, é necessário utilizar extrapolação a partir de uma condição sub-

adiabática (Figura 2.5.b). Alekseev et al., 2016, relata que é necessário de 4-5 pontos na região sub-adiabática para poder extrapolar linearmente o resultado sem comprometer o resultado, enquanto que a interpolação pode ser feita a partir da utilização de 3 pontos.

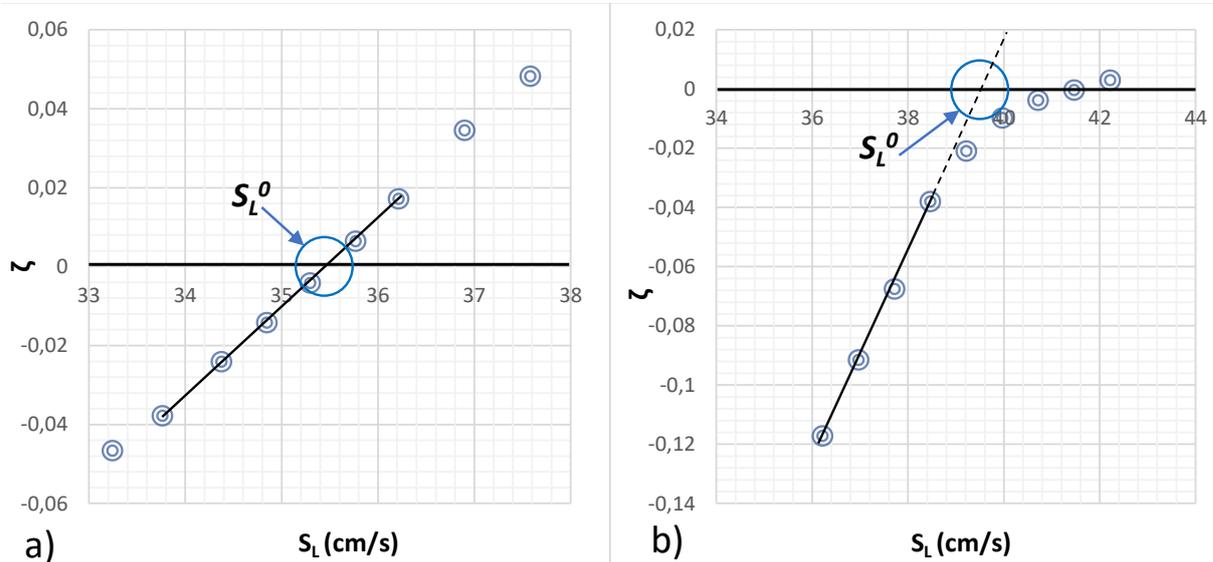


Figura 2.5 – Processo de interpolação (a) e extrapolação (b) da velocidade de queima laminar pelo método do fluxo de calor.

### 2.3 Bancada experimental

Neste trabalho, utilizou-se como ponto de partida a bancada experimental apresentada no trabalho de Nonaka, 2015. Todos os gases utilizados são provenientes de cilindros, sendo a mistura combustível desejada para o estudo feita com a utilização de controladores de vazão, como pode-se observar no diagrama da Figura 2.6. Para a validação da bancada experimental utilizou-se misturas com ar atmosférico, obtido através de um sistema de compressor e filtros, adaptando-se a bancada mostrada na Figura 2.6 para os gases utilizados. Após a mistura dos gases desejados, este segue para o queimador, onde dois banhos termostáticos controlam a temperatura da mistura não queimada no corpo do queimador e a temperatura da placa perfurada no cabeçote do queimador.

A aquisição de dados é realizada através de termopares tipo T, distribuídos radialmente na placa perfurada e ligados a uma unidade de aquisição de dados. Na Tabela 2.1 encontram-se listados os equipamentos utilizados neste trabalho. A Tabela 2.2 mostra os controladores de vazão utilizados e a Tabela 2.3 os gases.

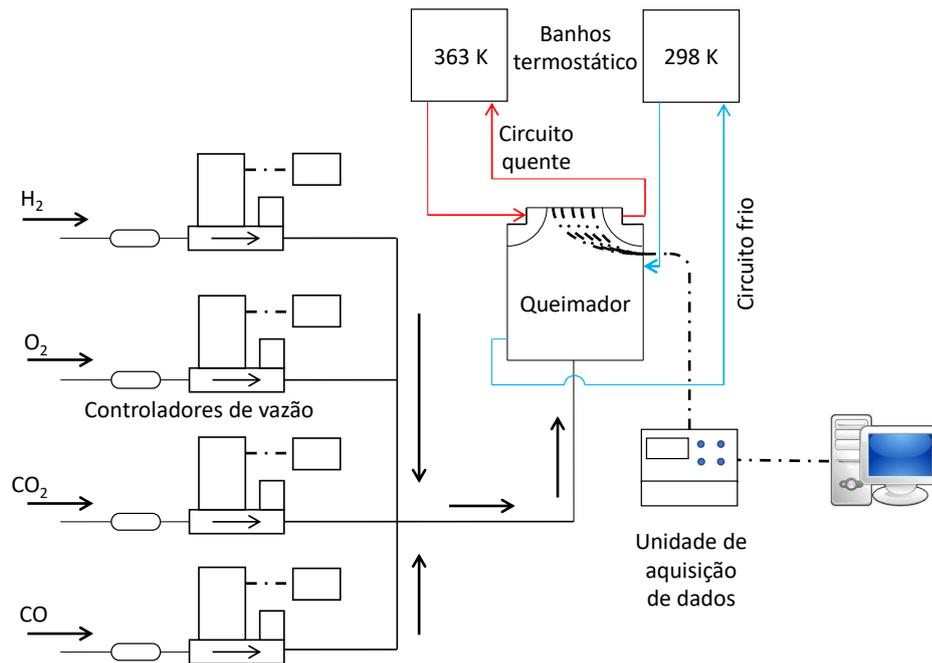


Figura 2.6 – Diagrama representativo da bancada experimental utilizada neste trabalho.

### 2.3.1 Queimador

Como foi mostrado anteriormente, o queimador (*Heat Flux Burner*) é a principal peça da bancada experimental, e a principal ferramenta de estudo deste trabalho, esse divide-se em partes e é fabricado em latão.

A parte inferior do queimador, a câmara, possui diâmetro interno de 85 mm e altura de 119 mm, possuindo assim volume de 1,35 litros. Este é mantido a 298 K por uma jaqueta d'água com temperatura controlada por um banho termostático. O anteparo na base da câmara possui 30 mm de diâmetro e é montado em uma tela de aço, com 70 fios por polegada, cada um com 0,1 mm de diâmetro, cobrindo os 85 mm de diâmetro da câmara. Essa é posicionada a 25 mm de distância da entrada de mistura de gás.

A parte superior do queimador, o cabeçote, é dividida em três partes: a placa perfurada, a jaqueta térmica e o isolamento. A placa perfurada será discutida na seção seguinte. A jaqueta térmica mantém a temperatura das bordas da placa perfurada a 363 K, utilizando um banho termostático, enquanto que a placa de isolamento separa a parte aquecida do cabeçote do restante do queimador, evitando assim o aquecimento indesejado da mistura não queimada. A placa de isolamento é feita de nylon 6.0, com

Tabela 2.1 – Equipamentos utilizados na bancada experimental.

<b>Equipamento</b>	<b>Quant.</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Modelo</b>	<b>Função</b>	<b>Precisão <sup>1</sup></b>
<b>Controladores de vazão</b>	4	Bronkhorst	EL-FLOW	Controlar a vazão dos gases	0,5 % L + 0,1 % FS <sup>2</sup>
<b>Banhos termostáticos</b>	2	Cienlab	CE-110	Controlar a temperatura nas jaquetas do queimador	-
<b>Termopares</b>	10	OMEGA	Tipo T	Medir a temperatura na placa perfurada	1°C ou 0,75 % (maior)
<b>Unidade de aquisição de dados</b>	1	Keysight	34972A	Interpretar os dados recebidos pelos termopares	1°C

<sup>1</sup> Dados fornecidos pelo fabricante;<sup>2</sup> Correspondente ao erro de 0,5 % da leitura + 0,1 % do fundo de escala.

condutividade térmica de 0,25 W/m.K.

### 2.3.2 Placa perfurada

A placa perfurada possui 2 mm de espessura e 32 mm de diâmetro sendo usinada em latão e possuindo uma área perfurada de aproximadamente 30 mm de diâmetro. O padrão de perfuração da placa foi desenvolvido por Van Maaren et al., 1994, com furos de 0,5 mm de diâmetro separados uniformemente a 0,7 mm de distância um do outro, conforme mostra a Figura 2.6. Esta configuração de perfuração permite a existência de uma chama plana, com taxas de estiramento e não uniformidades desprezíveis para combustíveis com velocidade de queima entre 10 cm/s e 60 cm/s [de Goey et al., 1995; Hermanns et al., 2010; Goswami et al., 2014; Alekseev et al., 2016] e sendo o diâmetro dos furos suficientemente pequeno para evitar o retorno de chama (*flashback*) da maioria dos hidrocarbonetos queimados em ar atmosférico [Lewis e von Elbe, 1961].

Tabela 2.2 – Controladores de vazão.

Modelo	Capacidade [l/min]	Resolução [l/min]	Gás medido	Gás calibrado
F-201CV-2K0-AGD-22-V	3,1 <sup>[2]</sup>	10 <sup>-3</sup> <sup>[2]</sup>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
F-201CV-5K0-AGD-22-V	6,5 <sup>[2]</sup>	10 <sup>-3</sup> <sup>[2]</sup>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
F-201CV-10K-AAD-22-V	10 <sup>[1]</sup>	10 <sup>-2</sup> <sup>[1]</sup>	CO	CH <sub>4</sub>
F-201CV-10K-AAD-22-V	15 <sup>[1]</sup>	10 <sup>-2</sup> <sup>[1]</sup>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>

<sup>1</sup> A 293 K e 1 atm;

<sup>2</sup> A 273 K e 1 atm.

Tabela 2.3 – Gases utilizados no trabalho.

Gás	Fórmula	Pureza
<b>Hidrogênio 5.0</b>	H <sub>2</sub>	99,9990%
<b>Monóxido de carbono 2.5</b>	CO	99,5000%
<b>Dióxido de carbono 2.2</b>	CO <sub>2</sub>	99,2000%
<b>Oxigênio 6.0</b>	O <sub>2</sub>	99,9999%

### 2.3.3 Termopares

O posicionamento axial dos termopares é realizado manualmente, utilizando cola para mantê-los na posição. Diferente do trabalho realizado por Nonaka, 2015, que utilizou uma placa perfurada com furos não passantes para o posicionamento dos termopares, este trabalho utilizou uma placa com todos os furos passantes. A montagem dos termopares foi realizada mantendo a placa sobre uma chapa retificada e posicionando/colando os termopares junto à superfície da placa, tendo a chapa retificada como anteparo e garantia de posicionamento. Após a secagem da cola, a placa com os termopares é montada no queimador, sendo os furos onde os termopares se encontram preenchidos com pasta térmica pela parte de cima da placa, melhorando a transferência de calor na junta do termopar.

Os termopares são todos montados na placa perfurada na mesma posição axial, enquanto que radialmente possuem posições específicas, cada um com distância radial diferente na placa, mantendo-se distribuídos e assim evitando uma grande perturbação

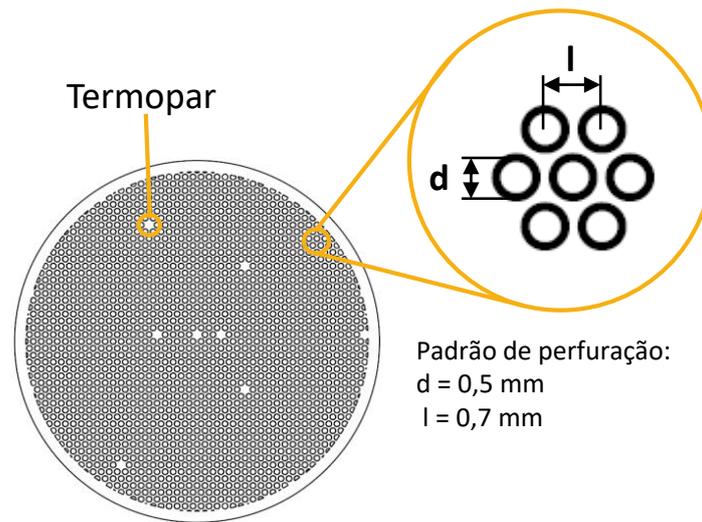


Figura 2.7 – Especificações da placa perfurada.

na chama e no escoamento da mistura. A localização radial dos termopares pode ser observada através da Figura 2.7 e da Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Posição radial dos termopares na placa perfurada.

<b>Termopar</b>	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Posição radial (mm)</b>	0	2,100	4,200	6,416	7,795	10,934	12,305	13,600

Trabalhos como o de Bosschaart et al., 2001, focam em determinar a área de chama plana na placa. Tal estudo promove a discussão de utilizar termopares apenas na região onde a chama é plana, ou utiliza-los na placa inteira. Alekseev et al., 2016, analisou esse fator e concluiu que a presença dos termopares mais externos na placa (fora da região de chama plana) possuem grande influencia no coeficiente  $\zeta$ , auxiliando na diminuição das incertezas e na formação de um perfil de temperatura preciso, portanto, mostrando a importância da presença dos mesmos.

### 2.3.4 Controle das temperaturas do queimador

Como foi mostrado anteriormente, o controle de temperatura da mistura não queimada e da placa perfurada do queimador são realizadas utilizando dois banhos termostáticos com uma mistura de água e etileno glicol, que eleva a temperatura de ebulição da

água pura para acima de 436 K.

O controle de temperatura garante que a mistura não queimada, em todos as condições de teste, mantenha a temperatura de 298 K, valor este que é um importante parâmetro para a definição da velocidade de queima, tanto experimentalmente quanto computacionalmente. Para garantir que o controle da temperatura da mistura seja eficiente, instalou-se um termopar adicional no topo do interior da câmara, perto da saída do queimador. Medições realizadas utilizando este termopar confirmaram que o controle de temperatura é eficiente, mantendo a temperatura da mistura em todas as condições de teste em valores de aproximadamente 298 K.

A temperatura do banho termostático quente que circunda a placa perfurada possui um importante papel. Alekseev et al., 2016, ressaltou que a diferença de temperatura entre a placa perfurada e a mistura não queimada é a essência do método do fluxo de calor, e que com um  $\Delta T > 30$  K as incertezas na velocidade de queima são desprezíveis. No entanto, o aumento nesta diferença de temperatura melhora a estabilidade da chama, suprimindo instabilidades e não afetando as propriedades da chama como por exemplo a velocidade de queima [Van Maaren et al., 1994; Nonaka, 2015]. Para monitorar a temperatura da jaqueta d'água quente, instalou-se dois termopares nas mangueiras de entrada e saída do líquido no queimador.

### 2.3.5 Medição e controle das vazões

O controle da razão de equivalência da mistura é extremamente importante neste trabalho. Durante os experimentos,  $\phi$  precisa ser constante conforme aumenta-se a vazão para que os dados obtidos sejam precisos e referentes à mesma composição de mistura. Questões referentes a segurança também envolve o controle da razão de equivalência, devido a utilização de gases como hidrogênio ( $H_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ), que juntos produzem misturas com velocidades de queima elevadas. Dessa forma, problemas de controle da vazão dos gases da mistura podem acarretar em velocidades de queima altas e ocasionar um retorno de chama (*flashback*).

Cada um dos controladores de vazão utilizado neste trabalho possui um gás para o qual é calibrado e portanto, no qual sua vazão nominal é correta. No entanto, os gases utilizados neste trabalho não coincidiram com os de calibração dos medidores. Para corrigir estes valores, utilizou-se um fator de correção indicado pelo fabricante que corrige

a vazão do gás desejado para uma vazão equivalente do gás de calibração do medidor,

$$F = \frac{C_{p_{cal}} \rho_{cal}}{C_{p_m} \rho_m}, \quad (2.10)$$

onde  $C_{p_{cal}}$  e  $\rho_{cal}$  são o calor e a massa específica do gás para o qual o medidor foi calibrado e  $C_{p_m}$  e  $\rho_m$  são o calor e massa específica do gás medido.

Necessitou-se também a realização de algumas correções devido a diferenças entre os estados de referência dos medidores, sendo que dois encontram-se em *standard liter per minute* (ls/min), onde a temperatura de referência é 293 K, e dois em *normal liter per minute* (ln/min), onde a temperatura de referência é 273 K.

Os medidores de vazão são calibrados utilizando um calibrador modelo Defender 530+ H da marca Mesa Labs com precisão de 1% para medições *standard* e 0,75% para medições volumétricas. O procedimento de calibração consiste em conectar o calibrador em sequencia aos medidores de vazão e medir a diferença entre os valores do medidor e do calibrador, gerando uma curva de correção para o medidor de vazão. Todo o procedimento é realizado utilizando ar como gás e portanto, correções são realizadas para adequar os valores dos medidores, que são calibrados para um gás específico, ao gás que esta sendo utilizado.

### 2.3.6 Contaminação do monóxido de carbono

Um dos problemas encontrados na utilização experimental do monóxido de carbono (CO) é a presença de um composto chamada ferro pentacarbonila  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ . Este composto surge devido à ocorrência, sob alta pressão, da reação sólido/gás entre as paredes do cilindro de aço e o CO. Ferro pentacarbonila é conhecido como um super inibidor de chama e segundo Reinelt e Linteris, 1996, possui a habilidade de, em chamas pré misturadas, reduzir a velocidade de queima de forma 100 vezes mais eficiente que extinguidores de chama convencionais.

Esse estudo mostrou que a presença de 50 ppm<sub>v</sub> de ferro pentacarbonila em uma chama pré-misturada de metano/ar, reduz a velocidade de queima em 20%. Quando em combustão, o ferro pentacarbonila produz uma coloração alaranjada na chama, decompondo-se e formando partículas de óxido de ferro Williams e Shaddix, 2007.

O método utilizado para descontaminar o monóxido de carbono utilizado neste

trabalho leva em consideração a diferença no ponto de condensação do gás e do contaminante. Utilizando gelo seco, isto é, dióxido de carbono no estado sólido (temperatura de 194 K), para resfriar o monóxido de carbono em um trocador de calor, é possível separar o contaminante do gás por condensação. A eficiência do método fica comprovado pela ausência da coloração alaranjada na chama após a descontaminação.

Também foram realizados testes utilizando monóxido de carbono sem contaminação, devido ao seu armazenamento em cilindro de alumínio. Os resultados foram comparados aos obtidos utilizando o monóxido de carbono descontaminado e comprovaram a eficiência do método de descontaminação.

## 2.4 Propagação de incertezas

Conforme descrito por Moffat, 1988, o efeito da incerteza de uma medição  $X_i$  em um resultado  $R$  calculado a partir dela, considerando apenas esta única medição, é descrito pela equação:

$$\delta R_{x_i} = \frac{\partial R}{\partial X_i} \delta X_i \quad (2.11)$$

A derivada parcial de  $R$  em relação a  $X_i$  é o coeficiente de sensibilidade do resultado  $R$  em relação à medição  $X_i$ . Quando  $N$  variáveis independentes são utilizadas na função  $R$ , os termos individuais são combinados pelo método da raiz quadrada da soma dos quadrados dos termos individuais.

$$\delta R_{x_i} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial R}{\partial X_i} \delta X_i \right)^2} \quad (2.12)$$

Essa é a equação usada para a análise de incerteza desse trabalho. Cada termo representa a contribuição feita à incerteza por cada variável,  $X_i$ .

### 2.4.1 Incerteza na razão de equivalência

A equação utilizada para o cálculo da razão de equivalência( $\phi$ ) neste trabalho apresenta-se da seguinte maneira:

$$\phi = \frac{f}{f_s}, \quad (2.13)$$

onde,

$$f = \frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{oxi}}, \quad (2.14)$$

na qual  $\dot{m}_{comb}$ , é a vazão mássica de combustível,  $\dot{m}_{oxi}$  é a vazão mássica de oxidante e  $f_s$  é a fração estequiométrica da mistura combustível/oxidante. Sendo assim, considerando as incertezas provenientes das duas partes da mistura tem-se a equação global para a incerteza em  $\phi$ :

$$\delta\phi = \sqrt{\left(\frac{1}{f_s \dot{m}_{oxi}} \delta\dot{m}_{comb}\right)^2 + \left(\frac{\dot{m}_{comb}}{f_s \dot{m}_{oxi}^2} \delta\dot{m}_{oxi}\right)^2}, \quad (2.15)$$

onde  $\dot{m}_{comb}$  e  $\dot{m}_{oxi}$  são calculadas a partir do somatório das vazões mássicas de seus componentes:

$$\dot{m}_k = \sum_{i=1}^{N_s} \dot{m}_i, \quad (2.16)$$

$k$  representa o combustível ou o oxidante e  $N_s$  é o numero de espécies na mistura. As incertezas  $\delta\dot{m}_{comb}$  e  $\delta\dot{m}_{oxi}$  são encontradas, conforme mostrado por Moffat, 1988, pela equação:

$$\delta\dot{m}_k = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_s} (\delta\dot{m}_i)^2} \quad (2.17)$$

Por fim, as incertezas nas vazões mássicas individuais,  $\delta\dot{m}_i$ , são calculadas conforme mostra Konnov, 2015, utilizando a incerteza do calibrador (1%) somado a repetibilidade dos controladores de vazão utilizados (0,2%):

$$\delta\dot{m}_i = 0,012\dot{m}_i. \quad (2.18)$$

### 2.4.2 Incerteza na velocidade de queima

A incerteza na velocidade de queima laminar devido à incerteza proveniente da vazão volumétrica, é obtida da seguinte forma:

$$\delta S_{L_{\dot{Q}}}^0 = \frac{\partial \delta S_L^0}{\partial \dot{Q}} \delta \dot{Q} = \frac{1}{A} \delta \dot{Q}, \quad (2.19)$$

sendo a incerteza da vazão volumétrica,  $\delta \dot{Q}$ , encontrada através da raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas nas vazões de seus componentes,

$$\delta \dot{Q} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\delta \dot{Q}_i)^2}. \quad (2.20)$$

Pode-se também calcular a incerteza na velocidade de queima laminar devido à incerteza na área perfurada:

$$\delta S_{L_A}^0 = \frac{\partial \delta S_L^0}{\partial A} \delta A = -\frac{\dot{Q}}{A^2} \delta A, \quad (2.21)$$

onde  $\delta A$  é a incerteza na área perfurada, a qual pode ser calculada por,

$$\delta A = \frac{\pi d_A}{2} \delta d_A, \quad (2.22)$$

sendo  $d_A$  o diâmetro da região perfurada da placa e  $\delta d_A$  a incerteza proveniente desta perfuração. Para o presente trabalho, utiliza-se para  $d_A$  30 mm e sua incerteza é a precisão do processo de fabricação dos furos da placa, 0,1 mm por furo.

Bosschaart e de Goey, 2003, foram os primeiros a estimar como a precisão na medição do perfil de temperatura, referente aos termopares, afeta a medição da velocidade de queima. Por eles foi considerado um caso limite onde o coeficiente parabólico  $\zeta$  é determinado por apenas dois termopares, o central e o mais externo. Dessa forma Bosschaart, 2002, estimou que o desvio-padrão das medições dos termopares em relação à curva ajustada pela Equação 2.8, seria de 0,5 K, sendo comparável à precisão típica de um termopar tipo T (0,5 - 1 K).

Dessa forma, pode-se calcular a incerteza do coeficiente parabólico considerando o caso limite, onde tem-se a máxima diferença entre os desvios-padrão dos termopares ( $2\sigma$ ) dividido pelo quadrado da posição do termopar mais distante do centro da placa, conforme mostra a Equação 2.23) e a Figura 2.8.

$$\sigma_C = \frac{2\sigma_{tp}}{r_e^2}. \quad (2.23)$$

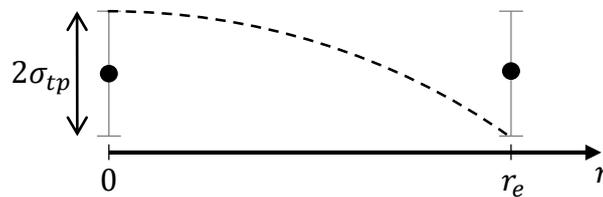


Figura 2.8 – Estimativa do caso limite para a incerteza do coeficiente parabólico conforme proposto por Bosschaart, 2002.

No entanto, Alekseev et al., 2016, observou em seus experimentos que os desvios dos valores medidos relativos à curva ajustada excediam  $0,5\text{ K}$  e que o método utilizado por Bosschaart e de Goey, 2003, para o cálculo da incerteza, superestimava a incerteza na velocidade de queima. Percebeu-se que apenas dois termopares sendo considerados para o cálculo não era suficiente e que a incerteza reduziria com o aumento do número de pontos avaliados. Dessa forma, considerou-se no presente trabalho, a abordagem mostrada em Alekseev et al., 2016, e apresentada por Sileghem et al., 2013, para o cálculo da incerteza do coeficiente parabólico, conforme é apresentada abaixo:

$$\sigma_C = \sqrt{\frac{\frac{1}{N_t-2} \sum_i (T_i - C(r^2)_i - T_{center})^2}{\sum_i ((r^2)_i - \overline{(r^2)})^2}}, \quad (2.24)$$

onde  $N_t$  é o número de termopares utilizados,  $T_i$  é a medição da temperatura na posição radial  $r_i$ ,  $\overline{(r^2)}$  é a média do quadrado das posições radiais dos termopares. Após o cálculo de  $\sigma_C$ , calcula-se a sensibilidade da velocidade de queima em relação ao coeficiente parabólico, que pode ser calculado utilizando-se o polinômio de interpolação na condição em

que  $\zeta$  é igual a zero:

$$s = \left. \frac{\partial \zeta}{\partial S_L} \right|_{\zeta=0} \quad (2.25)$$

Por fim, obtêm-se a incerteza na velocidade de queima laminar referente à precisão do perfil de temperatura:

$$\delta S_{L_c}^0 = \frac{\sigma_C}{s} \quad (2.26)$$

Através da raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas mostradas até aqui, obtêm-se a incerteza global referente à velocidade de queima laminar:

$$\delta S_L^0 = \sqrt{(\delta S_{L_{\dot{Q}}}^0)^2 + (\delta S_{L_A}^0)^2 + (\delta S_{L_c}^0)^2} \quad (2.27)$$

### 2.4.3 Área perfurada real

Uma das fontes de erro existente no método é a área perfurada da placa. Como mostrado na Figura 2.7, a placa é perfurada seguindo um padrão de perfuração, no entanto, este não consegue preencher toda a área circular de 30 mm de diâmetro da placa, deixando espaços vazios nas extremidades, como pode ser observado na Figura 2.9. Por esse motivo, a área perfurada real é menor que a utilizada nos cálculos o que resulta em uma diminuição no resultado da velocidade de queima laminar.

Para corrigir este valor é necessário calcular a área real da placa. Utilizando a área perfurada real da placa e a área da menor amostra representativa do padrão de perfuração (célula representativa), obtêm-se a porosidade ideal da placa (0,4627). Com isso chega-se a um diâmetro real da área perfurada de 29,73 mm, que resulta em uma diferença de 1,785% nas velocidades de queima laminar medidas.

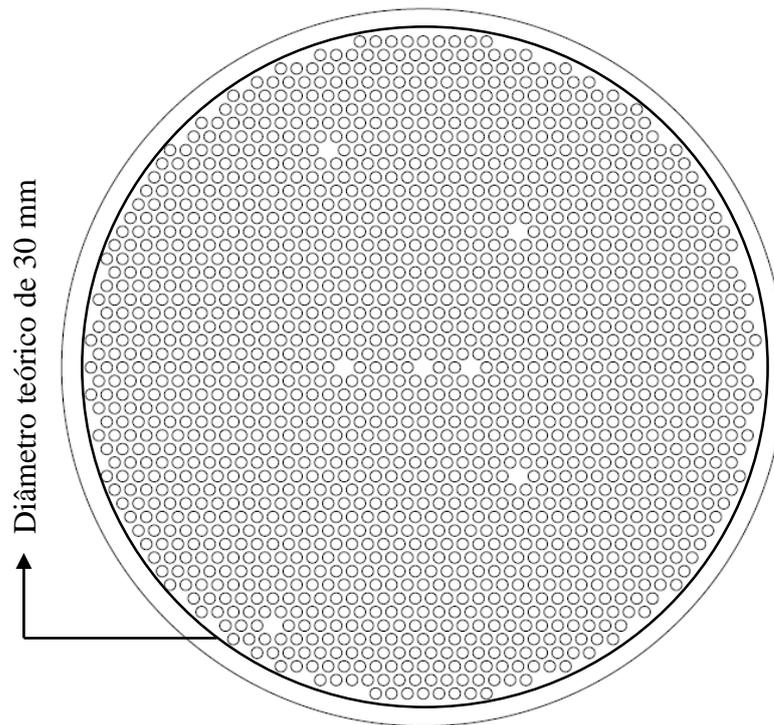


Figura 2.9 – Espaços vazios na área perfurada da placa.

## 2.5 Modelagem computacional de chamas laminares

### 2.5.1 Equações governantes

Escoamentos reativos são governados por equações que descrevem a conservação da massa, quantidade de movimento linear, energia e espécies químicas. Através da solução unidimensional e em regime permanente dessas equações, é possível obter o resultado simulado para a velocidade de queima de uma mistura [Nonaka, 2015, Hoerlle, 2015].

#### 2.5.1.1 Equação da conservação de massa

A equação da conservação da massa ou também chamada equação da continuidade, pode ser escrita em sua forma unidimensional como:

$$\rho_n S_L^0 = \rho u = \text{constante}, \quad (2.28)$$

onde  $u$  é a velocidade axial,  $\rho$  e  $\rho_n$  são respectivamente a massa específica e a massa específica da mistura não queimada. Quando considera-se números de Mach pequenos,

pode-se declarar que a massa específica é dependente apenas da temperatura.

$$\rho = \frac{P_{ref}}{RT}, \quad (2.29)$$

sendo  $P_{ref}$  a pressão utilizada como referencia, neste caso pressão ambiente,  $T$  a temperatura e  $R$  a constante da mistura:

$$R = \frac{R_u}{\bar{M}}, \quad (2.30)$$

na qual  $R_u$  é a constante universal dos gases e  $\bar{M}$  a massa molecular média da mistura.

### 2.5.1.2 Equação da conservação das espécies químicas

Uma equação importante para escoamentos reativos é a de transporte, em que para cada espécie química na mistura, em sua forma unidimensional desprezando as variações com o tempo, escreve-se:

$$\frac{\partial \rho_n S_L^0 y_i}{\partial x} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} + M_i \dot{\omega}_i, \quad (2.31)$$

onde o termo a esquerda da igualdade representa o transporte por advecção e os a direita representam, respectivamente, o fluxo de difusão mássica e a taxa na qual a espécie  $i$  é produzida ou consumida. Sendo  $y_i$  a fração mássica da espécie  $i$  e  $j_i$  o fluxo de difusão de massa da espécie  $i$ , que pode ser definido como,

$$j_i = \rho y_i U_i = j_i^d + j_i^T. \quad (2.32)$$

O fluxo de difusão de massa é composta, neste caso, por dois efeitos, a difusão ordinária ( $j_i^d$ ), que ocorre devido ao gradiente de concentração das espécies e a difusão térmica ( $j_i^T$ ), efeito de Soret, que ocorre devido ao gradiente de temperatura.

$$j_i^d = \frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j=1(j \neq i)}^{N_s} D_{ij} M_j \frac{\partial x_j}{\partial x}, \quad (2.33)$$

$$j_i^T = -D_i^T \frac{\partial \ln T}{\partial x}, \quad (2.34)$$

onde  $x_j$  representa a fração molar da espécie  $j$ ,  $D_{i,j}$  é o coeficiente de difusão binária multicomponente da espécie  $i$  na  $j$ ,  $D_i^T$  é o coeficiente de difusão térmica e  $N_s$  o número de espécies. O método para obtenção de  $D_{i,j}$  e  $D_i^T$  pode ser encontrado em Turns, 2012.

### 2.5.1.3 Equação da conservação de energia

A equação que governa a conservação de energia é dada em sua forma unidimensional por:

$$\frac{\partial \rho_n S_L^0 h}{\partial x} = -\frac{\partial j_q}{\partial x} + q_R''', \quad (2.35)$$

sendo  $j_q$  o fluxo de calor,  $q_R'''$  a taxa de transmissão de calor por radiação por unidade de volume e  $h$  a entalpia da mistura, definida como sendo o somatório ponderado das entalpias das espécies,

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} Y_i h_i, \quad (2.36)$$

na qual  $h_i$  é a entalpia da espécie  $i$ ,

$$h_i = h_{i,ref} + \int_{T_0}^T C_{p_i}(T) dT, \quad (2.37)$$

onde o sub-índice *ref* indica a condição em que a grandeza deve ser referenciada (298 K e 1 atm) e  $C_{p_i}$  é o calor específico da referente espécie.

Por fim, o fluxo de calor  $j_q$  pode ser calculado da seguinte maneira:

$$j_q = -\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x} + \sum_{i=1}^{N_s} h_i j_i. \quad (2.38)$$

### 2.5.2 Abordagem computacional

No estudo computacional utilizou-se o código para chamas laminares Chem1D, desenvolvido pelo grupo de estudos de combustão da Universidade Tecnológica de Eindhoven (TU/e), tendo sido utilizado em uma grande variedade de estudos [Bosschaart e De Goey, 2004; Sileghem et al., 2013; Goswami et al., 2014; Goswami et al., 2015; Nonaka e Pereira, 2016] e comparado com os demais códigos para simulação de chamas presentes atualmente no trabalho de Konnov et al., 2018.

O Chem1D foi utilizado para a modelagem de uma chama de propagação livre e unidimensional objetivando a determinação da velocidade de queima das misturas simuladas. O Chem1D resolve as equações da conservação de massa, quantidade de movimento linear, energia e espécies químicas em um escoamento reativo. Foi utilizado um esquema de discretização exponencial (*Power-Law*) para o espaço e as equações diferenciais não lineares são resolvidas através do método de Newton modificado totalmente implícito.

Conforme apresentado por Nonaka, 2015, na abordagem matemática utilizada nesse trabalho a malha de referência é constantemente reajustada, deslocando-se juntamente com a frente de chama. Dessa forma, a vazão mássica é uma variável do problema, tornando-se um autovalor pertencente ao conjunto de equações diferenciais a serem resolvidas.

As propriedades de transporte foram avaliadas através de um modelo de transporte complexo, a difusão térmica (efeito de Soret) está inclusa devido à presença de hidrogênio no combustível e a radiação térmica não foi considerada devido à baixa influencia da mesma nas medições de velocidade de queima no queimador conforme mostrado nos trabalhos de Bosschaart et al., 2001, Alekseev et al., 2016 e Konnov et al., 2018.

Como dados de entrada foram inseridos condições ambiente de temperatura e pressão, a razão de equivalência e a composição da mistura. Na entrada (mistura não queimada) são utilizadas condições de contorno de Dirichlet,

$$Y_i(x \rightarrow -\infty) = Y_{i,-\infty} \quad (2.39)$$

$$h(x \rightarrow -\infty) = h_{-\infty}, \quad (2.40)$$

enquanto que na saída (mistura queimada), são utilizadas condições de contorno de Neu-

mann,

$$\frac{dY_i}{dx}(x \rightarrow +\infty) = 0 \quad (2.41)$$

$$\frac{dh}{dx}(x \rightarrow +\infty) = 0, \quad (2.42)$$

sendo  $Y_i$  e  $h$  a fração mássica da espécie  $i$  e a entalpia respectivamente.

Na simulação utilizou-se uma malha adaptativa de 300 pontos que aumenta a precisão da simulação, onde quase 80% dos pontos da malha são posicionados na área com os maiores gradientes tendo como domínio computacional 2,5 cm. Conforme mostrado por Hermanns et al., 2007, uma malha com esta quantidade de pontos é suficiente para a obtenção de uma solução estável quando utilizando discretização exponencial (*Power-Law*). Os parâmetros utilizados para as simulações computacionais podem ser encontrados no Apêndice ??.

Para a comparação dos resultados computacionais com os resultados experimentais, utilizou-se o desvio mostrado na Equação 2.43. Nela os resultados variam de 0 à 1 considerando a diferença dos resultados de velocidade de queima computacionais ( $S_{L_{comp}}$ ) e obtidos experimentalmente ( $S_{L_{exp}}$ ), sendo  $n$  o número de pontos da curva.

$$DV = 1 - \frac{\sum_1^n \left| \frac{S_{L_{comp}} - S_{L_{exp}}}{S_{L_{comp}}} \right|}{n}. \quad (2.43)$$

### 2.5.3 Mecanismos de cinética química

Para a escolha dos mecanismos à serem avaliados utilizou-se o trabalho de Olm et al., 2015, no qual foi comparado o desempenho de uma grande variedade de mecanismos de cinética química para a combustão de syngas. Além disso, foram escolhidos dois mecanismos desenvolvidos após a publicação do trabalho de Olm et al., 2015. Todos os mecanismos de cinética química avaliados neste trabalho encontram-se listados na Tabela 2.5.

O primeiro mecanismo avaliado foi o Gri-Mech 3.0 [Smith et al., 1999], este é um mecanismo desenvolvido para avaliar a combustão de gás natural, tendo sido validado extensivamente no decorrer dos anos utilizando uma grande gama de métodos. Mesmo não sendo sua função principal, ele vem sendo utilizado na avaliação da combustão de

syngas [He et al., 2014].

O mecanismo de Davis et al., 2005, foi desenvolvido para a combustão de misturas binárias de  $H_2$  e CO, tendo sido otimizado utilizando varias técnicas existentes, aprimorando seus dados de atraso de ignição, taxas de consumo de espécies e velocidades laminares de queima. Segundo Olm et al., 2015, este é o melhor mecanismo na avaliação de chamas de syngas.

O USC-Mech II, desenvolvido na *University of Southern California*, também foi desenvolvido para a combustão de  $H_2$  e CO e ainda inclui hidrocarbonetos  $C_1-C_4$ . Este mecanismo foi desenvolvido com base nos trabalhos de Davis et al., 2005, Smith et al., 1999 e Laskin et al., 2000. Atualizado com dados relevantes à oxidação do  $H_2$ , CO e  $C_1-C_4$  em altas temperaturas. Este mecanismo também foi apontado por Olm et al., 2015, como um dos que apresentaram melhor desempenho para syngas.

Kéromnès et al., 2013, avaliou o atraso de ignição e a velocidade de queima na combustão de syngas, utilizando tubo de choque e o método da chama de expansão esférica respectivamente. O trabalho foi realizado variando a pressão (1-70 bar), temperatura (900-2500 K) e razão de equivalência (0,1-4,0), sendo citado em Olm et al., 2015, como um dos com melhor desempenho. Desenvolvido utilizando o mecanismo de Kéromnès et al., 2013, Varga et al., 2016, implementou um mecanismo de combustão do hidrogênio desenvolvido em Varga et al., 2015, e otimizou o mecanismo utilizando uma coleção de dados experimentais pertinentes a combustão de hidrogênio e syngas, cobrindo uma grande faixa de temperaturas (800-2500 K), pressões (0,5-50 bar), razões de equivalência (0,3-5,0) e razões de C/H (0-3).

Por fim, o mecanismo mais recente utilizado foi desenvolvido por Zhang et al., 2017, para a avaliação de pirólise e oxidação, objetivando a análise de  $NO_x$  nos mecanismos de hidrogênio e syngas recentes. Seus dados termodinâmicos para compostos de nitrogênio foram atualizados com base no trabalho de Bugler et al., 2016. O restante foi selecionado com base em uma comparação dos dados mais recentes disponíveis na literatura. Este mecanismo foi validado contra um grande número de dados experimentais, incluindo dados de pirólise, dados de tempo de atraso de ignição, perfis de espécies em função de tempo e temperatura e medições de velocidade de queima em uma ampla gama de condições iniciais. Para isso utilizou diversos dispositivos experimentais incluindo tubos de choque, reatores de fluxo, reatores de mistura por jatos e queimadores de chama esférica.

Tabela 2.5 – Mecanismos de cinética química utilizados no presente trabalho.

<b>Mecanismo</b>	<b>Referência</b>	$N_s$ <sup>1</sup>	$N_r$ <sup>2</sup>
<b>Gri-Mech 3.0</b>	Smith et al., 1999	53	325
<b>Davis</b>	Davis et al., 2005	14	38
<b>USC Mech II</b>	Wang et al., 2007	111	784
<b>Kéromnès</b>	Kéromnès et al., 2013	17	49
<b>ELTE Syngas</b>	Varga et al., 2016	15	44
<b>Zhang</b>	Zhang et al., 2017	52	251

<sup>1</sup> Número de espécies;

<sup>2</sup> Número de reações.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Estudo experimental

#### 3.1.1 CH<sub>4</sub>/ar

Visando a validação do setup experimental, misturas de metano e ar foram analisadas e os resultados experimentais comparados com dados disponíveis na literatura. Além disso, os resultados foram comparados com algumas simulações computacionais utilizando diferentes mecanismos de cinética química, cujas capacidades preditivas são avaliadas nesse trabalho.

Na Figura 3.1 é apresentada a comparação dos resultados experimentais de velocidade de queima laminar desse trabalho com alguns obtidos na literatura. Os resultados apresentaram boa concordância com a literatura, no entanto, percebe-se uma grande dispersão entre os dados mostrados, sendo a dispersão média dos valores aproximadamente 3 cm/s. Para  $0,7 \leq \phi \leq 1,1$ , os resultados do presente trabalho mostraram-se próximos da maior parte dos reportados na literatura, enquanto que para  $1,2 \leq \phi \leq 1,4$ , os resultados ficaram próximos dos menores valores analisados. Para  $\phi = 1$ , a diferença entre os resultados de velocidade de queima da literatura e os obtidos nesse trabalho (36,13 cm/s) foi de 0,75 cm/s na média, representado 2,07% aproximadamente.

Quanto ao método utilizado pelos trabalhos mostrados na Figura 3.1, para a medição da velocidade de queima laminar. Nonaka e Pereira, 2016, Goswami et al., 2014, Hermanns et al., 2007, e Bosschaart, 2002, utilizaram o método do fluxo de calor. Lowry et al., 2011, utilizaram o método da chama de expansão esférica. Park et al., 2011, utilizaram o método dos jatos opostos e Halter et al., 2010, utilizaram o método da propagação de chama em um tubo.

Ressalta-se a comparação com o trabalho de Nonaka e Pereira, 2016, realizado utilizando o mesmo queimador do presente trabalho. A divergência entre os resultados é referente à melhorias no cabeçote do queimador, ao aumento do número de termopares (6 para 8) na placa e à melhora no posicionamento dos mesmos, reduzindo incertezas e tendências criadas pelo perfil de temperatura errôneo na placa.

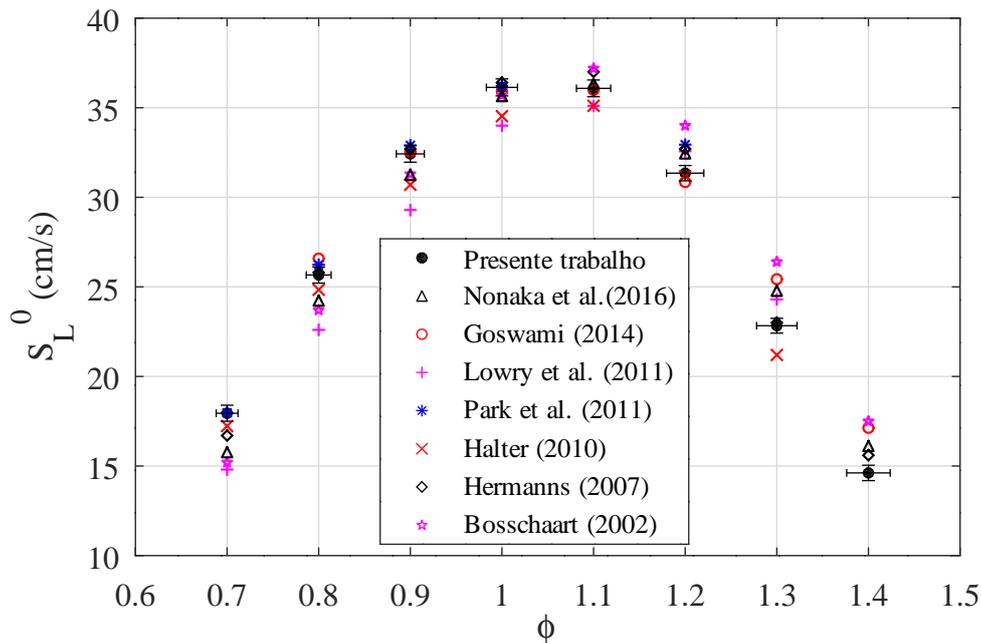


Figura 3.1 – Comparação entre resultados experimentais do presente trabalho e da literatura.  $\text{CH}_4/\text{ar}$  à 298 K e 1 atm. Nonaka e Pereira, 2016, Goswami et al., 2014, Hermanns et al., 2007, e Bosschaart, 2002 (Método do fluxo de calor). Lowry et al., 2011 (Método da chama de expansão esférica). Park et al., 2011 (Método dos jatos opostos). Halter et al., 2010 (Método da propagação de chama em um tubo).

Para a comparação numérica dos valores de velocidade de queima das misturas de metano/ar, foram escolhidos os mecanismos GRI-Mech 3.0 e USC II. Como pode ser observado na Figura 3.2, ambos os mecanismos de cinética química apresentaram resultados próximos dos obtidos experimentalmente neste trabalho.

A simulação utilizando o mecanismo USC II apresentou resultados acima dos obtidos experimentalmente na região de  $0,7 \leq \phi \leq 0,8$ , abaixo na região de  $1 \leq \phi \leq 1,2$  e muito próximo na região de  $\phi$  igual a 0,9, 1,3 e 1,4. A diferença média para com os valores experimentais foi de aproximadamente 1 cm/s com um desvio, segundo a Equação 2.43, de 0,9583. A simulação com o mecanismo GRI-Mech 3.0 apresentou os melhores resultados, aproximando-se dos valores experimentais em todos os pontos. Sua diferença média foi de 0,5 cm/s e seu desvio de 0,9724.

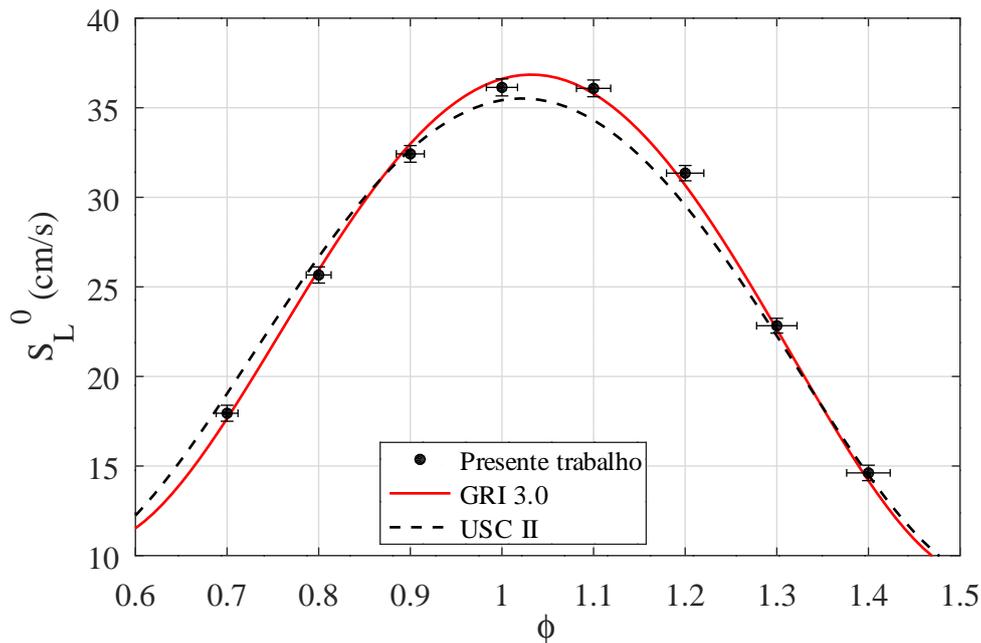


Figura 3.2 – Comparação entre resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes dos mecanismos de cinética química.  $\text{CH}_4/\text{ar}$  à 298 K e 1 atm.

As incertezas encontradas foram pequenas, estando de acordo com as esperadas para o método do fluxo de calor, abaixo de 1 cm/s. As menores incertezas nos experimentos, utilizando metano, foram de  $\delta S_{Lmin}=0,41$  cm/s e  $\delta\phi_{min}=0,012$ , enquanto que as maiores foram de  $\delta S_{Lmax}=0,47$  cm/s e  $\delta\phi_{max}=0,024$ . Percentualmente as incertezas na velocidade de queima foram máximas em  $\phi=0,7$  (2,54%) e  $\phi=1,4$  (2,99%) e mínimas em  $\phi=1,1$  (1,32%). A Figura 3.3 mostra as incertezas encontradas e o resumo completo dos resultados pode ser encontrado no Apêndice ??.

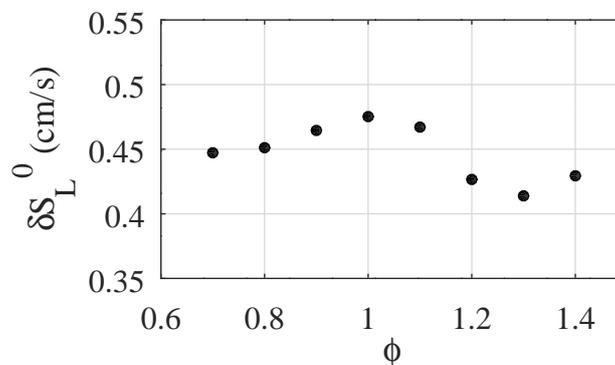


Figura 3.3 – Incerteza nas medições de velocidade de queima das misturas de  $\text{CH}_4/\text{ar}$ .

### 3.1.2 H<sub>2</sub>/CO/ar

Na Figura 3.4 é comparado, para uma mistura de gás de síntese formada de 5% H<sub>2</sub> e 95% CO, os resultados das medições de velocidade de queima do presente trabalho com dados disponíveis da literatura, para uma faixa de  $0,6 \leq \phi \leq 1$ . Os resultados experimentais desse trabalho retornaram valores acima da maioria dos apresentados na literatura, com uma diferença média de 2,48 cm/s. Entretanto, os resultados apresentam a mesma tendência dos reportados por He et al., 2014, para os quais a diferença média dos dados foi de 1,43 cm/s.

Quanto ao método utilizada para a medição da velocidade de queima. He et al., 2014, utilizaram o método do fluxo de calor. Natarajan et al., 2007, utilizaram o método do bico de Bunsen. Bouvet et al., 2011, Sun et al., 2007, e Hassan et al., 1997, utilizaram o método da chama de expansão esférica.

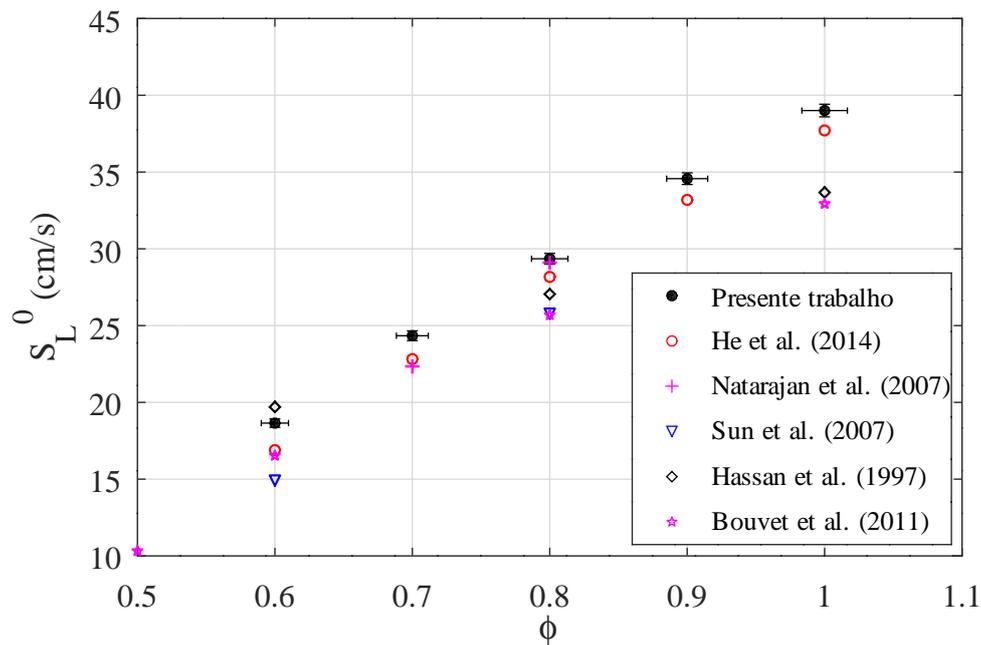


Figura 3.4 – Comparação entre resultados experimentais do presente trabalho e da literatura para misturas de 5% H<sub>2</sub> e 95% CO em ar.

Na Figura 3.5 é possível avaliar os resultados experimentais deste trabalho em comparação com os resultados numéricos utilizando os mecanismos de cinética química. Dentre os seis mecanismos avaliados o que melhor representou os resultados experimentais deste trabalho foi o mecanismo proposto por Zhang et al., 2017, calibrado para veloci-

des de queima de syngas em pressões atmosféricas e sub-atmosféricas. Esse apresentou uma divergência média de 0,64 cm/s e máxima de 0,8 cm/s ( $\phi=0,9$ ), com um desvio de 0,9764. O restante dos mecanismos subestimaram os resultados experimentais, com ênfase no mecanismo ELTE-2016, onde a curva tende a distanciar-se dos dados experimentais conforme o aumento da razão de equivalência, apresentando um desvio de 0,9361.

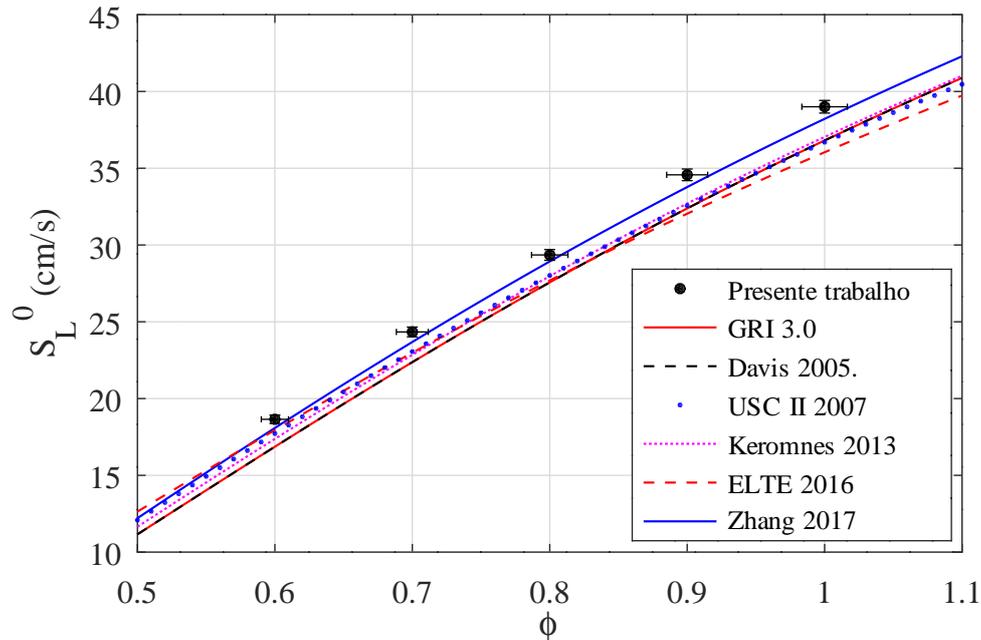


Figura 3.5 – Comparação entre resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos para misturas de 5% H<sub>2</sub> e 95% CO em ar.

As maiores incertezas encontradas foram de 0,41 cm/s (1,07%) e  $\delta\phi_{max}=0,016$  ambos em  $\phi=1$  e as menores foram de 0,27 cm/s (1,5%) e  $\delta\phi_{min}=0,01$  ambos em  $\phi=0,6$ , conforme mostrado na Figura 3.6. Isso mostra um aumento da incerteza com o aumento da razão de equivalência, porém, percentualmente há um decréscimo da incerteza. No Apêndice ?? encontra-se o resumo completo dos resultados mostrados aqui.

Durante os testes iniciais dessa mistura percebeu-se uma estranha coloração alaranjada na chama (Figura 3.7) e a deposição de um pó de cor avermelhada na superfície da placa do queimador (Figura 3.8), presente em todos os testes independente da razão de equivalência. Descobriu-se que este fenômeno é causado pela presença do composto ferro pentacarbonila [Fe(CO)<sub>5</sub>], contaminante proveniente da reação do monóxido de carbono com as paredes do cilindro de aço que o armazenava.

Nos trabalhos com os quais os esse estudo foi comparado (Figura 3.4) nada foi

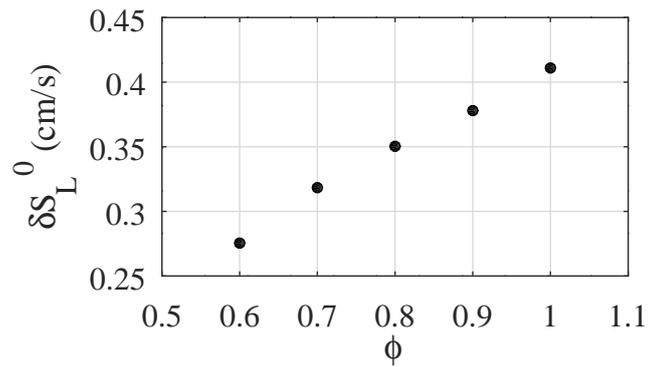


Figura 3.6 – Incerteza das medições de velocidade de queima em misturas 5% H<sub>2</sub> e 95% CO em ar.

relatado quanto a presença de contaminantes no monóxido de carbono. O controle da contaminação do monóxido de carbono por ferro pentacarbonila é de grande importância para este estudo, visto que apenas 50 ppm<sub>v</sub> desta substância tem a capacidade de reduzir a velocidade de queima em 20% [Reinelt e Linteris, 1996]. A solução do problema foi realizada utilizando-se a metodologia descrita na Seção 2.3.6.

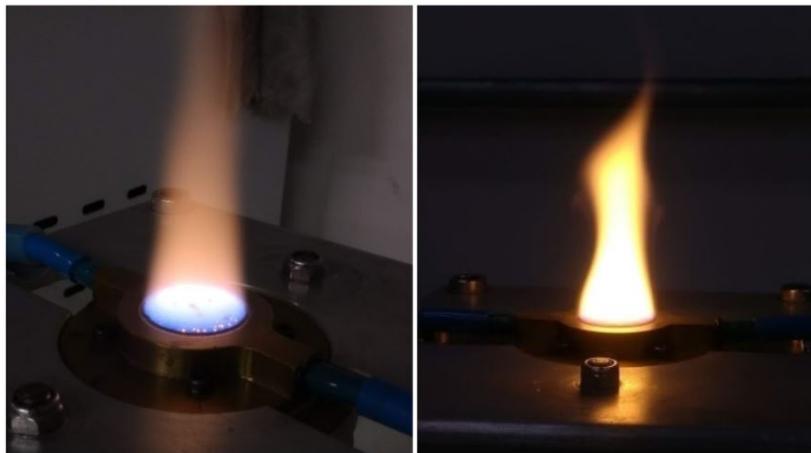


Figura 3.7 – Coloração alaranjada presente na chama devido a presença do contaminante ferro pentacarbonila.

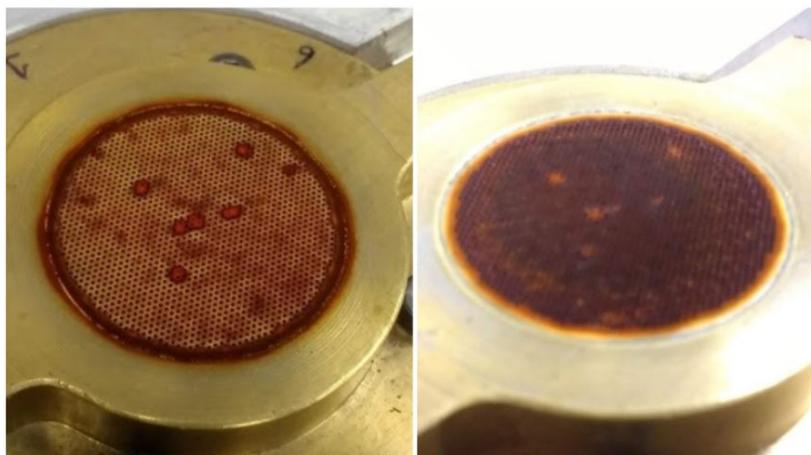


Figura 3.8 – Deposição de óxido de ferro na placa do queimador devido a oxidação do contaminante ferro pentacarbonila.

### 3.1.3 $H_2/CO/CO_2/O_2$

Nesta seção é avaliada a velocidade de queima de misturas de gás de síntese (syngas) em oxicomustão. Condições atmosféricas de temperatura e pressão (298 K e 1 atm) foram consideradas, sendo as misturas escolhidas variando sistematicamente a proporção de hidrogênio na mistura com monóxido de carbono [ $Z_{H_2} = X_{H_2}/(X_{H_2}+X_{CO})$ ] e a proporção de dióxido de carbono na mistura com oxigênio [ $Z_{CO_2} = X_{CO_2}/(X_{CO_2}+X_{O_2})$ ], conforme mostrado na Tabela 3.1. Para essas medições foi utilizado o setup experimental completo, com 4 controladores de vazão e todos os gases que compõem a mistura engarrafados em sua forma pura (Figura 2.6).

A análise numérica utilizou-se das simulações com os mecanismos de cinética química mostrados anteriormente (Tabela 2.5), desenvolvidos para a avaliação de misturas de syngas.

Valores de velocidade de queima menores que 10 cm/s não foram avaliados devido às limitações do método do fluxo de calor, não sendo possível a estabilização de uma chama plana, e maiores que 45 cm/s não puderam ser medidos devido ao aparecimento de instabilidades na chama, que serão discutidas posteriormente.

Na Figura 3.9 tem-se a comparação para as misturas de  $Z_{H_2} \rightarrow 1$  (Tabela 3.1). Observa-se que na mistura 1-A os resultados experimentais encontram-se entre os valores dos mecanismos de cinética química, sendo limitados em razões de equivalência menores

Tabela 3.1 – Composição das misturas deste trabalho.

$Z_{H_2}$	$Z_{CO_2}$	Combustível		Oxidante	
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
1	A	11,26%	88,74%	77,80%	22,20%
	B	11,26%	88,74%	67,15%	32,85%
	C	11,26%	88,74%	60,00%	40,00%
2	A	22,20%	77,80%	77,80%	22,20%
	B	22,20%	77,80%	67,15%	32,85%
	C	22,20%	77,80%	60,00%	40,00%
3	A	32,85%	67,15%	77,80%	22,20%
	B	32,85%	67,15%	67,15%	32,85%
	C	32,85%	67,15%	56,79%	43,21%

pelo limite inferior de velocidade de queima do queimador. Os mecanismos que melhor descreveram os resultados experimentais foram o de Zhang-2017 com um desvio igual à 0,8975 e o ELTE-2016 com um desvio de 0,8728.

Ainda referente a Figura 3.9. Os resultados experimentais da mistura 1-B aproximaram-se dos mecanismos de cinética química com os maiores valores para esta mistura. Os mecanismos que melhor representaram essa mistura foram, ELTE-2016, onde foi encontrado um desvio de 0,9683, seguido pelo mecanismos de Zhang-2017 com um desvio de 0,9604.

Quanto à mistura 1-C, cujos resultados também encontram-se na Figura 3.9, o mecanismos que melhor representou os valores experimentais foi ELTE-2016 com um desvio igual à 0,9498. Os resultados experimentais das duas ultimas misturas tenderam a aproximar-se dos mecanismos com os maiores valores conforme a razão de equivalência aumentava.

Na Figura 3.10 tem-se os resultados das misturas  $Z_{H_2} \rightarrow 2$  (Tabela 3.1). Referente a mistura 2-A observa-se a boa concordância geral com os mecanismos de cinética química, onde os resultados experimentais foram melhor representados por Zhang-2017, com um desvio de 0,9256, seguido por USC II-2007, com um desvio de 0,9166.

Para a mistura 2-B (Figura 3.10), os resultados experimentais aproximaram-se do mecanismo ELTE 2016, com um desvio igual à 0,9805, ultrapassando o resultado do

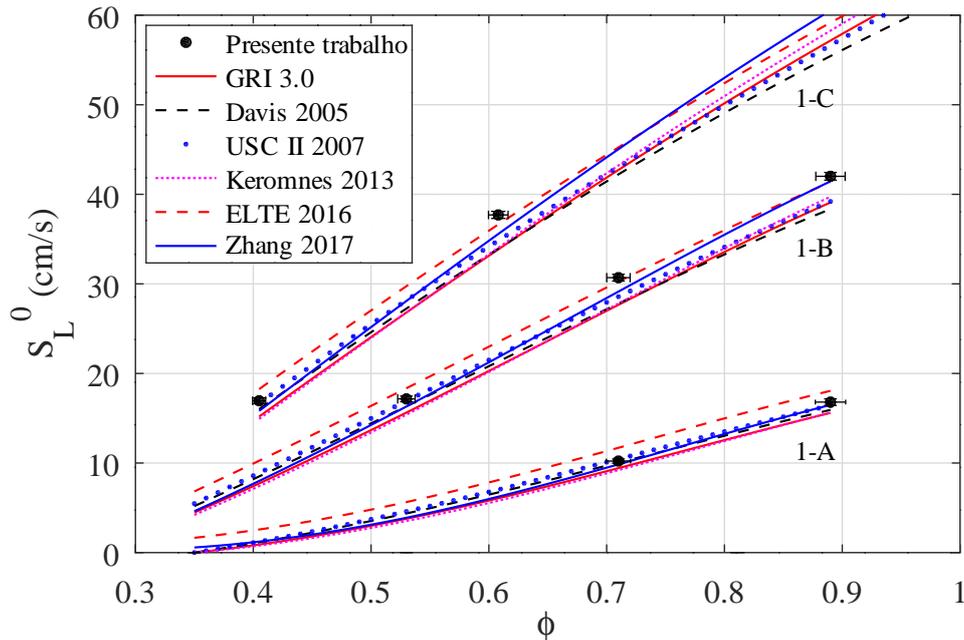


Figura 3.9 – Comparação dos resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes dos mecanismos de cinética química. Combustível: 11,26%  $H_2$ /88,74%  $CO$   
**1-A:** 77,80%  $CO_2$ /22,20%  $O_2$  - **1-B:** 67,15%  $CO_2$ /32,85%  $O_2$  - **1-C:** 60%  $CO_2$ /40%  $O_2$ .

mecanismo, que apresenta os maiores valores dentre os resultados numéricos.

Na mistura 2-C (Figura 3.10), o único ponto medido experimentalmente apresentou boa concordância com os mecanismos em geral. O mecanismo que melhor representou esta medição foi ELTE-2016 com desvio de 0,9347, seguido pelo mecanismo USC II-2007 com desvio igual à 0,9304.

Para as misturas de  $Z_{H_2} \rightarrow 3$  (Tabela 3.1) os resultados são mostrados na Figura 3.11. Referente à mistura 3-A, os resultados foram superiores à maioria dos mecanismos de cinética química e seus valores apresentam maior concordância com o mecanismo de Zhang-2017, com desvio igual à 0,8975, seguido pelo mecanismo ELTE-2016 com desvio igual à 0,8728.

Na mistura 3-B (Figura 3.11), os resultados mostraram melhor concordância com o mecanismo de Zhang 2017, apresentando desvio de 0,9779 seguido pelo mecanismo de Davis-2005 com desvio igual à 0,9255.

Por fim, na mistura 3-C (Figura 3.11) houve apenas uma medição, esta ficou próxima da maioria dos resultados computacionais apresentando maior similaridade com os mecanismos USC II-2007 e Zhang-2017 com desvios iguais a 0,9988 e 0,9984 respectiva-

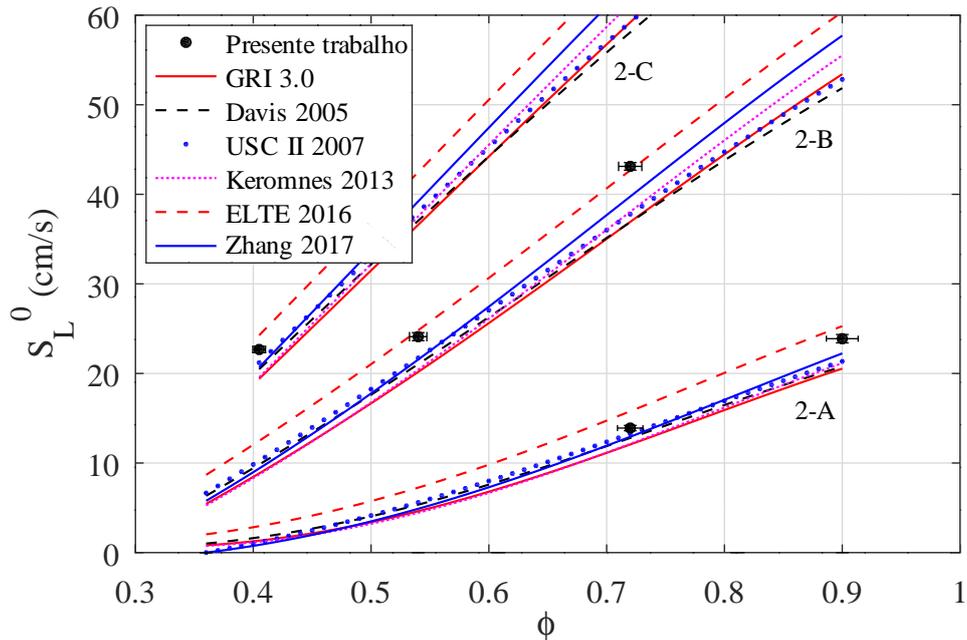


Figura 3.10 – Comparação resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes de mecanismos de cinética química. Combustível: 22,20% H<sub>2</sub>/77,80% CO  
**2-A**: 77,80% CO<sub>2</sub>/22,20% O<sub>2</sub> - **2-B**: 67,15% CO<sub>2</sub>/32,85% O<sub>2</sub> - **2-C**: 60% CO<sub>2</sub>/40% O<sub>2</sub>.

mente.

Observou-se durante os experimentos a presença de instabilidades na forma de estruturas celulares na frente de chama, como pode ser visto na Figura 3.12. Estas ocorrem quando a difusão mássica da espécie deficiente na mistura é maior que a difusão térmica na chama, ou seja, número de Lewis menor que 1. No entanto, devido à fonte de calor externa presente no método do fluxo de calor, a formação celular pôde ser retardada, havendo a tendencia de aparecimento de células na chama conforme aproxima-se da condição adiabática. No entanto, com o aumento da velocidade do escoamento, em chamas com velocidade de queima maiores, este método de retardo do aparecimento de instabilidades celulares torna-se insuficiente para possibilitar a medição da velocidade de queima. Neste trabalho a maior velocidade de queima medida dentre as misturas foi de aproximadamente 45 cm/s.

Devido a esta tendencia de formação celular nestas misturas, não foi possível a realização de medições com velocidades de queima mais elevadas. Para casos medidos em que observou-se a presença de instabilidades celulares na condição adiabática, utilizou-se a metodologia de extrapolação dos resultados mostrada por Alekseev et al., 2016, utilizando

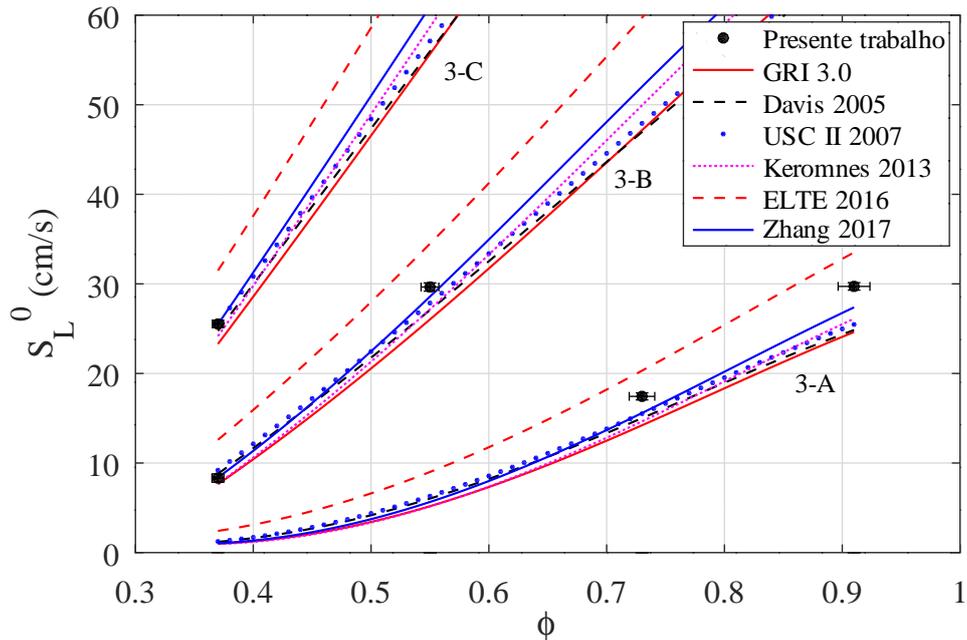


Figura 3.11 – Comparação resultados experimentais, presente trabalho, e numéricos provenientes de mecanismos de cinética química. Combustível: 32,85% H<sub>2</sub>/67,15% CO  
**3-A**: 77,80% CO<sub>2</sub>/22,20% O<sub>2</sub> - **3-B**: 67,15% CO<sub>2</sub>/32,85% O<sub>2</sub> - **3-C**: 56,79% CO<sub>2</sub>/  
 43,21% O<sub>2</sub>.

4 ou mais pontos da região sub-adiabática para obter o resultado para o valor de velocidade de queima.

De Persis et al., 2013, estudou os efeitos do aumento da quantidade de oxigênio e da diluição com dióxido de carbono em chamas laminares de metano. Neste trabalho foi constatado que o aumento da quantidade de oxigênio na razão O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) e o aumento da diluição com CO<sub>2</sub> promovem um distanciamento entre os resultados experimentais e numéricos (GRI-Mech 3.0).

Da mesma forma, Prathap et al., 2012, estudou os efeitos da diluição com dióxido de carbono na velocidade de queima de misturas de gás de síntese. Utilizando o mecanismo de Davis et al., 2005, foi observado que embora este preveja bem os resultados para misturas de H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o mesmo não ocorre para misturas sem o nitrogênio.

Natarajan et al., 2007, também estudou o efeito da diluição com dióxido de carbono na velocidade de queima de misturas de gás de síntese e atentou que ambos os mecanismos de Davis et al., 2005 e GRI-Mech 3.0 apresentaram valores abaixo dos obtidos nos experimentos.



Figura 3.12 – Instabilidade celular na frente de chama.

### 3.2 Estudo numérico do efeito da adição de $\text{CO}_2$ na combustão

Sabendo que a diluição com dióxido de carbono tem grande influência nas propriedades da chama, avaliou-se o efeito desta espécie química na oxidação de syngas. Conforme apontado por Nonaka e Pereira, 2016, a adição de  $\text{CO}_2$  na mistura reagente afeta principalmente a concentração de reagentes, as propriedades termodinâmicas e de transporte e as taxas de reação em que o  $\text{CO}_2$  tem participação.

A adição de  $\text{CO}_2$  provoca uma redução na concentração dos reagentes na mistura, afetando todas as reações da combustão. As propriedades termodinâmicas também são afetadas, provocando um aumento da densidade e da capacidade térmica molar, promovendo uma diminuição da temperatura de chama. Para ambos os casos ocorre a redução da velocidade de queima devido a redução das taxas de reação.

As propriedades de transporte da mistura também são afetadas pela adição de  $\text{CO}_2$ , alterando propriedades como: coeficiente de absorção radiativa, condutividade térmica, viscosidade e as difusividades da mistura. Por fim, o  $\text{CO}_2$  afeta as taxas de reação devido a sua participação em algumas reações, provocando mudanças na concentração de algumas espécies.

Neste trabalho não serão avaliados os efeitos das propriedades de transporte na mistura. Os efeitos causados pela concentração dos reagentes e pelas propriedades termodinâmicas serão chamados de efeito da diluição, enquanto que, os efeitos da participação

do  $\text{CO}_2$  nas reações da combustão serão chamados de efeito da reação.

Tendo em vista a avaliação dos efeitos da diluição e da reação separadamente, utilizou-se a metodologia empregada por Nonaka e Pereira, 2016, e Qiao et al., 2010. Para isso, o mecanismo GRI-Mech 3.0 foi modificado, substituindo a espécie  $\text{CO}_2$  por  $\text{FCO}_2$ , que possui as mesmas propriedades da espécie original porém não participando das reações e assim atuando como uma espécie inerte.

Dessa forma, utilizando o mecanismo modificado com a espécie  $\text{FCO}_2$  obtêm-se resultados onde apenas o efeito da diluição está presente, possibilitando através da comparação com o mecanismo original mensurar o efeito da espécie  $\text{CO}_2$  nas reações da combustão (efeito da reação).

O estudo do efeito do  $\text{CO}_2$  na oxidação de syngas foi realizado variando-se a composição da mistura e a razão de equivalência. Três diferentes composições foram escolhidas para serem estudadas. As composições escolhidas caracterizam os extremos da variação das proporções de combustível e oxidante utilizadas neste trabalho (Tabela 3.1).

Nas Figuras 3.13, 3.14 e 3.15, são apresentados os resultados. Na coluna da direita, encontra-se a avaliação da taxa de liberação de calor e temperatura, enquanto que na coluna da esquerda são apresentadas as taxas de reação das reações R99 ( $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ ) e R38 ( $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ ). A reação R99 é o principal passo exotérmico do mecanismo e a reação R38 o principal passo de ramificação da chama no mecanismo.

Analisando a Figura 3.13, observa-se a diferença entre os resultados obtidos com  $\text{CO}_2$  e  $\text{FCO}_2$ , mostrando assim o quão significativo é o efeito da reação, que tem a habilidade de reduzir as taxas de reação e de liberação de calor na oxidação do syngas. Este fenômeno ocorre pela adição de  $\text{CO}_2$  reduzir a taxa de conversão de  $\text{CO}$  em  $\text{CO}_2$  e, sendo este o principal passo exotérmico deste mecanismo, acarreta na redução da taxa de liberação de calor, promovendo a redução da temperatura. Quando avalia-se a Figura 3.13(c,d), percebe-se as mesmas características encontradas na Figura 3.13(a,b), e portanto, conclui-se que a mudança na proporção dos combustível ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) possui pouca influência no comportamento do  $\text{CO}_2$  na mistura.

Ao analisar as Figuras 3.14 e 3.15, percebe-se que em  $\phi$  igual a 0,4, onde a quantidade de oxidante é maior que a de combustível e conseqüentemente, nas misturas deste trabalho, a concentração de  $\text{CO}_2$  também, a diferença entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{FCO}_2$  é maior, enquanto que para  $\phi$  igual a 1 a diferença entre as curvas é quase nula.

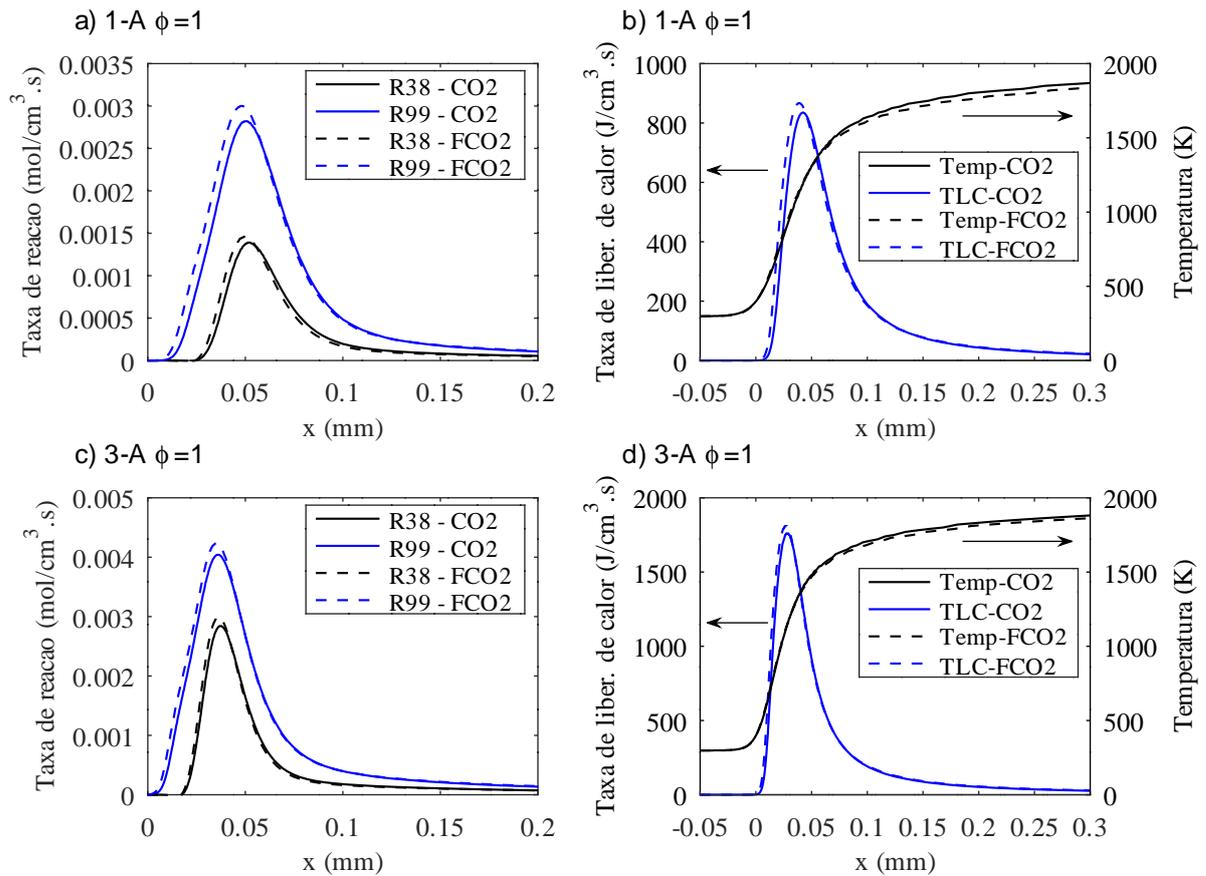


Figura 3.13 – Mistura 1-A (11,26% H<sub>2</sub> - 88,74% CO / 77,80% CO<sub>2</sub> - 22,20% O<sub>2</sub>) e mistura 3-A (32,85% H<sub>2</sub> - 67,15% CO / 77,80% CO<sub>2</sub> - 22,20% O<sub>2</sub>), mostrando taxas de reação (a, c) e taxa de liberação de calor e temperatura de chama (b, d).

Desta forma, conclui-se que com a diminuição da concentração de CO<sub>2</sub> no oxidante, o efeito da reação promovido pela adição de dióxido de carbono é reduzido. Sendo o efeito da reação causado principalmente pela competição entre as reações R99 e R38 pelos radicais H, reduzindo a concentração dos radicais H, O e OH na reação, o que promove uma redução nas taxas de liberação de calor e na temperatura da chama.

A Figura 3.16 mostra a velocidade de queima de quatro misturas em função da razão de equivalência. Através dessa análise constatou-se que o efeito da reação é maior em misturas com velocidade de queima maiores, crescendo na direção de  $\phi = 1$ . No entanto, o efeito da reação é mais relevante em velocidades de queima menores, pois representa uma porcentagem maior do valor total. Quando comparadas duas misturas com diferentes composições de oxidante mas com velocidades de queima similares, o efeito da reação é maior na mistura com mais CO<sub>2</sub>, confirmando que o efeito da reação do CO<sub>2</sub> reduz com

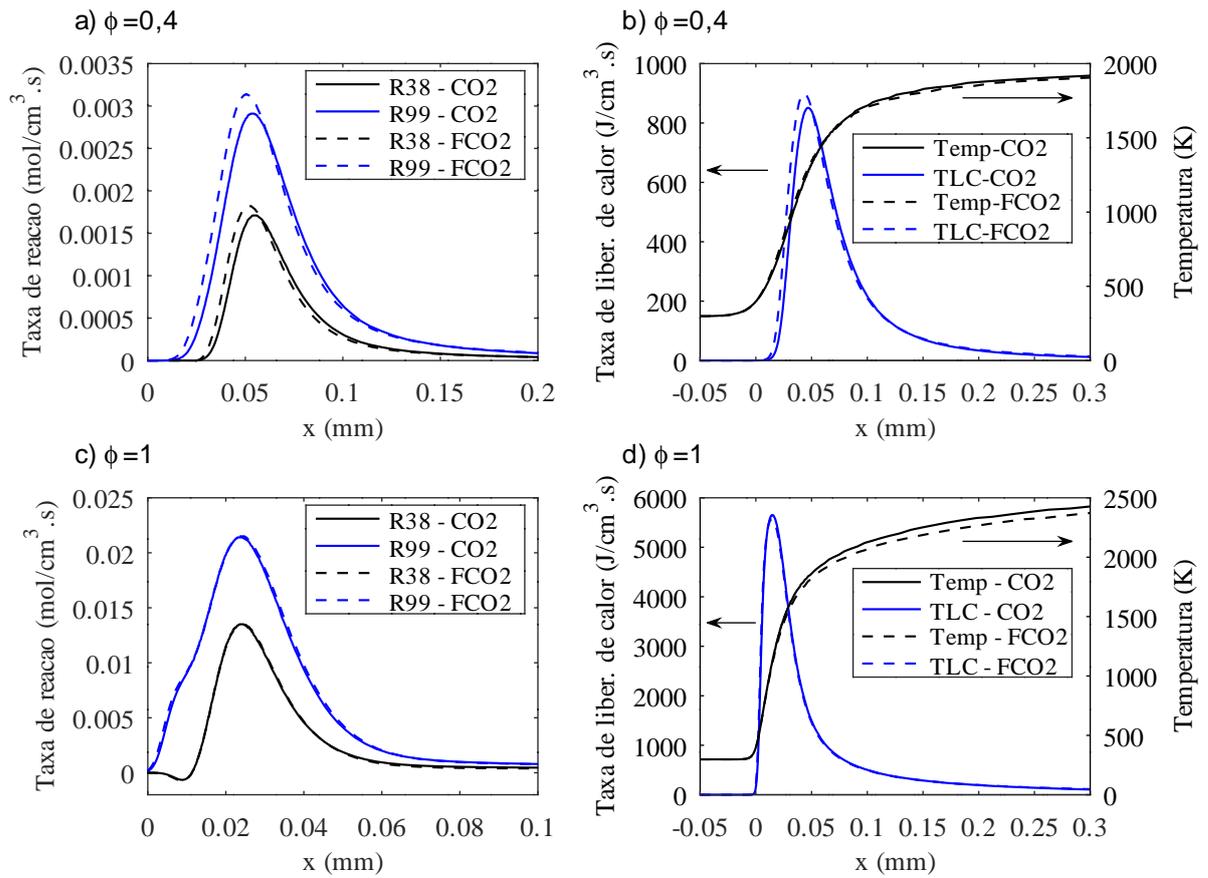


Figura 3.14 – Mistura 1-C (11,26% H<sub>2</sub> - 88,74% CO / 56,79% CO<sub>2</sub> - 43,21% O<sub>2</sub>) mostrando taxas de reação (a, c) e taxa de liberação de calor e temperatura de chama (b, d).

a redução da concentração do mesmo na mistura. O mesmo foi observado por Nonaka e Pereira, 2016.

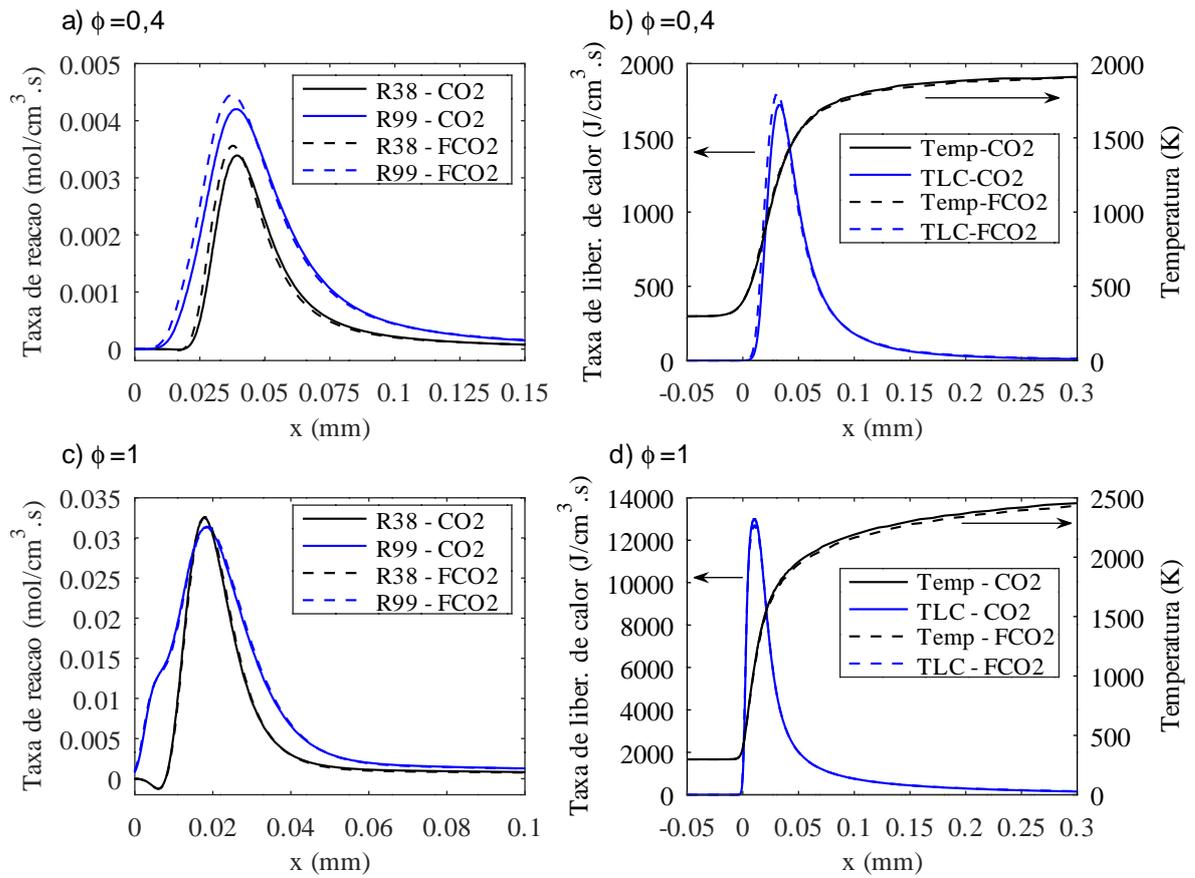


Figura 3.15 – Mistura 3-C (32,85% H<sub>2</sub> - 67,15% CO / 56,79% CO<sub>2</sub> - 43,21% O<sub>2</sub>) mostrando taxas de reação (a, c) e taxa de liberação de calor e temperatura de chama (b, d).

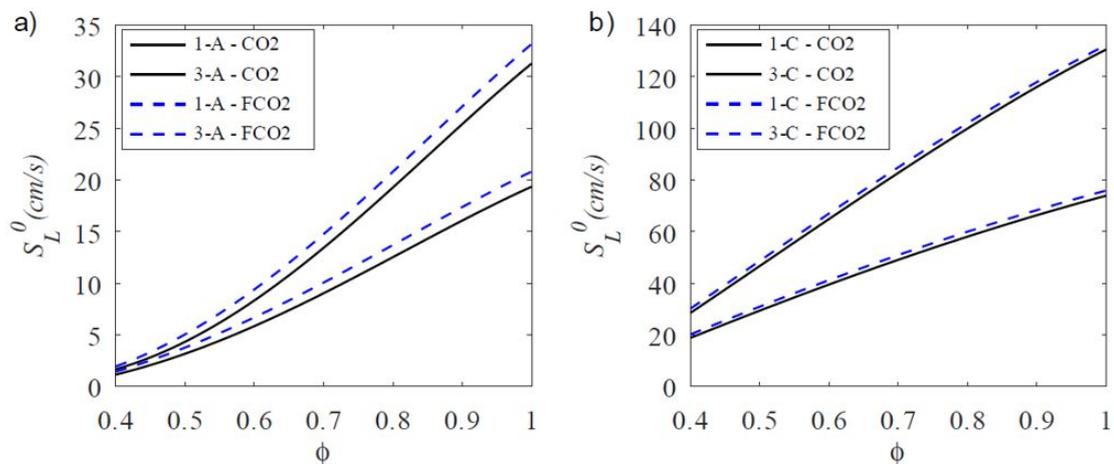


Figura 3.16 – Efeito do dióxido de carbono na velocidade de queima. (a)Oxidante: 77,8% CO<sub>2</sub> - 22,2% O<sub>2</sub>, (b)Oxidante: 56,79% CO<sub>2</sub> - 43,21% O<sub>2</sub>

### 3.3 Comparação dos métodos de análise de incerteza

Como mostrado na seção 2.4, a incerteza na velocidade de queima é formada por três componentes, a incerteza proveniente da vazão dos gases, a incerteza proveniente da perfuração da placa do queimador e por fim a incerteza proveniente da dispersão das medições realizadas pelos termopares. Para a avaliação deste último componente existem dois métodos, o utilizado nos resultados mostrados anteriormente, apresentado por Sileghem et al., 2013, e indicado por Alekseev et al., 2016, e o método mais antigo apresentado por Bosschaart e de Goey, 2003. Nesta seção será apresentada a comparação dos resultados de incerteza da velocidade de queima obtidos para ambos os métodos descritos anteriormente.

A Tabela 3.2 mostra os resultados para as misturas de CH<sub>4</sub>/ar, nela pode-se perceber a diferença na incerteza final de velocidade de queima utilizando os dois métodos de avaliação mostrados anteriormente. Os métodos apresentam uma diferença média de aproximadamente 0,19 cm/s (0,876%) representando 30% de diferença entre os métodos.

Tabela 3.2 – Incertezas para as medições de misturas de metano.

$\phi$	$\delta S_L^0 \text{ }^B$ [cm/s]	$\delta S_L^0 \text{ }^B$ [%]	$\delta S_L^0 \text{ }^A$ [cm/s]	$\delta S_L^0 \text{ }^A$ [%]
0.7	0.731	4.148%	0.447	2.537%
0.8	0.674	2.672%	0.451	1.790%
0.9	0.627	1.971%	0.464	1.459%
1	0.597	1.681%	0.475	1.339%
1.1	0.584	1.647%	0.467	1.318%
1.2	0.560	1.821%	0.426	1.386%
1.3	0.637	2.843%	0.414	1.846%
1.4	0.720	5.015%	0.429	2.991%

<sup>A</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Sileghem et al., 2013;

<sup>B</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Bosschaart e de Goey, 2003.

Referente as misturas de 5% H<sub>2</sub>/ 95% CO/ ar (Tabela 3.3). A diferença entre os resultados de incerteza na velocidade de queima foram de aproximadamente 0,11 cm/s (0,413%) representando aproximadamente 24% de diferença entre os métodos.

Por fim, a comparação dos resultados das incertezas das misturas de syngas em oxidação são apresentados na Tabela 3.4. Nela as misturas foram separadas de

Tabela 3.3 – Incertezas para as medições de misturas de H<sub>2</sub>-CO (5-95%) em Ar.

$\phi$	$\delta S_L^0 \text{ }^{\text{B}}$ [cm/s]	$\delta S_L^0 \text{ }^{\text{B}}$ [%]	$\delta S_L^0 \text{ }^{\text{A}}$ [cm/s]	$\delta S_L^0 \text{ }^{\text{A}}$ [%]
0.6	0.402	2.193%	0.275	1.504%
0.7	0.441	1.843%	0.318	1.332%
0.8	0.462	1.603%	0.350	1.215%
0.9	0.471	1.388%	0.378	1.113%
1	0.503	1.312%	0.411	1.073%

<sup>A</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Sileghem et al., 2013;

<sup>B</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Bosschaart e de Goey, 2003.

maneira análoga à Tabela 3.1. Para as misturas de  $Z_{H_2} \rightarrow 1$ , obteve-se uma diferença média na incerteza da velocidade de queima de aproximadamente 0,18 cm/s (0,923%) representando uma diferença média de aproximadamente 34% entre os métodos.

Para  $Z_{H_2} \rightarrow 2$ , a diferença média entre as incertezas da velocidade de queima foi de aproximadamente 0,274 cm/s (1,110%) representando uma diferença média de aproximadamente 40% entre os métodos. Nas misturas de  $Z_{H_2} \rightarrow 3$ , a diferença média das incertezas foi de aproximadamente 0,262 cm/s (1,634%), diferença média entre os métodos de aproximadamente 37%.

Tabela 3.4 – Incertezas para as medições de misturas syngas em oxicombustão.

$Z_{H_2}$	$Z_{CO_2}$	$\phi$	$\delta S_L^0 \text{ B} [\text{cm/s}]$	$\delta S_L^0 \text{ B} [\%]$	$\delta S_L^0 \text{ A} [\text{cm/s}]$	$\delta S_L^0 \text{ A} [\%]$
<b>1</b>	<b>A</b>	0.71	0.386	3.770%	0.233	2.277%
		0.89	0.597	3.555%	0.365	2.175%
	<b>B</b>	0.53	0.504	2.939%	0.312	1.820%
		0.71	0.559	1.820%	0.380	1.238%
		0.89	0.559	1.330%	0.430	1.023%
		<b>C</b>	0.4	0.531	3.130%	0.325
0.6	0.534		1.416%	0.395	1.047%	
<b>2</b>	<b>A</b>	0.72	0.477	3.434%	0.294	2.115%
		0.9	0.755	3.163%	0.468	1.962%
	<b>B</b>	0.53	0.732	3.036%	0.452	1.874%
		0.71	0.840	1.948%	0.423	0.982%
	<b>C</b>	0.4	0.560	2.469%	0.355	1.565%
		<b>3</b>	<b>A</b>	0.73	0.650	3.726%
0.91	0.617			2.077%	0.420	1.412%
<b>B</b>	0.37		0.817	9.815%	0.468	5.628%
	0.55		0.723	2.439%	0.465	1.568%
<b>C</b>	0.37		0.668	2.616%	0.416	1.629%

<sup>A</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Sileghem et al., 2013;<sup>B</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Bosschaart e de Goey, 2003.

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas medições de velocidade de queima laminar adiabática de misturas de gás de síntese em oxidcombustão, utilizando condições atmosféricas de temperatura e pressão (298 K e 1 atm). Posteriormente, essas medições foram comparadas com as previsões de seis mecanismos de cinética química selecionados para este trabalho. Para a realização das medições utilizou-se o método do fluxo de calor, sendo uma de suas características a precisão dos resultados obtidos. Com o intuito de verificar a precisão da bancada experimental, realizou-se medições de velocidade de queima laminar utilizando misturas de metano/ar e  $H_2/CO/ar$ , comparando os resultados com os disponíveis na literatura, validando assim o *setup* experimental do presente trabalho.

Os resultados experimentais de validação realizados para as misturas de metano/ar apresentaram boa concordância com outras medições disponíveis na literatura, encontrando-se dentro da dispersão dos demais trabalhos. Quanto aos mecanismos de cinética química utilizados para comparar os resultados, obteve-se uma boa previsão em ambos, destacando-se o mecanismo Gri-Mech 3.0 na representação dos resultados experimentais obtidos.

No caso das misturas de  $H_2/CO/ar$  os resultados experimentais foram acima da maioria dos dados disponíveis na literatura, aproximando-se mais dos apresentados por He et al., 2014. Na comparação com os mecanismos de cinética química, os resultados experimentais também foram acima dos encontrados computacionalmente, sendo o que melhor representou os resultados experimentais o mecanismo de Zhang 2017. O composto ferro pentacarbonila estava presente nos testes iniciais desta mistura e seu efeito na redução da velocidade de queima da mistura foi observado nas medições realizadas. Desta forma, explicando os resultados apresentados por Nonaka, 2015.

Nas medições de velocidade de queima das misturas de gás de síntese (syngas), os valores dos resultados experimentais foram maiores que os apresentados pela maioria dos mecanismos de cinética química, sendo os mecanismos de Zhang 2017 e ELTE 2016 os que melhor representaram os resultados experimentais no geral. Comparações com dados da literatura não foram possíveis devido à baixa quantidade de trabalhos utilizando estas misturas e pela falta de padronização na composição das misturas.

Foi constatado para essas misturas uma grande tendência ao aparecimento de ins-

tabilidades celulares, o que reduziu a abrangência de pontos medidos experimentalmente. Os resultados obtidos foram apenas aqueles em que as instabilidades puderam ser suprimidas pelo aumento da temperatura da fonte quente do queimador ou pela utilização de extrapolação na obtenção dos resultados. Dessa forma, as diferenças entre os resultados numéricos e experimentais desse trabalho são explicadas pela imprecisão dos mecanismos de cinética química utilizados para representar misturas em oxicombustão diluídas com dióxido de carbono. Isso que pode ser observado pelas discrepâncias entre os resultados numéricos mostrados nas Figuras 3.9, 3.10 e 3.11.

Através desse trabalho, observou-se também que o aumento da concentração de hidrogênio nas misturas estudadas aumenta a velocidade de queima e que com esse aumento, a taxa na qual a velocidades de queima cresce com a razão de equivalência aumenta, assim como foi mostrado por Wang et al., 2018, Salzano et al., 2018 e He et al., 2014. Não obstante, o aumento da quantidade de hidrogênio na mistura promove um aumento na divergência entre os resultados numéricos. Além disso, o aumento da concentração de dióxido de carbono na mistura promove uma diminuição da velocidade de queima.

Além disso, a adição de dióxido de carbono promove uma diminuição na temperatura adiabática de chama, devido a sua alta capacidade térmica, possuindo um efeito inibidor maior que o causado pelo nitrogênio [Prathap et al., 2012; De Persis et al., 2013].

Quanto à análise dos métodos de avaliação da incerteza da velocidade de queima, os resultados mostraram que o método proposto por Sileghem et al., 2013, promove valores de incerteza significativamente menores que o método mais tradicional proposto por Bosschaart e de Goey, 2003 e que segundo Alekseev et al., 2016, este método representa melhor as incertezas presentes no método. Sendo a única diferença entre os métodos a maneira como a incerteza na dispersão das medições de temperatura pelos termopares é avaliada, fica evidente a importância deste parâmetro no cálculo das incertezas presentes neste método.

#### 4.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Reprojeto do queimador visando melhorar a transferência de calor entre a placa e o queimador e a montagem dos termopares, melhorando assim a precisão das medições realizadas;
- Estudo de uma maior quantidade de misturas de gás de síntese e a comparação dos efeitos da diluição com nitrogênio e dióxido de carbono;
- Estudo dos efeitos da adição de dióxido de carbono no número de Lewis da mistura e sua relação com o aparecimento de instabilidades celulares na frente de chama;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency, I. E. **International Energy Agency (IEA)**, <https://www.iea.org/>, 2019, Acesso em: 04/02/2019.

Alekseev, V. A., Naucier, J. D., Christensen, M., Nilsson, E. J., Volkov, E. N., de Goey, L. P. H., e Konnov, A. A. Experimental Uncertainties of the Heat Flux Method for Measuring Burning Velocities, **Combustion Science and Technology**, vol. 188(6), p. 853–894, 2016.

Bosschaart, K. Analysis of the Heat Flux Method, 2002.

Bosschaart, K. e de Goey, L. Detailed analysis of the heat flux method for measuring burning velocities, **Combustion and Flame**, vol. 132(6), p. 170–180, 2003.

Bosschaart, K. J. e De Goey, L. P. The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method, **Combustion and Flame**, vol. 136(3), p. 261–269, 2004.

Bosschaart, K. J., Versluis, M., Knikker, R., Van Der Meer, T. H., Schreel, K. R., De Goey, L. P., e Van Steenhoven, A. A. The heat flux method for producing burner stabilized adiabatic flames: An evaluation with cars thermometry, **Combustion Science and Technology**, vol. 169(1), p. 69–87, 2001.

Bouvet, N., Chauveau, C., Gökalp, I., Lee, S. Y., e Santoro, R. J. Characterization of syngas laminar flames using the Bunsen burner configuration, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 36(1), p. 992–1005, 2011.

Bugler, J., Somers, K. P., Simmie, J. M., Güthe, F., e Curran, H. J. Modeling Nitrogen Species as Pollutants: Thermochemical Influences, **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 120(36), p. 7192–7197, 2016.

Das, A. K., Kumar, K., e Sung, C. J. Laminar flame speeds of moist syngas mixtures, **Combustion and Flame**, vol. 158(2), p. 345–353, 2011.

Davis, S. G., Joshi, A. V., Wang, H., e Egolfopoulos, F. An optimized kinetic model of H<sub>2</sub>/CO combustion, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 30(1), p. 1283–1292, 2005.

de Goey, D. P., Somers, L. M., Bosch, W. M., e Mallens, R. M. Modeling of the Small Scale Structure of Flat Burner-Stabilized Flames, **Combustion Science and Technology**, vol. 104(4-6), p. 387–400, 1995.

de Goey, L. D., Maaren, a. V., e Quax, R. Stabilization of Adiabatic Premixed Laminar Flames on a Flat Flame Burner, **Combustion Science and Technology**, vol. 92(November 2015), p. 201–207, 1993.

De Persis, S., Foucher, F., Pillier, L., Osorio, V., e Gökalp, I. Effects of O<sub>2</sub> enrichment and CO<sub>2</sub> dilution on laminar methane flames, **Energy**, vol. 55, p. 1055–1066, 2013.

Diaz, G. J., Martinez, L. M., Montoya, J. P., e Olsen, D. B. Methane number measurements of hydrogen/carbon monoxide mixtures diluted with carbon dioxide for syngas spark ignited internal combustion engine applications, **Fuel**, vol. 236, p. 535–543, 2019.

Goswami, M., Bastiaans, R. J., Konnov, A. A., e De Goey, L. P. Laminar burning velocity of lean H<sub>2</sub>-CO mixtures at elevated pressure using the heat flux method, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39(3), p. 1485–1498, 2014.

Goswami, M., Van Griensven, J. G. H., Bastiaans, R. J. M., Konnov, A. A., e De Goey, L. P. H. Experimental and modeling study of the effect of elevated pressure on lean high-hydrogen syngas flames, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 35(1), p. 655–662, 2015.

Habib, M. A., Salaudeen, S. A., Nemitallah, M. A., Ben-Mansour, R., e Mokheimer, E. M. Numerical investigation of syngas oxy-combustion inside a LSCF-6428 oxygen transport membrane reactor, **Energy**, vol. 96, p. 654–665, 2016.

Hagos, F. Y., A. Aziz, A. R., Sulaiman, S. A., e Mamat, R. Engine speed and air-fuel ratio effect on the combustion of methane augmented hydrogen rich syngas in DI SI engine, **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 477–486, 2019.

Halter, F., Tahtouh, T., e Mounaïm-Rousselle, C. Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation, **Combustion and Flame**, vol. 157(10), p. 1825–1832, 2010.

Hassan, M. I., Aung, K. T., e Faeth, G. M. Properties of Laminar Premixed CO/H/Air Flames at Various Pressures, **Journal of Propulsion and Power**, vol. 13(2), p. 239–245, 1997.

He, Y., Wang, Z., Weng, W., Zhu, Y., Zhou, J., e Cen, K. Effects of CO content on laminar burning velocity of typical syngas by heat flux method and kinetic modeling, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39(17), p. 9534–9544, 2014.

Hermanns, R. T., Konnov, A. A., Bastiaans, R. J., e de Goey, L. P. **Laminar burning velocities of diluted hydrogen-oxygen-nitrogen mixtures**. vol. 21, 2007.

Hermanns, R. T., Konnov, A. A., Bastiaans, R. J., de Goey, L. P., Lucka, K., e Köhne, H. Effects of temperature and composition on the laminar burning velocity of CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> flames, **Fuel**, vol. 89(1), p. 114–121, 2010.

Hoerlle, C. A. **Estudo numérico de chamas laminares difusivas de CH<sub>4</sub> diluído com CO<sub>2</sub> empregando mecanismos cinéticos globais e a técnica flamelet-generated manifold**. Thesis, UFRGS, 2015.

Kadowaki, S., Suzuki, H., e Kobayashi, H. The unstable behavior of cellular premixed flames induced by intrinsic instability, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 30(1), p. 169–176, 2005.

Kan, X., Zhou, D., Yang, W., Zhai, X., e Wang, C. H. An investigation on utilization of biogas and syngas produced from biomass waste in premixed spark ignition engine, **Applied Energy**, vol. 212, p. 210–222, 2018.

Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J. M., e Bouallou, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture, **Applied Thermal Engineering**, vol. 30(1), p. 53–62, 2010.

Kéromnès, A., Metcalfe, W. K., Heufer, K. A., Donohoe, N., Das, A. K., Sung, C. J., Herzler, J., Naumann, C., Griebel, P., Mathieu, O., Krejci, M. C., Petersen, E. L., Pitz, W. J., e Curran, H. J. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures, **Combustion and Flame**, vol. 160(6), p. 995–1011, 2013.

Konnov, A. e Dyakov, I. Measurement of propagation speeds in adiabatic flat and cellular premixed flames of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>, **Combustion and Flame**, vol. 136(3), p. 371 – 376, 2004.

Konnov, A. A. On the role of excited species in hydrogen combustion, **Combustion and Flame**, vol. 162(10), p. 3755–3772, 2015.

Konnov, A. A. e Dyakov, I. V. Measurement of propagation speeds in adiabatic cellular premixed flames of CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>, **Experimental Thermal and Fluid Science**, vol. 29(8), p. 901 – 907, 2005.

Konnov, A. A., Mohammad, A., Kishore, V. R., Kim, N. I., Prathap, C., e Kumar, S. A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures, **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 68, p. 197–267, 2018.

Kwon, O., Rozenchan, G., e Law, C. Cellular instabilities and self-acceleration of outwardly propagating spherical flames, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 29(2), p. 1775 – 1783, 2002.

Laskin, A., Wang, H., e Law, C. K. Detailed kinetic modeling of 1,3-butadiene oxidation at high temperatures, **International Journal of Chemical Kinetics**, vol. 32(10), p. 589–614, 2000.

Law, C. K. **Combustion Physics**. Cambridge University Press, 2006.

Lowry, W., de Vries, J., Krejci, M., Petersen, E., Serinyel, Z., Metcalfe, W., Curran, H., e Bourque, G. Laminar Flame Speed Measurements and Modeling of Pure Alkanes and Alkane Blends at Elevated Pressures, **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, vol. 133(9), p. 091501, 2011.

Moffat, R. J. Describing the uncertainties in experimental results, **Experimental Thermal and Fluid Science**, vol. 1(1), p. 3–17, 1988.

Monteiro, E., Bellenoue, M., Sotton, J., Moreira, N. A., e Malheiro, S. Laminar burning velocities and Markstein numbers of syngas-air mixtures, **Fuel**, vol. 89(8), p. 1985–1991, 2010.

Natarajan, J., Lieuwen, T., e Seitzman, J. Laminar flame speeds of H<sub>2</sub>/CO mixtures: Effect of CO<sub>2</sub> dilution, preheat temperature, and pressure, **Combustion and Flame**, vol. 151(1-2), p. 104–119, 2007.

Nonaka, H. O. e Pereira, F. M. Experimental and numerical study of CO<sub>2</sub> content effects on the laminar burning velocity of biogas, **Fuel**, vol. 182, p. 382–390, 2016.

Nonaka, H. O. B. **Medição da velocidade de queima laminar de biogás e gás de síntese através do método do fluxo de calor e comparação com mecanismos cinéticos**. Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

Olm, C., Zsély, I. G., Varga, T., Curran, H. J., e Turányi, T. Comparison of the performance of several recent syngas combustion mechanisms, **Combustion and Flame**, vol. 162(5), p. 1793–1812, 2015.

Park, O., Veloo, P. S., Liu, N., e Egolfopoulos, F. N. Combustion characteristics of alternative gaseous fuels, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 33(1), p. 887–894, 2011.

Prathap, C., Ray, A., e Ravi, M. R. Investigation of nitrogen dilution effects on the laminar burning velocity and flame stability of syngas fuel at atmospheric condition, **Combustion and Flame**, vol. 155(1-2), p. 145–160, 2008.

Prathap, C., Ray, A., e Ravi, M. R. Effects of dilution with carbon dioxide on the laminar burning velocity and flame stability of H<sub>2</sub>-CO mixtures at atmospheric condition, **Combustion and Flame**, vol. 159(2), p. 482–492, 2012.

Qiao, L., Gan, Y., Nishiie, T., Dahm, W. J., e Oran, E. S. Extinction of premixed methane/air flames in microgravity by diluents: Effects of radiation and Lewis number, **Combustion and Flame**, vol. 157(8), p. 1446–1455, 2010.

Ratna Kishore, V., Ravi, M. R., e Ray, A. Adiabatic burning velocity and cellular flame characteristics of H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>-air mixtures, **Combustion and Flame**, vol. 158(11), p. 2149–2164, 2011.

Reinelt, D. e Linteris, G. Experimental study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl, **Symposium (International) on Combustion**, vol. 26(1), p. 1421 – 1428, 1996.

Salzano, E., Pio, G., Ricca, A., e Palma, V. The effect of a hydrogen addition to the premixed flame structure of light alkanes, **Fuel**, vol. 234, p. 1064–1070, 2018.

Shi, B., Xu, W., Wu, E., Wu, W., e Kuo, P. C. Novel design of integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants with CO<sub>2</sub> capture, **Journal of Cleaner Production**, vol. 195, p. 176–186, 2018.

Sileghem, L., Alekseev, V. A., Vancoillie, J., Van Geem, K. M., Nilsson, E. J., Verhelst, S., e Konnov, A. A. Laminar burning velocity of gasoline and the gasoline surrogate components iso-octane, n-heptane and toluene, **Fuel**, vol. 112, p. 355–365, 2013.

Sivashinsky, G. I. Diffusional-Thermal Theory of Cellular Flames, **Combustion Science and Technology**, vol. 15(3-4), p. 137–145, 1977.

Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R. K., Song, S., William C. Gardiner, J., Lissianski, V. V., e Qin, Z. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/), 1999.

Sun, H., Yang, S. I., Jomaas, G., e Law, C. K. High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 31 I(1), p. 439–446, 2007.

Turns, S. R. **An introduction to combustion: concepts and applications**. Mc Graw Hill, 2012.

Van Maaren, A., Thung, D. S., e De Goey, L. P. Measurement of Flame Temperature and Adiabatic Burning Velocity of Methane/Air Mixtures, **Combustion Science and Technology**, vol. 96(4-6), p. 327–344, 1994.

Varga, T., Nagy, T., Olm, C., Zsély, I. G., Pálvölgyi, R., Valkó, Vincze, G., Cserháti, M., Curran, H. J., e Turányi, T. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements, **Proceedings of the Combustion Institute**, vol. 35(1), p. 589–596, 2015.

Varga, T., Olm, C., Nagy, T., Zsély, I. G., Valkó, É., Pálvölgyi, R., Curran, H. J., e Turányi, T. Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach, **International Journal of Chemical Kinetics**, vol. 48(8), p. 407–422, 2016.

Varghese, R. J., Kolekar, H., Hariharan, V., e Kumar, S. Effect of CO content on laminar burning velocities of syngas-air premixed flames at elevated temperatures, **Fuel**, vol. 214(May 2017), p. 144–153, 2018.

Varghese, R. J., Kolekar, H., e Kumar, S. Demarcation of reaction effects on laminar burning velocities of diluted syngas-air mixtures at elevated temperatures, **International Journal of Chemical Kinetics**, vol. 51(2), p. 95–104, 2019.

Wang, J., Guo, S., Zhang, W., Zhang, M., e Huang, Z. Effect of hydrogen ratio on turbulent flame structure of oxyfuel syngas at high pressure up to 1.0 MPa, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 44(21), p. 11185–11193, 2019.

Wang, J., Huang, Z., Kobayashi, H., e Ogami, Y. Laminar burning velocities and flame characteristics of CO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 37(24), p. 19158–19167, 2012.

Wang, Z., Wang, S., Whiddon, R., Han, X., He, Y., e Cen, K. Effect of hydrogen addition on laminar burning velocity of CH<sub>4</sub>/DME mixtures by heat flux method and kinetic modeling, **Fuel**, vol. 232, p. 729–742, 2018.

Weng, W., Wang, Z., He, Y., Whiddon, R., Zhou, Y., Li, Z., e Cen, K. Effect of N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dilution on laminar burning velocity of H<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> oxy-fuel premixed flame, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 40(2), p. 1203–1211, 2015.

Williams, T. C. e Shaddix, C. R. Contamination of carbon monoxide with metal carbonyls: Implications for combustion research, **Combustion Science and Technology**, vol. 179(6), p. 1225–1230, 2007.

Zhang, M., Wang, J., Wu, J., Wei, Z., Huang, Z., e Kobayashi, H. Flame front structure of turbulent premixed flames of syngas oxyfuel mixtures, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39(10), p. 5176–5185, 2014.

Zhang, Y., Mathieu, O., Petersen, E. L., Bourque, G., e Curran, H. J. Assessing the predictions of a NO<sub>x</sub> kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data, **Combustion and Flame**, vol. 182, p. 122–141, 2017.

**APÊNDICE A** – Parâmetros para simulação computacional

Tabela A.1 – Parâmetros utilizados para a simulação numérica em Chem1D.

<b>SOLVER</b>	
<b>Critério de convergência</b>	1E-10
<b>Esquema diferencial</b>	Exponencial
<b>MODELO</b>	
<b>Tipo de chama</b>	Livre
<b>Tipo de simulação</b>	Estacionária
<b>Modelo de transporte</b>	Complexo
<b>Difusão térmica</b>	Sim
<b>Química</b>	Detalhada
<b>Radiação</b>	Não
<b>CONDIÇÕES DE CONTORNO</b>	
<b>Temperatura</b>	298 K
<b>Pressão</b>	1.01325 Pa
<b>MALHA</b>	
<b>Nº de pontos</b>	300
<b>Proporção</b>	2
<b>Limite a esquerda</b>	-0,5
<b>Limite a direita</b>	2
<b>Esquema de interpolação</b>	Linear

APÊNDICE B – Resultados tabelados validações

Tabela B.1 – Resultados experimentais para CH<sub>4</sub>/ar.

$\phi$	$\delta\phi$	$S_L^0$ [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>A</sup> [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>A</sup> [%]	$\delta S_L^0$ <sup>B</sup> [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>B</sup> [%]
<b>0.7</b>	0.01190	17.95	0.447	2.54%	0.731	4.15%
<b>0.8</b>	0.01358	25.66	0.451	1.79%	0.674	2.67%
<b>0.9</b>	0.01527	32.42	0.465	1.46%	0.628	1.97%
<b>1</b>	0.01698	36.14	0.475	1.34%	0.597	1.68%
<b>1.1</b>	0.01867	36.08	0.467	1.32%	0.584	1.65%
<b>1.2</b>	0.02036	31.35	0.427	1.39%	0.561	1.82%
<b>1.3</b>	0.02205	22.83	0.414	1.85%	0.637	2.84%
<b>1.4</b>	0.02375	14.62	0.429	2.99%	0.720	5.02%

<sup>A</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Sileghem et al., 2013;

<sup>B</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Bosschaart e de Goey, 2003.

Tabela B.2 – Resultados computacionais para CH<sub>4</sub>/ar.

$\phi$	Gri-Mech 3.0	USC Mech II
<b>0.6</b>	11.08	11.92
<b>0.7</b>	18.62	19.73
<b>0.8</b>	26.03	26.77
<b>0.9</b>	32.16	32.06
<b>1</b>	35.94	34.90
<b>1.1</b>	36.25	34.64
<b>1.2</b>	31.82	30.39
<b>1.3</b>	22.48	22.23
<b>1.4</b>	13.14	13.67
<b>1.5</b>	9.50	9.53
<b>Desvio</b>	0.9725	0.9584

Tabela B.3 – Resultados experimentais para H<sub>2</sub>/CO (5-95%)/ar.

$\phi$	$\delta\phi$	$S_L^0$ [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>A</sup> [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>A</sup> [%]	$\delta S_L^0$ <sup>B</sup> [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>B</sup> [%]
<b>0.6</b>	0.00990	18.65	0.275	1.50%	0.402	2.19%
<b>0.7</b>	0.01160	24.34	0.318	1.33%	0.441	1.84%
<b>0.8</b>	0.01324	29.35	0.350	1.22%	0.462	1.60%
<b>0.9</b>	0.01492	34.57	0.378	1.11%	0.471	1.39%
<b>1</b>	0.01656	39.00	0.411	1.07%	0.503	1.31%

<sup>A</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Sileghem et al., 2013;

<sup>B</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Bosschaart e de Goey, 2003.

Tabela B.4 – Resultados computacionais para H<sub>2</sub>-CO (5-95%)/ar.

$\phi$	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.7</b>	<b>0.8</b>	<b>0.9</b>	<b>1</b>	<b>1.1</b>	<b>Desvio</b>
<b>Gri-Mech 3.0</b>	11.16	16.86	22.38	27.57	32.38	36.81	40.88	0.9228
<b>Davis</b>	11.16	16.86	22.38	27.57	32.38	36.81	40.88	0.9228
<b>Kéromnès</b>	11.65	17.37	22.85	27.97	32.70	37.04	41.02	0.9403
<b>Zhang</b>	12.21	18.08	23.69	28.93	33.77	38.22	42.29	0.9764
<b>ELTE</b>	12.64	17.94	22.99	27.69	32.04	36.04	39.73	0.9361
<b>USC Mech II</b>	12.09	17.72	23.06	28.02	32.56	36.70	40.47	0.9440

APÊNDICE C – Resultados tabelados syngas

Tabela C.1 – Incertezas para as medições de misturas syngas em oxicombustão.

Grupo	Mist.	$\phi$	$\delta\phi$	$S_L^0$ [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>B</sup> [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>B</sup> [%]	$\delta S_L^0$ <sup>A</sup> [cm/s]	$\delta S_L^0$ <sup>A</sup> [%]
1	A	0.71	0.01028	10.23	0.386	3.770%	0.233	2.277%
		0.89	0.01288	16.80	0.597	3.555%	0.365	2.175%
	B	0.53	0.00741	17.16	0.504	2.939%	0.312	1.820%
		0.71	0.00993	30.69	0.559	1.820%	0.380	1.238%
		0.89	0.01245	42.01	0.559	1.330%	0.430	1.023%
		0.4	0.00554	16.95	0.531	3.130%	0.325	1.918%
2	A	0.72	0.01079	13.91	0.477	3.434%	0.294	2.115%
		0.9	0.01349	23.88	0.755	3.163%	0.468	1.962%
	B	0.53	0.00736	24.11	0.732	3.036%	0.452	1.874%
		0.71	0.00986	43.13	0.840	1.948%	0.423	0.982%
	C	0.4	0.00538	22.67	0.560	2.469%	0.355	1.565%
	3	A	0.73	0.01083	17.44	0.650	3.726%	0.395
0.91			0.01350	29.72	0.617	2.077%	0.420	1.412%
B		0.37	0.00508	8.32	0.817	9.815%	0.468	5.628%
		0.55	0.00754	29.65	0.723	2.439%	0.465	1.568%
C		0.37	0.00469	25.52	0.668	2.616%	0.416	1.629%

<sup>A</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Sileghem et al., 2013;

<sup>B</sup> Método de tratamento de incerteza descrito por Bosschaart e de Goey, 2003.

Tabela C.2 – Resultados computacionais para as misturas de syngas em oxicomcombustão do grupo 1.

Mistura	$\phi$	<b>0.35</b>	<b>0.53</b>	<b>0.71</b>	<b>0.89</b>	Desvio
<b>1-A</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	-	3.78	9.43	15.60	0.7827
	<b>Davis -2005</b>	-	4.37	10.04	15.93	0.8210
	<b>USC Mech -2007</b>	-	4.59	10.44	16.43	0.8543
	<b>Kéromnès- 2013</b>	-	3.52	9.21	15.63	0.8356
	<b>ELTE - 2016</b>	1.65	5.64	11.70	18.06	0.8728
	<b>Zhang - 2017</b>	0.57	3.89	9.85	16.49	0.8975
	$\phi$	<b>0.35</b>	<b>0.53</b>	<b>0.71</b>	<b>0.89</b>	Desvio
<b>1-B</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	4.47	15.63	27.66	39.09	0.9060
	<b>Davis -2005</b>	5.19	16.33	27.80	38.35	0.9166
	<b>USC Mech -2007</b>	5.47	16.93	28.57	39.20	0.9468
	<b>Kéromnès- 2013</b>	4.20	15.40	27.81	39.73	0.9083
	<b>ELTE - 2016</b>	6.83	18.35	30.25	41.37	0.9683
	<b>Zhang - 2017</b>	4.62	16.31	29.14	41.45	0.9604
	$\phi$	<b>0.41</b>	<b>0.61</b>	<b>0.81</b>	<b>1.01</b>	Desvio
<b>1-C</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	15.19	33.85	51.04	66.00	0.8852
	<b>Davis -2005</b>	16.02	33.93	49.88	63.33	0.9154
	<b>USC Mech -2007</b>	16.65	34.83	50.76	65.93	0.9498
	<b>Kéromnès- 2013</b>	14.92	34.04	51.88	67.47	0.8782
	<b>ELTE - 2016</b>	18.25	36.63	53.26	67.72	0.9498
	<b>Zhang - 2017</b>	15.82	35.57	53.95	70.00	0.9343

Tabela C.3 – Resultados computacionais para as misturas de syngas em oxicomcombustão do grupo 2.

Mistura	$\phi$	<b>0.36</b>	<b>0.54</b>	<b>0.72</b>	<b>0.9</b>	Desvio
<b>2-A</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	0.82	4.62	12.07	20.54	0.8429
	<b>Davis -2005</b>	1.01	5.35	12.80	20.76	0.8819
	<b>USC Mech -2007</b>	-	5.60	13.26	21.35	0.9166
	<b>Kéromnès- 2013</b>	0.76	4.45	12.14	21.15	0.8630
	<b>ELTE - 2016</b>	2.04	7.25	15.78	25.28	0.9127
	<b>Zhang - 2017</b>	-	4.89	12.93	22.24	0.9256
	$\phi$	<b>0.36</b>	<b>0.54</b>	<b>0.72</b>	<b>0.9</b>	Desvio
<b>2-B</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	5.44	20.17	36.92	53.41	0.8185
	<b>Davis -2005</b>	6.34	21.04	36.89	51.85	0.8427
	<b>USC Mech -2007</b>	6.65	21.73	37.78	52.83	0.8747
	<b>Kéromnès- 2013</b>	5.27	20.41	38.05	55.51	0.8428
	<b>ELTE - 2016</b>	8.68	24.82	42.68	60.36	0.9805
	<b>Zhang - 2017</b>	5.78	21.55	39.75	57.72	0.8983
	$\phi$	<b>0.41</b>	<b>0.61</b>	<b>0.81</b>	<b>1.01</b>	Desvio
<b>2-C</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	19.40	45.23	70.13	92.19	0.8312
	<b>Davis -2005</b>	20.47	45.18	67.98	87.45	0.8923
	<b>USC Mech -2007</b>	21.20	46.22	69.14	88.62	0.9304
	<b>Kéromnès- 2013</b>	19.57	46.59	72.79	95.90	0.8413
	<b>ELTE - 2016</b>	24.26	51.63	78.22	102.48	0.9347
	<b>Zhang - 2017</b>	20.68	48.53	75.41	99.02	0.9035

Tabela C.4 – Resultados computacionais para as misturas de syngas em oxidação  
do grupo 3.

Mistura	$\phi$	<b>0.37</b>	<b>0.55</b>	<b>0.73</b>	<b>0.91</b>	Desvio
<b>3-A</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	0.99	5.18	14.21	24.62	0.7827
	<b>Davis -2005</b>	1.20	6.03	15.01	24.85	0.8210
	<b>USC Mech II -2007</b>	1.24	6.30	15.51	25.47	0.8543
	<b>Kéromnès- 2013</b>	0.96	5.15	14.65	26.11	0.8356
	<b>ELTE - 2016</b>	2.42	9.00	20.31	33.51	0.8728
	<b>Zhang - 2017</b>	1.04	5.65	15.58	27.38	0.8975
	$\phi$	<b>0.37</b>	<b>0.55</b>	<b>0.73</b>	<b>0.91</b>	Desvio
<b>3-B</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	7.63	26.03	47.16	68.30	0.8850
	<b>Davis -2005</b>	8.80	27.08	46.95	65.93	0.9255
	<b>USC Mech II -2007</b>	9.20	27.86	47.92	66.95	0.9202
	<b>Kéromnès- 2013</b>	7.70	27.16	49.93	72.66	0.9137
	<b>ELTE - 2016</b>	12.59	34.48	59.72	85.83	0.7605
	<b>Zhang - 2017</b>	8.38	28.58	52.01	73.31	0.9779
	$\phi$	<b>0.37</b>	<b>0.55</b>	<b>0.73</b>	<b>0.91</b>	Desvio
<b>3-C</b>	<b>GRI-Mech 3.0</b>	23.29	55.66	88.08	117.46	0.9043
	<b>Davis -2005</b>	24.75	55.96	85.86	112.02	0.9689
	<b>USC Mech II -2007</b>	25.55	57.11	87.12	113.27	0.9988
	<b>Kéromnès- 2013</b>	24.16	58.67	93.23	124.17	0.9437
	<b>ELTE - 2016</b>	31.48	69.37	108.65	146.08	0.8107
	<b>Zhang - 2017</b>	25.48	60.96	96.25	127.65	0.9984