

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**GABRIEL NAGAFUGI DE SOUZA COSTA**

**DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA E DA ENERGIA DE  
ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE DE MISTURAS PROVENIENTES DA  
GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA.**

**JOINVILLE**

**2020**

**GABRIEL NAGAFUGI DE SOUZA COSTA**

**DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA E DA ENERGIA DE  
ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE DE MISTURAS PROVENIENTES DA  
GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração em Modelagem e Simulação Numérica. Orientador: Prof. Dr. Roberto Wolf Francisco Jr. Coorientador: Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr.

**JOINVILLE**

**2020**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CCT/UEDESC,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Costa, Gabriel Nagafugi de Souza  
Determinação da velocidade de chama adiabática e da energia  
de ativação global aparente de misturas provenientes da gaseificação  
da biomassa / Gabriel Nagafugi de Souza Costa. -- 2020.  
153 p.

Orientador: Roberto Wolf Francisco Junior  
Coorientador: Amir Antônio Martins de Oliveira Junior  
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Joinville, 2020.

1. Velocidade de chama adiabática. 2. Energia de ativação. 3.  
Gaseificação de biomassa. I. Francisco Junior, Roberto Wolf. II.  
Oliveira Junior, Amir Antônio Martins de. III. Universidade do  
Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

**GABRIEL NAGAFUGI DE SOUZA COSTA**

**DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA E DA ENERGIA DE  
ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE DE MISTURAS PROVENIENTES DA  
GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração em Modelagem e Simulação Numérica.

**BANCA EXAMINADORA**

Roberto Wolf Francisco Jr. – Professor Doutor  
UDESC – Joinville.

Rafael de Camargo Catapan – Professor Doutor  
UFSC – Joinville.

Paulo Sergio Berving Zdanski - Professor Doutor  
UDESC – Joinville.

**Joinville, 17 de dezembro de 2020.**

Dedico este trabalho a minha família e aos meus  
amigos de Joinville!

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é fruto de incontáveis horas de dedicação, distribuídas entre madrugadas, finais de semana e dias chuvosos em Joinville. Muitos foram os desafios e obstáculos encontrados, mas todos foram vencidos com esforço, coragem e perseverança. Durante essa jornada, pessoas especiais me ajudaram a trilhar neste caminho, tornando-o mais leve e possível de ser realizado. Por esse motivo, eu gostaria de deixar registrado os meus sinceros agradecimentos,

Aos meus pais, Neide e Welmans, e a minha irmã Juliane, pelo apoio e incentivo nos momentos de dúvida e insegurança,

Ao Professor Dr. Roberto Wolf Francisco Jr, pela oportunidade de trabalho, pelas orientações e ensinamentos, pela disponibilidade e amizade,

Ao Professor Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr, pela oportunidade de trabalho, pelos encontros e reuniões, sempre descontraídos e recheados de conhecimento científico,

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina, pela oportunidade de frequentar as aulas de altíssimo nível,

Ao técnico Cleomir Waiczuk, pelo trabalho impecável e pela disponibilidade imediata,

Aos companheiros de laboratório, Thiago Michels, João Fabrício, Giovana de Matos, Lucas Martin, Felipe Cipriani, Felipe Tobias e José Alexandre, pelo ambiente de trabalho amigável,

Aos companheiros do LAMEC, Pedro de Almeida, Kelvin Masakazu, Matheus Rodrigues, Eduardo Menezes, Keila dos Santos, Gustavo Heiden e Daiane Pilatti,

Aos amigos de Joinville, André Luis Sandri, Marcelo Schena, Gilberto Herman, Herique Pancieri, Natsue Mizubuti, Julia Ferreira, Renata Florena, Larissa de Freitas, Ualisson ferreira, Willian Rauber e Ana Emanuelle, pelas risadas e bons momentos,

A todo o time de voleibol masculino da Atlético do CCT, pelos treinos e campeonatos,

Por fim, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) e as instituições que proporcionaram as condições necessárias para a realização deste trabalho, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001m, a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento concedido para a realização da pesquisa (Termos de outorga 2019TR000779, 2017TR1748, 2017TR784 e Processo 427885/2018-3).

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (José de Alencar)

## RESUMO

Devido à crescente demanda energética mundial, muitos pesquisadores têm buscado o desenvolvimento e a exploração de novas fontes de energia. Neste cenário, a biomassa tem se destacado, devido as suas possibilidades de utilização, associadas a baixa emissão de gases poluentes. O processo de gaseificação de biomassa vem sendo cada vez mais estudado, e apresenta-se como uma interessante forma de aplicação. Neste processo, um gás sintético formado por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $N_2$ , pode ser obtido para produção de energia limpa. Para que a energia produzida seja utilizada de modo seguro e eficaz, parâmetros de projeto que descrevem o comportamento das misturas de gás sintético precisam ser determinados. A velocidade de chama adiabática é uma importante propriedade termoquímica, capaz de fornecer informações sobre estabilidade, difusividade e reatividade da mistura. Essa propriedade tem sido avaliada para diferentes tipos de gases, mas a variabilidade dos gases de gaseificação de biomassa abre campo para maiores investigações. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência da razão de equivalência, do preaquecimento, da diluição e da composição da mistura, sobre a velocidade de chama adiabática do gás de síntese proveniente da gaseificação da biomassa. Inicialmente, o método do queimador de chama plana foi selecionado e resultados experimentais foram obtidos. Além disso, quatro mecanismos de cinética química foram selecionados e simulações numéricas foram realizadas. Os resultados mostraram que a velocidade de chama adiabática aumentou com aumento da razão de equivalência, devido a maior quantidade de energia fornecida para a chama. O preaquecimento das misturas também provocou um aumento dos resultados, devido ao aumento das temperaturas e taxas de reação. Na análise de concentração de diluentes, elevadas frações de  $CO_2$  e  $N_2$  proporcionaram diminuição dos resultados, devido a menor liberação de calor e ao aumento na capacidade térmica dos produtos. Na análise de variação de composições, a diminuição da concentração de  $H_2$  provocou uma diminuição nos resultados de velocidade, atribuída as reduções das taxas de reação de R(3), R(2), R(10) e R(1). A concentrações de radicais livres foi reduzida e os resultados de velocidade de chama adiabática diminuíram. Ao final, os resultados de energia de ativação global aparente indicaram que a magnitude das incertezas de cada ponto experimental é um fator importante para a comparação e interpretação de resultados.

**Palavras chave:** Velocidade de chama adiabática. Energia de ativação. Gaseificação de biomassa.

## ABSTRACT

Due to the increased in the world energy demand, many researchers have been focused for the study and development of new energy technologies. Biomass, as a renewable fuel, is one of the most promising material, due to its possibilities of use and low emission of polluting gases. The biomass gasification process is an interesting application, where a synthetic gas can be obtained for the clean energy production. In this way, energy can be safely and effectively produced based on important design parameters that describe the behavior of synthetic gas mixtures, during the combustion processes. The adiabatic flame speed is a thermochemical property that provides information about stability, diffusivity and reactivity of the mixture. This property has been evaluated for different gases, but the variability of biomass gasification gases suggests further investigations. From this, the objective of the work is to determine the effects of the equivalence ratio, the preheating of the gases, the diluent concentration and composition of the mixture, on the adiabatic flame speed of the biomass gasification gases. For this, the flat flame burner method was selected and experimental results were obtained. Four chemical kinetics mechanisms were selected and numerical simulations were performed. The results showed that the adiabatic flame speed increased with an increase in the equivalence ratio, due to the increasing of energy amount supplied to the flame. The preheating of the mixtures also caused an increase in the results, due to the increase in temperatures and reaction rates. In the analysis of diluent concentration, high fractions of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  provided lower results, due to less heat release and an increase in the thermal capacity of the products. In the composition analysis, the decrease in the concentration of  $\text{H}_2$  caused a decrease in the laminar flame speeds, due to the reduction in the reaction rates of R(3), R(2), R(10) and R(1). The concentrations of important radicals were reduced and the results were also decreased. In the end, the global activation energy results indicated that the magnitude of the uncertainties is an important factor and can changes the comparison of the results.

**Keywords:** Adiabatic flame speed. Activation energy. Syngas. Biomass gasification.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2-1 – Volume de controle para a análise da chama.....	30
Figura 2-2 – Distribuição de temperatura para a análise da chama pré-misturada.....	33
Figura 2-3 – Gaseificador de contracorrente (up-draft).....	35
Figura 2-4 – Gaseificador co-corrente downdraft .....	36
Figura 2-5 – Método de chama cônica e técnica Schlieren .....	43
Figura 2-6 – Contorno da chama e ajuste de curva polinomial .....	44
Figura 2-7 – Método da estagnação da chama – fluxo contracorrente.....	45
Figura 2-8 – Propagação de chama esférica .....	46
Figura 2-9 – Imagens da propagação de chama esférica .....	47
Figura 2-10 – Desenho esquemático de um queimador de chama plana .....	50
Figura 2-11 – Representação do método do fluxo de calor.....	51
Figura 3-1 – Desenho esquemático da bancada experimental.....	76
Figura 3-2 – Desenho esquemático do queimador de chama plana McKenna.....	77
Figura 3-3 – Componentes do sistema de controle de gás .....	77
Figura 3-4 – Componentes do sistema de arrefecimento .....	78
Figura 3-5 – Componentes do sistema de aquecimento .....	79
Figura 3-6 – Aquisitor de dados e software BenchVue.....	79
Figura 3-7 – Desenho esquemático do queimador McKenna.....	80
Figura 3-8 – Modelo de chama plana laminar não adiabática.....	80
Figura 3-9 – Volumes de controle e os fluxos de energia do modelo .....	82
Figura 4-1 – Medição da energia transferida da chama para a água de arrefecimento para o metano pré-misturado com o ar ( $0,8 < \varnothing < 1,0$ ).....	94
Figura 4-2 – Chamas planas estáveis, instáveis e enrugadas.....	95
Figura 4-3 – Temperaturas de reação, de chama adiabática e dos reagentes na saída da malha porosa .....	96
Figura 4-4 – Linearização dos pontos obtidos para a razão de equivalência de 0,8.....	97
Figura 4-5 – Velocidade de chama adiabática para misturas de metano e ar em função da razão de equivalência.....	98
Figura 4-6 – Resultados de velocidade de chama laminar para misturas de metano e ar publicados na literatura.....	99
Figura 4-7 – Resultados para a energia de ativação global aparente para misturas de metano e ar .....	101
Figura 4-8 – Taxas de transferência de calor do modelo.....	104
Figura 4-9 – Distância da frente de chama em relação a superfície do queimador e n° de Peclet .....	105
Figura 5-1 – Energia transferida da chama para a água de arrefecimento para a mistura S50 ( $0,8 < \varnothing < 1,0$ ) .....	108
Figura 5-2 – Temperaturas de reação, de chama adiabática e dos reagentes na saída da malha porosa .....	109
Figura 5-3 – Linearização para a mistura S50 razão de equivalência de 0,9 .....	111
Figura 5-4 – Velocidade de chama adiabática para a mistura S50 em diferentes razões de equivalência.....	111
Figura 5-5 – Taxas de transferência de calor do modelo.....	113

Figura 5-6 – Distância da frente de chama em relação a superfície do queimador e nº de Peclet .....	114
Figura 5-7 – Efeito do preaquecimento dos reagentes sobre a velocidade de chama adiabática.	116
Figura 5-8 – Coeficientes de temperatura para as misturas de syngas avaliadas neste trabalho.	118
Figura 5-9 – Efeito da variação de composição sobre a velocidade de chama adiabática .....	119
Figura 5-10 – Efeitos da diluição sobre a velocidade de chama adiabática .....	123
Figura 5-11 – Análise da sensibilidade dos coeficientes de taxa de reação em relação a velocidade de chama adiabática para diferentes misturas de syngas. ....	130
Figura 5-12 – Taxas de reação líquidas das principais reações de coeficiente positivo para a combustão de diferentes misturas de syngas .....	132
Figura 5-13 – Taxas de reação líquidas das principais reações de coeficiente negativo a combustão de diferentes misturas de syngas .....	133
Figura 5-14 – Comportamento da fração de radicais livres para diferentes misturas de syngas.	134

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição de pellets de biomassas .....	40
Tabela 2.2 – Composição de syngas gerado a partir da gaseificação de biomassa .....	41
Tabela 2.3 – Intervalos de composição para componentes de syngas .....	42
Tabela 2.4 – Características dos métodos experimentais tradicionalmente aplicados no estudo de combustão .....	52
Tabela 2.5 – Principais códigos para a combustão .....	55
Tabela 2.6 – Mecanismos de cinética química .....	58
Tabela 2.7 – Trabalhos científicos de velocidade de chama laminar .....	72
Tabela 2.8 – Misturas e parâmetros de testes de estudo .....	74
Tabela 3.1 – Incertezas de medição associadas a cada componente da bancada .....	91
Tabela 3.2 – Incertezas de medição para razão de equivalência, taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento e velocidade de chama adiabática .....	91
Tabela 3.3 – Teste de repetibilidade da bancada. ....	92
Tabela 4.1 – Resultados para energia de ativação global aparente para misturas de metano e ar .....	102
Tabela 5.1 – Misturas provenientes da gaseificação da biomassa avaliadas no trabalho e parâmetros de estudo .....	107
Tabela 5.2 – Expoentes de temperatura .....	118
Tabela 5.3 – Composições de misturas utilizadas no estudo de diluição .....	122
Tabela 5.4 – Energia de ativação global aparente para as misturas de syngas avaliadas .....	126

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$A$	Área	$m^2$
$A_{ch}$	Área da chama	$m^2$
$A$	Número de mols de oxidante	mol
$A_0$	Fator pré-exponencial	$m^3/kg\cdot s$
$A/F$	Razão entre as massas de ar e combustível	-
$B$	Número de mols de produtos	mol
$c_p$	Calor específico	J/kg-K
$d$	Diâmetro	m
$D_m$	Difusividade mássica	$m^2/s$
$D_T$	Coeficiente de difusão térmica	$m^2/s$
$\dot{E}$	Fluxo de energia	W
$EA$	Energia de ativação	kJ/mol
$F$	Espécie química F	-
$h$	Entalpia; Coeficiente de convecção	J/kg; W/m <sup>2</sup> -K
$H_{f,i}^0$	Entalpia de formação do componente $i$	kJ/kmol
$IM$	Incerteza de medição	-
$K$	Taxa de estiramento	-
$k_B$	constante de Boltzmann	J/K
$K_G$	Coeficiente de taxa global	-
$K$	Condutividade térmica	W/m-k
$L$	Comprimento	m
$L_e$	Número de Lewis	-
$M$	Massa molecular	kg/kmol
$m$	Massa	Kg
$\dot{m}_i$	Vazão mássica da substância $i$	kg/s
$\dot{m}_i''$	Fluxo de massa da substância $i$	kg/s-m <sup>2</sup>

$\dot{m}_i'''$	Taxa de produção da substância $i$	kg/m <sup>3</sup> -s
$\bar{m}_F'''$	Taxa de reação média	kg/m <sup>3</sup> -s
$N_{AV}$	Número de Avogadro	molec/kmol
$NUT$		-
$n$	Ordem de reação; Número de mols; fator pré-exponencial	-; mols;-
$P$	Pressão; Perímetro superficial	N/m <sup>2</sup> ; m
$P$	Fator estérico para orientação de colisões	-
$PCI$	Poder calorífico inferior	kJ/kg
$PCS$	Poder calorífico superior	kJ/kg
$Pe$	Número de Peclet	-
$\dot{Q}$	Fluxo de energia	W
$R$	Constante universal dos gases; Raio	J/mol-K; m
$RR$	Velocidade de reação	mol/m <sup>3</sup> - s
$S_b$	Velocidade de chama estirada	m/s
$S_L$	Velocidade de chama	m/s
$S_{L0}$	Velocidade de chama adiabática	m/s
$\dot{S}_r$	Potência térmica	W
$T$	Tempo	s
$T$	Temperatura absoluta	K
$T_r$	Temperatura de reação	K
$T_{r0}$	Temperatura de chama adiabática	K
$\dot{V}_{reag}$	Vazão volumétrica dos reagentes	m <sup>3</sup> /s
$X$	Concentração molar	kmol/m <sup>3</sup>
$Y$	Fração mássica	-
$Z_{AB}$	Frequência das colisões das moléculas reagentes	

## Símbolos Gregos

$\phi$	Razão de equivalência	-
$\rho$	Densidade mássica	Kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_{AB}$	Raio do volume de colisão entre as moléculas A e B	-
$\mu$	Massa reduzida	-
$\Delta h_c$	Calor de combustão	kJ/kmol

## Sub-índices

<i>Ar</i>	Ar
<i>B</i>	Gás queimado
<i>Esteq</i>	Estequiométrica
<i>F</i>	Combustível
<i>G</i>	Gas
<i>I</i>	Ignição; substância <i>i</i> , inicial
<i>L</i>	Líquido
<i>0</i>	Entrada do volume de controle 1; inicial
<i>1</i>	Saída do volume de controle 1; final
<i>2</i>	Saída do volume de controle 2
<i>p</i>	Poros
prod	Produtos
go	Gases na entrada da malha porosa
s	Superfície da malha porosa
sa	Malha porosa e água
sg	Malha porosa e gás não queimado
us	Chama e malha porosa
gi	Ignição
gu	Gás não queimado
<i>u</i>	Gás não queimado
<i>t</i>	Chama

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 APRESENTAÇÃO.....	17
1.2 OBJETIVOS.....	19
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 FUNDAMENTOS DA COMBUSTÃO .....	22
2.1.1 Estequiometria e razão de equivalência.....	22
2.1.2 Cinética química da combustão.....	24
2.1.3 Mecanismos de cinética química.....	27
2.1.4 Chamas laminares e a velocidade de chama laminar .....	28
2.2 GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.....	34
2.2.1 Definição de gaseificação .....	34
2.2.2 Tipos de gaseificador.....	34
2.2.3 Gaseificação de biomassa.....	37
2.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A MEDIÇÃO DE VELOCIDADE DE CHAMA.....	42
2.3.1 Método de chama cônica .....	42
2.3.2 Método de estagnação da chama .....	44
2.3.3 Método da propagação de chama esférica.....	46
2.3.4 Método do queimador de chama plana.....	49
2.3.5 Método do fluxo de calor .....	50
2.3.6 Análise comparativa entre os métodos experimentais.....	51
2.4 ANÁLISE NUMÉRICA DE CHAMAS LAMINARES 1D .....	53
2.4.1 Introdução aos códigos numéricos para a combustão .....	53
2.4.2 Códigos para chamas laminares unidimensionais .....	54
2.4.3 Mecanismos cinéticos selecionados .....	55
2.5.1 Chamas de syngas.....	58
2.5.2 Síntese de trabalhos .....	71
3 MÉTODO EXPERIMENTAL .....	76
3.1 BANCADA DE TESTE .....	76

3.2 MODELO DE CHAMA ASSINTÓTICA.....	80
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	88
3.4 ANÁLISE DE PROPAGAÇÃO DE ERROS.....	90
4 RESULTADOS PARA O METANO .....	93
4.1 MEDIÇÃO DA ENERGIA TRANSFERIDA PARA A ÁGUA DE ARREFECIMENTO.....	93
4.2 TEMPERATURA DE REAÇÃO E TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA.....	95
4.3 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA.....	97
4.4 ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE .....	101
4.5 ANÁLISE DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR.....	103
5 RESULTADOS PARA OS GASES DE SÍNTESE PROVENIENTES DA BIOMASSA.....	107
5.1 MEDIÇÃO DA ENERGIA TRANSFERIDA PARA A ÁGUA DE ARREFECIMENTO .....	108
5.2 TEMPERATURA DE REAÇÃO E TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA.....	109
5.3 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA.....	110
5.4 ANÁLISE DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR.....	113
5.5 PRÉ-AQUECIMENTO DOS REAGENTES.....	115
5.6 VARIAÇÃO DE COMPOSIÇÃO DA MISTURA .....	119
5.7 EFEITOS DE CONCENTRAÇÃO DE DILUENTE NA MISTURA .....	121
5.8 ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE .....	125
5.9 ANÁLISE DA SENSIBILIDADE DOS COEFICIENTES DE REAÇÃO EM RELAÇÃO A VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA .....	128
6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....	136
6.1 CONCLUSÕES .....	136
6.2 TRABALHOS FUTUROS.....	138
REFERÊNCIAS .....	140
APÊNDICE A – ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE	148

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 APRESENTAÇÃO

Devido à crescente demanda energética mundial, muitos pesquisadores têm buscado estudar e desenvolver novos combustíveis, através da exploração consciente de fontes naturais ou aprimoramento de processos de geração de energia. Nesse contexto, a biomassa tem se destacado como uma fonte de combustível renovável, contribuindo significativamente para a construção do desenvolvimento energético sustentável. Este material tem atraído atenção global devido as suas possibilidades de aplicação, associadas a baixas emissões de gases poluentes.

No início de sua exploração, a biomassa era utilizada como fonte de matéria prima no processo de combustão direta, fornecendo energia de forma simples para diversos equipamentos e máquinas. Contudo, a necessidade de maior eficiência na produção de energia provocou o surgimento de formas de extração mais eficazes e criativas, que modernizaram e incorporaram outros processos no tratamento deste material. Dentre os principais métodos de extração de energia que envolvem biomassa, destacam-se a densificação (produção de pellets) e a gaseificação.

A densificação da biomassa é praticada com o objetivo de concentrar grande quantidade de matéria prima em pequenas estruturas compactas. Deste modo, pellets contendo baixo volume e altas densidades são produzidos, viabilizando seu transporte e facilitando sua utilização. Este tipo de combustível foi amplamente aplicado em sistemas de aquecimento de residências durante o século XX, popularizando-se no continente Europeu (Pradhan et al., 2018).

O processo de gaseificação é constituído por uma série de etapas sequenciais que buscam transformar à nível termoquímico, um material sólido ou líquido em um gás sintético. Este gás (também chamado de syngas) possui potencial energético relevante e pode ser utilizado para a produção de energia em turbinas e queimadores industriais. A gaseificação da biomassa produz um gás majoritariamente composto por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$ , além de outros compostos em menores proporções. Através de processos de limpeza de gás, misturas com altas concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono podem ser obtidas e aproveitadas para a produção de energia limpa, uma vez que essas misturas contêm baixos níveis de emissão de  $CO_2$  associados à sua combustão (Park et al., 2009, Ismail et al., 2019).

Apesar de apresentar inúmeras vantagens relacionadas a sua utilização, o syngas proveniente de gaseificação da biomassa também traz grandes desafios para os engenheiros da atualidade. A variabilidade de composição de matéria prima e a aplicação de diferentes combinações de parâmetros de gaseificação causam significativas variações na composição final do syngas de biomassa. Deste modo, o desenvolvimento de dispositivos térmicos de alta eficiência, capazes de trabalhar com a variabilidade de composições de syngas, tem sido um desafio para os projetistas da área térmica.

Para projetar um sistema térmico ou dispositivo capaz de trabalhar dentro das condições enunciadas, é necessário ter um profundo conhecimento do comportamento do combustível que será utilizado. Neste sentido, a determinação de propriedades que podem caracterizar uma mistura é de fundamental importância para o estudo da combustão. A velocidade de chama laminar,  $S_{Lo}$ , é uma propriedade integral da mistura combustível, que caracteriza fenômenos físicos e químicos em um único parâmetro (Francisco e Oliveira, 2018). Essa propriedade define-se como a velocidade na qual uma chama plana, não alongada, adiabática e pré-misturada se propaga em relação aos gases não queimados. Este parâmetro é crucial para o entendimento de processos de combustão turbulenta, além de fornecer informações sobre estabilidade, reatividade e difusividade da mistura. A velocidade de chama laminar também é amplamente aplicada na otimização de mecanismos de cinética química que são utilizados em simulações numéricas de combustão (Faghhi et al., 2018, Xu et al., 2018).

No decorrer da história, muitos métodos experimentais foram desenvolvidos para a determinação da velocidade de chama laminar. Os métodos mais conhecidos e utilizados na atualidade são o método de chama cônica (Li et al., 2019), o método de fluxo contracorrente (Salisbury e Bergthorson, 2015), o método da propagação de chama esférica (Chen, 2017), o método do queimador de chama plana (Francisco e Oliveira, 2018) e o método do fluxo de calor (Eckart et al., 2017). Cada um destes métodos possui vantagens e desvantagens em relação aos outros, que serão apresentadas detalhadamente nas seções posteriores.

A velocidade de chama laminar também pode ser determinada numericamente através de mecanismos de cinética química, cujo objetivo é descrever as reações químicas elementares que formam o fenômeno de combustão de uma mistura. Através desses mecanismos, importantes estudos sobre produção de radicais livres promotores do processo de combustão foram desenvolvidos (Greco et al., 2017), além de estudos numéricos sobre caminhos de reação,

concentração de espécies químicas e distribuição de temperaturas na zona de reação (Wei et al., 2018).

Apesar da constante evolução de métodos experimentais e numéricos que buscam determinar a velocidade de chama adiabática, a variabilidade de composições de syngas provenientes da gaseificação da biomassa tem dificultado o desenvolvimento de sistemas térmicos eficientes, capazes de trabalhar com diferentes tipos de combustíveis. Neste sentido, as informações necessárias para o desenvolvimento de projetos otimizados não estão disponíveis na literatura, e lacunas relacionadas a importantes propriedades características podem ser verificadas. Para contribuir com o preenchimento dessas lacunas, este trabalho objetiva determinar resultados de velocidade de chama adiabática de misturas provenientes da gaseificação da biomassa, através do método do queimador de chama plana.

Inicialmente, importantes estudos de revisão sobre gaseificação de biomassa e velocidade de chama laminar foram inicialmente realizados, e as composições pertinentes a este trabalho puderam ser definidas. Após a definição de parâmetros e composições de teste, o método do queimador de chama plana foi selecionado para a realização deste trabalho. Este método foi amplamente utilizado em estudos de velocidade de chama, mas entrou em desuso devido as incertezas de medição associadas à sua aplicação. No entanto, Francisco e Oliveira (2014), propuseram uma metodologia de cálculo baseada em equações de conservação que reduziu significativamente as incertezas do método do queimador de chama plana. O modelo de chama assintótica proposto apresentou resultados com variações de aproximadamente 2 cm/s, sendo esta, comparável a variação de outros métodos renomados como o método do fluxo de calor e o método da propagação de chama esférica.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é determinar a velocidade de chama adiabática de misturas de syngas provenientes da gaseificação da biomassa, utilizando o método do queimador de chama plana. Neste sentido, os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Adaptar a bancada experimental para queima de misturas multicomponentes de syngas;

2. Aplicar o método do queimador de chama plana para a medição de velocidade de chama adiabática e energia de ativação global aparente;
3. Validar a bancada experimental por meio da medição da velocidade de chama adiabática e energia de ativação global aparente do metano pré-misturado com ar e da comparação com os resultados com os dados disponíveis na literatura;
4. Determinar a velocidade de chama adiabática e energia de ativação global aparente de misturas provenientes da gaseificação da biomassa, majoritariamente compostas por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $N_2$
5. Avaliar os efeitos da razão de equivalência, do pré-aquecimento dos reagentes, da composição e diluição da mistura sobre os resultados de velocidade de chama adiabática obtidos experimentalmente;
6. Avaliar numericamente a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação para as mesmas misturas e parâmetros de operação utilizados experimentalmente;
7. Comparação dos resultados obtidos numericamente e experimentalmente.

A seguir, a organização do trabalho dividida entre capítulos é apresentada.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O capítulo 1 – Introdução, teve como objetivo introduzir o tema de estudo deste trabalho, além de justificar sua relevância através dos principais estudos científicos publicados na literatura. Os objetivos principais e específicos definidos para a realização deste trabalho também foram apresentados;

No capítulo 2 – Revisão bibliográfica, os conceitos teóricos necessários para o entendimento do trabalho são apresentados. Inicialmente, fundamentos da combustão relacionados a estequiometria, a razão de equivalência, a cinética química e a velocidade de chama serão definidos. Em seguida, uma introdução ao tema de gaseificação de biomassa é realizada, e conceitos básicos e estudos científicos são apresentados de forma sucinta. Os mecanismos de cinética química selecionados para o estudo numérico da velocidade de chama laminar também são apresentados nessa etapa. Uma breve descrição de cada mecanismo, contendo seu respectivo

número de espécies químicas e sua quantidade de reações elementares é realizada. Ao final do capítulo, um extenso trabalho de revisão sobre os principais métodos experimentais e numéricos de medição da velocidade de chama laminar é apresentado, reunindo os principais estudos sobre este tema e sua relação com as misturas de syngas.

No capítulo 3 – Método experimental, toda a metodologia de cálculo adotada para a determinação da velocidade de chama adiabática de misturas de syngas provenientes da gaseificação da biomassa é introduzida. Uma apresentação detalhada do aparato experimental é efetuada, evidenciando cada componente que compõe a bancada de testes utilizada neste trabalho. Em seguida, o modelo de chama assintótica (Francisco e Oliveira, 2018) e o procedimento experimental utilizados nesse trabalho são apresentados. Ao final do capítulo, uma análise de propagação de erros é realizada, considerando todos os componentes apresentados anteriormente.

O capítulo 4 – Resultados para o metano, tem como objetivo apresentar a validação do método experimental utilizado por meio da medição da velocidade de chama do metano pré-misturado com ar. Para isso, um trabalho de revisão sobre os principais resultados experimentais de queima de metano e ar pré-misturados é realizado. A comparação entre resultados obtidos no presente trabalho e os dados disponíveis na literatura evidencia a validade do método experimental. Análises de taxas de transferência de calor, temperaturas de reação e adiabáticas e distância da frente de chama são realizados ao final do capítulo.

O capítulo 5 – Resultados para syngas, apresenta os resultados obtidos para as misturas de syngas provenientes da gaseificação da biomassa. Inicialmente as misturas são avaliadas em condições ambientes de temperatura e pressão. Posteriormente, os efeitos do pré-aquecimento dos reagentes, da composição e diluição da mistura sobre a velocidade de chama adiabática são analisados. Estudos de taxas de transferência de calor, temperaturas de reação e adiabáticas e a distância da frente de chama são efetuados para verificar a consistência dos resultados. Ao final do capítulo, uma análise de sensibilidade da velocidade de chama adiabática é realizada, a fim de investigar as principais reações químicas que participam da combustão das misturas propostas.

Por fim, no capítulo 6 – Conclusões e sugestões de trabalho futuros, as conclusões e sugestões de trabalhos futuros são apresentadas e discutidas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A engenharia mecânica é o ramo da engenharia responsável pelo projeto, desenvolvimento, construção e manutenção de sistemas mecânicos. Formada por um vasto campo de conhecimentos, esta engenharia é tradicionalmente dividida em cinco grandes áreas, sendo elas: estrutural; térmica e fluidos; materiais; processos de fabricação e gestão. Dentro das ciências térmicas e fluidos, a combustão é reconhecida como uma das importantes subáreas de estudo.

O fenômeno da combustão proporcionou diversos avanços tecnológicos e transformou drasticamente o modo como o homem interage com o mundo. Não é preciso muito esforço para identificar o importante papel da combustão em eventos históricos da humanidade, tais como o descobrimento e utilização do fogo, a revolução industrial e as grandes guerras mundiais. Por este motivo, compreender os processos físico-químicos que envolvem este fenômeno (desde a ignição de uma pequena chama até a interação de moléculas e suas reações elementares) é imprescindível para o contínuo desenvolvimento e aprimoramento de motores, turbinas, queimadores e outros sistemas térmicos.

Neste capítulo, os conceitos básicos para o entendimento do fenômeno da combustão serão brevemente abordados. Em seguida, estudos de revisão sobre gaseificação da biomassa e medição de velocidades de chama laminar serão desenvolvidos, a fim de construir uma base sólida para a definição de importantes fatores desta pesquisa, tais como as composições das misturas combustíveis e os parâmetros de operação que serão aplicados.

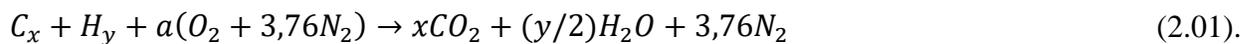
### 2.1 FUNDAMENTOS DA COMBUSTÃO

Nesta seção, conceitos fundamentais relacionados ao fenômeno da combustão serão apresentados. O principal objetivo deste capítulo é fornecer ao leitor o conhecimento teórico necessário para o entendimento do estudo proposto.

#### 2.1.1 Estequiometria e razão de equivalência

Consideremos o processo de combustão de uma mistura. Dizemos que a combustão é estequiométrica se a quantidade de oxidante que compõe a mistura é exatamente a quantidade

necessária para a combustão completa do combustível. Quando a quantidade de oxidante é maior do que a quantidade estequiométrica, dizemos que a mistura é pobre em combustível. Do mesmo modo, dizemos que uma mistura é rica em combustível quando a quantidade de oxidante é menor do que a quantidade estequiométrica. Cada combustível possui uma quantidade estequiométrica de oxidante, que pode ser determinada através do balanceamento atômico entre reagentes e produtos da combustão. Para ilustrar este processo, consideremos a reação química genérica que representa o fenômeno de combustão de um hidrocarboneto:



Nesta reação, os compostos  $C$  e  $H$  representam o combustível hidrocarboneto proposto para a análise. No lado direito da equação, temos os produtos formados pelo processo de combustão. O oxidante selecionado para ilustrar a combustão é o ar padrão, representado por  $O_2 + 3,76N_2$  (sendo 21% de  $O_2$  e 79% de  $N_2$ ). Este composto é amplamente utilizado em processos de combustão, tendo seu número de mols representado por  $a$  e definido como  $a = x + y/4$ . Nestes termos, a relação (mássica) estequiométrica de ar/combustível é dada por:

$$(A/F)_{esteq} = \left( \frac{m_{ar}}{m_F} \right)_{esteq} = \frac{4,76 M_{ar}}{1 M_F} \quad (2.02).$$

Nessas equações, o subscrito *esteq* representa estequiométrico, o subscrito  $F$  representa combustível (do inglês “*Fuel*”) e  $M$  são as respectivas massas molares de ar e combustível. Através desta expressão, podemos obter a relação ar/combustível estequiométrica. No entanto, podemos também definir a relação ar/combustível real que irá compor os reagentes. Ou seja:

$$(A/F) = \left( \frac{m_{ar}}{m_F} \right) = \frac{4,76 M_a}{m_F M_F} \quad (2.03).$$

A relação entre essas duas razões mássicas nos permite definir um parâmetro muito importante na combustão, sendo ele:

$$\phi = \frac{(A/F)_{esteq}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{esteq}} \quad (2.04).$$

Nesta equação,  $\phi$  é definido como razão de equivalência. Em problemas de combustão, sempre nos referimos a falta ou excesso de combustível através desta propriedade. Se observarmos esta expressão, veremos que, quando a massa de ar real aumenta,  $\phi$  tende a assumir valores menores do que 1, e quando o inverso ocorre,  $\phi$  assume valores maiores do que 1. Desta forma, misturas ricas em combustível apresentam  $\phi > 1$  e misturas pobres em combustível  $\phi < 1$ .

### 2.1.2 Cinética química da combustão

Para iniciarmos a discussão sobre cinética química da combustão, devemos definir as reações globais e suas taxas. Consideremos o processo de combustão padrão representado pela equação (2.5), na qual 1 mol de combustível reage com  $a$  mols de oxidante para formar  $b$  mols de produtos.



Nesta equação, temos espécies químicas atuando como reagentes ou produtos. A espécie química reagente  $F$  reage com a espécie química reagente  $O$  para formar (produzir) a espécie química  $Pr$  (produto). A formação de  $Pr$  ocorre a uma determinada taxa que pode ser quantificada. A expressão que determina a taxa de produção ou consumo de uma espécie química é dada pela equação (2.6):

$$\frac{d[X_F]}{dt} = -K_G(T)[X_F]^n[X_{Ox}]^m \quad (2.06).$$

Nesta expressão, os termos  $X$  representam a concentração molar ( $mol/m^3$ ) de cada espécie química na mistura,  $K_G$  é o coeficiente de taxa global (que é fortemente influenciado pela temperatura) e  $n$  e  $m$  são os expoentes que determinam a ordem da reação avaliada. Através dessa expressão, as taxas de reação de cada espécie química podem ser determinadas.

A equação (2.5) representa a reação química global para a combustão padrão. No entanto, sabe-se que a formação de  $b$  mols de produto provém de inúmeras reações químicas intermediárias, que ocorrem simultaneamente com diferentes taxas de reação. Com isso, espécies químicas intermediárias (estáveis e/ou instáveis) são formadas, criando diferentes caminhos de reação até geração dos produtos. Essas reações intermediárias são denominadas reações elementares e o conjunto de reações elementares necessário para descrever uma reação global completa é chamado de *mecanismo de cinética química*.

As reações elementares são divididas entre reações uni moleculares, bi moleculares ou tri moleculares. Reações uni moleculares (primeira ordem) envolvem uma única espécie química que sofre rearranjo (na combustão, dissocia-se) para formar uma ou duas espécies como produto. Para reações bi moleculares, duas moléculas colidem para formar duas moléculas diferentes (reações de segunda ordem). Para reações tri moleculares, três espécies químicas reagem para formar uma nova espécie química (reações de recombinação) e o terceiro corpo de colisão [M].

Conforme apresentado anteriormente, expressões que determinam a taxa de produção ou consumo podem ser determinadas para reações elementares. Como exemplo, considerando o caso de uma reação do tipo  $A + B \rightarrow C + D$  (reação bi molecular), a taxa na qual a espécie química A é consumida é dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -K_{bi}[A][B] \quad (2.07).$$

Através de considerações da teoria de colisões moleculares, da frequência de colisão, da velocidade média molecular e do caminho livre médio molecular, uma expressão que representa o número de colisões por unidade de tempo pode ser deduzida e relacionada com a equação de taxa de consumo de A. O resultado desse processo (detalhado no livro texto, Turns, (2014)) gera uma expressão que define o coeficiente de taxa bi molecular, sendo ele dado pela equação (2.8).

$$k(T) = pN_{AV}\sigma_{AB}^2 \left( \frac{8T\pi k_B}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp[-EA/RT] \quad (2.08).$$

Nesta expressão,  $p$  é o fator estérico que considera a orientação tridimensional das colisões entre A e B,  $N_{AV}$  é o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{26}$  moléculas/mol),  $\sigma_{AB}$  é o raio do volume de colisão,  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23}$  J/K),  $\mu$  é a massa reduzida,  $EA$  é a energia de ativação global aparente e  $T$  é a temperatura absoluta. O procedimento para a dedução da velocidade de reação segue um processo análogo. Deste modo, a velocidade de reação  $RR$ , para uma reação bi molecular, pode ser dada pela equação (2.9):

$$RR = Z_{AB} \exp\left[-\frac{EA}{RT}\right] \quad (2.09).$$

Nesta equação,  $Z_{AB}$  corresponde a frequência de colisões das moléculas reagentes e os termos  $EA$ ,  $R$  e  $T$  referem-se a energia de ativação dos reagentes, a constante universal dos gases e a temperatura de reação dos reagentes, respectivamente. A energia de ativação é definida como uma barreira que precisa ser quebrada para que o processo de reação química possa ser iniciado (Glassman e Yetter, 2008; Turns, 2014). Se as parcelas da equação (2.9) relacionadas a frequência de colisão forem expressas como uma fraca função da temperatura, uma expressão para o cálculo simplificado do coeficiente de taxa de reação pode ser obtida, ou seja,

$$k = A_0 T^n \exp\left[-\frac{EA}{RT}\right] = A \exp\left[-\frac{EA}{RT}\right] \quad (2.10).$$

Nesta equação,  $n$  é o expoente da temperatura e  $A_0$  é o fator pré-exponencial. Com isso, observamos que a temperatura de reação influencia fortemente no coeficiente de taxa de reação e, conseqüentemente, nas velocidades de chama.

A energia de ativação,  $EA$ , presente na equação (2.10) pode ser obtida empiricamente através de um método proposto por Egolfopoulos e Law (1990). Basicamente, para uma mistura combustível em uma determinada razão de equivalência e pressão, diversas temperaturas iniciais são aplicadas a fim de se determinar a velocidade de chama adiabática  $S_{Lo}$ , a densidade mássica da mistura reagente  $\rho$  e a temperatura de chama adiabática  $T_{r0}$ , para uma temperatura de pré-aquecimento. Através da construção de um gráfico de  $\ln(\rho S_{Lo})$  em função de  $(1/T_{r0})$ , uma reta pode ser obtida e sua equação correspondente pode ser determinada, gerando a seguinte expressão para obter a  $EA$ :

$$EA = -2R \left\{ \frac{\partial(\ln \rho S_L)}{\partial(1/T_{r0})} \right\}_p \quad (2.11).$$

No entanto, como reportado em outros trabalhos (Francisco e Oliveira, 2018), a utilização deste método é imprecisa e os resultados presentes na literatura não apresentam uma boa concordância.

### 2.1.3 Mecanismos de cinética química

Da seção anterior, sabemos que o fenômeno da combustão pode ser representado por uma reação global que equaciona o combustível, o oxidante e os produtos de combustão. No entanto, também foi visto que neste processo, inúmeras reações elementares estão presentes, ocorrendo simultaneamente em diferentes taxas para formar diversos caminhos de reação.

Ao selecionarmos uma espécie química que participa desse processo, devemos estar atentos para o desenvolvimento de expressões capazes de quantificar a taxa líquida de reação dessa espécie, considerando seu consumo e produção durante a combustão. A variação da concentração dessa espécie será dada pela soma de todas as parcelas equacionadas (positivas para “produção” e negativas para “destruição”). Consideremos o exemplo simplificado do sistema H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> para ilustrar o raciocínio.



Considerando o conjunto de reações (R.1-4), a expressão para a taxa líquida de O<sub>2</sub> será dada por:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{r1}[HO_2][H] + k_{r2}[OH][O] + k_{r4}[OH_2][M] - k_{f1}[H_2][O_2] - k_{f2}[H][O_2] - k_{f4}[H][O_2][M] \quad (2.12).$$

Se escrevermos expressões de taxas líquidas para todas as espécies químicas presentes nas reações elementares, formamos um sistema de equações diferencial de primeira ordem. Considerando as equações geradas pela aplicação de princípios de conservação da massa, quantidade de movimento e energia, teremos um sistema de equações rígidas, que pode ser solucionado através de *softwares* de computador de integração numérica. Todas essas equações formam um mecanismo de cinética química completo, que tem por objetivo descrever o fenômeno da combustão.

Esses mecanismos podem ainda ser submetidos a um processo de redução, onde reações elementares “menos importantes” são excluídas do conjunto total, além de algumas reações elementares serem submetidas às hipóteses de equilíbrio parcial ou aproximação de estado. O mecanismo reduzido é voltado para alguma aplicação específica que envolve a utilização de um determinado combustível. Esse procedimento é indicado para reduzir custo computacional e alguns exemplos de importantes mecanismos reduzidos podem ser encontrados na literatura (Goswami et al., 2014, Yang et al., 2017). Ainda, é importante ressaltar que a cinética química do metano é uma das mais estudadas na literatura e diversos grupos de pesquisa trabalham em conjunto para criar um mecanismo de cinética química otimizado. Este mecanismo, denominado GRIMECH, está na versão 3.0 e conta com 325 reações elementares e 53 espécies químicas.

#### 2.1.4 Chamas laminares e a velocidade de chama laminar

De acordo com Turns (2014), uma chama pode ser definida como “uma propagação autossustentada, em velocidades subsônicas, de uma zona de combustão localizada”. Em outras palavras, a zona de combustão (zona de reações químicas da combustão) deve ser localizada, ou seja, deve ocupar uma pequena região na mistura reagente, e sua propagação ocorre de modo autossustentado (pelas reações químicas) em velocidades subsônicas.

Uma chama pode ser “separada” em regiões distintas que se diferenciam de acordo com a distribuição de temperaturas, a concentração de reagentes e a liberação de energia. As principais

regiões que concentram as maiores variações dessas características são classificadas como zona de preaquecimento e a zona de reação. Na zona de preaquecimento, maiores frações de reagentes, menores temperaturas e pouca liberação de calor podem ser verificadas. Por outro lado, a zona de reação apresenta diminuição da concentração de reagentes devido à propagação das reações químicas e, por consequência, a liberação de energia e o aumento de temperatura são observados.

Ainda, a zona de reação se divide em outras duas diferentes regiões, denominadas como região de reações rápidas (muito fina) e região de reações lentas (relativamente espessa). A região de reações rápidas é caracterizada pela destruição de moléculas de combustível e formação de muitas espécies químicas (reações bi moleculares). Por ser muito fina, apresenta gradientes de temperatura e concentração de espécies muito altas, fator que potencializa os fluxos difusivos e causa o efeito autossustentável da chama. A região de zona lenta é caracterizada por reações tri moleculares e reações de oxidação de CO.

Considerando a definição de chama enunciada, podemos definir o conceito de velocidade de chama. Para facilitar seu entendimento, podemos imaginar o clássico exemplo de uma mistura reagente dispersa por um tubo uniforme. Com a ignição da mistura em uma das extremidades, uma chama cilíndrica se forma devido às reações químicas da combustão. Se posicionarmos o nosso sistema referencial em cima da chama, observaremos os gases reagentes se aproximando da chama a uma *velocidade da chama*. O mesmo raciocínio pode ser aplicado agora para um queimador de chama plana. Neste caso, a chama plana está fixa em relação a um referencial no laboratório, mas a velocidade com a qual a mistura gasosa se aproxima da chama é a velocidade de chama  $S_L$ . Os gases queimados que “saem” da chama possuem velocidades muito maiores do que as velocidades da chama, devido a menor densidade dos produtos em altas temperaturas.

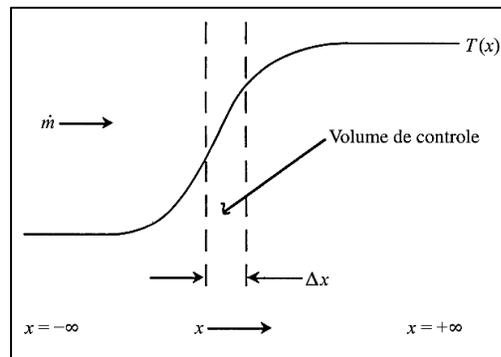
Deduzir uma expressão para determinar a velocidade de chama em um queimador não é uma tarefa simples e muitos pesquisadores trabalham no desenvolvimento de expressões que possam determinar este parâmetro com maior acurácia. Nesta seção, uma análise simplificada para a dedução de uma expressão será utilizada, com o objetivo de ilustrar o equacionamento necessário. Esta abordagem está descrita de forma detalhada em Turns (2014). A análise segue o procedimento de *Spalding*, que expõe elementos físicos essenciais, sem grande investimento matemático. Inicialmente, as equações de conservação para escoamento unidimensional são consideradas, admitindo as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Escoamento unidimensional com área constante e em regime permanente;

- Energias cinética e potencial, dissipação viscosa e radiação térmica negligenciadas;
- Variação de pressão na chama negligenciada;
- Difusões de calor e massa modeladas pela *lei de Fourier e Fick*, respectivamente.
- O número de Lewis  $Le$ , é unitário, então  $\rho D = \frac{k}{c_p}$ ;
- Calor específico da mistura não depende da temperatura nem da composição;
- Reagentes formam produtos por meio de uma única reação química exotérmica;
- Oxidante está presente em composição estequiométrica ou em excesso.

Após enunciar as hipóteses, consideremos o volume de controle para a análise da chama, apresentado na figura 2.1.

Figura 2-1 – Volume de controle para a análise da chama



Fonte: Turns (2014)

Iniciaremos o desenvolvimento aplicando a conservação da massa. Dessa forma, temos que,

$$\frac{d[\rho v_x]}{dx} = 0 \quad (2.13),$$

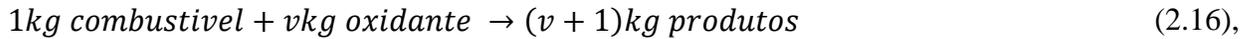
onde  $\rho$  e  $v_x$  são as densidade e vazão volumétrica da mistura. Em seguida, através da aplicação da conservação da massa da espécie química, teremos,

$$\frac{d[\dot{m}_i']}{dx} = \dot{m}_i''' \quad (2.14).$$

Os termos  $\dot{m}_i''$  e  $\dot{m}_i'''$  correspondem ao fluxo de massa e a taxa de produção da espécie química  $i$ , respectivamente. Ainda, a *lei de Fick* nos diz que,

$$\frac{d[m_i' Y_i - \rho D_m \frac{dY_i}{dx}]}{dx} = \dot{m}_i''' \quad (2.15),$$

onde  $Y_i$  é a fração mássica da espécie química  $i$  e  $D_m$  é o coeficiente de difusão da espécie química  $i$ . Como visto nas seções anteriores, podemos escrever equações de taxa de produção ou consumo para todos os reagentes e produtos que fazem parte do processo de combustão. Desta forma, considerando que o combustível, o oxidante e os produtos são representados pela seguinte reação estequiométrica,



obtemos equações para o combustível (2.17), oxidante (2.18) e produtos (2.19), para conservação das espécies químicas segundo a *lei de Fick*, ou seja,

$$m'' \frac{dY_F}{dx} - \frac{d[\rho D_m \frac{dY_F}{dx}]}{dx} = \dot{m}_F''' \quad (2.17),$$

$$m'' \frac{dY_{Ox}}{dx} - \frac{d[\rho D_m \frac{dY_{Ox}}{dx}]}{dx} = \dot{m}_{Ox}''' \quad (2.18),$$

$$m'' \frac{dY_{Pr}}{dx} - \frac{d[\rho D_m \frac{dY_{Pr}}{dx}]}{dx} = \dot{m}_{Pr}''' \quad (2.19).$$

Considerando que as hipóteses adotadas neste desenvolvimento são condizentes com aquelas embutidas na equação da conservação da energia de *Shvab-Zeldovich*, temos que,

$$\dot{m}'' c_p \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx} \left( \rho D_m c_p \frac{dT}{dx} \right) = - \sum h_{f,i}^0 \dot{m}_i''' \quad (2.20).$$

Nesta equação,  $c_p$  e  $h_{f,i}^0$  correspondem ao calor específico e a entalpia específica de formação da espécie química  $i$ , respectivamente. Com a estequiometria global considerada anteriormente e a aproximação do número de Lewis unitário, a equação (2.20) torna-se,

$$\dot{m}'' \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \left( \frac{d \left( k \frac{dT}{dx} \right)}{dx} \right) = - \frac{m_F'''}{c_p} \Delta h_c \quad (2.21).$$

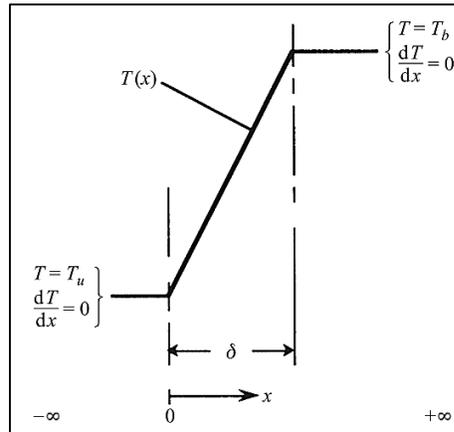
Na equação (2.21),  $\Delta h_c$  é o calor de combustão do combustível, definido pela estequiometria da reação. Não podemos esquecer que fluxo mássico se relaciona com a velocidade de chama através da relação,

$$\dot{m}'' = \rho_u S_L \quad (2.22).$$

Devemos solucionar a equação (2.21), classificada como uma equação diferencial ordinária de segunda ordem com dois parâmetros desconhecidos ou autovalores. Para realizar esta tarefa é necessário estabelecer condições de contorno adequadas para a integração em  $x$ . Considerando a distribuição de temperaturas apresentada na figura 2.2, teremos quatro condições de contorno: quando  $x \rightarrow \infty$   $T = T_b$ ; quando  $x \rightarrow -\infty$ ,  $T = T_u$ , e para ambos os casos,  $dT/dx = 0$ . Integrando a equação (2.21) em  $x$ , aplicando as condições de contorno descritas, expressando e aplicando os limites de integração em função da temperatura, temos que,

$$\dot{m}'' (T_b - T_u) = - \frac{\Delta h_c}{c_p} \delta \bar{m}_F''' \quad (2.23).$$

Figura 2-2 – Distribuição de temperatura para a análise da chama pré-misturada



Fonte: Turns (2014)

Para determinar a segunda equação necessária para completar a solução, seguimos o mesmo procedimento, avaliando e integrando de  $x = -\infty$  até  $x = \delta/2$ , onde  $\bar{m}_F''' = 0$  nesta região. Com isso, obteremos,

$$\frac{\dot{m}'' \delta}{2} - \frac{k}{c_p} = 0 \quad (2.24).$$

Resolvendo as equações (2.23) e (2.24), simultaneamente, e aplicando as definições de velocidade de chama e difusividade térmica, teremos,

$$S_L = \left[ \left[ \frac{-2\alpha(v+1)\bar{m}_F'''}{\rho_u} \right] \right]^{1/2} \quad (2.25),$$

$$\delta = \left[ \left[ \frac{-2\rho_u\alpha}{(v+1)\bar{m}_F'''} \right] \right]^{1/2} \quad (2.26),$$

$$\delta = 2\alpha/S_L \quad (2.27).$$

Essas expressões equacionam parâmetros importantes como a velocidade de chama  $S_L$ , a espessura da chama  $\delta$  e a taxa de reação média  $\bar{m}_F'''$ . Os principais fatores que influenciam na velocidade e espessura da chama são a temperatura, a pressão, a razão de equivalência e a

composição do combustível. Essas influências podem ser avaliadas através de rearranjos matemáticos efetuados nas equações (2.25) e (2.26). Turns (2014) apresenta estas análises de forma detalhada. Neste estudo, poderemos observar os efeitos das variações destes parâmetros com base nos trabalhos de revisão bibliográfica e resultados experimentais obtidos.

## 2.2 GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Nesta seção, uma introdução ao tema de gaseificação de biomassa será realizada. Inicialmente, o processo de gaseificação será definido e os principais tipos de gaseificadores serão apresentados. Em seguida, os trabalhos de gaseificação de biomassa publicados em revistas científicas de grande impacto serão selecionados, e a identificação das composições do gás de síntese será realizada. Após uma discussão aprofundada sobre os trabalhos selecionados, as composições de estudo que serão utilizadas neste trabalho serão definidas.

### 2.2.1 Definição de gaseificação

Gaseificação é o nome dado ao processo no qual uma substância líquida ou sólida é transformada, à nível termoquímico, em uma substância gasosa. O gás de síntese produzido neste processo (syngas), é composto majoritariamente por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , pequenas parcelas de outros hidrocarbonetos, gases inertes e contaminantes como particulados e alcatrão (Ismail et al., 2019). No entanto, a composição final do syngas é fortemente influenciada pelos parâmetros de gaseificação, tais como a razão de equivalência ( $ER$ ), a temperatura, a vazão de aquecimento, a pressão, o agente gaseificador, dentre outros. Os gases gerados pela gaseificação podem ser aplicados para a geração de energia elétrica, através de turbinas, caldeiras e outras máquinas térmicas.

### 2.2.2 Tipos de gaseificador

O gaseificador pode ser definido como um recipiente no qual a transformação termoquímica do combustível sólido ou líquido para gás de síntese ocorre. Basicamente, existem três principais tipos de gaseificadores, sendo eles o de leito fixo, de leito fluidizado e gaseificador indireto. Neste

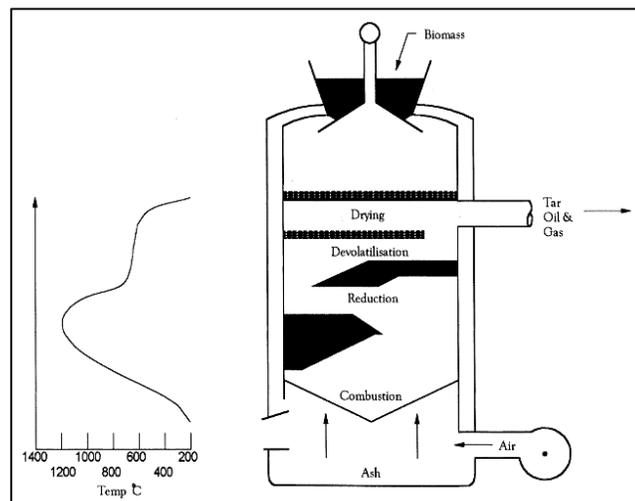
trabalho, uma breve descrição sobre os gaseificadores de leito fixo e leito fluidizado será realizada, devido a sua recorrente utilização nos trabalhos da literatura.

As principais diferenças entre os gaseificadores de leito fixo e leito fluidizado estão relacionadas a distribuição das partículas, ao tamanho de partículas, a formação de particulados e alcatrão, as descargas de escórias e a fusão das cinzas. Os gaseificadores de leito fixo ainda podem ser divididos em contracorrente (*updraft*) ou co-corrente (*downdraft*).

### 2.2.2.1. Gaseificador de leito fixo contracorrente (*up-draft*)

O gaseificador de leito fixo contracorrente (*up-draft*) é muito utilizado devido a facilidade de projeto e construção. Nesse gaseificador, o material sólido é inserido pela parte superior do leito e sofre os processos de secagem, pirólise, redução e combustão, à medida que percorre toda extensão do gaseificador. A ocorrência desses processos é proporcionada pela alimentação de ar quente, que é realizada pela parte inferior do gaseificador. O calor fornecido para o processo de gaseificação provém do ar quente, que proporciona níveis de temperaturas diferentes em cada fase. O gás de síntese produzido é extraído pela parte lateral superior do gaseificador. A figura 2.3 apresenta um desenho esquemático do gaseificador de leito fixo contracorrente, bem como a distribuição de temperaturas.

Figura 2-3 – Gaseificador de contracorrente (*up-draft*)



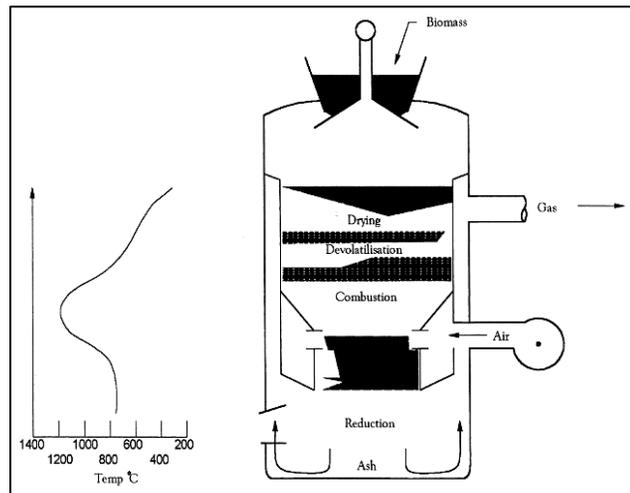
Fonte: McKendry (2002)

As principais vantagens desse gaseificador são a sua simplicidade, a possibilidade de diversos tipos de matéria prima de alimentação e a baixa temperatura dos gases de saída. Em contrapartida, os aspectos que dificultam sua utilização são: a ocorrência de canalizações no equipamento; a necessidade de grelhas; e a eliminação dos líquidos condensados. Diversos autores utilizam esse tipo de gaseificador para investigar parâmetros de gaseificação ou melhorias de eficiência. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Tian et al., (2017), no qual a influência da composição química da biomassa sobre a concentração de  $H_2$  no syngas produzido foi investigada.

#### 2.2.2.2 Gaseificador de leito fixo co-corrente (*downdraft*)

No gaseificador de leito fixo co-corrente a alimentação de matéria prima também é realizada pela parte superior do leito. No entanto, a alimentação de ar ocorre na parte lateral da estrutura, como mostra a figura 2.4. Neste caso, a matéria prima sofre os processos de secagem, pirólise, combustão e redução, sendo que o gás de síntese é extraído na parte inferior da estrutura (Torres et al., 2019).

Figura 2-4 – Gaseificador co-corrente *downdraft*



Fonte: McKendry (2002)

Diferentemente do tipo contracorrente, nesse gaseificador um gás livre de alcatrão pode ser produzido para ser aplicado em motores de combustão. No entanto, esse gaseificador não trabalha bem com combustíveis de baixa densidade, devido à queda de pressão ocasionada no leito, havendo

a necessidade de um processo de compactação da matéria prima. Este tipo de gaseificador também é muito utilizado em trabalhos científicos, podendo ser encontrado nos trabalhos de Zainal et al., (2002), Dogru (2013), Gu et al., (2018) e Kamble et al., (2019).

### 2.2.2.3 Gaseificador de leito fluidizado

O gaseificador de leito fluidizado foi desenvolvido para promover maior eficiência em relação aos gaseificadores mencionados anteriormente. Nesse tipo de gaseificador, a matéria prima é mantida suspensa no leito, através de uma corrente de ar quente. Desta forma, as etapas de secagem, pirólise, redução e combustão não se apresentam separadamente, sendo que a temperatura do leito permanece constante e distribuída uniformemente. Alguns trabalhos científicos utilizaram este tipo de gaseificador em suas investigações, tais como Kim et al., (2013) que avaliaram a produção de combustível (syngas) para alimentar um gerador de energia elétrica, e Zhang e Pang (2019) que estudaram a formação de alcatrão e composição do gás de síntese.

### 2.2.3 Gaseificação de biomassa

A utilização da biomassa no processo de gaseificação é de fundamental importância para o desenvolvimento energético mundial, devido às atuais dificuldades associadas a exploração de combustíveis fósseis e a busca por fontes de energia limpa. Além disso, a baixa disponibilidade de combustíveis em algumas regiões remotas é responsável por viabilizar o desenvolvimento da gaseificação da biomassa, tornando-a a principal fonte de geração de energia local (Zainal et al., 2002). Por essas e outras razões, podemos observar um aumento no número de estudos sobre gaseificação de biomassa, onde a busca por maiores eficiências de processo, através da variação de parâmetros e de matéria prima, é recorrente.

Em 2002, pesquisadores da *Universiti Sains Malaysia* utilizaram um gaseificador de leito fixo com configuração co-corrente, para investigar os efeitos da razão de equivalência sobre o poder calorífico do gás de síntese gerado. Utilizando pellets de lascas de madeira, eles verificaram que o aumento da razão de equivalência aumentou o poder calorífico da mistura, atingindo um pico de 5,36 MJ/m<sup>3</sup> em  $\phi = 0,83$ . A partir deste ponto, o contínuo aumento da razão de equivalência

diminuiu o poder calorífico até  $\varnothing = 0,46$ . Esse comportamento foi justificado pelas variações nas concentrações de CO e CH<sub>4</sub>, mapeadas durante todos os testes (Zainal et al., 2002).

No mesmo ano, Dogru et al. (2002) utilizaram um gaseificador semelhante para avaliar a gaseificação de cascas de avelã (produto abundante e importante comercialmente para a Turquia no início do século). Em seu estudo, eles utilizaram diferentes taxas de fornecimento de biomassa para verificar o comportamento das taxas de produção de alcatrão, da composição do gás gerado e dos níveis de temperatura do processo. Eles concluíram que a qualidade do gás de síntese, é fortemente influenciada pelo fluxo de alimentação e pela uniformidade das temperaturas no leito. Para as diferentes taxas de fluxo de combustível aplicadas, eles concluíram que as cascas de avelã podem ser facilmente utilizadas no processo de gaseificação, gerando um gás de síntese de boa qualidade, que pode ser aplicado em motores de combustão.

Além das taxas de fornecimento e da razão de equivalência, outros fatores também podem influenciar na qualidade do gás de síntese e na eficiência do processo. Neste sentido, Jayah et al., (2003) desenvolveram um modelo computacional para processar dados experimentais de gaseificação de biomassa e identificar os principais fatores que afetam a eficiência do processo. Em seu estudo, eles utilizaram dados de gaseificação de partículas de seringueira, fornecidos pelo Centro Nacional de Engenharia, Pesquisa e Desenvolvimento de Sri Lanka (NERD-Sri Lanka). Após os testes, eles observaram que a umidade das partículas de biomassa e as perdas de calor que ocorrem no processo provocaram variações nas temperaturas do reator, alterando significativamente a eficiência de conversão.

A eficiência do processo de gaseificação também pode ser influenciada pelo tipo de matéria prima utilizada. Neste sentido, Simone et al., (2012) utilizaram um gaseificador de leito fixo do tipo co-corrente para avaliar a viabilidade e confiabilidade da aplicação de pellets de biomassa (formados por sementes de girassol ou serragem de madeira) na geração de gás de síntese. Após a realização dos testes, eles observaram a utilização dos pellets em questão provocou altas variações de pressão, provocando uma diminuição na produtividade e estabilidade do gaseificador. Em contrapartida, eles obtiveram composições e taxas de produção de gás razoavelmente boas. Por fim, Simone et al., (2012) recomendam que pellets de biomassa sejam aplicados como combustível complementar no processo de gaseificação de outras matérias primas.

Em 2019, pesquisadores da universidade de Glasgow (Reino Unido) também investigaram os efeitos da variação de tipo de biomassa sobre a performance de um gaseificador de leito fixo,

co-corrente. Em seu estudo, eles avaliaram três diferentes espécies de planta do gênero *Miscathuns*, fornecidas pela Universidade de Aberystwyh. Através da realização de experimentos, eles observaram diferenças significativas nas temperaturas médias de secagem, pirólise, redução e combustão. Além disso, eles verificaram alterações significativas na composição de gás de síntese produzido ao final do processo.

Além do tipo de matéria prima, outros procedimentos prévios podem ser realizados para alterar a composição química do gás de síntese, com o objetivo de aprimorar sua aplicação em geradores de energia. Neste sentido Antolini et al., (2019) avaliaram o efeito da adição de CO<sub>2</sub> no agente gaseificador, utilizando pellets de madeira confeccionados a partir de coníferas. Através da consideração de três diferentes situações (variações de taxa de alimentação e inserção de CO<sub>2</sub> no agente gaseificador) eles realizaram testes e verificaram alterações nas concentrações de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e alcatrão, acompanhada de mudanças drásticas na quantidade de CO e eficiência de gás frio. Ao final do estudo, eles propuseram um modelo termodinâmico baseado na variação de entalpia para prever a composição de espécies químicas do gás de síntese.

O tratamento de digestão anaeróbia de pellets de biomassa também se apresenta como uma estratégia que pode ser utilizada para aprimorar a gaseificação de biomassa. Chen et al., (2019) propuseram investigar este fenômeno, utilizando pellets de palha de milho e diferentes intervalos de retenção (7, 14, 21 e 28 dias). Eles observaram melhoras efetivas relacionadas as propriedades de gaseificação e a qualidade do gás de síntese, tais como o aumento no poder calorífico do gás produzido, especialmente para o tempo de retenção de 7 e 14 dias. Nesses parâmetros, maiores eficiências a gás frio também foram verificadas (até 73,62%). Por fim, Chen et al., (2019) verificaram uma diminuição na quantidade de alcatrão produzido, relacionado ao aumento do tempo de retenção.

Em todos esses trabalhos, o aumento da eficiência de gaseificação tem como finalidade a obtenção de um gás de síntese apropriado para a geração de energia direta. Neste sentido, Dogru M. (2013), utilizou caroços de azeitona e estudou a aplicação do gás de síntese em motores de combustão interna. Após a realização dos testes, ele verificou que pellets de caroços de azeitona podem ser gaseificados no gaseificador de leito fixo, gerando um gás de síntese de 5 MJ/Nm<sup>3</sup>. A aplicação do gás de síntese em motores de combustão também pode ser realizada, desde que o gás produzido passe por processos de limpeza e tratamento.

No mesmo ano, Kim et al., (2013) também investigaram a gaseificação de biomassa de madeira, com a finalidade de alimentação de um gerador de potência. Eles utilizaram um gaseificador de leito fluidizado borbulhante e aplicaram quatro diferentes razões de equivalência para identificar as variações das zonas e reação e composições do gás de síntese. Após a realização de testes, eles observaram diferenças significativas nas temperaturas atingidas nas zonas de reação, no poder calorífico e na composição dos gases gerados, indicando que os gases sintéticos gerados podem ser utilizados desde que o motor em questão seja projetado para trabalhar com gases desse tipo.

As principais informações verificadas nos trabalhos de gaseificação de biomassa revisados nessa seção foram sintetizadas e apresentadas nas tabelas 2.1 e 2.2. A tabela 2.1 apresenta os trabalhos selecionados da literatura, bem como seus autores, tipos de gaseificadores, biomassas utilizadas e a composição química de cada biomassa.

Tabela 2. 1 – Composição de pellets de biomassas

Nº	Autor/ano	Gaseificador	Biomassa	Composição de biomassa (%)					
				C	H	O	N	S	Ash
1	Zainal, 2002	L.F. <i>downdraft</i>	Lascas de madeira	47,3	5,8	45	0,8	-	1,1
2	Dogru, 2013	L.F. <i>downdraft</i>	Caroços de azeitona	48	5,95	32,46	1,54	0,48	11,87
3	Jaya, 2003	L.F. <i>downdraft</i>	Seringueira	50,6	6,5	42	0,2	-	0,7
4	Dogru, 2002	L.F. <i>downdraft</i>	Casca de avelã	46,76	5,76	45,83	0,22	0,67	0,77
5	Simone, 2012	L.F. <i>downdraft</i>	Sementes de girassol	50,51	6,22	33,6	1,98	-	4,99
6	Simone, 2012	L.F. <i>downdraft</i>	Serragem de madeira	48,91	5,8	43,01	0,18	-	2,1
7	Campoy, 2014	L. Fluidizado	Pellet de madeira	49,8	5,8	42,2	2	0,06	0,7
8	Kim, 2013	L. Fluidizado	Pellet de madeira	51,02	7,16	41,73	0,09	-	0,8
9	Kim, 2013	L. Fluidizado	Pellet de madeira	51,02	7,16	41,73	0,09	-	0,8
10	Kim, 2013	L. Fluidizado	Pellet de madeira	51,02	7,16	41,73	0,09	-	0,8
11	Kim, 2013	L. Fluidizado	Pellet de madeira	51,02	7,16	41,73	0,09	-	0,8
12	Chen, 2019	L.F. <i>downdraft</i>	Palha de milho	42,5	5,89	41,19	2,35	-	8,06
13	Chen, 2019	L.F. <i>downdraft</i>	Palha de milho 7d	44,38	5,79	39,04	2,00	-	8,79
14	Chen, 2019	L.F. <i>downdraft</i>	Palha de milho 21d	42,3	5,5	40,30	1,85	-	9,24
15	Kamble, 2019	L.F. <i>downdraft</i>	Miscanthus OPM12	44,6	5,6	49,2	0,5	0,1	2,4
16	Kamble, 2019	L.F. <i>downdraft</i>	Miscanthus MxG	46	5,6	48,2	0,2	0	2
17	Kamble, 2019	L.F. <i>downdraft</i>	Miscanthus OPM53	45	5,7	48,7	0,6	0,1	2,6
18	Antolini, 2019	L.F. <i>downdraft</i>	Madeira de conífera	49,79	5,55	43,91	0,1	0,38	0,28

A tabela 2.2 apresenta as composições de gases de sínteses gerados a partir do processo da gaseificação das respectivas biomassas listadas anteriormente. Ela também apresenta os parâmetros de gaseificação utilizados durante cada processo.

Tabela 2. 2 – Composição de syngas gerado a partir da gaseificação de biomassa

Nº	Autor/ano	Biomassa	T (°c)	Ø	Composição de syngas (%)				
					H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
1	Zainal, 2002	Lascas de madeira	800	0,35	14,05	24,04	14,66	2,02	43,62
2	Dogru, 2013	Caroços de azeitona	1000	1	9,2	12,4	10,7	2,3	61,9
3	Jaya, 2003	Seringueira	1200	2,13	19,1	15,5	11,4	1,1	52,9
4	Dogru, 2002	Casca de avelã	850	1	14,77	14,41	11,42	2,03	57,05
5	Simone, 2012	Semente de girassol	660	1	15,8	19,7	11,6	2,3	49,5
6	Simone, 2012	Serragem de madeira	660	1	16,3	21,3	12,4	2,3	47,2
7	Campoy, 2014	Pellet de madeira	802	0,3	13	17,8	14,4	5,9	48,9
8	Kim, 2013	Pellet de madeira	800	0,32	14,5	13,8	16	4	51,7
9	Kim, 2013	Pellet de madeira	800	0,27	16,1	15	16	4,6	58,3
10	Kim, 2013	Pellet de madeira	800	0,24	16,5	16,1	16,4	5,3	45,7
11	Kim, 2013	Pellet de madeira	800	0,19	15,2	11,8	17	4,3	51,7
12	Chen, 2019	Palha de milho	800	-	9,6	13,10	18,2	4	55,1
13	Chen, 2019	Palha de milho 7d	800	-	12,9	15	17	4,5	50,6
14	Chen, 2019	Palha de milho 21d	800	-	12,8	17,5	17,5	3,9	48,3
15	Kamble, 2019	Miscanthus OPM12	985	0,3	3,25	19,3	8,66	0,22	67,5
16	Kamble, 2019	Miscanthus MxG	725	0,3	3,14	13,4	17,97	21,7	43,52
17	Kamble, 2019	Miscanthus OPM53	699	0,3	6,5	15,36	16,65	16,58	44,17
18	Antolini, 2019	Madeira de conífera	-	0,35	14,9	16,5	15	1,85	52

Com base nessas tabelas, podemos observar a grande variedade de composições de syngas provenientes do processo de gaseificação de biomassa. Essas variações podem ser ocasionadas pela temperatura aplicada, pela razão de equivalência ou pelos diferentes tipos de gaseificadores. No entanto, a principal razão para a variabilidade de composições é a fonte de matéria prima utilizada. Avaliando as informações das tabelas, podemos observar que o gás de síntese proveniente da gaseificação da biomassa é majoritariamente composto por quatro espécies químicas gasosas, sendo elas, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Os limites aproximados para cada gás são apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2. 3 – Intervalos de composição para componentes de syngas

Espécie	Intervalo
H <sub>2</sub>	Valores de 10 a 30%
CO	Valores de 10 a 30%
CO <sub>2</sub>	Valores de 10 a 20%
N <sub>2</sub>	Valores de 40 a 60 %
CH <sub>4</sub>	Valores menores do que 5%

Através da discussão realizada nesta seção, podemos observar que a eficiência do processo de gaseificação pode ser influenciada por parâmetros de processo, tais como a razão de equivalência, a taxa de fornecimento de combustível, a umidade e as perdas de calor, ao tipo de matéria prima e aos procedimentos alternativos tais como a inserção de CO<sub>2</sub> no leito e o tratamento de digestão anaeróbia. Além disso, também foi verificado que as composições encontradas não se diferenciaram em relação ao tipo de tecnologia empregada, considerando os trabalhos acadêmicos avaliados. Para uma conclusão mais detalhada sobre esse aspecto, um maior número de trabalhos acadêmicos precisa ser avaliado.

## 2.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A MEDIÇÃO DE VELOCIDADE DE CHAMA

A velocidade de chama laminar é uma importante propriedade da mistura combustível que fornece informações fundamentais para o desenvolvimento de sistemas térmicos de alta eficiência. Neste sentido, o desenvolvimento de métodos para determinar esse parâmetro com maior precisão tem marcado presença nos estudos de muitos pesquisadores. Os resultados para a velocidade de chama laminar podem ser obtidos de modo numérico e/ou experimental. A abordagem experimental tem sido muito utilizada, através da aplicação e aprimoramento de métodos tradicionais, ou criação de métodos inovadores. O objetivo desta seção é apresentar os principais métodos de medição de velocidade de chama que foram aplicados nos últimos anos, bem como seus estudos e resultados.

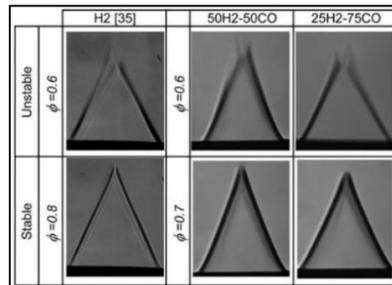
### 2.3.1 Método de chama cônica

Um dos métodos mais aplicados para a determinação de velocidade de chama laminar é o método de chama cônica (ou método do bico de Bunsen). Este método é muito utilizado devido a

simplicidade de sua execução. Basicamente, um tubo cilíndrico (suficientemente longo para garantir escoamento plenamente desenvolvido) é constantemente alimentado em uma extremidade com a mistura combustível a ser avaliada, sendo que na extremidade oposta uma chama cônica é formada após a ignição. Neste método, a velocidade de chama laminar pode ser determinada pela área da superfície da chama formada ou pelo ângulo interno da ponta da chama.

Na medição da velocidade de chama pelo ângulo da chama, queimadores de bico tipo slot com contornos são utilizados para reduzir os efeitos de alongamento na frente de chama e efeitos de curvatura na ponta da chama. Após a ignição da chama, lâmpadas de alta intensidade, espelhos e lentes são posicionados estrategicamente para gerar imagens precisas da chama formada (*técnica Schlieren*). Através de uma câmera de alta resolução as imagens são registradas e o ângulo da chama pode ser determinado. Exemplos de imagens estáveis e instáveis obtidas através da aplicação deste método são apresentadas na figura 2.5.

Figura 2-5 – Método de chama cônica e técnica Schlieren

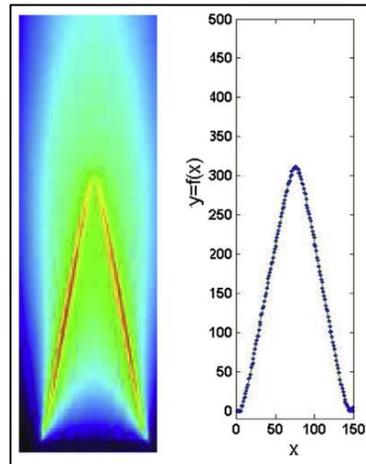


Fonte: Burbano et al., (2011)

Na medição da velocidade de chama laminar através da área da superfície de chama, a conservação da massa é aplicada na zona de reação, e uma expressão que relaciona o produto da velocidade dos reagentes pela densidade dos reagentes, e o produto da velocidade dos produtos pela densidade dos produtos é obtida. Essas equações podem ser manipuladas, e a velocidade dos reagentes pode ser descrita em função da vazão volumétrica da mistura e da área da superfície da chama. A área da superfície da chama pode ser calculada através imagens capturadas por uma câmera de alta resolução, onde, uma média de 50 imagens deve ser utilizada, para garantir a precisão dos resultados (Sun et al., 2016). Em seguida, Softwares comerciais são utilizados para identificar os limites da zona de reação, que são determinados com base no gradiente de brilho da

chama na direção radial. A área da superfície da chama é obtida usando um ajuste de curva polinomial (Fig. 2.6).

Figura 2-6 – Contorno da chama e ajuste de curva polinomial



Fonte: Sun et al. (2016)

A determinação da área da frente de chama também pode ser realizada através da técnica de quimiluminescência de OH. Nesta técnica, imagens da frente de chama são capturadas através de uma câmera ICCD equipada com lentes UV, capaz de identificar a quimiluminescência do radical OH presente na zona de reação. Após o registro de uma grande quantidade de imagens (para reduzir o impacto das perturbações causadas pelo ambiente), códigos desenvolvidos no MATLAB podem ser aplicados para identificar diferentes regiões da chama, de acordo com os diferentes níveis de intensidade. Após a identificação das diferentes regiões da chama, a área de sua superfície pode ser determinada.

Este método pode ser aplicado para diferentes composições de mistura em diferentes níveis de temperatura e faixas de razão de equivalência, sendo que sua aplicação não possui procedimentos completos. Em contrapartida, a aplicação deste método pode apresentar elevadas incertezas associadas aos efeitos de parede e a determinação da área da frente de chama.

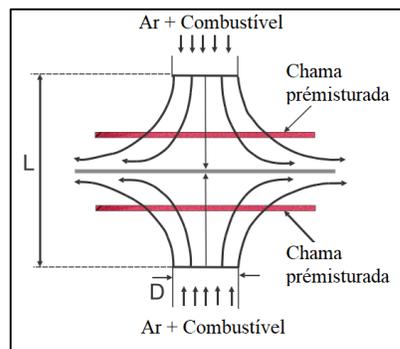
### 2.3.2 Método de estagnação da chama

O método de estagnação da chama baseia-se em uma configuração de fluxos contracorrente, e foi inicialmente proposto por Simmons e Wolfard (1957) em estudos experimentais de estrutura,

estabilidade e extinção de chamas. A medição da velocidade de chama laminar a partir deste método foi proposta por Wu e Law (1985).

Neste método, uma chama unidimensional deve ser estabilizada em um campo de fluxo de estagnação, sendo que a formação deste campo pode ser obtida de dois modos. No primeiro modo, dois queimadores do tipo jato são posicionados em sentidos opostos, liberando fluxo de gases idênticos. No segundo modo, apenas um queimador libera o fluxo de gás contra uma parede de estagnação. A figura 2.7 apresenta o primeiro modo enunciado, onde chamas gêmeas são geradas através de fluxos idênticos de gás pré-misturado.

Figura 2-7 – Método da estagnação da chama – fluxo contracorrente



Fonte: Konnov et al., (2018)

Devido a simetria das chamas, as perdas de calor condutivas não são verificadas nesse método. Além disso, as perdas de calor por radiação são muito pequenas e podem ser negligenciadas, conferindo a condição adiabática necessária para a obtenção dos resultados. Os efeitos de estiramento da chama são atribuídos aos fatores de fluxos externos e se manifestam na forma de tensões hidrodinâmicas. Neste sentido, Zhang et al., (2014) avaliaram a utilização de um cofluxo de  $N_2$  para isolar a chama do ar presente na vizinhança. Em seu estudo, eles verificaram que uma maior estabilidade de chama foi proporcionada.

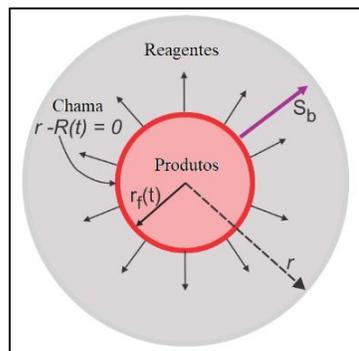
O perfil de velocidades axial formado entre os queimadores pode ser obtido através da técnica DPVI (*digital particle image velocimetry*). Com base neste perfil, a vazão mássica dos controladores é alterada e uma série de velocidades de referência são aplicadas, com suas respectivas taxas de estiramento ( $K$ ). Para uma quantidade suficiente de velocidades de referência, um método de extrapolação linear (ou não linear) pode ser aplicado para determinar as velocidades de chama sem estiramento, como realizado no trabalho de Das et al., (2011).

As vantagens associadas a esse método estão relacionadas a obtenção de uma chama adiabática, proporcionada pelas perdas de calor para o queimador negligenciáveis e a viabilização do estudo de estiramento de chama em condições próximas da extinção. No entanto, a aplicação de extrapolações linear para a obtenção de velocidades de chamas sem estiramento pode provocar grandes incertezas nos resultados.

### 2.3.3 Método da propagação de chama esférica

No método de propagação de chama esférica, uma câmara confinada é utilizada para armazenar uma mistura ar/combustível, adicionada em condições de temperatura, pressão e razão de equivalência conhecidas. Após a adição dos gases, um intervalo de tempo é esperado para que a mistura se torne homogênea e uniformemente distribuída. Um eletrodo posicionado no centro da câmara é responsável por gerar uma faísca, iniciando o processo de ignição e a formação da chama. A propagação da chama esférica é representada na figura 2.8.

Figura 2-8 – Propagação de chama esférica



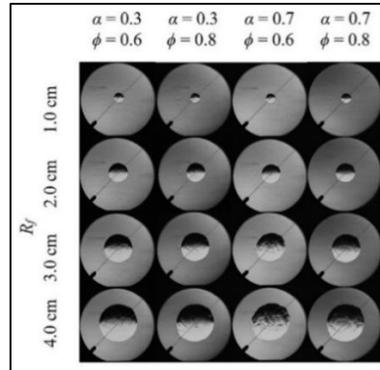
Fonte: Konnov et al., (2018)

Devido as características deste tipo de propagação, a medição da velocidade da frente de chama sofre influências relacionadas a propagação não transiente, ao campo de escoamento não uniforme, as variações da curvatura da chama e aos efeitos difusivos. Tais influências são sintetizadas em um único parâmetro denominado “estiramento da chama” (*flame stretch*) e contabilizadas nos cálculos pelo fator de estiramento,  $K$ .

A propagação de chama esférica pode ser aproveitada em duas abordagens diferentes, sendo elas, a propagação de chama à pressão constante e propagação de chama à volume constante. Na

propagação à pressão constante, a velocidade de chama laminar é medida através do registro de imagens da frente de chama realizado por uma janela de quartzo e uma câmera de alta velocidade (na ordem de 10.000 frames/s, segundo Wang et al., (2016)). Exemplos de imagens registradas por essa técnica são apresentados na figura 2.9.

Figura 2-9 – Imagens da propagação de chama esférica



Fonte: Gong et al., (2019)

Considerando pressão constante, a velocidade de propagação da chama estirada pode ser obtida pela variação do raio da chama em relação ao tempo decorrido. Desta forma:

$$S_b = \frac{dR}{dt} \quad (2.28).$$

Inicialmente, a propagação da chama é afetada pela faísca dos eletrodos quando o raio de chama é muito pequeno, da mesma forma que a propagação é afetada pelas paredes da câmara quando o raio de chama é suficientemente grande. Nesse sentido, apenas raios de chama entre 6 e 20 mm (aproximadamente 0,3 vezes o raio da parede) são empregados para eliminar os efeitos mencionados. O fator de estiramento, mencionado anteriormente é calculado como:

$$K = \frac{d(\ln A)}{dt} = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{d(4\pi R^2)}{dt} = \frac{2}{R} \frac{dR}{dt} = \frac{2}{R} S_b \quad (2.29).$$

Expressões de extrapolação lineares e não lineares têm sido aplicadas para determinar o resultado de velocidade de chama não estirada. Cada expressão tem suas particularidades e níveis

de precisão. Algumas expressões desenvolvidas nos últimos anos foram revisadas por Gong et al., (2019) e são apresentadas abaixo:

$$\text{Linear stretch} \quad S_b = S_b^0 - L_b k \quad (2.30);$$

$$\text{Linear curvature} \quad S_b = S_b^0 - 2S_b^0 L_b / R_f \quad (2.31);$$

$$\text{Nonlinear quasi-steady} \quad \ln(S_b) = \ln(S_b^0) - 2S_b^0 L_b / (R_f S_b) \quad (2.32);$$

$$\text{With flame thickness} \quad \left( \frac{S_b}{S_b^0} + 2 \ln \left( \frac{S_b}{S_b^0} \right) + \frac{2\delta^0}{R_f} \right) = -2(L_b - \delta^0) / R_f \quad (2.33).$$

Finalmente, a velocidade de chama laminar pode ser obtida através da utilização das formas integrais das expressões analisadas por Gong et al., (2019), juntamente com a relação de densidades entre gases queimados ( $\rho_b^0$ ) e gases não queimados ( $\rho_u$ ), representada na equação 2.34,

$$S_L^0 = S_b^0 \frac{\rho_b^0}{\rho_u \cdot \rho_b^0} \quad (2.34).$$

Além da abordagem a pressão constante, a velocidade de chama laminar também pode ser obtida através da propagação de chama esférica à volume constante. Neste caso, a câmara de confinamento não necessita de um acesso óptico, uma vez que os resultados para velocidade são obtidos através do histórico de pressão na câmara, registrados no decorrer do tempo.

Estudos apontam que a velocidade obtida através desta técnica apresenta menor precisão, em decorrência da não consideração de efeitos de estiramento e da existência de uma relação entre a fração mássica dos gases queimados e a pressão de dentro da câmara que, normalmente, é representada linearmente. Neste sentido, relações entre a fração mássica e a pressão da câmara tem sido alvo de pesquisa, com o objetivo de aumentar a precisão dos resultados. Em contrapartida, outros pesquisadores têm mostrado que a velocidade de chama laminar pode ser extraída diretamente do histórico de pressão, sem efeitos de estiramento, quando os níveis de pressão são superiores a 20% dos níveis iniciais (Chen et al., 2009).

A grande vantagem deste método é a possibilidade de avaliar velocidades de chama em níveis de pressão extremamente elevados, tais como aqueles apresentados por Zhang et al., (2016), que utilizou pressões de 10 atm. Em contrapartida, a grande complexidade na construção da bancada e a necessidade de um método óptico adequado para acompanhar o rápido avanço da frente de chama podem inviabilizar a aplicação deste método.

### 2.3.4 Método do queimador de chama plana

O método do queimador de chama plana vem sendo utilizado e aprimorado para a medição de velocidades de chama adiabáticas para uma série de combustíveis (Francisco e Oliveira, 2018). Este método não necessita de recursos ópticos complexos, pois permite a visualização da chama durante todo o processo de combustão. Apesar de ter sido muito utilizado, este método caiu em desuso devido as altas incertezas associadas as extrapolações numéricas para a velocidade de chama adiabática.

Basicamente, o queimador utilizado neste método é formado por um tubo cilíndrico com a superfície superior selada por um disco poroso. O gás pré-misturado entra pela parte inferior do queimador, passa pelo cilindro e sai através dos orifícios, onde a ignição da mistura ocorre. A ação conjunta do ajuste das vazões dos reagentes e a presença de orifícios promove a formação de uma chama plana sobre o disco. Para garantir maior estabilidade da chama, uma cortina de N<sub>2</sub> pode ser utilizada para evitar o contato entre a chama e o ar presente na vizinhança. Os queimadores disponíveis no mercado possuem duas entradas de gás, sendo uma para a mistura combustível e outra para o nitrogênio (Francisco e Oliveira, 2014).

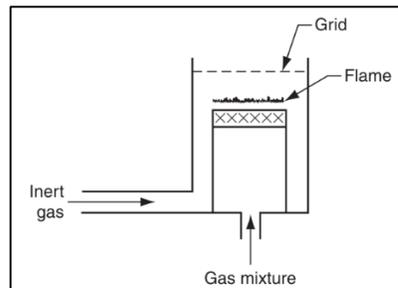
A geometria do queimador permite definir a velocidade de chama como a razão entre vazão volumétrica dos reagentes e a área da chama, assumida como área do disco do queimador. Ou seja:

$$S_L = \frac{\dot{V}_{reag}}{A_{ch}} \quad (2.35).$$

O queimador possui uma entrada de água de arrefecimento que permite avaliar o fluxo de calor fornecido da chama para a água de arrefecimento. Desta forma, a aplicação de uma velocidade de chama promove o distanciamento/aproximação da chama em relação ao queimador, gerando

diferentes fluxos de calor transferidos para a água de arrefecimento. Para um conjunto de velocidades de chama aplicadas, diferentes fluxos de calor são registrados. Com base na curva obtida entre esses pontos, extrapolações numéricas são realizadas para se obter a velocidade de chama na situação de fluxo de calor para a água de arrefecimento nulo. A figura 2.10 mostra um desenho esquemático do queimador utilizado neste método.

Figura 2-10 – Desenho esquemático de um queimador de chama plana



Fonte: Glassman e Yetter (2008)

As vantagens associadas a aplicação deste método são a simplicidade do queimador utilizado e a possibilidade de visualização da chama durante todo o processo de medição, sem a necessidade de recursos ópticos avançados. No entanto, as incertezas associadas a aplicação de extrapolações lineares podem inviabilizar o uso desta técnica.

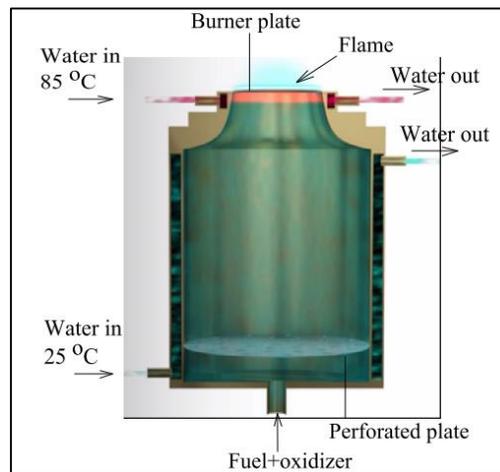
### 2.3.5 Método do fluxo de calor

O método do fluxo de calor surgiu da necessidade de minimizar as incertezas associadas as extrapolações numéricas utilizadas pelo método do queimador de chama plana. Van Maaren et al., (1994) apresentaram um método de medição de velocidade de chama laminar direta, que utiliza um queimador de chama plana adaptado para compensar as perdas de calor durante o processo de combustão.

Basicamente, o fluxo de gás não queimado passa por uma superfície perfurada que tem o objetivo de uniformizar o escoamento. Essa superfície também é responsável por conduzir o escoamento na direção normal à saída do queimador, ou seja, a velocidade de chama é igual a velocidade dos reagentes. Na saída do queimador, a mistura sofre ignição e a chama plana é formada. O perfil de temperaturas radial, gerado pela combustão, pode ser registrado através de

termopares fixados na placa perfurada posicionada na superfície de saída do queimador. Antes de entrar no queimador, os reagentes recebem uma quantidade de energia através de uma jaqueta de aquecimento, fixada na placa perfurada. Para diferentes velocidades de gás (mistura), o perfil de temperaturas é mensurado. Quando o perfil se torna plano, a chama é estabilizada na condição adiabática e a velocidade da chama é laminar. A figura 2.11 apresenta o queimador utilizado no estudo de Goswami et al., (2015).

Figura 2-11 – Representação do método do fluxo de calor



Fonte: Goswami et al., (2015)

A grande vantagem deste método é a determinação direta da velocidade de chama laminar sem a necessidade de extrapolações numéricas. Para isso, a fixação adequada de todos os termopares na região do disco deve ser extremamente precisa, pois resultados imprecisos de velocidade de chama podem ser facilmente obtidos devido a um erro de leitura de temperaturas. Atualmente, as dificuldades associadas a aplicação deste método estão relacionadas a: medição de velocidades de chama maiores do que 80 cm/s; preaquecimento dos reagentes para temperaturas acima de 400 K; utilização de pressões iniciais maiores do que 10 atm (Konnov et al., 2018).

### 2.3.6 Análise comparativa entre os métodos experimentais

Após a apresentação dos métodos experimentais tradicionalmente aplicados no estudo de combustão de misturas de syngas, as vantagens e desvantagens de cada método foram sintetizadas e apresentadas na tabela 2.4.

Tabela 2. 4 – Características dos métodos experimentais tradicionalmente aplicados no estudo de combustão

Método.	Vantagens	Desvantagens
Chama cônica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode ser aplicado para diferentes temperaturas, com diferentes composições em ampla faixa de razão de equivalência;</li> <li>• Método extremamente simples de ser aplicado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado erro obtido para a medição da velocidade de chama adiabática devido ao efeito de parede;</li> <li>• Dificuldade na determinação da área superficial da frente de chama.</li> </ul>
Estagnação de chama	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aproximação de uma chama na condição adiabática, devido às perdas de calor para o queimador serem negligenciáveis;</li> <li>• Possibilidade de estudo do efeito do estiramento em condições próximas à extinção da chama.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extrapolação linear dos resultados para a determinação da velocidade de chama sem estiramento, pode provocar aumento da incerteza de medição</li> </ul>
Propagação de chama esférica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilidade de medir a velocidade de chama adiabática em elevadas pressões.</li> <li>• Medição da velocidade de chama para uma ampla faixa de razão de equivalência, temperatura dos reagentes e diversas misturas combustíveis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Maior complexidade na construção da bancada, devido às altas pressões na câmara,</li> <li>• Necessidade de um método óptico adequado para acompanhar o rápido avanço da frente de chama</li> <li>• Extrapolação linear dos resultados para a determinação da velocidade de chama adiabática, o que resulta no aumento da incerteza de medição</li> </ul>
Chama plana	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicidade do queimador</li> <li>• Visualização da chama durante todo o processo de medição</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A incerteza de medição associada a aplicação de extrapolações lineares.</li> </ul>
Fluxo de calor	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinação direta da velocidade de chama adiabática sem a necessidade de extrapolações numéricas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dificuldades para medições maiores do que 80 cm/s;</li> <li>• Preaquecimento dos reagentes para temperaturas acima de 400 K;</li> <li>• Pressões iniciais maiores do que 10 atm (Konnov et al., 2018);</li> <li>• Solda dos termopares na placa de injeção precisa ser realizada com elevada precisão.</li> </ul>

Fonte: adaptado de Francisco e Oliveira (2014).

Com base nas informações avaliadas nesta seção, podemos observar que diferentes métodos podem ser aplicados para a medição de velocidades de chama laminares. Em cada caso, diferentes níveis de precisão podem ser obtidos.

Neste trabalho, o método do queimador de chama plana foi utilizado, devido a disponibilidade de um queimador de chama plana, instalado no laboratório da universidade.

## 2.4 ANÁLISE NUMÉRICA DE CHAMAS LAMINARES 1D

Esta seção tem por objetivo apresentar conceitos e informações relacionadas a análise numérica utilizada na resolução de problemas de combustão. Inicialmente, uma introdução apresentando o desenvolvimento histórico resumido dos códigos será realizada. Em seguida, os principais códigos desenvolvidos para a análise de uma chama laminar unidimensional, seus desenvolvedores e principais características serão apresentados. Ao final do capítulo, informações relacionadas ao código utilizado nas simulações numéricas, bem como os respectivos mecanismos de cinética química utilizados neste trabalho serão apresentadas.

### 2.4.1 Introdução aos códigos numéricos para a combustão

De acordo com o conteúdo apresentado na seção 2.1.3, sabemos que as equações que modelam o comportamento de uma chama laminar, pré-misturada e unidimensional podem ser solucionadas através de mecanismos cinéticos detalhados. Tais mecanismos alimentam códigos numéricos desenvolvidos especificamente para modelar o comportamento de chamas laminares pré-misturadas. A atuação conjunta de códigos e mecanismos tem sido aplicada para avaliar efeitos químicos, térmicos e a influência de parâmetros da combustão sobre os resultados de velocidade de chama laminar.

A criação e o aprimoramento de códigos computacionais e mecanismos cinéticos que auxiliam na resolução de problemas pela abordagem numérica são de fundamental importância para o desenvolvimento tecnológico da área da combustão. A análise numérica teve seu início por volta dos anos 70, quando Spalding et al., (1971) desenvolveram um procedimento de cálculo baseado em uma malha uniforme para a propagação unidimensional de chamas laminares de  $H_2/O_2$ . Mais tarde, Tsatsaronis G. (1978) seguiu o modelo de Spalding et al., (1971) para avaliar a velocidade de chama laminar de misturas de  $CH_4/O_2 + ar$ . No final da década, Warnatz et al., (1979) modelaram equações de conservação para chamas laminares considerando modelo de transporte multicomponente para a decomposição de ozônio,  $H_2/O_2$  e  $H_2/CO$  pré-misturadas em ar.

Seguindo o desenvolvimento da abordagem numérica, Smooke et al., (1982) propuseram a utilização de uma metodologia de malha adaptativa para o cálculo da velocidade de chama laminar, reduzindo significativamente o esforço computacional, sem redução da acurácia dos resultados de velocidade.

Baseando-se nessa metodologia, Kee et al., (1985) deram importantes passos para simulações numéricas de chamas laminares pré-misturadas, ao desenvolverem o código mundialmente conhecido como código *PREMIX* (ou em inglês, *PREMIX CODE*), extensivamente utilizado nos estudos da atualidade.

Desde então, diversos pesquisadores vêm contribuindo com o desenvolvimento do código *PREMIX*, seja através da introdução de equações de estado (Marchionni et al., 2007) ou da revisão de cálculo de propriedades de transporte (Brow et al., 2011).

#### **2.4.2 Códigos para chamas laminares unidimensionais**

Além do código *PREMIX*, outros códigos importantes foram desenvolvidos a partir de diferentes métodos numéricos e formas de discretização. Alguns desses códigos são:

- *CANTERA*;
- *FLAMEMASTER*;
- *COSILAB/RUNIDL*;
- *CHEM1D*;
- *ASURF1D*;
- *OPENSMOKE++*;
- *AGNISOFIT*.

Konnov et al., (2018) reuniu e avaliou as principais características dos códigos mencionados acima. As principais informações apresentadas em seu trabalho estão sintetizadas na tabela 2.5.

Tabela 2. 5 – Principais códigos para a combustão

Código	Referência	Propagação de chama	Método
PREMIX	Kee et al, (1985)	FPF, CPF	FDM
CANTERA	Goodwin et al, (2009)	FPF, CPF	FDM
FLAMEMASTER	H. Pitsch, (1998)	FPF, CPF	-
COSILAB/RUN1DL	B. Rogg, (1995)	FPF, CPF, OPF	FDM
CHEM1D	L. Somers, (1994)	FPF, CPF, OPF	FVM
ASURF1D	Chen et al, (2009)	FPF, CPF, OPF	FVM
OPENSMOKE++	Cuoci et al, (2015)	FPF, CPF	FVM
AGNISOFIT	R. Padmanabha, (2016)	FPF, CPF	FVM
FPF - Freely propagating flame CPF - Stagnation flame/Counterflow premixed flame OPF - Outwardly propagating spherical flame		FDM - Finite difference method FVM - Finite volume method	

Fonte: adaptado de Konnov et al., (2018)

A tabela 2.5 também apresenta os desenvolvedores, tipos de propagação de chamas, métodos numéricos utilizados e as diferentes formas de discretização. O código utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi o código *PREMIX CODE*, disponibilizado no Pacote *CHEMKIN* e comercializado pela *ANSYS*. Este código foi selecionado devido a sua disponibilidade de licença nos computadores da universidade. Para realizar as simulações, três mecanismos de cinética química renomados e recentemente aprimorados foram selecionados para alimentar o código *PREMIX*. A próxima seção tem por objetivo realizar uma breve apresentação dos mecanismos selecionados.

### 2.4.3 Mecanismos cinéticos selecionados

Neste trabalho, a velocidade de chama laminar foi numericamente avaliada através de simulações realizadas com o pacote *CHEMKIN*, devidamente licenciado e disponibilizado nos computadores da Universidade do Estado de Santa Catarina. Dentro deste pacote, é possível simular o fenômeno da combustão através do modelo unidimensional de propagação livre da chama laminar, alimentando-o com um mecanismo de cinética química.

Dos capítulos anteriores, sabemos que o processo de combustão é composto por diversas reações elementares que ocorrem simultaneamente em diferentes taxas de reação. Esse conjunto

de reações define a reação global de combustão, na qual um combustível pré-misturado com ar transforma-se em produtos de combustão após sua ignição. O conjunto de todas as reações elementares, suas taxas de reações, suas propriedades termodinâmicas e de transporte formam um mecanismo de cinética química. Vários pesquisadores trabalham desenvolvendo mecanismos de cinética química, com o objetivo de prever comportamento de uma determinada mistura, quando submetida ao processo de combustão. Neste trabalho, quatro mecanismos de cinética química foram utilizados, sendo eles o mecanismo Goswami (2014), o mecanismo de FFCM-1 (2016), o mecanismo San Diego (2016) e o mecanismo HP-Mech (2017).

O mecanismo de Goswami (2014) foi desenvolvido por um grupo de pesquisadores da Universidade Técnica de Eindhoven – Holanda. Seu desenvolvimento foi detalhado em um estudo científico intitulado *Laminar burning velocity of lean H<sub>2</sub>/CO mixtures at elevated pressure using the heat flux method*, publicado na revista *International Journal of Hydrogen Energy*. Nesse estudo, os pesquisadores utilizaram o método do fluxo de calor para a realização dos experimentos, considerando misturas pobres de H<sub>2</sub>/CO nas frações de (50/50) e (85/15), duas misturas oxidantes compostas de O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>-He, e condições de temperatura ambiente e pressão de 1 a 9 atm. Goswami et al., (2014) realizaram diversos experimentos e em seguida, propuseram o desenvolvimento de um mecanismo de cinética química capaz de descrever o comportamento das misturas testadas. Para isso, os autores consideraram o mecanismo original desenvolvido por Konnov et al., (2007), além de diversos coeficientes de taxas de reação atualizados, obtidos em outros estudos científicos. A lista completa de todas as reações detalhadas e dos coeficientes de taxa utilizados podem ser encontrados no trabalho de Goswami et al., (2014). Após as alterações aplicadas no mecanismo de Konnov et al., (2007), os autores validaram o mecanismo atualizado através da comparação com resultados experimentais. Ao final do estudo, eles observaram boa concordância entre os seus resultados experimentais e aqueles obtidos com o mecanismo atualizado. A comparação entre os resultados disponíveis na literatura e os resultados numéricos também foi satisfatória, completando a validação do mecanismo proposto.

O mecanismo denominado *Foundational Fuel Chemistry Model* (FFCM-1) é o resultado de uma colaboração de pesquisa contínua entre o grupo de pesquisa de Hai Wang (Universidade de Stanford) e Gregory Smith (Instituto de pesquisa de Stanford). Este mecanismo (ou modelo de reação, como os autores o denominam) foi desenvolvido para trabalhar com pequenos combustíveis de hidrocarbonetos. De acordo com as informações disponíveis no site da Universidade de

Stanford, a versão atual do FFCM-1, considerou as reações de espécies  $C_{0-2}$  e alvos de combustão de  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_4$  e um conjunto limitado de dados de  $C_2H_6$ . Deste modo, a versão disponível (2016) está apta para trabalhar com misturas compostas por  $H_2$ ,  $H_2/CO$ ,  $CH_2O$  e  $CH_4$ .

O terceiro mecanismo selecionado para este estudo foi o mecanismo San Diego. Este é um importante mecanismo de cinética química que apresentou sua primeira versão em meados de 2001 e vem sendo aprimorado e atualizado até os dias atuais. Seus criadores pertencem ao grupo de pesquisa em combustão da Universidade da Califórnia – San Diego, Estados Unidos. Esse mecanismo já apresentou diversas versões, que se diferenciam pelas atualizações realizadas e pelo tipo de aplicação específico. No site do grupo, estão disponibilizadas todas as versões existentes, além da documentação associada a cada versão e a descrição das atualizações realizadas. Neste trabalho, a versão completa do mecanismo com atualizações que datam do ano de 2016 foi utilizada. Esta é a versão mais recente disponível do mecanismo. Embora essa versão seja nomeada “completa”, os pesquisadores do grupo de pesquisa deixam claro a filosofia sob a qual o mecanismo foi construído, informando que apenas as reações necessárias para descrever o fenômeno de combustão estão incorporadas. Neste sentido, as reações menos impactantes não estão incorporadas na estrutura do mecanismo, evitando assim o aumento da incerteza global associado as previsões.

Por fim, o Mecanismo HP-Mech (2017) foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Princeton, nos Estados Unidos. Em seu trabalho, publicado na revista *Proceedings of the Combustion Institute*, os pesquisadores propuseram aumentar a previsão do mecanismo de cinética química de Burke et al., (2013) através de atualizações em reações chave que descrevem a combustão de  $H_2/O_2$ . Neste sentido, eles atualizaram os coeficientes de taxa de uma série de reações, que foram obtidos com base em cálculos de química quântica de alto nível e experientes em tubos de choque de elevada precisão. Deste modo, um novo mecanismo intitulado HP Mech foi proposto. Após as alterações, Yang et al., (2017) validaram o mecanismo proposto através da comparação com resultados experimentais, obtidos para misturas de  $H_2/O_2$ , diluídas em  $CO_2$  (34%) e He (65%), nas razões de equivalência de 0.3 e 2.5, para um amplo intervalo de pressões (0,25 até 20 atm). Os experimentos foram realizados através de propagações de chamas a pressão constante. A comparação entre resultados obtidos com o mecanismo HP-Mech e os resultados experimentais apresentou boa concordância, e Yang et al., (2017) obtiveram a validação do mecanismo.

A tabela 2.6 sintetiza as principais características de cada mecanismo cinético utilizado neste trabalho.

Tabela 2. 6 – Mecanismos de cinética química

Mecanismo	Desenvolvedores	Universidade (País)	Versão	Finalidade	Reações	Espécies
Goswami	Goswami et al.	Universidade de Eindhoven (Holanda)	2014	Combustão de H <sub>2</sub> /CO nas frações de (50/50) e (85/15), para pressões de (1 até 9 atm)	52	16
FFCM-1	Smith G, Tao Y, Wang H.	Universidade de Stanford (Estados Unidos)	2016	Combustão de H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /CO, CH <sub>2</sub> O e CH <sub>4</sub>	291	37
San Diego	Grupo de pesquisa UC – SanDiego.	Universidade da Califórnia (Estados Unidos)	2016	Mecanismo completo desenvolvido para trabalhar com diferentes misturas.	270	58
HP-Mech	Yang et al.	Universidade de Princeton (Estados Unidos)	2017	Combustão de H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /diluente, em pressões de (0,25 até 20 atm)	615	92

As informações reunidas na tabela 2.6 são importantes e serão utilizadas para avaliar as diferenças entre os resultados numéricos e experimentais, obtidos posteriormente.

## 2.5 MEDIÇÕES DE VELOCIDADE DE CHAMA

A partir dos métodos descritos acima, inúmeros estudos de medição de velocidade de chama vêm sendo desenvolvidos. Esta seção tem o objetivo de apresentar os estudos mais recentes de velocidade de chama laminar de misturas de syngas avaliadas em diferentes condições de pressão, temperatura, razão de equivalência e composição. Para isso, um estudo de revisão sobre os principais trabalhos publicados em revistas científicas internacionais foi realizado.

### 2.5.1 Chamas de syngas

Misturas binárias de syngas compostas por H<sub>2</sub> e CO podem ser obtidas através da gaseificação da biomassa, desde que processos de limpeza e purificação de gás sejam acoplados nas instalações de gaseificação. Essas misturas despertaram o interesse da comunidade científica,

devido a sua alta concentração de  $H_2$ , (geração de energia de alta eficiência) e a baixa emissão de gases poluentes associada à sua combustão.

Neste sentido, Fu et al., (2013) utilizaram o método de chama cônica juntamente com o auxílio de lasers (OH-PLIF) para investigar os efeitos da concentração de  $H_2$  sobre a estrutura e a velocidade de chama laminar de misturas de syngas ( $H_2/CO$ ). Eles observaram variações estruturais interessantes devido a alteração da concentração de  $H_2$ . Inicialmente, Fu et al., (2013) observaram que a altura da chama diminuiu com o acréscimo de  $H_2$ , sendo que a taxa de redução da altura da chama diminuiu para um aumento da razão de equivalência. Também foi observado que os efeitos da radiação se alteram devido a variação na emissão de  $CO_2$  (casos de menores concentrações de  $H_2$ ) ou emissão de vapor de água (casos de maiores concentrações de  $H_2$ ). Para os resultados de velocidade de chama laminar, eles observaram que o aumento da concentração de  $H_2$  gera um aumento não linear da velocidade de chama laminar, além de proporcionar maior estabilidade para a chama e maior intervalo de razão de equivalência de trabalho. Ao final do estudo, Fu et al., (2013) identificaram que para misturas com baixas concentrações de  $H_2$ , a reação mais importante para a produção de  $H$  é a reação R29:  $CO + OH = CO_2 + H$ . Já para as misturas com altas concentrações de  $H_2$ , a reação dominante é R3:  $H_2 + OH = H_2O + H$ .

No ano seguinte, Zhang et al., (2014) também utilizaram misturas binárias de  $H_2/CO$  para investigar os efeitos da fração de  $H_2$  e da razão de equivalência sobre a velocidade de chama laminar determinada pelo método de fluxo contracorrente. Variando a concentração de  $H_2$  de 2% até 90%, em razões de equivalência de 0,4 até 0,7, eles propuseram um novo método de extrapolação não-linear que considera os efeitos de estiramentos não lineares da chama. Em seus resultados, eles observaram uma divergência significativa quando comparados aos resultados da literatura, especialmente para misturas ricas. Zhang et al., (2014) justificaram essas diferenças devido a utilização de seu método de extrapolação não-linear. Eles também observaram que para uma adição  $H_2$  de até 15%, a velocidade de chama laminar cresce significativamente de modo não-linear. No entanto, de 15% até 90%, a taxa de crescimento da velocidade de chama diminui consideravelmente, crescendo linearmente com a concentração de  $H_2$ . Zhang et al., (2014) também determinaram a velocidade de chama laminar através de mecanismos de cinética química. Eles observaram que o mecanismo Frassoldati (2007) gerou resultados significativamente menores em relação aos outros mecanismos, especialmente para maiores razões de equivalência. Já os

mecanismos de Li (2007) e de Davis (2005) superestimaram a velocidade de chama laminar sensivelmente.

Mais tarde, Xie et al., (2016) investigaram o fenômeno de propagação de chamas binárias, identificando seus efeitos sobre a medição da velocidade de chama laminar. Para este estudo, eles utilizaram o método de chama esférica e submeteram diferentes misturas  $H_2/CO$  em elevadas pressões. Inicialmente, eles observaram que durante o início da propagação, os efeitos de estiramento mantêm a superfície de chama suave e estável. Com o aumento do raio da chama, os efeitos de estiramento tornam-se menores e o surgimento de instabilidades intrínsecas à propagação de chama aparecem. Através do aumento de concentração de  $H_2$ , Xie et al., (2016) observaram que o surgimento de estruturas celulares (diretamente ligadas a instabilidades) ocorre com mais facilidade. Eles também avaliaram os raios críticos em relação a condições de pressão, razão de equivalência e concentração de  $H_2$ . Foi observado que o aumento dos níveis de pressão inicial provocou uma diminuição nos raios críticos. Contudo, verificou-se que alteração da razão de equivalência tem efeitos diferentes sobre os valores de raio crítico para cada concentração de  $H_2$ . Com relação a velocidade de chama laminar, Xie et al., (2016) observaram que as instabilidades (que aceleram a frente de chama) impactaram significativamente na medição da velocidade de chama laminar, especialmente para a condições de altas frações de  $H_2$  e elevadas pressões. Deste modo, eles utilizaram os resultados de expoentes de aceleração e propuseram um método para determinar velocidades laminares com maior acurácia. Eles consideraram diferentes misturas de  $H_2/CO$ , em pressões de 0,4 até 0,6 MPa e razões de equivalência de 0,5 até 0,9. No entanto, seus resultados não mostraram diferenças significativas entre a consideração de instabilidades intrínsecas a propagação e ao método tradicional já aplicado.

A análise dos efeitos de diluição de misturas binárias de syngas ( $H_2/CO$ ) em diferentes gases e atmosferas também vêm sendo muito avaliada nas últimas décadas. Essas pesquisas são importantes pois o gás de gaseificação da biomassa em sua forma completa é composto por misturas de  $H_2/CO/CO_2/N_2/CH_4$ , vapor d'água e partículas de alcatrão, em proporções variadas. Estudar o comportamento da velocidade de chama laminar de misturas de syngas diluídas em atmosferas diferentes é de extrema importância para entender o comportamento deste combustível e viabilizar sua aplicação.

Neste sentido, Burbano et al., (2011) aplicaram o método de chama cônica e determinaram velocidades de chama laminar para misturas de  $H_2/CO$  diluídas em  $N_2$  ou  $CO_2$ , em condições de

pressão e temperatura próximas as do nível do mar (0,95 atm e 303 +/- 2 K). Eles observaram que a diluição de misturas equimolares de H<sub>2</sub>/CO em N<sub>2</sub> reduz consideravelmente a velocidade de chama laminar, devido a diminuição da liberação de calor e ao aumento da capacidade térmica dos produtos de combustão. A diminuição da capacidade térmica provoca uma redução nas temperaturas de chama, que conseqüentemente reduzem as velocidades de chama laminares. Para a diluição a base de CO<sub>2</sub> uma maior redução da velocidade laminar foi observada em comparação a diluição com N<sub>2</sub>. Esse comportamento é justificado devido ao aumento da capacidade térmica dos produtos e diminuição na liberação de calor que ocorre de forma mais expressiva, na utilização de CO<sub>2</sub>. Além disso, à dissociação de CO<sub>2</sub> durante a combustão também sofre alteração. Através da comparação dos resultados, Burbano et al., (2011) observaram que uma diluição de 10% de CO<sub>2</sub> reduz a velocidade de chama laminar em uma proporção equivalente a uma diluição de 20% de N<sub>2</sub>.

No ano seguinte, Wang et al., (2012) desenvolveram um estudo muito completo através do método da propagação de chama esférica em volume constante. Neste estudo, eles analisaram a influência das concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> sobre a velocidade de chama laminar de misturas de syngas compostas por H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Wang et al., (2012) substituíram o ar padrão por O<sub>2</sub> devido à falta de dados de velocidade de chama para misturas oxi-combustíveis. Inicialmente, eles observaram que o aumento da concentração de H<sub>2</sub> aumenta os níveis de velocidade de chama laminar, dentro do intervalo avaliado (10 - 70% de H<sub>2</sub> no combustível). Após o aumento de concentração de diluente (40% - 70% de CO<sub>2</sub> no oxidante), uma queda da velocidade de chama laminar foi observada. Wang et al., (2012) também observaram que os efeitos de aumento da velocidade de chama causados pela adição de H<sub>2</sub> diminuem quando são avaliados para misturas com altas concentrações de diluente. Em uma segunda análise, Wang et al., (2012) aumentaram os níveis de pressão e observaram uma queda significativa da velocidade de chama laminar. Então, eles determinaram resultados numéricos através do mecanismo de Davis (2005) e observaram boa concordância apenas para misturas com baixas concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, em pressão atmosférica. Por fim, através de uma análise de sensibilidade da velocidade de chama laminar em relação as concentrações de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, eles verificaram que CO<sub>2</sub> atua como um inibidor do processo de combustão de um oxi-combustível, devido a competição entre as reações R12:  $H + O_2 (+M) = HO_2 (+M)$  e R1:  $H + O_2 = O + OH$  pelo consumo de H. Desta forma a competição entre as reações R12 e R1 se torna um limitante das taxas de reação.

No mesmo ano, He et al., (2012) investigaram os efeitos da variação da concentração de  $H_2$  sobre a velocidade de chama laminar de misturas de syngas pobres e estequiométricas, tipicamente compostas por  $H_2/CO/CH_4/N_2/CO_2$ . Em seu estudo, eles consideraram seis diferentes composições de syngas, variando as concentrações de  $H_2/CO/CH_4$  e mantendo constantes as concentrações de  $N_2$  e  $CO_2$ . Através do método de chama cônica, He et al., (2012) observaram que a velocidade de chama laminar aumentou quase linearmente com o incremento de  $H_2$ . No entanto, em termos de composição total da mistura de syngas e ar, a concentração de  $H_2$  avaliada foi relativamente baixa, fato que justifica o comportamento quase linear da velocidade. Eles também observaram que o aumento da concentração de  $H_2$  provoca uma maior produção de radicais H e OH, que promovem o processo de combustão. Ainda, foi verificado que esta produção é diretamente proporcional a razão de equivalência. Ao final de seu estudo He et al., (2012) observaram que o mecanismo de cinética GRIMECH 3.0 superestimou a velocidade de chama laminar em comparação aos resultados experimentais e aos resultados do mecanismo de cinética USC II. Para misturas pobres, o mecanismo USC II apresentou maior concordância com diferenças máximas de 5%.

Anos mais tarde, Lapalme e Seers (2014) também estudaram a influência da composição do syngas sobre a velocidade de chama laminar de misturas multicomponentes. Através do método de chama cônica, eles avaliaram os efeitos da fração de  $H_2/CO$  (1:3, 1:1, 3:1), da concentração de diluente  $CO_2$  (0 até 40%), da adição de  $CH_4$  (0 até 40%) e da variação de temperatura. Inicialmente, eles observaram que maiores velocidades de chama laminares são obtidas para misturas com maior concentração de  $H_2$  devido ao aumento da difusividade mássica e térmica da mistura. Eles também observaram que a localização da máxima velocidade de chama laminar em relação a razão de equivalência varia quando a concentração  $H_2$  é alterada. Com o aumento da concentração de  $H_2$ , o ponto de máxima velocidade de chama se desloca gradualmente para região de misturas pobres. Em seguida, Lapalme e Seers (2014) diluíram as misturas de  $H_2/CO$  e observaram o decréscimo significativo da velocidade de chama laminar devido ao aumento de concentração de  $CO_2$ . Nesses casos, a localização de razão de equivalência correspondente a máxima velocidade de chama não foi significativamente alterada. Na terceira análise, Lapalme e Seers (2014) observaram que a progressiva adição de  $CH_4$  induziu um decaimento exponencial da velocidade de chama laminar. Além disso, o ponto de razão de equivalência de máxima velocidade laminar diminuiu consideravelmente. Por fim, eles aplicaram temperaturas iniciais de 298, 350, 400 e 450 K e verificaram o aumento da velocidade de chama, como esperado.

Seguindo a mesma linha de estudos, Voss et al., (2014) estudaram os efeitos da diluição de misturas de  $H_2$  e  $H_2/CO$  em nitrogênio. Eles utilizaram o método do fluxo de calor para determinar a velocidade de chama laminar em uma ampla faixa de razão de equivalência e diferentes frações de  $H_2/CO/N_2$ . Eles observaram velocidades de chama consideravelmente menores em comparação aos resultados sem diluição, disponíveis na literatura. Para as misturas de  $H_2/N_2 = 50/50$ , Voss et al., (2014) obtiveram resultados máximos de 62 cm/s. Em seguida, eles propuseram investigar os efeitos da concentração de  $H_2$  mantendo a razão de equivalência constante. Ao diminuir a concentração de  $H_2$ , eles observaram uma queda significativa dos resultados de velocidade de chama, sendo que, para a fração  $H_2/N_2 = 0,25$ , as velocidades máximas atingiram 18 cm/s. Na segunda etapa, monóxido de carbono foi adicionado as misturas de syngas, e Voss et al., (2014) puderam observar o aumento da velocidade de chama laminar com o aumento da razão  $H_2/CO$ . Para frações fixas de  $H_2/CO$ , eles observaram que a velocidade de chama laminar decresce com o aumento da fração de  $N_2$ . Por fim, Voss et al., (2014) também avaliaram os efeitos da difusão térmica sobre a velocidade de chama laminar de misturas de  $H_2/CO/N_2$ . Para esta análise, diferentes modelos de difusão térmica, baseados em coeficientes de difusão médios de mistura ou modelos de difusão multicomponente foram considerados. Eles verificaram que a difusão térmica tem efeito significativo sobre a velocidade de chama laminar de misturas razoavelmente diluídas e de misturas com altas razões  $H_2/CO$ . Neste sentido, foi observado que o efeito da difusão térmica diminui com a diminuição da razão  $H_2/CO$  ou o aumento de concentração de  $N_2$ .

Em 2015, os efeitos da concentração de  $H_2$ , da razão de equivalência e da diluição em  $N_2$  e  $CO_2$  sobre velocidades de chama de syngas, foram investigados por Wang et al., (2015). Em seu estudo, condições de pressão e temperatura ambientes foram aplicadas e dois métodos de medição experimentais, sendo eles, o método do fluxo de calor e o método de chama cônica, foram utilizados. Wang et al., (2015) abordaram uma ampla faixa de razão de equivalência (0,6 até 5,6) com frações de  $H_2/CO$  variando de 5/95 até 75/25 e porcentagem de diluição de até 60%. Inicialmente, eles consideraram uma fração fixa de  $H_2/CO$  e determinaram resultados para o intervalo de razão de equivalência estipulado. Eles observaram que a máxima velocidade de chama laminar de syngas se localizou em uma região mais rica em comparação a outros combustíveis comuns, tais como o metano. Aumentando a concentração de  $H_2$  na mistura, eles observaram o aumento da velocidade de chama laminar devido ao aumento da difusividade térmica. Ainda, foi observado que o ponto de velocidade máxima aumentou com o aumento de  $H_2$ , devido à alta

reatividade química de  $H_2$ . Em seguida, Wang et al., (2015) avaliaram a influência da diluição da mistura, adicionando cerca de 40% de  $N_2$  ou 40% de  $CO_2$ . Interessantes observações foram realizadas nesta etapa. Primeiramente, uma redução significativa na velocidade de chama laminar foi verificada devido a alteração dos poderes caloríficos e difusividades térmicas das misturas. Diferenças de até quatro vezes foram observadas entre as máximas velocidades de chama laminar com e sem a presença de diluente. No entanto, os efeitos da adição de diluente variam de acordo com as frações de  $H_2/CO$ . Em comparação ao tipo de diluente utilizado, Wang et al., (2015) observaram que a taxa de decréscimo da velocidade de chama laminar foi maior para a utilização de  $CO_2$  em comparação a  $N_2$ , e esta taxa aumenta com o aumento da razão de equivalência. Ao final, foi observado que o mecanismo de Davis mais se aproximou dos resultados experimentais.

No ano seguinte, Shang et al., (2016) estudaram os efeitos de diluição de  $H_2/CO$  em altas concentrações de  $N_2$  ou  $CO_2$ , através do método de chama cônica. Em seu estudo, eles propuseram um processamento de dados baseado em extrapolações não lineares, que reduziu significativamente as incertezas associadas aos efeitos de alongamento da chama. Eles observaram boa concordância entre seus resultados e os resultados numéricos gerados pelos mecanismos de Li (2007) e Davis (2005). Eles também verificaram que a determinação precisa das frações molares de H e OH é de fundamental importância para o cálculo das velocidades de chama laminar, uma vez que a concentração desses radicais tem alto impacto nos resultados de velocidade. Também foi observado que a diluição a base de  $CO_2$  provocou maior impacto sobre os resultados devido a ação conjunta dos efeitos químicos (participação de  $CO_2$  nas reações químicas da combustão) e térmicos (redução da temperatura da chama e das concentrações de radicais). Seus estudos mostraram que os efeitos térmicos associados a diluição com  $CO_2$  representam mais de 85% da redução das velocidades de chama, sendo que os fatores químicos, associados a reações diretas e reações de terceiro corpo de colisão que  $CO_2$  participa, correspondem a menos de 15%.

Por fim, Li et al., (2016) propuseram estudar a influência da diluição sobre a velocidade de chamas laminares de misturas de syngas padrão, através do método da propagação de chama esférica em volume constante. Neste estudo, eles consideraram misturas de  $H_2/CO$  de 30/70, 50/50 e 70/30, em diferentes frações de diluição (0 até 50%). Como material diluente, Li et al., (2016) adicionaram frações de  $N_2$  ou  $CO_2$  em suas misturas. Inicialmente, foi verificado que a velocidade de chama laminar foi diretamente proporcional a concentração de  $H_2$  e a razão de equivalência aplicada. Também foi observado que a velocidade de chama laminar decresceu com o aumento de

fração de diluente, sendo que as misturas contendo  $N_2$  apresentaram maiores níveis de velocidades de chama em comparação as misturas diluídas com  $CO_2$ . Em seguida, Li et al., (2016) realizaram uma análise de sensibilidade para explicar esse comportamento. Eles observaram que a adição de  $N_2$  não altera as reações químicas elementares da combustão, sendo que  $CO_2$  participa diretamente em uma das reações mais importantes de todo o processo, relacionada ao decréscimo de radicais H. Por fim, eles propuseram investigar a influência dos efeitos térmicos, químicos e de transporte presentes na diminuição da velocidade de chama laminar, devido a adição de compostos diluentes. Eles observaram que os efeitos de transporte são negligenciáveis em comparação aos outros efeitos. Já os efeitos térmicos e químicos influenciaram significativamente a redução da velocidade de chama laminar devido a adição de  $N_2$  ou  $CO_2$ .

Além dos trabalhos que avaliaram a concentração de  $H_2$  e os efeitos de diluição sobre velocidades de chama, outros estudos interessantes também foram desenvolvidos. Neste sentido, Das et al., (2011) propuseram avaliar a influência da adição do vapor de água sobre a velocidade de chama laminar de misturas de syngas para diferentes frações de  $H_2/CO$ . Para uma temperatura de 323 K e diferentes razões de equivalência, eles aplicaram o método de fluxo contracorrente para avaliar misturas de syngas compostas por  $H_2/CO = 0,053, 0,111, 0,176, 0,250$  e  $1,0$ , com adição de vapor de água de até 35%. Inicialmente, eles observaram que em misturas com altas concentrações de CO e adição de água de até 15%, a velocidade de chama laminar aumentou. No entanto, quando a quantidade de vapor de água adicionada passou de 15% até 35%, a velocidade de chama laminar decresceu. Já para o caso de altas concentrações de  $H_2$ , Das et al., (2011) verificaram que a adição de vapor de água diminuiu a velocidade de chama laminar. Com base nesses resultados, eles mostraram que a adição de vapor de água tem efeito de diluente, diminuindo a temperatura de chama adiabática e conseqüentemente a velocidade de chama laminar. Este efeito é verificado para misturas com mais de 15% de adição de água. No entanto, quando a adição de água está abaixo dos 15%, os efeitos térmicos foram superados pelos efeitos químicos da adição de água, provocando o aumento da velocidade de chama laminar, como observado para misturas ricas em CO. Através de uma análise de caminhos de reação realizada pelo mecanismo de Li (2005), Das et al., (2011) verificaram que, nos casos de misturas ricas em CO, a adição de vapor de água aumentou a produção de radicais OH, os quais proporcionam um caminho de consumo final de CO. Deste modo, a velocidade de chama laminar aumentou significativamente, mesmo com a simultânea redução da temperatura de chama adiabática. Nos casos de misturas ricas em hidrogênio ou casos

de  $H_2/CO = 50/50$ , poucas alterações foram observadas em relação as temperaturas adiabáticas ou aos perfis de radicais livres. Uma vez que os efeitos químicos não mostraram grande impacto nesses casos, os efeitos térmicos reduziram a velocidade de chama laminar.

Munajat et al., (2012) também investigaram os efeitos da presença de vapor de água e de partículas de alcatrão sobre a velocidade de chama laminar de misturas de gás de gaseificação da biomassa. Tais compostos sempre estão presentes nos gases de gaseificação da biomassa, mas nem sempre são considerados em estudos de velocidade de chama. Deste modo, Munajat et al., (2012) avaliaram separadamente os efeitos da presença de cada fator sobre as velocidades de chama, em diferentes níveis de preaquecimento. Para misturas compostas por  $(CO/H_2/CH_4/CO_2/N_2)$ , eles observaram que o preaquecimento das misturas combustíveis (até 423 K) provoca o aumento da velocidade de chama, devido ao aumento da difusividade térmica e das temperaturas de chama adiabáticas. Durante a avaliação de concentração vapor de água, eles observaram uma diminuição da velocidade de chama laminar, devido a diminuição da temperatura de chama adiabática causada pelos efeitos de reatividade térmica. Em relação a presença de alcatrão, eles observaram um comportamento não monotônico da velocidade de chama laminar. Além disso, foi verificado que a velocidade de chama decresceu com a adição de alcatrão até 2.5% e então aumentou de 2.5% até 10% de concentração de  $C_6H_6$  na mistura, devido a dominância dos efeitos de difusão. No entanto, o incremento da velocidade está ligado a dominância dos efeitos térmicos e químicos combinados.

Anos depois, Sun et al., (2016) propuseram estudar os efeitos da presença de vapor de água na mistura combustível de um modo diferente. Em seu estudo, eles avaliaram a substituição de ar padrão por atmosferas de  $O_2/H_2O$ , averiguando as principais modificações desta combustão específica em relação a combustão com ar padrão. Sun et al., (2016) avaliaram diferentes frações de misturas binárias de syngas ( $H_2/CO$ ). Inicialmente, eles observaram que o aumento da concentração de  $H_2$  presente na mistura promove o crescimento da velocidade de chama laminar. Este crescimento também foi observado para o aumento da razão de equivalência 0,6 até 1,3. A partir deste ponto, a velocidade de chama atingiu seu pico e decresceu até  $\phi = 2,0$ . Através de um mecanismo de cinética química modificado, Sun et al., (2016) realizaram diferentes análises de sensibilidade a fim de investigar as reações mais importantes para a combustão em atmosferas  $O_2/H_2O$ . Através da variação da razão de equivalência da mistura, eles observaram que as reações mais importantes para esta combustão são a R13:  $H_2O + H_2O = H + OH + H_2O$  e a R15:  $H + O_2 (+H_2O) = HO_2 (+H_2O)$ . Ao final do estudo, Sun et al., (2016) compararam os processos de

combustão em ar padrão e em atmosferas  $O_2/H_2O$ . Eles observaram que, para a combustão em  $O_2/H_2O$ , as reações R1:  $H + O_2 = O + OH$  e R15:  $H + O_2 (+H_2O) = HO_2 (+H_2O)$  apresentaram coeficientes de sensibilidade significativamente maiores em relação a combustão em ar padrão. Além disso, a presença de  $H_2O$  promoveu a reação reversa R4:  $OH + OH = O + H_2O$ . Essas mudanças alteram os resultados de velocidade de chama laminar, uma vez que a presença de  $H_2O$  facilita a reação de combustão de  $CO/H_2$  para baixas frações de  $H_2$ .

Askari et al., (2016) propuseram outro tópico interessante de análise para chamas de syngas. Em seu estudo, eles avaliaram a influência da recirculação de gases de exaustão sobre as velocidades de chamas laminares de diferentes frações de  $H_2/CO$ , pressões, temperaturas e razões de equivalência. Askari et al., (2016) desenvolveram um trabalho muito completo sobre morfologia, estabilidade e velocidades laminares de chamas esféricas. Para a análise de morfologia e estabilidade, eles observaram que a recirculação dos gases de exaustão contribui para a estabilização da chama de misturas ricas e pobres, devido ao aumento da espessura da chama. Para misturas estequiométricas, os efeitos termo difusivos e os efeitos de espessura de chama são equivalentes em magnitude, não conferindo uma maior estabilidade neste caso. Eles também observaram que as superfícies das chamas se tornaram celulares e instáveis com o aumento de pressão. O número de Lewis não se alterou com o aumento de pressão, mostrando que a instabilidade causada na chama não está relacionada com sua difusividade térmica. Neste caso, Askari et al., (2016) concluíram que fatores hidrodinâmicos são os responsáveis pelas instabilidades, através da redução da espessura da chama. Ao aumentar a concentração de  $H_2$  na mistura, eles observaram um aumento de instabilidade na chama, devido aos efeitos termo difusivos e hidrodinâmicos. Para a análise de velocidades de chama, foi observado que a velocidade de chama laminar aumentou para razões de equivalência de 0,6 até 0,2. Acima deste valor, as velocidades de chama diminuíram para as composições avaliadas. Eles observaram que a velocidade de chama laminar diminuiu com o aumento de pressão, e que o intervalo de temperaturas na qual a velocidade de chama pode ser determinada também diminuiu com o aumento de pressão. Por fim, Askari et al., (2016) observaram que uma maior concentração de  $H_2$  na mistura resultou em maiores velocidades de chama.

No ano seguinte, Askari et al., (2017) analisaram os efeitos da substituição de  $N_2$  por He (mantendo a proporção padrão verificada no ar) sobre a velocidade de chama laminar de diferentes misturas de syngas. Seguindo a mesma metodologia do trabalho anterior, eles avaliaram a

morfologia e estabilidade das chamas através de uma câmara de combustão cilíndrica e as velocidades de chama através de chamas esféricas. Para a primeira análise, eles observaram que a adição de hidrogênio reduziu a estabilidade da chama, especialmente para razões de equivalência maiores do que 1. Eles também observaram o aumento de instabilidades à medida que a pressão inicial foi elevada. Nesses casos, a espessura da chama foi reduzida, facilitando as instabilidades devido a efeitos hidrodinâmicos. Além disso, foi verificado que o efeito de diminuição da espessura da chama e a redução da resistência a perturbações foi mais evidente em misturas com  $N_2$ , pois nessas misturas a chama já possui espessura menor, quando comparada a misturas com He. Para o caso de misturas com  $N_2$ , Askari et al. (2017) observaram a existência de instabilidades termo difusivas, uma vez que o número de Lewis foi muito menor do que 1, para  $\phi = 0,6$ . Por fim, foi verificado que a adição de He diminuiu tanto instabilidades relacionadas aos efeitos termo difusivos quanto aos efeitos hidrodinâmicos. Na segunda análise, um modelo diferencial de multicamadas para o cálculo das velocidades de chama laminares foi desenvolvido e aplicado. Através deste modelo, eles determinaram velocidades laminares para diferentes razões de equivalência, temperaturas, pressões e concentrações de hidrogênio. A partir destes resultados, uma correlação validada para chamas laminares suaves, com razão de equivalência entre 0,6 a 3,0 foi desenvolvida. Eles observaram que a velocidade de chama laminar para misturas com He aumentou com o aumento da razão de equivalência, de 0,6 até 3,0. Além disso, também foi observado que a velocidade de chama laminar diminuiu em relação ao aumento de pressão, para condições específicas de temperatura e razão de equivalência aplicadas a mistura de 5% de  $H_2$ . Os resultados indicaram que os efeitos causados pela pressão sobre a velocidade de chama laminar perdem sua força para maiores razões de equivalência ou concentrações de  $H_2$ . Por fim, Askari et al., (2017) verificaram que a velocidade de chama laminar aumenta com o aumento de temperatura e concentração de  $H_2$ , além da adição de hélio aumentar o intervalo de temperaturas e pressões nas quais a velocidade de chama pode ser avaliada.

Os efeitos de variação de pressão inicial sobre a velocidade de chama laminar de misturas de syngas também são de fundamental importância para o uso deste combustível, possibilitando avaliar o seu comportamento em atmosferas próximas daquelas encontradas em turbinas, motores e outros dispositivos. Neste sentido, Goswami et al., (2015) propuseram estudar os efeitos da variação de pressão inicial, através da construção de um dispositivo metálico capaz de suportar condições extremas. Através do acoplamento deste dispositivo em um queimador de chama plana,

eles aplicaram o método do fluxo de calor para avaliar experimentalmente o efeito do aumento de pressão sobre a velocidade de chama laminar de misturas de  $H_2/CO$  e  $H_2/N_2$ . Neste caso, 85% de hidrogênio foi considerado para ambas as misturas, que foram avaliadas em razões de equivalência de 0,5 e 0,6. Eles também utilizaram misturas oxidantes de diferentes frações de  $O_2/He$ , para auxiliar na estabilização da chama em elevadas pressões. De 1 até 10 atm de pressão, Goswami et al., (2015) observaram o decréscimo da velocidade de chama laminar, uma vez que, o aumento da pressão inicial diminuiu o comprimento da zona de reação, alterando as taxas de reação, e conseqüentemente, a velocidade de chama laminar. Ao final, eles realizaram uma análise de caminhos de reação e de sensibilidade para avaliar o efeito da pressão sobre as reações mais importantes desta combustão e explicar a disparidade entre resultados numéricos e experimentais. Para uma mistura de 85/15 de  $H_2/CO$  e oxidante 12,5%  $O_2$ , eles verificaram que as reações que sofreram alterações significativas devido ao aumento de pressão foram as reações R3:  $H + O_2 = OH + O$  e R1:  $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ .

Mais tarde, Zhang et al., (2016) avaliaram as mesmas misturas de syngas estudadas por Goswami et al., (2015). A proposta de Zhang et al., (2016) foi de utilizar o método da propagação de chama esférica e comparar seus resultados experimentais com os resultados de Goswami et al., (2015). Em sua análise, eles observaram grandes diferenças entre os resultados. Essas diferenças se mostraram crescentes em relação ao aumento dos níveis de pressão. Zhang et al., (2016) identificaram diferenças de até 70% dentre as velocidades para a mistura de  $H_2/CO = 85/15$  com 12,5% de  $O_2$  avaliadas em 10 atm e diferenças de 40% para velocidades da mistura de  $H_2/CO = 85/15$  com 11% de  $O_2$  avaliadas em 5 atm. As velocidades de chama de Goswami et al., (2015) são consideravelmente menores em comparação as velocidades de Zhang et al., (2016), sendo que a causa desses efeitos não foi identificada neste trabalho. Ainda, utilizando os mecanismos de cinética química de Keromnes (2013), Li (2007) e Davis (2005), Zhang et al., (2016) observaram uma ótima concordância entre os resultados numéricos e os resultados experimentais, e conseqüentemente, uma divergência entre os resultados numéricos e os resultados de Goswami et al., (2015).

Além dos métodos tradicionais de medição de velocidade de chama apresentados nesse capítulo, uma crescente tendência pelo desenvolvimento de métodos inovadores tem surgido nos últimos anos. Como exemplo, podemos citar o método experimental desenvolvido no trabalho de Varghese et al., (2018), baseado em um canal de secção transversal retangular e um aquecedor

externo que estabiliza a chama e compensa a perda de calor do queimador para o ambiente. Em seu estudo, eles investigaram os efeitos da concentração de CO e N<sub>2</sub> sobre a velocidade de chama laminar de misturas de gases de gaseificação de biomassa em elevadas temperaturas. Inicialmente, eles observaram que através do aumento de concentração de CO (e simultâneo decréscimo de N<sub>2</sub>), maiores níveis de velocidade de chama laminar foram obtidos, uma vez que a redução de N<sub>2</sub> resulta em um acréscimo na S<sub>L</sub>, devido ao crescimento das taxas de produção e destruição do radical H. Em seguida, foi verificado que a velocidade de chama laminar aumentou com o preaquecimento das misturas combustíveis, devido ao incremento da entalpia de entrada. Para aprofundar suas observações, Varghese et al., (2018) propuseram uma análise de concentração de espécies químicas, através do mecanismo de GRIMECH 3.0, uma vez que este apresentou melhor concordância com os resultados experimentais. Eles observaram que, durante a combustão, 65% de H<sub>2</sub> se difunde na zona de reação enquanto as moléculas de CO permanecem intactas. Isso deve-se à alta reatividade e alta difusão molecular do H<sub>2</sub>. Este comportamento induz a formação de radicais ativos. Por fim, para explicar a importância de formação de radicais livres, eles realizaram uma análise de sensibilidade e observaram que o processo acelerado de difusão de H<sub>2</sub>, (em comparação ao de CO), resulta na formação de muitos radicais na zona de reação. Os radicais formados (OH e H) promovem a oxidação de outras moléculas. Como as ligações de CO são mais fortes do que as ligações de H<sub>2</sub>, seu processo de oxidação é tardio. Quando a concentração de CO (e simultânea redução de N<sub>2</sub>) é aumentada, um incremento na temperatura de chama adiabática pode ser observado. A redução de N<sub>2</sub> diminui a capacidade calorífica, ocasionando maior reatividade da mistura e maior liberação de calor. Contudo, a velocidade de chama é função dos radicais formados na combustão. Os radicais OH determinam a taxa de oxidação de CO uma vez que o caminho envolvendo OH é mais rápido do que o caminho envolvendo O<sub>2</sub> ou O e a alteração nas taxas de oxidação altera as velocidades de chama significativamente.

Por fim, Gong et al., (2019) compararam diferentes expressões de extrapolação amplamente aplicadas na determinação da velocidade de chama laminar pelo método de propagação de chama esférica. Neste estudo, uma expressão linear (*Linear Stretch*) e três expressões não lineares (*Linear Curvature*, *Nonlinear Quasi-Steady* e *With Flame Thickness*) foram avaliadas. Além das extrapolações, Gong et al., (2019) também determinaram a velocidade de chama laminar através de simulações diretas DNS. Misturas de syngas H<sub>2</sub>/CO com variação na concentração de H<sub>2</sub> de 30% até 70%, entre razões de equivalência de 0,5 até 0,9 foram utilizadas. Aplicando temperaturas

e pressões ambientes, eles observaram que as velocidades de chama laminares determinadas pelo método de simulação direta DNS e pelas extrapolações numéricas são mais próximas para misturas ricas ou com maiores concentrações de  $H_2$ . Além disso, foi verificado que as incertezas associadas as expressões de extrapolação aumentam com o decréscimo da razão de equivalência e podem exceder os 5% em  $\phi = 0,5$ . Tais incertezas também aumentam à medida que os limites para o raio de chama diminuem, devido aos efeitos de difusão térmica e ao comportamento não linear de alongamento da chama. Por outro lado, as incertezas do método de simulação direta DNS avaliadas pelos mecanismos de cinética química de Li (2005) e de HP (2017) se mantem em até 2%, independente das variações dos parâmetros.

### **2.5.2 Síntese de trabalhos**

Com base na revisão bibliográfica apresentada na seção 2.5.1, é possível observar as lacunas existentes entre os trabalhos científicos da atualidade. A tabela 2.7 sintetiza todos os trabalhos avaliados neste estudo, apresentando informações importantes que foram identificadas. Dentre elas, estão listadas autor principal e ano de trabalho, combustível avaliado, razão de equivalência, temperaturas e pressões testadas, mecanismos cinéticos utilizados, compostos diluentes e/ou outros compostos avaliados, além de métodos experimentais aplicados.

Tabela 2. 7 – Trabalhos científicos de velocidade de chama laminar

Autor/ano	Combustível	Ø	Mecanismo cinético	Método	$T_o$ (K)	$P_o$ (MPa)	H <sub>2</sub> /CO	% diluente	% CH <sub>4</sub>
Hassan, 1997	H <sub>2</sub> -CO	0,6 - 5	-	MPE	298	0,05 - 0,4	0,03-1	-	-
Konnov, 2002	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub>	0,8 - 2,3	-	MFC	298	0,1	0,11	0,5	-
Natarajan, 2007	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,65 - 1,0	-	MCC	300-700	0,1 - 0,5	0,05, 1, 19	0 - 0,4	-
Sun, 2007	H <sub>2</sub> -CO	0,6 - 4,0	-	MPE	298	0,1 - 4,0	0,01-1	-	-
Prathap, 2008	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,6 - 3,5	-	MPE	303	0,1	0,5	0 - 0,6	-
Dong, 2009	H <sub>2</sub> -CO	0,5 - 2,1	-	MCC	300	0,1	0 - 1	-	-
Kim, 2010	H <sub>2</sub> -CO/CO <sub>2</sub>	0,7 - 4,0	Davis - GRIMECH 3.0	MPE	298	0,1	1	0 - 10	-
Kishore, 2011	H <sub>2</sub> -CO/CO <sub>2</sub>	0,8 - 2,0	Davis - Li - Saxena and Williams	MFC	300	0,1	0,25 - 4	40 - 60	-
Burbano, 2011	H <sub>2</sub> -CO/N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	0,6 - 4,3	Davis - Frassoldati - Li	MCC	303	0,095	0,33 - 1	20 - 60/10 - 20	-
Das, 2011	H <sub>2</sub> -CO/H <sub>2</sub> O	0,4 - 0,9	Davis - Frassoldati - GRIMECH 3.0 - Li - USC II - Zsély	FCC	323	0,1	0,052 - 100	-	-
Bouvet, 2011	H <sub>2</sub> -CO	0,4 - 5,0	-	MPE	300	0,1	0,05 - 0,5	-	-
Yan, 2011	H <sub>2</sub> -CO-CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0,65 - 1,45	-	MFC	300	0,1	0, 0,6, 0,9	0,5 - 0,6	0,05 - 0,25
Munajat, 2012	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,95 - 1,3	-	MCC	300 - 425	0,1	0,5	60	2,3 - 2,5
Wang, 2012	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	0,4	Davis	MPE	300	0,1 - 0,2	0,11 - 2,33	-	-
He, 2012	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	0,8 - 1,0	GRIMECH 3.0 - USC II	MCC	300	0,1	0 - 1,45	53,7	4,1 - 8,9
Hu, 2012	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,4 - 1,0	Davis - GRIMECH 3.0 - Li - Sun - USC II	MPE	303-373	0,1	0,02 - 49	0 - 30 - 58	-
Fu, 2013	H <sub>2</sub> -CO	0,5 - 1,2	Li	MCC	298	0,1	0,25 - 4	-	-
Zhang, 2014	H <sub>2</sub> -CO	0,4 - 0,7	Davis - Frassoldati - Li	FCC	298	0,1	0,11 - 4	-	-
Lapalme, 2014	H <sub>2</sub> -CO/CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0,8 - 2,2	Davis - GRIMECH 3.0 - USC II	MCC	295 - 450	0,1	0,33 - 3	40	40

MPE - método da propagação de chama esférica  
MFC - método do fluxo de calor  
MCC - método de chama cúbica

MCD - método do canal divergente  
FCC - método do fluxo contracorrente

Autor/ano	Combustível	$\emptyset$	Mecanismo cinético	Método	$T_o$ (K)	$P_o$ (MPa)	H <sub>2</sub> /CO	% diluente	% CH <sub>4</sub>
He, 2014	H <sub>2</sub> -CO CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0,6 - 1,0	GRIMECH 3.0 - USC II	MFC	300	0,1	0 - 100	53,70	0 - 46,3
Goswami, 2014	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub>	0,5 - 1,0	-	MFC	298	0,1 - 0,9	1 - 5,7	-	-
Voss, 2014	H <sub>2</sub> -CO-N <sub>2</sub>	0,6 - 1,5	-	MFC	298	0,1	0 - 4	0,65 - 0,7	-
Wang, 2015	H <sub>2</sub> -CO/N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	0,6 - 5,5	Davis - GRIMECH 3.0 - USC II	MFC	298	0,1	0,052 - 3	60	-
Goswami, 2015	H <sub>2</sub> -CO/H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0,5 - 0,6	Burke - Goswami - GRIMECH 3.0 - Keromnes - Li	MFC	298	0,1 - 1,0	5,66	15	-
Han, 2015	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub>	0,6, 0,8, 1,0	-	MPE	298 - 450	0,1 - 1,0	0,25 - 0,75	0 - 0,4	-
Xie, 2016	H <sub>2</sub> -CO	0,5 - 1,0	Davis - Li	MPE	298	0,4 - 0,6	0,2 - 4	-	-
Sun, 2016	H <sub>2</sub> -CO/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,6 - 2,0	Davis - Li - Sun	MCC	400	0,1	0 - 3	-	-
Li, 2016	H <sub>2</sub> -CO/CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,7 - 1,0	GRIMECH 3.0 - USC II	MPE	298	0,1	0,42 - 2,33	50	-
Askari, 2016	H <sub>2</sub> -CO/O <sub>2</sub> -He/EGR	0,6 - 3,0	Davis - Li	MPE	298 - 450	0,05 - 0,2	0,052 - 0,33	-	-
Zhang, 2016	H <sub>2</sub> -CO/O <sub>2</sub> -He	0,5 - 0,6	Davis - Keromnes - Li	MPE	298	0,1 - 1,0	5,66	-	-
Shang, 2016	H <sub>2</sub> -CO/CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,8 - 4,0	Davis - Frassoldati - Keromnes - Li	MCC	298	0,1	0,33 - 3	66,7 - 150	-
Askari, 2017	H <sub>2</sub> -CO/O <sub>2</sub> -He/EGR	0,6 - 3,0	Davis - Li	MPE	298 - 650	0,05 - 0,3	0,052 - 0,33	-	-
Varghese, 2018	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0,9 - 1,4	Davis - GRIMECH 3.0	MCD	300 - 650	0,1	0,60 - 1,00	60 - 70	-
Varghese, 2019	H <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	0,7 - 1,25	FFCM-1 - GRIMECH	MCD	350 - 650	0,1	0,6 - 1,34	50 - 70	0 - 5
Gong, 2019	H <sub>2</sub> -CO	0,5 - 0,9	HP mech - Li	MPE	298 - 448	0,1	0,428 - 2,333	-	-

MPE - método da propagação de chama esférica  
MFC - método do fluxo de calor  
MCC - método de chama cúbica

MCD - método do canal divergente  
FCC - método do fluxo contracorrente

De acordo com o trabalho de revisão desenvolvido na seção 2.2.3, verificou-se que a gaseificação da biomassa gera uma mistura de syngas multicomponente, majoritariamente composta por  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e  $N_2$ . Além disso, foi observado que a aplicação de processos de purificação e limpeza acoplados nas unidades combinadas de gaseificação diminui consideravelmente as concentrações de  $N_2$  na mistura combustível. Esses processos podem ser utilizados desde que os investimentos significativos para a sua implementação considerados (Kamble et al., 2019).

Através da tabela 2.7, observou-se que muitos trabalhos são desenvolvidos no estudo de misturas binárias de syngas ( $H_2/CO$ ) avaliando a influência de diferentes concentrações de  $H_2$ . Outro foco de interesse compõe os estudos de misturas multicomponentes que avaliaram a diluição de misturas binárias de syngas ( $H_2/CO$ ) em  $N_2$  ou  $CO_2$ . Contudo, verificou-se que poucos estudos de misturas multicomponentes avaliaram o preaquecimento dos reagentes e seus efeitos sobre os resultados. Esta avaliação é de fundamental importância, visto que tais misturas serão submetidas a altas temperaturas no processo de combustão.

Baseando-se nos trabalhos de revisão apresentados nas seções anteriores, as possíveis lacunas presentes na literatura foram identificadas e os intervalos de composição de syngas, bem como as condições de temperatura inicial que serão aplicadas neste estudo foram definidas. Através dos estudos de gaseificação da biomassa, pode-se observar que as composições dos principais constituintes do gás de gaseificação variam de 10 a 30% para  $H_2$ , de 10 a 30% para CO, de 10 a 20% para  $CO_2$ , e de 40 a 60% para  $N_2$ . Desta forma, três composições de estudo foram definidas para este trabalho e estão apresentadas na tabela 2.8. Essas composições buscam representar de forma coerente as composições oriundas do processo de gaseificação da biomassa.

Tabela 2. 8 – Misturas e parâmetros de testes de estudo

Misturas	Composição syngas (%)					$\emptyset$	T [K]	PCI [kJ/kg]
	$H_2$	CO	$CO_2$	$N_2$	$H_2/CO$			
S50	15	15	15	55	1	0,8 – 0,9 – 1,0	300 - 350 - 400	2969
S40	12	18	15	55	0,67	0,9	300 - 350 - 400	2930
S30	9	21	15	55	0,43	0,9	300 - 350 - 400	2892

A escolha destas composições também vai de encontro com o que foi observado nos estudos de medição de velocidade de chama. Nestes estudos, a avaliação de influência da concentração de  $H_2$  em misturas binárias, e os efeitos de diluição em  $N_2$  ou  $CO_2$  em condições ambientes se mostraram fortemente explorados. Poucos estudos consideraram os efeitos do preaquecimento de misturas combustíveis com as 4 espécies químicas na composição de syngas. Neste sentido, o intervalo de temperaturas selecionado também está apresentado na tabela 2.8.

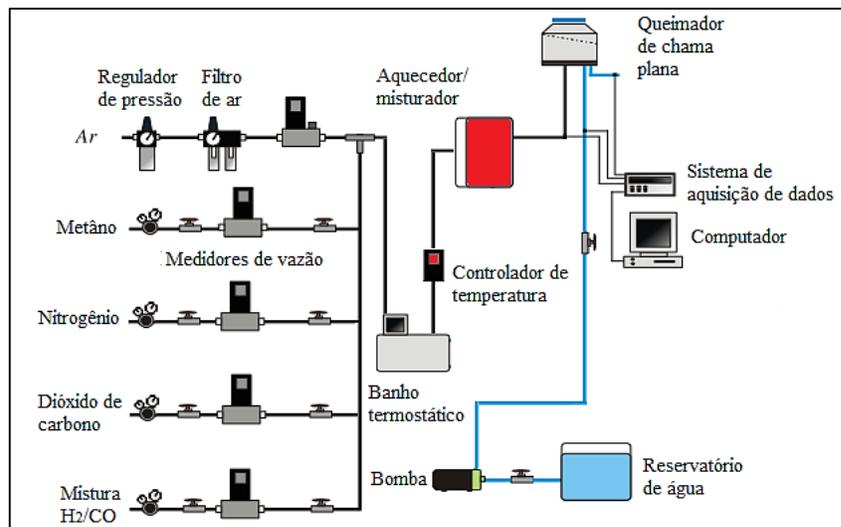
### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Esta seção tem por objetivo apresentar o modelo numérico adotado para o desenvolvimento do trabalho, bem como uma breve descrição do procedimento experimental e os itens utilizados na bancada de teste.

#### 3.1 BANCADA DE TESTE

Neste trabalho, o queimador de chama plana e o modelo de chama plana assintótica proposto por Francisco e Oliveira, (2018) foram adotados para a medição da velocidade de chama adiabática de misturas de  $H_2/CO/CO_2/N_2/ar$  em diferentes razões de equivalência e temperaturas de pré-aquecimento. A figura 3.1 apresenta um desenho esquemático da bancada experimental, composta por um queimador de chama plana, um sistema de controle de gases, um sistema de arrefecimento, um sistema de aquecimento e um sistema de aquisição de dados.

Figura 3-1 – Desenho esquemático da bancada experimental

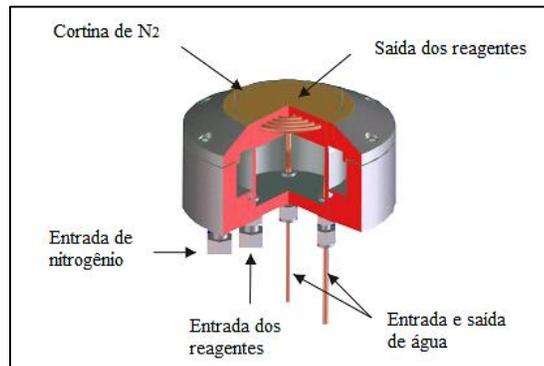


Fonte: do autor

O queimador de chama plana da marca *McKenna* é composto por duas entradas de gases. A primeira entrada é utilizada para a passagem da mistura combustível a ser avaliada. A segunda entrada é utilizada para proporcionar a formação de uma cortina de nitrogênio em volta da chama, evitando o arraste do oxigênio da vizinhança e contribuindo para a sua estabilização. No interior

do queimador, uma matriz porosa confeccionada de aço inoxidável AISI 316 é posicionada na direção de escoamento da mistura, de modo a uniformizar o escoamento para a formação da chama plana. O queimador também possui uma entrada e saída de água de arrefecimento da matriz porosa que auxilia na estabilização da chama plana. A figura 3.2 apresenta uma ilustração adaptada do queimador *McKenna*.

Figura 3-2 – Desenho esquemático do queimador de chama plana *McKenna*



Fonte: <http://flatflame.com/>

O sistema de controle de gases é composto por uma série de itens essenciais para a preparação das misturas avaliadas neste estudo. Reguladores de pressão foram instalados nas saídas dos cilindros de gás para que a redução de pressão entre cilindros e a tubulação fosse efetuada de forma segura. Válvulas de bloqueio foram adicionadas nas saídas e entradas de todos os dispositivos da linha, podendo ser acionadas em casos de emergência. Por fim, diferentes medidores e controladores de vazão foram utilizados para proporcionar o controle preciso do fluxo de cada gás. A figura 3.3 apresenta os componentes do sistema de controle de gás.

Figura 3-3 – Componentes do sistema de controle de gás



Fonte: do autor

O sistema de arrefecimento é constituído por um reservatório de 17,64 litros, uma bomba de água e um dispositivo de controle de nível. O reservatório é diretamente abastecido com água da rede da universidade e seu volume é mantido no limite máximo através de um dispositivo de controle de nível. Este dispositivo evita que a água transborde pelo reservatório, além de contribuir para temperaturas de entrada da água mais estáveis, devido a inércia térmica que o grande volume de água fornece para as variações de temperatura da rede. A figura 3.4 apresenta o sistema de arrefecimento.

Figura 3-4 – Componentes do sistema de arrefecimento



Fonte: do autor

O sistema de aquecimento é composto por vários componentes que trabalham em conjunto, para garantir que a mistura reagente entre no queimador em uma temperatura controlada. Esse sistema contém um reservatório térmico que conserva temperaturas de 2°C, através de um banho de água e gelo. As misturas gasosas passam pelo interior do reservatório por meio de tubos de cobre instalados, trocando calor com a água fria. Deste modo, as misturas resfriadas saem a uma temperatura de aproximadamente 15°C, verificada por testes no laboratório. Após sair do reservatório térmico, os reagentes são aquecidos até 25°C, através de resistências elétricas acionadas por controladores de temperatura. A mistura reagente sai do aquecedor e entra no queimador na temperatura de teste controlada. Temperaturas de mistura de até 405 K podem ser obtidas com atual capacidade do sistema. A figura 3.5 apresenta os componentes mencionados.

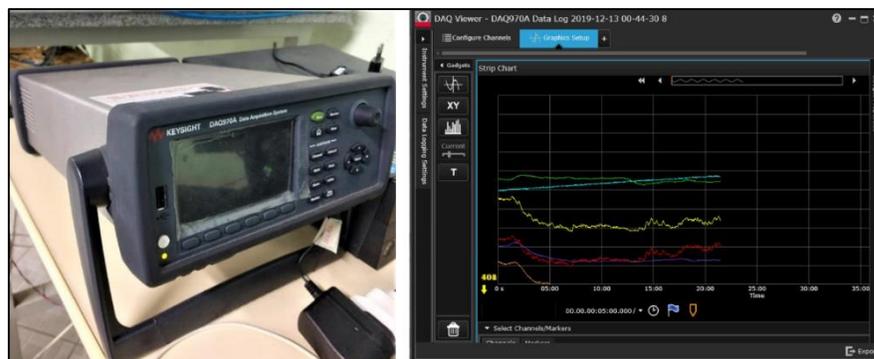
Figura 3-5 – Componentes do sistema de aquecimento



Fonte: do autor

Por fim, a leitura das temperaturas do queimador, da mistura reagente, da entrada e saída de água de arrefecimento, e das vazões de ar e combustível que passam pelos medidores de vazão, pode ser realizada com o auxílio do aquisitor de dados *Keysight*, modelo DAQ970A e o software *BenchVue*. Neste sentido, termopares e medidores foram conectados ao aquisitor, que recebe os sinais elétricos correspondentes a variação de temperatura e vazão. Então, após a programação dos canais de cada componente no software BenchVue, o registro e armazenamento de todos os dados é efetuado.

Figura 3-6 – Aquisitor de dados e software BenchVue



Fonte: do autor



Após a ignição da mistura combustível, uma frente de chama é formada. Devido ao fenômeno da combustão, energia térmica é liberada na frente de chama e é transferida por difusão para a malha porosa  $q_{su}$ . A malha porosa transfere calor para a água de arrefecimento  $q_{sa}$  e para os reagentes  $q_{sg}$ . Desta forma, os reagentes entram na malha porosa a uma temperatura  $T_{go}$  e saem da malha porosa na temperatura  $T_{gu}$ . Após sair da malha porosa, os reagentes são aquecidos até a frente de chama e atingem a temperatura de ignição,  $T_{gi}$ . A reação de combustão ocorre a uma temperatura  $T_r$ , maior do que a temperatura de ignição e menor do que a temperatura de chama adiabática  $T_{ro}$  (temperatura de reação sem perda de calor).

Para o desenvolvimento deste método, Francisco e Oliveira, (2018) adotaram as seguintes hipóteses simplificadoras:

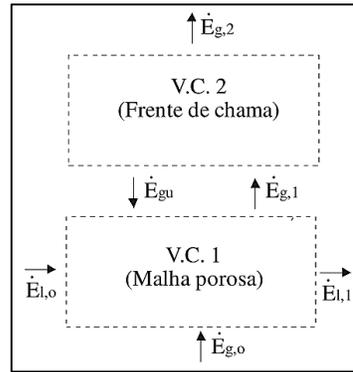
- Regime permanente;
- Escoamento unidimensional na direção axial;
- Transferência de calor por condução e convecção na direção axial;
- Sem perdas de calor na entrada dos reagentes e na lateral da malha porosa para o ambiente;
- Não equilíbrio térmico entre as fases gás e sólido na malha porosa;
- Temperatura da malha porosa  $T_s$ , constante.

Três balanços de energia (um balanço global e dois balanços detalhados) foram aplicados sobre os volumes de controle representados na figura 3.9. Da aplicação do balanço de energia global, temos que:

$$\dot{m}_{ar}h_{ar} + \dot{m}_F h_F = \dot{m}_g h_{prod} + \dot{Q}_l \quad (3.01).$$

Sendo,  $\dot{m}_{ar}$  e  $\dot{m}_F$  as vazões mássicas, e  $h_{ar}$  e  $h_F$  as entalpias específicas do ar e do combustível, respectivamente. Os termos  $\dot{m}_g$  e  $h_{prod}$  representam a vazão mássica e a entalpia dos produtos. Finalmente,  $\dot{Q}_l$  representa a energia transferida da malha porosa para a água de arrefecimento.

Figura 3-9 – Volumes de controle e os fluxos de energia do modelo



Fonte: Francisco e Oliveira, (2018)

Em seguida, o primeiro balanço de energia detalhado é aplicado sobre o volume de controle 1, que corresponde a malha porosa do queimador. Desta forma, Francisco e Oliveira, (2018) escreveram:

$$\dot{Q}_g + \dot{Q}_l = \dot{Q}_u = \dot{E}_{gu} \quad (3.02).$$

Nesta equação,  $\dot{Q}_g$  e  $\dot{Q}_l$  correspondem aos fluxos de calor cedidos para a mistura gasosa e para a água de arrefecimento. Tais fluxos podem ser definidos como:

$$\dot{Q}_{sg} = \dot{E}_{g,1} - \dot{E}_{g,0} = \dot{m}_g c_{p,g} (T_{g,1} - T_{g,0}) \quad (3.03);$$

$$\dot{Q}_l = \dot{E}_{l,1} - \dot{E}_{l,0} = \dot{m}_l c_{p,l} (T_{l,1} - T_{l,0}) \quad (3.04).$$

A transferência de calor por convecção entre a malha porosa e a mistura gasosa, dentro do intervalo de  $0 < x < L_s$  pode ser descrita como:

$$\dot{m}_g c_{p,g} \left( \frac{dT_g}{dx} \right) h_{sg} = h_{sg} P_{sg} (T_s - T_g) \quad (3.05).$$

Nestas equações, os termos  $c_{p,g}$  e  $c_{p,l}$  representam os calores específicos à pressão constante, da mistura gasosa e da água de arrefecimento, enquanto  $\dot{m}_l$  e  $\dot{m}_g$  representam as vazões

mássicas da água de arrefecimento e da mistura gasosa, respectivamente. Ainda,  $h_{sg}$  e  $P_{sg}$  representam o coeficiente convectivo e o perímetro superficial entre a malha e os reagentes. Para resolver a equação (3.5), Francisco e Oliveira, (2018) utilizaram as condições de contorno (3.6) e (3.7), e variáveis adimensionais (3.8 - 3.11) enunciadas abaixo. Através de alguns artifícios matemáticos, eles obtiveram a expressão (3.12):

$$x = 0, T_g = T_{g,0} \quad (3.06);$$

$$x = L_s, T_g = T_{g,1} = T_{gu} \quad (3.07);$$

$$\eta = \frac{x}{L_s} \quad (3.08);$$

$$\theta_g = \frac{T_g - T_{g0}}{T_s - T_{g0}} \quad (3.09);$$

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

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

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

Francisco e Oliveira, (2018) realizaram um procedimento similar para modelar a transferência de calor por convecção entre a malha porosa e a água de arrefecimento. Através da equação (3.13), condições de contorno (3.14) e (3.15) e variáveis adimensionais (3.16 - 3.19), eles obtiveram uma expressão da forma (3.20):

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

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

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

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

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

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

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

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

Os coeficientes de convecção da água de arrefecimento e da mistura gasosa foram obtidos através das equações (3.21) e (3.22). Estas equações foram definidas de acordo com a consideração de escoamento interno em um duto circular, de diâmetros de 2 mm (para tubulação de água) e 0,5 mm (para a malha porosa), e são dadas por,

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

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

Nestas equações  $d_l$  e  $d_p$  correspondem aos diâmetros da tubulação de água de arrefecimento e dos poros da malha porosa. Ainda,  $k_l$  e  $k_g$  são as condutividades térmicas da água de arrefecimento e da mistura gasosa. Por fim, o último balanço de energia específico foi aplicado, considerando o volume de controle 2 que corresponde à frente de chama. Um procedimento de dedução similar ao desenvolvido anteriormente foi aplicado.

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

Nesta equação,  $\dot{S}_r$  corresponde a energia térmica liberada durante o processo de combustão e está relacionada com o poder calorífico inferior do combustível,  $PCI$ , e a vazão mássica de combustível,  $\dot{m}_F$  ou seja,

$$\dot{S}_r = \dot{m}_F PCI \quad (3.24).$$

Através das hipóteses de *Shvab-Zel'dovich*, Francisco e Oliveira, (2018) assumiram que a difusão de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador é igual ao pré-aquecimento dos reagentes, e escreveram:

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

Para solucionar a equação (3.25), as condições (3.26) e (3.27) foram definidas, e substituições de variáveis foram realizadas, utilizando-se as equações (3.28-3.30), e desta forma,

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

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

$$\xi = \rho_{g,0} S_L c_{p,g} \int_0^x \frac{dx}{k_g} \quad (3.28),$$

$$Pe = \rho_{g,0} S_L c_{p,g} \int_0^{L_t} \frac{dx}{k_g} \quad (3.29),$$

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

Nessas equações,  $Pe$  é o número de Peclet,  $T_{r0}$  corresponde a temperatura de chama adiabática e  $L_t$  representa a distância entre a frente de chama e a superfície do queimador.

Novamente, através da aplicação das variáveis adimensionais na equação (3.25), Francisco e Oliveira, (2018) obtiveram:

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

Com as condições de contorno na forma adimensional (3.32 - 3.33), a equação (3.31) pode ser solucionada, resultando em uma expressão da forma (3.34), ou seja,

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

$$\xi = Pe, \quad \theta = \theta_r \quad (3.33),$$

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

Considerando que a difusão de calor entre a frente de chama e a superfície do queimador pode ser escrita através da equação (3.34), através da substituição de variáveis e resolução para  $\xi = 0$ , Francisco e Oliveira, (2018) obtiveram a equação (3.36):

$$\dot{E}_{gu} = -k_g A_q \frac{dT}{dx} = -A_q (T_{r0} - T_{gu}) (\rho_{g,0} S_L c_{p,g}) \frac{d\theta}{d\xi} \quad (3.35);$$

$$\dot{E}_{gu} = \dot{m}_g c_{p,g} \left| \frac{(T_r - T_{gu})}{\exp(Pe) - 1} \right| \quad (3.36).$$

Baseando-se nas equações de velocidade de chama adiabáticas de Pereira et al., (2009), Francisco e Oliveira. (2018) propuseram utilizar uma relação entre a velocidade de chama com perda de calor e a velocidade de chama adiabática. Para isso, os coeficientes de difusão térmica dos reagentes e coeficientes de difusão mássica do combustível foram aproximados para:

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

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

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

Com base nessas aproximações, o número de Lewis pode ser escrito como:

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

Substituindo a equação (3.40) na equação (2.39) Francisco e Oliveira, (2018) chegaram na expressão (3.41):

$$S_L^2 = \frac{2A\rho_{f,0}^2 k_g Y_{0,n} T_r^a}{(\rho_{g,0}^2 c_{p,g})} \left( \frac{RT_r^2}{EA(T_{r0} - T_{g,0})} \right)^2 (T_{rm}^{-0,75} T_{g,0}) (1 - \Phi) \exp\left\{ \frac{-EA}{RT_r} \right\} \quad (3.41)$$

Finalmente, uma expressão que representa a relação de velocidades pode ser expressa pela equação (3.42),

$$\frac{S_L}{S_{L0}} = \left( \frac{T_r}{T_{r0}} \right)^{5/4} \exp\left\{ \frac{-EA}{2R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r0}} \right) \right\} \quad (3.42).$$

Nesta expressão,  $EA$  corresponde a energia de ativação global aparente, considerada constante para velocidades de chama obtidas com a mesma razão de equivalência e pressão de reação. Aplicando as propriedades dos logaritmos e rearranjando alguns termos, a equação (3.42) pode ser reescrita da forma:

$$\ln\left( \frac{S_L}{S_{ref}} \left( \frac{T_{r0}}{T_r} \right)^{5/4} \right) = \ln\left( \frac{S_{L0}}{S_{ref}} \right) + \frac{EA}{2RT_{r0}} \left( 1 - \frac{T_{r0}}{T_r} \right) \quad (3.43).$$

Essa expressão pode ser representada como uma função do tipo  $Y = b + mX$ , onde os termos  $X$  (dependente) e  $Y$  (independente) são apresentados na equação (3.44) e os termos  $b$  e  $m$ , representados na equação (3.45), respectivamente.

$$Y = \ln\left(\frac{S_L}{S_{ref}}\left(\frac{T_{ro}}{T_r}\right)^{5/4}\right), X = \left(1 - \frac{T_{ro}}{T_r}\right) \quad (3.44).$$

$$b = \ln\left(\frac{S_{L,o}}{S_{ref}}\right), m = \frac{E_a}{2RT_{ro}} \quad (3.45).$$

Utilizando esta linearização, a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente podem ser obtidas diretamente através da solução do sistema de equações que compõem o modelo.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental aplicado para o desenvolvimento deste trabalho será apresentado nesta seção. Basicamente, o procedimento pode ser resumido nas seguintes etapas descritas à baixo:

- *Passo 1. Liberação de ar do compressor para a linha de ar:* através de uma válvula de bloqueio, a passagem de ar do compressor para a tubulação é efetuada. Antes de entrar na tubulação, o ar escoar por um filtro de ar, para garantir que impurezas não entrem no controlador de vazão.
- *Passo 2. Programação da vazão de ar específica:* no controlador de vazão, a vazão de ar, em litros por minuto, necessária para a queima de uma mistura em uma determinada razão de equivalência e velocidade de chama, é programada. Após a programação, a válvula de bloqueio que precede o controlador é liberada, permitindo a passagem de ar pelo queimador.
- *Passo 3. Liberação da passagem de água no queimador:* Com o reservatório de água totalmente cheio, a bomba de água é acionada e transporta água para o queimador.
- *Passo 4. Liberação de combustível do cilindro para a linha de combustível:* através de regulador de pressão, a passagem de combustível do cilindro para a tubulação é efetuada.

O regulador de pressão reduz a pressão do cilindro de 100 atm para 2 atm aproximadamente, permitindo que o combustível seja transportado pela linha de gás.

- *Passo 5. Programação da vazão de combustível específica:* no controlador de vazão, a vazão de combustível em litros por minuto necessária para a queima de uma mistura em uma determinada razão de equivalência e velocidade de chama é programada. Após a programação, a válvula de bloqueio que precede o controlador é liberada, permitindo a passagem de combustível pelo queimador.
- *Passo 6. Ignição da mistura:* A mistura ar combustível passa pelo banho termostático e sai a aproximadamente 15°C. Em seguida, a mistura é aquecida por resistências elétricas controladas pelo controlador de temperatura, programado para 25°C. Desta forma, a mistura chega à entrada do queimador na temperatura estável de 25°C. Na saída do queimador, a mistura sofre ignição formando a chama plana.
- *Passo 7. Estabilização do sistema:* Após a ignição da mistura, o aquisitor de dados e o *software* registram as temperaturas de entrada e saída da água e a temperatura da mistura reagente na entrada do queimador. Desta forma, cerca de 120 minutos são necessários para que o primeiro ponto em uma determinada razão de equivalência e velocidade de chama se estabilize. Após a estabilização do primeiro ponto, as vazões de ar e combustível são alteradas, mantendo-se a razão de equivalência constante e alterando-se a velocidade de chama. Nesta etapa, cerca de 50 minutos são necessários para a estabilização dos pontos seguintes. Para cada ponto, a medição de vazão de água de arrefecimento é efetuada 3 vezes, através de uma balança e um cronômetro.
- *Passo 8. Determinação da velocidade de chama adiabática:* Após a coleta de dados de todos os pontos possíveis para chama estável (respeitando os limites de descolamento de chama e chama enrugada), as temperaturas médias de, no mínimo, 20 minutos de ponto estável são calculadas em planilhas no *Excel*. Essas temperaturas são inseridas em um programa escrito no software *EES - Engineering Equation Solver*, que contém todas as equações de conservação referentes aos volumes de controle apresentados na seção anterior. Para uma razão de equivalência, velocidade de chama, temperaturas da mistura e temperaturas de entrada e saída da água de arrefecimento, os cálculos são realizados e a velocidade de chama adiabática pode ser determinada.

### 3.4 ANÁLISE DE PROPAGAÇÃO DE ERROS

Nesta seção, uma análise de propagação de erros será efetuada para quantificar as incertezas associadas aos resultados experimentais, obtidos através do método do queimador de chama plana. Neste sentido, as principais fontes de incertezas referentes ao aparato experimental foram identificadas, coletadas e consideradas nos cálculos de propagação de erros.

As principais incertezas de medição contidas neste trabalho estão associadas ao controle e leituras de vazão de ar, vazão de combustível, vazão de água de arrefecimento, temperaturas de entrada e saída da água de arrefecimento e medição do diâmetro da área da chama. Deste modo, devemos determinar as incertezas de medição associadas a razão de equivalência, velocidade de chama e taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento. As incertezas de medição para a razão de equivalência e velocidade de chama podem ser determinadas através das equações I e II, respectivamente.

$$IM_{\phi} = \sqrt{\left( IM_{\dot{V}_{ar}} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{ar}} \right)^2 + \left( IM_{\dot{V}_F} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_F} \right)^2} \quad (\text{I}).$$

$$IM_{S_L} = \sqrt{\left( IM_{\dot{V}_{ar}} \frac{\partial S_L}{\partial \dot{V}_{ar}} \right)^2 + \left( IM_{\dot{V}_F} \frac{\partial S_L}{\partial \dot{V}_F} \right)^2 + \left( IM_{dq} \frac{\partial S_L}{\partial dq} \right)^2} \quad (\text{II}).$$

Nessas equações,  $IM$  representa a incerteza de medição associada a cada dispositivo, e pode estar relacionada a razão de equivalência  $\phi$ , a vazão volumétrica de ar  $\dot{V}_{ar}$ , a vazão volumétrica de combustível  $\dot{V}_F$ , a vazão dos reagentes  $\dot{V}_{reag}$ , e ao diâmetro do queimador  $dq$ . A incerteza associada a taxa de calor transferido para a água de arrefecimento  $\dot{Q}_l$ , pode ser avaliada através da equação III,

$$IM_{\dot{Q}_l} = \sqrt{\left( IM_{\dot{m}_l} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial \dot{m}_l} \right)^2 + 2 \left( IM_{T_l} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial T_l} \right)^2} \quad (\text{III}).$$

As incertezas de medição associadas a vazão mássica de água de arrefecimento  $\dot{m}_l$  e a medição de temperaturas de entrada e saída de água  $T_l$  foram consideradas. Para utilizar as

equações I, II e III, as incertezas de medição enunciadas precisam ser coletadas. Deste modo, através das informações técnicas de cada componente, as incertezas foram selecionadas e estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3. 1 – Incertezas de medição associadas a cada componente da bancada

Componente	Variável	$\pm IM$
Medidor de vazão de ar	$\dot{V}_{ar}$ (lpm)	0,004 da leitura + 0,1
Medidor de vazão de combustível	$\dot{V}_F$ (lpm)	0,1
Paquímetro analógico	$dq$ (m)	0,001
Balança	$m$ (kg)	0,001
Termopares	$T_l$ (°C)	0,1

Através da análise de propagação de erro realizada com base nas equações I, II e III e informações técnicas de todos os componentes experimentais, as incertezas associadas a razão de equivalência foram avaliadas em 5,6%. Os cálculos de incerteza para a velocidade de chama apresentaram valores de 2,51%. Por fim, foi observado que os resultados para a taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento podem variar em até 3,39%. Os resultados estão sintetizados na tabela 3.2.

Tabela 3. 2 – Incertezas de medição para razão de equivalência, taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento e velocidade de chama adiabática

Variável	$\pm IM$ calculada	Unidades
$IM_{\phi}$	0,05652	-
$IM_{S_L}$	2,52	cm/s
$IM_{Q_t}$	4,5	w

Após avaliar as incertezas, a repetibilidade da bancada foi verificada. Nesta etapa, foram utilizadas misturas de metano e ar na condição estequiométrica, submetidos a 298 K de temperatura e 0,1 MPa de pressão. Quatro diferentes pontos de velocidade de chama foram selecionados para os testes, sendo eles, 0,11, 0,12, 0,13 e 0,14 m/s.

Nessas condições, as temperaturas de entrada e saída de água de arrefecimento e as vazões mássicas de água foram registradas e a taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento  $\dot{Q}_1$ , foi calculada. A tabela 3.3 apresenta os resultados.

Tabela 3. 3 – Teste de repetibilidade da bancada.

$S_L$ (m/s)	$\dot{Q}_{1,1}$ (W)	$\dot{Q}_{1,2}$ (W)	$\dot{Q}_{1,3}$ (W)	$\dot{Q}_{1,1-2}$ (%)	$\dot{Q}_{1,1-3}$ (%)
0,11	179,4	178,1	177,1	0,73	1,30
0,12	185,5	182,7	182,6	1,53	1,59
0,13	191,2	190,4	187,7	0,42	1,86
0,14	194,9	193,5	193,4	0,72	0,78

Podemos observar as taxas de transferência de calor obtidas para os experimentos 1, 2 e 3, representadas por  $\dot{Q}_{1,1}$ ,  $\dot{Q}_{1,2}$  e  $\dot{Q}_{1,3}$ , respectivamente. Analisando a variação entre as taxas obtidas, foi verificado que a máxima variação dentre todos os casos atingiu o valor de 1,86%. Esse resultado foi observado entre os experimentos 1 e 3, considerando a velocidade de 0,13 m/s. A variação de 1,86% é pequena quando comparada a incerteza associada ao método experimental utilizado, que atinge variações entre 2% e 3% em relação a velocidade de chama laminar. Deste modo, os resultados dessa etapa mostraram que a bancada experimental apresentou excelente repetibilidade.

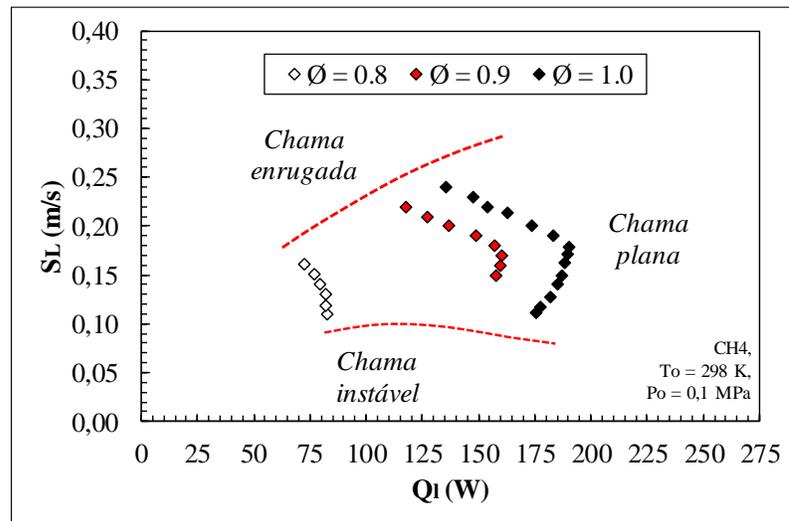
#### 4. RESULTADOS PARA O METANO

Esta seção tem por objetivo apresentar os resultados de velocidade de chama adiabática e energia de ativação global aparente para o metano e ar pré-misturados. Essas misturas são frequentemente utilizadas em estudos experimentais e, por este motivo, foram selecionadas para a etapa de validação da bancada. As razões de equivalência de 0,8, 0,9 e 1,0 foram aplicadas mediante condições de temperatura e pressão ambiente. Os resultados obtidos foram comparados com resultados numéricos de mecanismos cinéticos e resultados experimentais disponíveis na literatura. Análises de taxas de transferência de calor e temperaturas de reação foram utilizadas para a discussão do método aplicado.

##### 4.1 MEDIÇÃO DA ENERGIA TRANSFERIDA PARA A ÁGUA DE ARREFECIMENTO

A determinação da taxa de transferência de calor entre a malha porosa e a água de arrefecimento é o ponto de partida para a medição da velocidade de chama adiabática pelo método do queimador de chama plana. Mediante a aplicação de diferentes velocidades de chama, diferentes taxas de transferência de calor podem ser obtidas, mantendo-se a razão de equivalência constante. As taxas de transferência de calor podem ser calculadas através da equação (3.4), juntamente com o registro de temperaturas e controle de vazões mássicas. A figura 4.1 apresenta os resultados desta etapa.

Figura 4-1 – Medição da energia transferida da chama para a água de arrefecimento para o metano pré-misturado com o ar ( $0,8 < \phi < 1,0$ )



Fonte: do autor

Podemos observar o comportamento da taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento em função da velocidade de chama. Para  $\phi = 1$ , as taxas de transferência de calor aumentam com o aumento da velocidade até  $SL = 0,18\text{ m/s}$ . A partir deste ponto, os resultados de taxa apresentaram uma queda significativa devido ao aumento da velocidade de chama aplicada. O mesmo comportamento foi verificado para as demais razões de equivalência avaliadas, sendo que outros trabalhos acadêmicos (Francisco e Oliveira, 2014) também identificaram a mesma tendência de curvas. Para explicar essas variações, análises do número de Peclet e da distância da frente de chama em relação a superfície do queimador precisam ser realizadas. Este estudo, será realizado nas seções posteriores.

A figura 4.1 também apresenta as faixas de operação para cada razão de equivalência. Nessas condições, observou-se que o aumento de  $\phi$  provoca o aumento da faixa de pontos estáveis, localizada dentro dos limites inferior e superior. Isso ocorre, devido ao maior fornecimento de energia associado ao aumento da razão de equivalência. A aplicação de velocidades de chama fora dos limites superior e inferior provoca o surgimento de chamas enrugadas ou instáveis, apresentadas na figura 4.2.

Figura 4-2 – Chamas planas estáveis, instáveis e enrugadas.



(a) Chama instável.

(b) Chama enrugada.



(c) Chama plana estável.

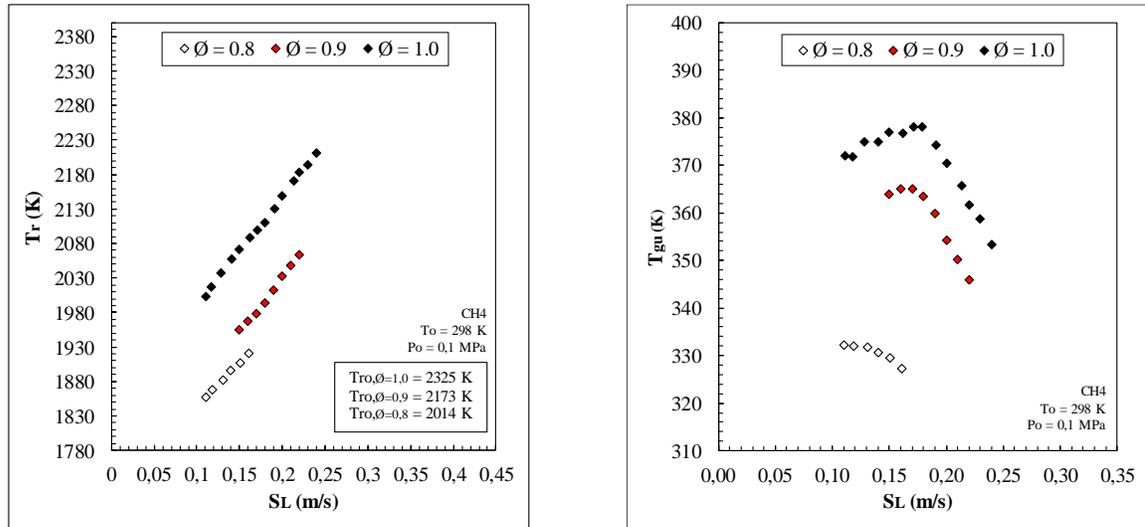
Fonte do autor

#### 4.2 TEMPERATURA DE REAÇÃO E TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

As temperaturas de reação e de chama adiabática foram calculadas com base no balanço de energia global apresentado na seção 3 (equação 3.1), onde foi considerado ar seco padrão e combustão completa (ausência de dissociação). As taxas de transferência de calor para o sistema de arrefecimento obtidas experimentalmente, foram adicionadas ao balanço de energia global para determinar a temperatura de reação, calculada para cada velocidade de escoamento aplicada no queimador.

Em contrapartida, as temperaturas de chama adiabáticas foram obtidas através do balanço global de energia, sem considerar as taxas de transferências de calor para a água de arrefecimento, resultando em condição adiabática. Por fim, os resultados de temperatura dos reagentes na saída da malha porosa, determinados através da equação (3.2), podem ser calculados para cada velocidade de chama aplicada. A figura 4.3 apresenta os resultados das temperaturas calculadas nesta etapa.

Figura 4-3 – Temperaturas de reação, de chama adiabática e dos reagentes na saída da malha porosa



(a) Temperaturas de reação e de chama adiabática.

(b) Temperatura dos reagentes na saída da malha porosa.

Fonte: do autor

Na figura 4.3(a), podemos verificar o comportamento das temperaturas de reação em função do aumento das velocidades de chama. Para  $\phi = 0,8$  a temperatura de reação variou de 1856 K para 1906 K, durante o aumento da velocidade de chama de 0,11 m/s para 0,15 m/s. Para  $\phi = 0,9$ , a máxima temperatura de reação obtida foi de  $T = 2063$  K, quando a velocidade de chama aplicada foi de  $S_L = 0,22$  m/s. Essa temperatura representa um aumento de aproximadamente 5% em relação a temperatura de reação de 1967 K, calculada para  $S_L = 0,16$  m/s, na mesma razão de equivalência. Na condição estequiométrica, os resultados de temperatura de reação variaram entre 2003 K e 2210 K para as velocidades de 0,11 m/s e 0,24 m/s, respectivamente. Deste modo, podemos observar que a temperatura de reação aumentou, quando a velocidade de chama aplicada foi aumentada. Esse comportamento é coerente e esperado, uma vez que o aumento da velocidade de chama aplicada está associado a maiores vazões mássicas de combustível, que provocam o aumento da potência térmica fornecida para a chama.

Além disso, podemos verificar que maiores temperaturas de reação são obtidas com o aumento da razão de equivalência. Podemos observar que, para  $\phi = 0,8$  uma temperatura de reação de 1906 K foi obtida quando a velocidade de 0,15 m/s foi aplicada. Mantendo-se o ponto de

velocidade constante, um aumento de 8,6 % foi observado devido a alteração da razão de equivalência para 1,0. Este comportamento era esperado devido ao maior fornecimento de energia para a chama, decorrente do aumento da razão de equivalência. Essa justificativa também pode explicar o aumento nas temperaturas de chama adiabáticas.

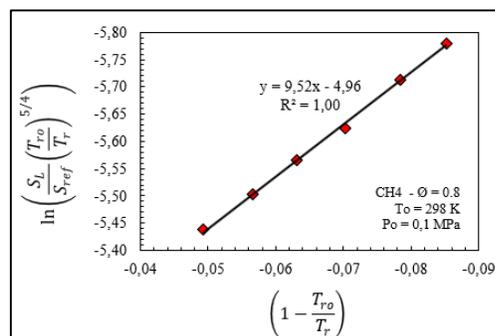
A figura 4.3(b) apresenta os resultados para a temperatura dos reagentes na saída da malha porosa em relação as velocidades de chama aplicadas. Podemos observar o inicialmente, os resultados de  $T_{gu}$  aumentam até um determinado ponto de  $S_L$  e em seguida decrescem com o aumento da velocidade de chama. Os efeitos que explicam a variação de temperaturas estão relacionados com o distanciamento da frente de chama em relação a superfície do queimador, e serão explicados nas seções posteriores.

### 4.3 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA

A partir dos resultados de temperatura de reação e temperatura de chama adiabática, a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente podem ser determinadas por meio da equação (3.43). Para solucionar esta equação, é necessário aplicar uma linearização, através das equações (3.44) e (3.45). Através da solução simultânea destas equações, valores para os coeficientes  $X$ ,  $Y$ ,  $b$  e  $m$ , são obtidos, e a equação (3.43) pode ser solucionada. O resultado do processo de linearização para  $\phi = 0.8$  é apresentado na figura 4.4.

Através deste procedimento, a condição adiabática (verificada quando a taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento é igual a zero) pode ser obtida, e resultados para cada razão de equivalência podem ser determinados.

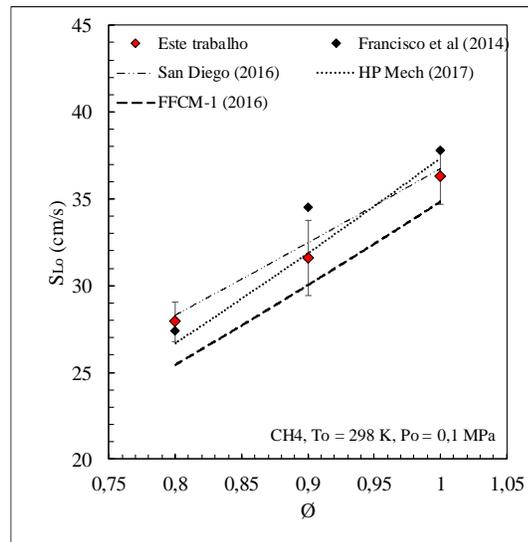
Figura 4-4 – Linearização dos pontos obtidos para a razão de equivalência de 0,8



Fonte: do autor

Com base na solução das equações mencionadas anteriormente, os resultados para velocidade de chama adiabática foram calculados. Os valores obtidos nesta etapa estão apresentados na figura 4.5. Nesta figura, os símbolos representam os resultados experimentais obtidos neste trabalho (na cor vermelha) e os resultados experimentais do trabalho de Francisco e Oliveira (2014) (na cor preta). Os resultados obtidos numericamente através de simulações são representados por diferentes linhas tracejadas, onde cada tipo de linha corresponde a um mecanismo de cinética química específico.

Figura 4-5 – Velocidade de chama adiabática para misturas de metano e ar em função da razão de equivalência



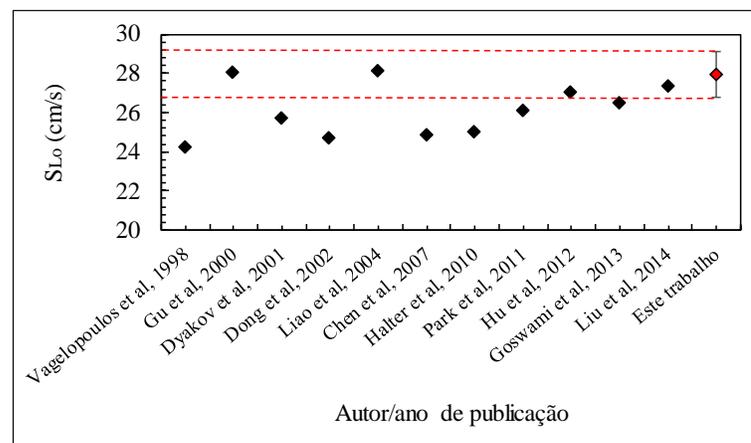
Fonte: do autor

Na figura 4.5, podemos observar a relação entre a razão de equivalência e a velocidade de chama adiabática para misturas de metano e ar dentro do intervalo considerado. Para  $\phi = 0,8$  os resultados de velocidade atingiram 0,274 m/s e sofreram aumento de 10,32% quando a razão de equivalência foi alterada para  $\phi = 0,9$ . Na condição estequiométrica, a velocidade de chama adiabática apresentou resultados de 0,363 m/s, confirmando as expectativas desta etapa. Deste modo, observou-se que a velocidade de chama adiabática aumenta com o aumento da razão de equivalência, devido ao maior fornecimento de energia para a chama.

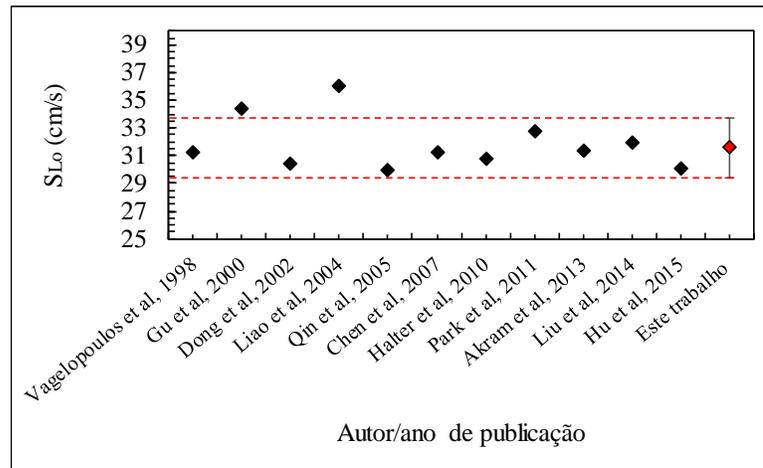
A velocidade de chama adiabática também foi determinada numericamente por meio de mecanismos de cinética química desenvolvidos recentemente, sendo eles o mecanismo San Diego (2016), o mecanismo FFCM-1 (2017) e o mecanismo HP-Mech (2016). Pela figura 4.5, verificou-se que o mecanismo FFCM-1 (2016) apresentou resultados de velocidade de chama adiabática menores para todas as razões de equivalência avaliadas, onde diferenças máximas de 10% foram observadas em  $\phi = 0,8$ . Em contrapartida, o mecanismo HP-Mech (2017) superestimou os resultados de velocidade de chama em  $\phi = 0,9$  e  $\phi = 1,0$ , atingindo valores de 0,328 e 0,368 m/s, respectivamente. O mecanismo de San Diego (2016) superestimou sensivelmente os resultados de velocidade de chama adiabática, sendo que diferenças de aproximadamente 5% foram observadas entre as velocidades. Este fato revela o excelente acordo entre os resultados experimentais e os resultados numéricos deste mecanismo.

Os resultados experimentais deste trabalho também foram comparados com os resultados experimentais disponíveis na literatura. Deste modo, os principais trabalhos científicos publicados nas últimas décadas foram considerados. Os resultados estão sintetizados na figura 4.6

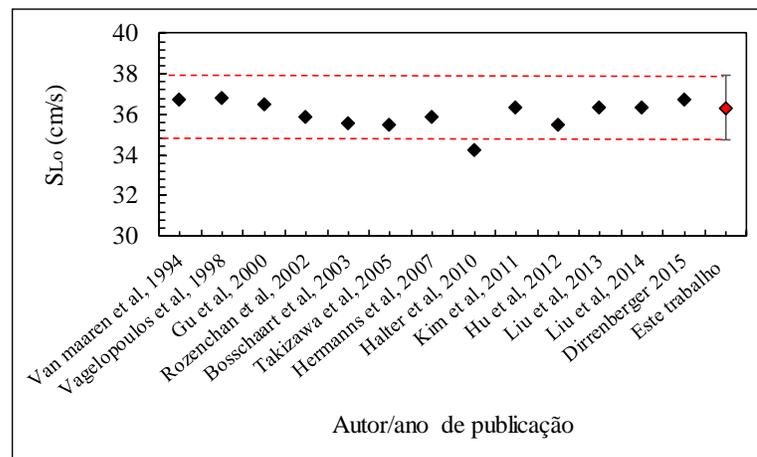
Figura 4-6 – Resultados de velocidade de chama laminar para misturas de metano e ar publicados na literatura.



Razão de equivalência de 0,8



Razão de equivalência de 0,9



Razão de equivalência de 1,0

Fonte: do autor

Na figura 4.6, são apresentados dados experimentais que avaliaram misturas de metano e ar em condições de pressão e temperatura ambiente, nas razões de equivalência de 0,8 0,9 e 1,0 (figuras a, b e c, respectivamente). Tais dados foram obtidos mediante a aplicação de diferentes métodos experimentais e estão disponíveis na literatura. Os símbolos de cor vermelha representam os resultados experimentais deste trabalho, bem como suas respectivas incertezas. Através da análise entre os pontos dos gráficos, podemos verificar a validade do método experimental adotado.

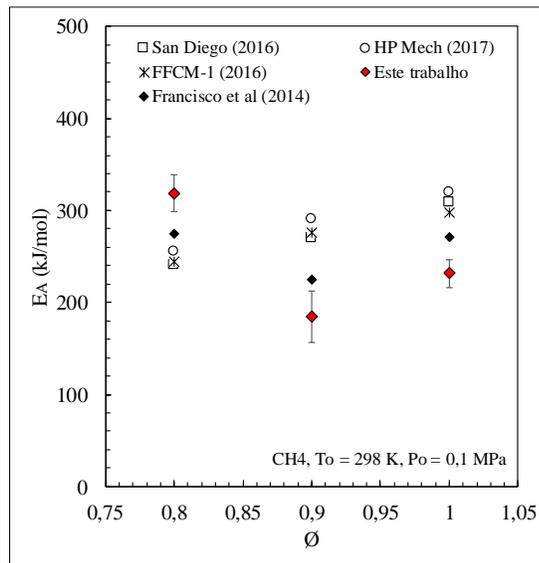
Inicialmente, verificou-se que o intervalo médio de  $S_{Lo}$  associado a  $\phi = 0,8$  varia de 0,242 m/s até 0,28 m/s (figura 4.6-a). Além disso, é possível observar uma convergência de resultados

para  $S_{Lo} = 0,27$  m/s, nos anos recentes. Nesse trabalho, a velocidade de chama adiabática para  $\phi = 0,8$  foi igual a  $0,279$  m/s com máxima incerteza de  $4,1\%$ . Além disso, podemos observar que os resultados de velocidade de chama adiabática para  $\phi = 0,9$ , se distribuíram entre  $0,295$  m/s e  $0,335$  m/s e confirmam o resultado de  $S_{Lo} = 0,315$  m/s obtido nesse trabalho. Para a condição estequiométrica, uma  $S_{Lo} = 0,363$  m/s foi obtida, apresentando excelente acordo com os dados disponíveis na figura 4.6-c. Deste modo, concluiu-se que o método experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho mostrou validade comprovada, apresentando excelente acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura.

#### 4.4 ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE

Através do procedimento de cálculo apresentado na seção anterior, os resultados experimentais para a energia de ativação global aparente foram calculados. A figura 4.7 e a tabela 4.1 sintetizam os resultados deste trabalho, além de resultados experimentais de Francisco e Oliveira, (2014) e resultados numéricos obtidos pelos mecanismos de cinética química.

Figura 4-7 – Resultados para a energia de ativação global aparente para misturas de metano e ar



Fonte do autor

Através da figura 4.7, podemos observar que a tendência da curva formada pelos pontos experimentais obtidos neste estudo é semelhante àquela encontrada nos trabalhos de Francisco e

Oliveira (2014). Em ambos os casos, foram verificados valores de pico para a razão de equivalência de 0,8, que decresceram significativamente em  $\phi = 0,9$  e voltam a crescer na condição estequiométrica, atingindo 231 kJ/mol.

A comparação entre resultados numéricos e experimentais mostrou a existência de divergências significativas relacionadas a valores e tendências de curva. Essas diferenças podem ser atribuídas ao tipo de mecanismo cinético utilizado, uma vez que, os mecanismos de San Diego (2016), HP Mech (2017) e FFCM-1 (2016), não foram desenvolvidos especificamente para a combustão de metano. Esses mecanismos foram reduzidos para trabalhar com misturas de syngas compostas majoritariamente por  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e  $N_2$ , e deste modo, não puderam reproduzir com exatidão os resultados experimentais deste trabalho. No entanto, é importante ressaltar que a mesma tendência de curva verificada para os resultados experimentais foi observada nos resultados numéricos obtidos com o mecanismo GRIMECH. 3.0 (Francisco e Oliveira, 2014).

Em seguida, os dados apresentados na figura 4.7 foram sintetizados na tabela 4.1, a fim de identificar as diferenças percentuais entre os resultados de energia de ativação.

Tabela 4. 1 – Resultados para energia de ativação global aparente para misturas de metano e ar

$\phi$	EA (kJ/mol)					
	Este trabalho	Francisco e Oliveira (2014)	Diferença (%)	San Diego (2016)	FFCM - 1 (2016)	HP-Mech (2017)
0,8	319	274	14	240	244	255
0,9	184	224	21	270	275	290
1	231	271	17	309	297	319

Fonte do Autor

Podemos observar diferenças máximas de 20%, quando comparamos os resultados deste trabalho e os resultados de Francisco e Oliveira (2014). Nas razões de equivalência de 0,8 e 1,0, as diferenças caem para 14% e 17%, respectivamente. No entanto, como mostrado por Francisco e Oliveira (2014), a energia de ativação global aparente é um parâmetro cinético que pode apresentar diferenças significativas, mesmo para medições com mesmo método experimental. Neste sentido, diferenças na ordem de 30% a 40% são geralmente aceitáveis neste tipo de análise.

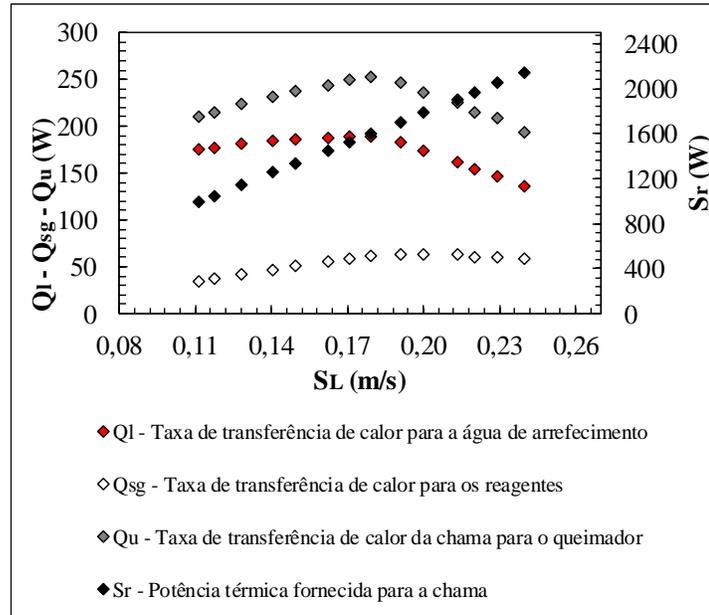
Em relação aos resultados numéricos, observou-se que as diferenças variaram dentro do intervalo de 20% a 40%, aproximadamente. Novamente, tais diferenças podem ser justificadas devido ao fato de que os mecanismos utilizados neste trabalho não foram desenvolvidos especificamente para misturas de CH<sub>4</sub>. Este fato pode ser verificado através da comparação entre resultados numéricos obtidos pelo mecanismo GRIMECH 3.0, disponíveis no trabalho de Francisco e Olivera (2014). O procedimento de cálculo adotado para a determinação numérica da energia de ativação global aparente é apresentado no APÊNDICE A.

#### 4.5 ANÁLISE DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Ao final do capítulo, quatro importantes parcelas de energias que compõem o modelo de chama assintótica foram avaliadas. A análise das taxas de transferência de calor que compõem o modelo de chama assintótica é necessária para desmistificar o comportamento da chama durante o fenômeno da combustão, além de viabilizar a verificação dos resultados experimentais.

A primeira importante grandeza que será avaliada é a potência térmica fornecida para a chama ( $\dot{S}_r$ ), que está em função do poder calorífico do combustível ( $PCI_{CH_4} = 49998 \text{ kJ/kg}$ ) e das vazões mássicas em cada ponto. As taxas de transferência de calor transferidas da placa de injeção para o sistema de arrefecimento ( $\dot{Q}_l$ ) e para os reagentes ( $\dot{Q}_{sg}$ ) também são apresentadas. Por fim, os resultados para a parcela de energia associada a transferência de calor da chama para o queimador ( $\dot{Q}_u$ ) serão discutidos. Todos os resultados foram avaliados na condição estequiométrica ( $\phi = 1.0$ ) e estão sintetizados na figura 4.8.

Figura 4-8 – Taxas de transferência de calor do modelo



Fonte do autor

Na figura 4.8, podemos observar o comportamento da potência térmica fornecida para a chama ( $\dot{S}_r$ ) durante o intervalo de velocidades considerado. Essa grandeza está em função das vazões mássicas de combustível, e deste modo, apresentou comportamento crescente e linear. A máxima potência térmica fornecida para a chama foi de 2152 W, obtida para uma velocidade de chama de 0,24 m/s.

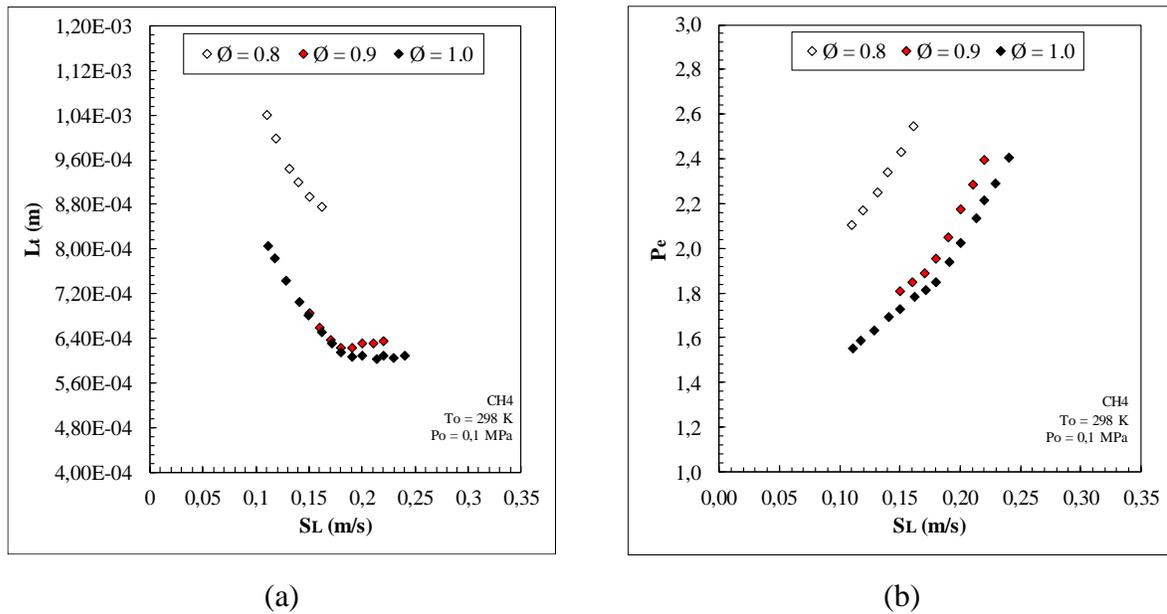
As taxas de transferência de calor associadas à água de arrefecimento ( $\dot{Q}_l$ ) apresentaram comportamento crescente entre as velocidades de 0,11 m/s até 0,18 m/s, atingindo o pico da curva localizado em  $\dot{Q}_l = 190,2$  W. A partir deste ponto, o aumento da velocidade indicou uma queda acentuada nas taxas de transferência de calor, atingindo valores de 135,3 W ( $S_L = 0,24$  m/s). As quedas nas taxas de transferência são justificadas pelos efeitos do distanciamento da frente de chama em relação a superfície do queimador, que serão explicados a seguir. Esses efeitos também podem ser observados nos resultados de taxa de transferência de calor da chama para o queimador ( $\dot{Q}_u$ ).

A figura 4.8 também apresenta resultados para a taxa de transferência de calor da placa de injeção para os reagentes ( $\dot{Q}_{sg}$ ). Nesta etapa, observou-se que  $\dot{Q}_{sg}$  aumentam quando maiores velocidades de chama são aplicadas. O comportamento crescente é justificado devido a diminuição da distância da frente de chama em relação a superfície do queimador, verificado pelo aumento de

velocidades. Os resultados de máxima taxa de transferência de calor para os reagentes foram de aproximadamente, 62 W.

Com o objetivo de complementar a discussão sobre o comportamento das taxas de transferência de calor avaliadas, o distanciamento da frente de chama em relação a superfície do queimador e o número de Peclet foram determinados. Os resultados estão contidos na figura 4.9.

Figura 4-9 – Distância da frente de chama em relação a superfície do queimador e nº de Peclet



Fonte do autor

Na figura 4.9 (a), podemos observar que a diminuição da razão de equivalência resulta no aumento da distância da frente de chama em relação a superfície do queimador. Além disso, para uma razão de equivalência constante, um acréscimo acentuado de  $L_t$  durante uma diminuição de  $S_L$  foi verificado. Esse comportamento também foi observado nos trabalhos de Francisco e Oliveira (2014), e é a base para a explicação da variação nas taxas de transferência de calor para a água de arrefecimento (figura 4.1).

Para entender os efeitos da distância da frente de chama em relação a superfície do queimador, sobre as taxas de transferência de calor para a água de arrefecimento, observemos os dados experimentais obtidos para  $\phi = 1.0$ . Nesta etapa, iniciaremos nossa análise no ponto de máxima velocidade aplicada,  $S_L = 0,24$  m/s.

Na figura 4.9(a) podemos observar que a distância da frente de chama em relação a superfície do queimador aumenta quando diminuímos a velocidade de chama aplicada. No entanto, na figura 4.1, verificamos que durante a diminuição de  $S_L = 0,24$  m/s para  $S_L = 0,18$  m/s, um aumento na taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento foi obtido. Este comportamento é explicado com base no número de Peclet, definido como a razão entre as parcelas de calor associadas a advecção e a difusão. Na figura 4.9(b), observamos que durante a diminuição de  $S_L$  aplicada, o número de Peclet também diminui de valor, indicando o aumento da transferência de calor por difusão, da frente de chama para a água de arrefecimento. Deste modo, o aumento da transferência de calor por difusão verificado a partir do número de Peclet, provoca o aumento das taxas de transferência para a água de arrefecimento, mesmo quando a distância da frente de chama aumenta de valor.

## 5. RESULTADOS PARA OS GASES DE SÍNTESE PROVENIENTES DA BIOMASSA

Esta seção tem por objetivo apresentar os resultados de velocidade de chama adiabática e energia de ativação global aparente para as misturas provenientes da gaseificação da biomassa. Deste modo, as composições de syngas definidas na seção 2.5.2, foram utilizadas nos ensaios experimentais, nas condições de temperatura e razão de equivalência sintetizadas na tabela 2.7.

Inicialmente, a composição S50 foi utilizada para as análises de taxas de transferência de calor e temperaturas de reação, associadas ao modelo de chama assintótica. Deste modo, um estudo semelhante aquele desenvolvido para o metano (capítulo 4) foi realizado. Os resultados para a velocidade de chama adiabática e para a energia de ativação aparente foram obtidos e avaliados.

Em seguida, os efeitos do preaquecimento dos reagentes e da composição de misturas, sobre a velocidade de chama adiabática, foram avaliados. Tais estudos foram conduzidos por meio de experimentos realizados com as misturas S50, S40 e S30, nas temperaturas de preaquecimento de 298 K, 350 K e 400 K. Após a determinação de resultados experimentais, correlações baseadas nos trabalhos de Hermanns et al (2007), foram propostas, e suas validades foram verificadas. Ainda, resultados numéricos obtidos através de quatro mecanismos de cinética química, foram comparados com os resultados determinados experimentalmente.

Ao final do capítulo, uma análise de sensibilidade e de concentração de radicais livres na zona de reação foi realizada, com o objetivo de explicar as alterações na velocidade de chama adiabática, mediante a alteração de parâmetros de teste. Para facilitar o entendimento do trabalho, as informações sintetizadas na tabela 2.7 são apresentadas na tabela 5.1.

Tabela 5. 1 – Misturas provenientes da gaseificação da biomassa avaliadas no trabalho e parâmetros de estudo

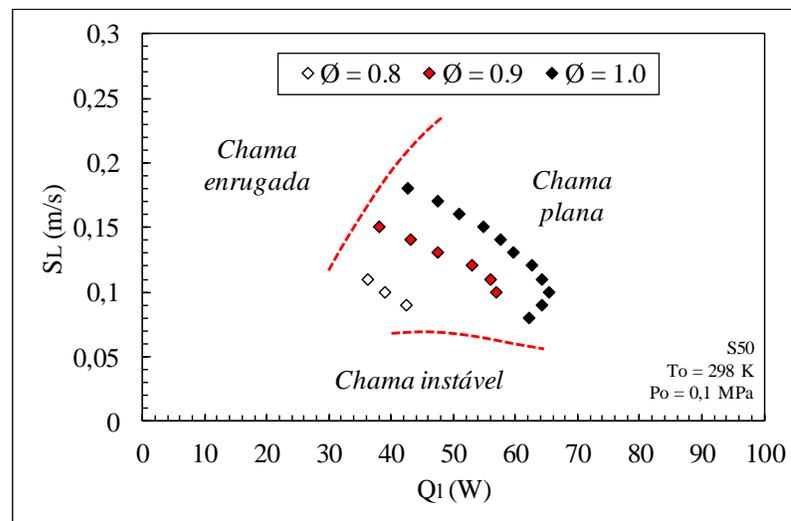
Misturas	Composição syngas (%)					Ø	T [K]	PCI [kJ/kg]
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO			
S50	15	15	15	55	1	0,8 – 0,9 – 1,0	300 - 350 - 400	2969
S40	12	18	15	55	0,67	0,9	300 - 350 - 400	2930
S30	9	21	15	55	0,43	0,9	300 - 350 - 400	2892

Fonte: do autor

## 5.1 MEDIÇÃO DA ENERGIA TRANSFERIDA PARA A ÁGUA DE ARREFECIMENTO

Mediante a aplicação de diferentes velocidades de chama, diferentes taxas de transferência de calor foram medidas experimentalmente. A figura 5.1 apresenta os resultados das taxas de transferência de calor para a água de arrefecimento para a mistura S50, considerando as três razões de equivalência avaliadas no presente trabalho.

Figura 5-1 – Energia transferida da chama para a água de arrefecimento para a mistura S50 ( $0,8 < \Phi < 1,0$ )



Fonte: do autor.

Através da figura 5.1, podemos verificar que o comportamento das curvas formadas pelos pontos experimentais é semelhante aquele observado para as misturas de metano. Em todas as razões de equivalência, as taxas de transferência de calor aumentam com o aumento da velocidade, atingindo o pico da curva em uma velocidade específica para cada  $\Phi$ . Em seguida, os resultados de taxa diminuem consideravelmente, até atingirem os valores limite de velocidade de chama para chama estável.

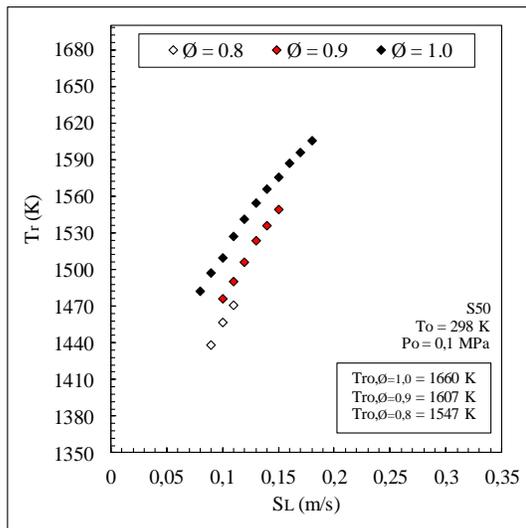
Para  $\Phi = 1,0$ , as taxas de transferência de calor para a água de arrefecimento apresentaram valores iniciais de 62,3 W, e aumentaram para 65,49 W em  $S_L = 0,10$  m/s. Em seguida, os resultados diminuiriam gradativamente, apresentando valores mínimos de 42,6 W para a velocidade de chama de 0,18 m/s. Para as outras razões de equivalência consideradas, foi observado comportamento semelhante da curva  $S_L \times Q_i$ , onde as taxas de pico registradas para  $\Phi = 0,8$  e  $\Phi = 0,9$  foram de 57,02

W e 42,44 W, respectivamente. Com relação as faixas de operação que o queimador pode trabalhar, foi observado que, o aumento da razão de equivalência amplia a faixa de pontos estáveis, localizada dentro dos limites inferior e superior. Deste modo, a utilização de razões de equivalência maiores, permite o registro e obtenção de um maior nº de pontos estáveis, que reduz consideravelmente a incerteza associada a cada razão de equivalência.

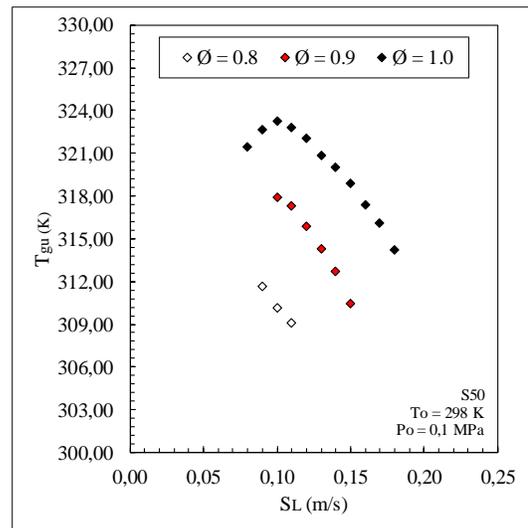
## 5.2 TEMPERATURA DE REAÇÃO E TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

Nesta etapa, as temperaturas de reação e de chama adiabática foram calculadas com base no balanço de energia global apresentado na seção 3 (equação 3.1). Novamente, as mesmas considerações e procedimentos de cálculo adotados na seção 4.2 foram realizados. Neste sentido, os resultados desta etapa são baseados em consideração de ar seco padrão e combustão completa (ausência de dissociação) e taxas de transferência de calor para a água de arrefecimento. A figura 5.2 apresenta as temperaturas determinadas nesta etapa.

Figura 5-2 – Temperaturas de reação, de chama adiabática e dos reagentes na saída da malha porosa



(a) Temperaturas de reação e de chama adiabática.



(b) Temperatura dos reagentes na saída da malha porosa.

Fonte: do autor

Na figura 5.2(a), podemos verificar o comportamento das temperaturas de reação para diferentes velocidades de chama aplicadas. Para  $\phi = 0,8$ , vemos que a temperatura de reação aumentou de 1438 K para 1471 K, durante o aumento da velocidade de chama de 0,09 m/s para 0,11 m/s. Em  $\phi = 0,9$  a máxima temperatura de reação foi de  $T = 1549$  K, representando um aumento de 4,95% em relação a temperatura calculada para a velocidade de  $S_L = 0,10$  m/s. Na condição estequiométrica, os resultados de temperatura de reação variaram entre 1482 K e 1606 K para as velocidades de 0,08 m/s e 0,18 m/s, respectivamente. Deste modo, observamos que as temperaturas de reação aumentam durante o aumento das velocidades de chama aplicadas. Isso pode ser justificado devido ao maior fornecimento de potência térmica para a chama, ocasionado por maiores vazões mássicas de reagentes.

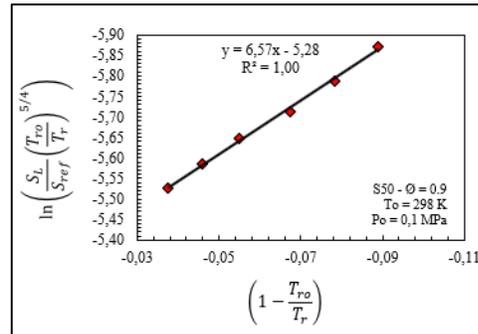
Nesta etapa, a relação entre a temperatura de reação e a razão de equivalência também foi avaliada. Mantendo-se a velocidade de chama aplicada em  $S_L = 0,10$  m/s, as temperaturas de reação determinadas para as razões de equivalência de 0,8, 0,9 e 1,0 foram 1457 K, 1490 K e 1510 K, respectivamente. Isso ocorre devido ao maior fornecimento de energia para a chama ocasionado pelo aumento de  $\phi$ , que também pode ser verificado nos resultados de velocidades de chama adiabáticas.

Por fim, a figura 5.3(b) apresenta as temperaturas dos reagentes na saída da malha porosa. Novamente, um comportamento semelhante ao observado para o metano foi verificado nos resultados desta temperatura. Este comportamento será explicado durante as análises de distância da frente de chama e  $n^\circ$  de Peclet.

### 5.3 ANÁLISE DA VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA

Nesta seção, os resultados de velocidade de chama adiabática para a mistura de syngas S50 são apresentados. Através dos resultados obtidos para taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento em diferentes velocidades de chama, e os resultados calculados de temperatura de reação e temperatura de chama adiabática, a linearização da equação (3.43), pode ser realizada. A figura 5.3 apresenta os valores obtidos para os coeficientes  $X$ ,  $Y$  e  $b$ , para a mistura S50 na razão de equivalência de 0,9.

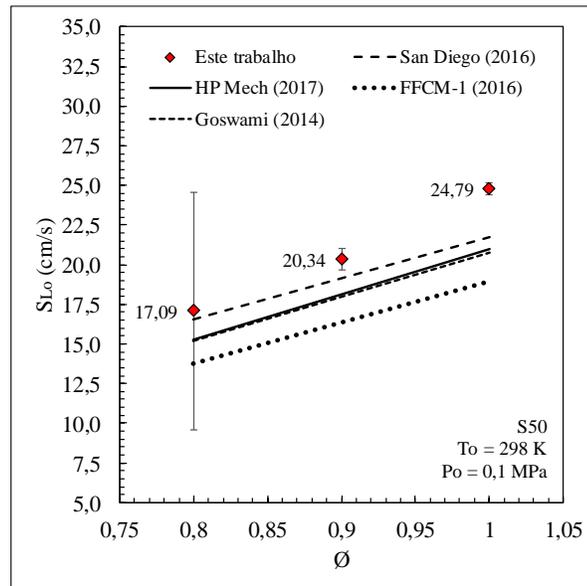
Figura 5-3 – Linearização para a mistura S50 razão de equivalência de 0,9



Fonte: do autor

Com base nos coeficientes calculados, a equação (3.43) foi solucionada e os resultados para velocidade de chama adiabática foram determinados. A figura 5.4 apresenta os resultados.

Figura 5-4 – Velocidade de chama adiabática para a mistura S50 em diferentes razões de equivalência



Fonte: do autor

Para  $\phi = 0,8$ , os resultados experimentais atingiram valores de 0,17 m/s. Alterando-se a razão de equivalência para 0,9, a velocidade de chama adiabática aumentou para 0,203 m/s, representando um acréscimo de 19% em relação a condição anterior. Com tudo, o maior resultado foi registrado para a condição estequiométrica, onde a velocidade de chama adiabática obtida foi

de 0,247 m/s. Deste modo, o aumento da velocidade de chama adiabática provocado pelo aumento na razão de equivalência foi verificado, dentro do intervalo avaliado.

As barras de incertezas associadas a cada resultado também podem ser visualizadas na figura 5.4. Podemos observar que o experimento de  $\phi = 0,8$  registrou valores de incertezas consideravelmente maiores em relação as outras razões de equivalência. Este fato é justificável devido a pequena quantidade de pontos estáveis obtidos para essa condição (apenas três pontos, de acordo com a figura 5.1). Isso ocorre, devido a elevada concentração de gases inertes ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) e ao baixo  $PCI$  da mistura, que diminuem a faixa de estabilidade (valores de  $S_L$  para os quais a chama permanece plana). Porém, apesar da elevada incerteza de medição para  $\phi = 0,8$ , a  $S_{Lo}$  medida no presente trabalho apresentou uma diferença de apenas 3,4% em relação ao valor determinado pelo mecanismo San Diego (2016), além de ficar consideravelmente próxima dos resultados obtidos para outros mecanismos.

Por fim, a comparação entre os resultados numéricos e experimentais mostrou que os mecanismos cinéticos apresentaram valores de velocidade inferiores aqueles determinados experimentalmente. Neste sentido, observou-se que as diferenças aumentaram significativamente quando a razão de equivalência foi alterada para  $\phi = 1,0$ . Tais divergências podem estar relacionadas com a finalidade de desenvolvimento de cada mecanismo.

Como visto na seção 2.4.3, o mecanismo Goswami (2014) foi construído e validado com base em dados experimentais de misturas pobres de  $\text{H}_2/\text{CO}$ , para níveis de pressão de 1 a 9 atm. Mais tarde, a adição de compostos diluentes ( $\text{CO}_2$  e  $\text{He}$ ) nas misturas de syngas foi considerada no desenvolvimento do mecanismo HP Mech (2017). Outros hidrocarbonetos pequenos (misturas de  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_2\text{O}$  e/ou  $\text{CH}_4$ ) foram utilizados durante o desenvolvimento e aprimoramento do mecanismo FFCM-1 (2016). Neste sentido, podemos observar que nenhum destes mecanismos foi especificamente desenvolvido para trabalhar com misturas de altas concentrações de diluentes. Essas condições estão presentes na mistura S50 e podem ser a fonte de diferenças entre resultados experimentais e numéricos. Este fato também pode explicar o melhor acordo observado entre os resultados experimentais e os resultados do mecanismo San Diego (2016), uma vez que este mecanismo (em sua versão completa) está apto para trabalhar com uma maior variedade de misturas.

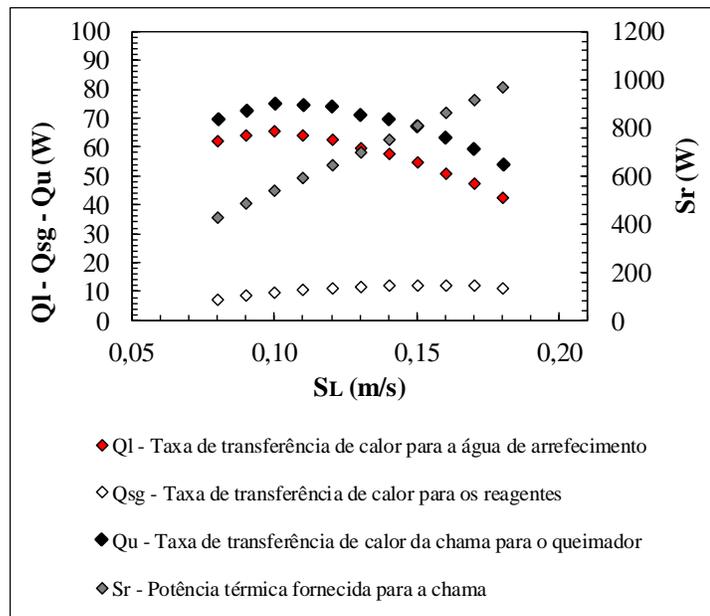
Apesar dessas diferenças, verificou-se que a curva formada pelos pontos experimentais apresentou a mesma tendência de crescimento daquela obtida pelos quatro mecanismos de cinética

química. Neste sentido, os resultados do mecanismo San Diego (2016) mostraram maior concordância com os resultados experimentais, apresentando diferenças máximas de 0,031 m/s verificados para a condição estequiométrica.

#### 5.4 ANÁLISE DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Seguindo a mesma metodologia de cálculo apresentada anteriormente, as taxas de transferência de calor que compõem o modelo de chama assintótica foram determinadas e avaliadas. A potência térmica fornecida para a chama ( $\dot{S}_r$ ), as taxas de transferência de calor da placa de injeção para o sistema de arrefecimento ( $\dot{Q}_l$ ), para os reagentes ( $\dot{Q}_{sg}$ ), e a taxa de transferência de calor da chama para o queimador ( $\dot{Q}_u$ ) foram calculadas. Os resultados desta etapa foram avaliados na condição estequiométrica e estão apresentados na figura 5.5.

Figura 5-5 – Taxas de transferência de calor do modelo



Fonte do autor

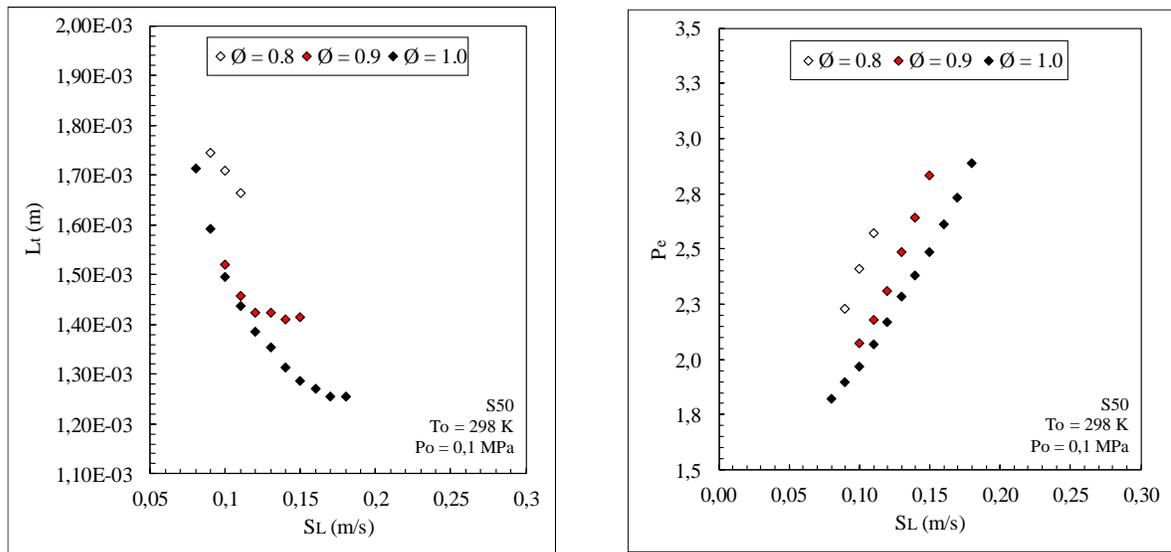
Inicialmente, podemos observar o comportamento crescente e linear da potência térmica fornecida para a chama ( $\dot{S}_r$ ). Este comportamento era esperado, uma vez que a potência térmica está em função das vazões mássicas de combustível, que aumentam com o aumento das velocidades

aplicadas. Neste sentido, a máxima potência térmica obtida foi de 969,9 W, para a velocidade de chama de 0,18 m/s.

A figura 5.5 também apresenta a relação entre a taxa de transferência de calor para os reagentes ( $\dot{Q}_{sg}$ ) e a velocidade de chama aplicada. Para esta grandeza, um comportamento sensivelmente crescente durante o aumento de velocidades pôde ser verificado, considerando o intervalo avaliado. Deste modo,  $\dot{Q}_{sg}$  atingiu valores de 7,27 W e 12,2 W em  $S_L = 0,08$  m/s e  $S_L = 0,17$  m/s, respectivamente. Este comportamento, é resultado dos efeitos combinados da distância da frente de chama em relação a superfície do queimador, e do calor transferido por difusão, entre a chama e os reagentes.

Esses efeitos também podem ser observados nos resultados de taxa de transferência de calor para a água de arrefecimento ( $\dot{Q}_l$ ) e para o queimador ( $\dot{Q}_u$ ). Nesses casos, observamos uma queda acentuada nos resultados de taxas, dentre as velocidades de chama de 0,11 m/s e 0,18 m/s. Para explicar a queda nos resultados de taxa, a distância da frente de chama em relação a superfície do queimador e o número de Peclet foram determinados. Os resultados são apresentados na figura 5.6.

Figura 5-6 – Distância da frente de chama em relação a superfície do queimador e nº de Peclet



(a) Distância entre a frente de chama e a superfície do queimador

(b) Número de Peclet

Fonte do autor

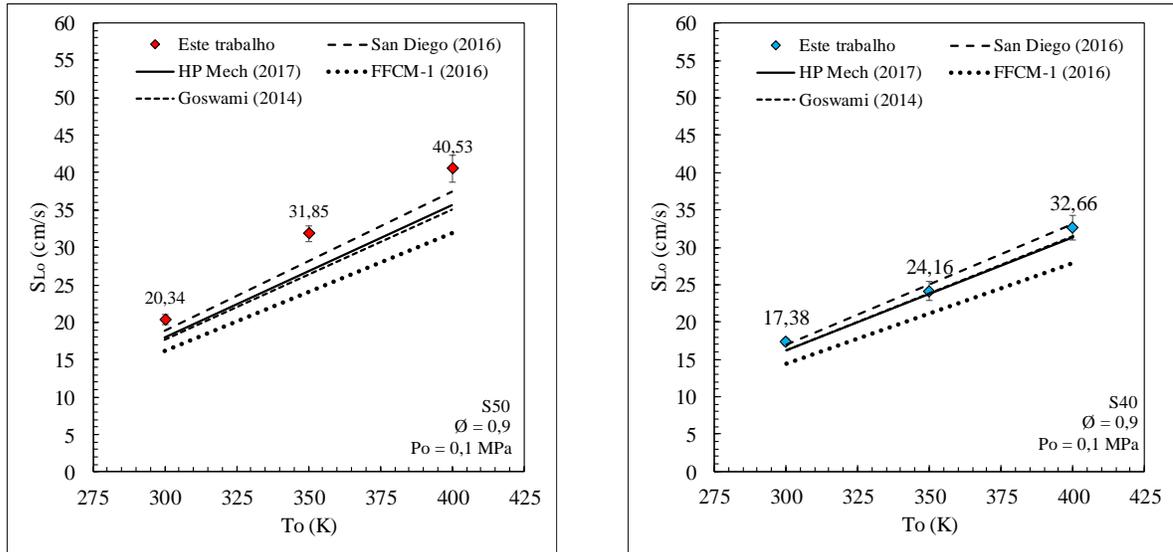
Na figura 5.6, podemos observar um comportamento semelhante aquele verificado na figura 4.9. Neste sentido, o aumento da distância da frente de chama em relação a superfície do queimador, e a diminuição do nº de Peclet, foram verificados para uma diminuição das velocidades aplicadas.

Considerando a razão de equivalência constante de  $\phi = 1,0$ , e partindo da velocidade de chama de  $S_L = 0,18$  m/s, podemos observar que as taxas de transferência de calor para a água de arrefecimento aumentam durante a diminuição da velocidade de chama até  $S_L = 0,10$  m/s (Figura 5.1). Entretanto, neste mesmo intervalo, a distância da frente de chama em relação a superfície do queimador também aumenta devido a uma diminuição na velocidade aplicada. Deste modo, o aumento nas taxas de transferência para a água de arrefecimento, está associado ao aumento do calor transferido por difusão (entre a chama e a água de arrefecimento), que pode ser observado pelo decréscimo no nº de Peclet, durante a diminuição das velocidades de chama.

## 5.5 PRÉ-AQUECIMENTO DOS REAGENTES

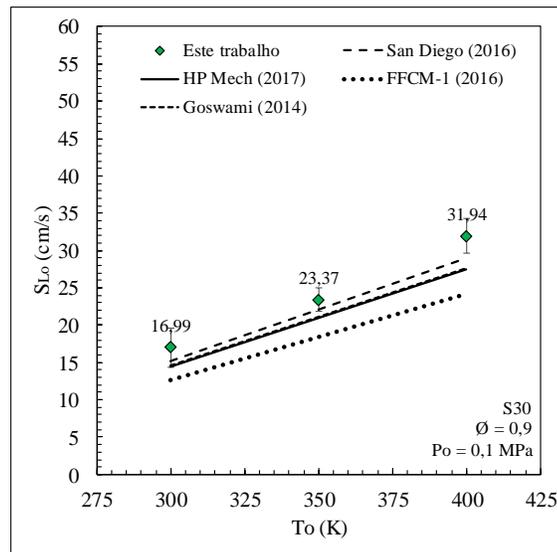
Após as análises de temperaturas, taxas de transferências e outras grandezas calculadas no modelo, o efeito do preaquecimento dos reagentes sobre a velocidade de chama adiabática foi avaliado. Nesta etapa, três misturas de syngas com diferentes composições (S50, S40 e S30) foram preaquecidas em 298 K, 350 K e 400 K. Mantendo-se a razão de equivalência em  $\phi = 0,9$ , os experimentos foram realizados e os resultados são apresentados na figura 5.7.

Figura 5-7 – Efeito do preaquecimento dos reagentes sobre a velocidade de chama adiabática.



a) Mistura S50 ( $H_2/CO/CO_2/N_2 = 15/15/15/55$ )

b) Mistura S40 ( $H_2/CO/CO_2/N_2 = 12/18/15/55$ )



c) Mistura S30 ( $H_2/CO/CO_2/N_2 = 09/21/15/55$ )

Fonte do autor

Através da figura 5.7, podemos observar que o preaquecimento dos reagentes provocou um acréscimo significativo nos resultados de velocidade. O crescimento da velocidade de chama em relação a temperatura inicial foi verificado em todos os casos avaliados. Para a mistura S50, o aumento de temperatura de 298 K para 350 K provocou um acréscimo de 56,6% na velocidade de chama, enquanto as misturas S40 e S30 registraram variações menores (40% e 37,5%,

respectivamente). Em 400 K, os resultados praticamente dobraram de valor (considerando a condição inicial de 298 K), e as misturas S50, S40 e S30 registraram velocidades de chama adiabáticas de 0,405 m/s, 0,335 m/s e 0,319 m/s, respectivamente.

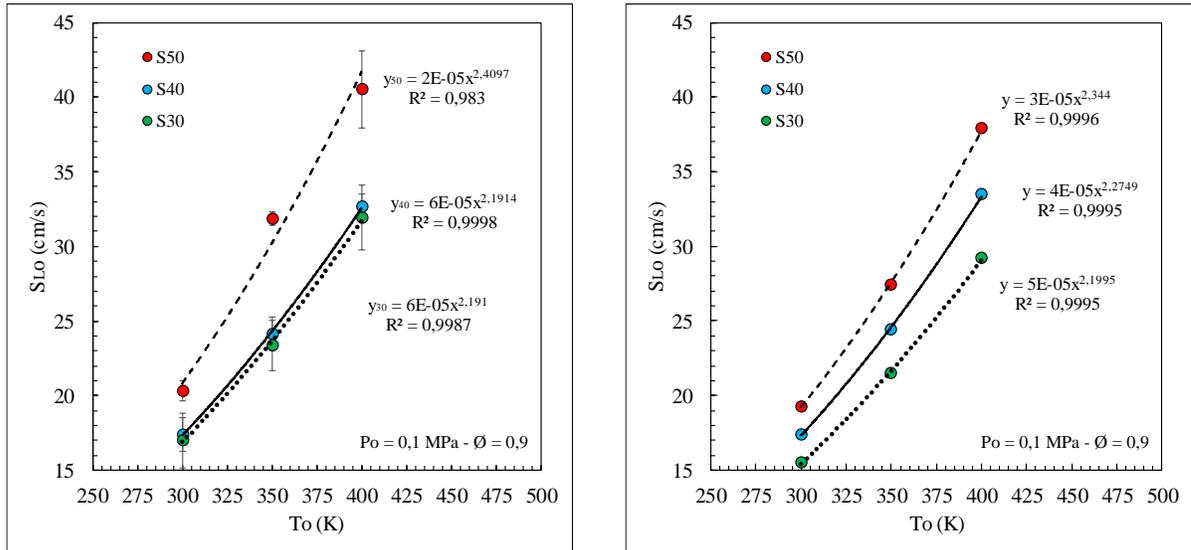
A velocidade de chama adiabática também foi determinada numericamente nesta etapa. Deste modo, quatro mecanismos de cinética química foram utilizados, e a comparação entre os resultados experimentais e numéricos foi realizada. Dentre os mecanismos utilizados, o mecanismo San Diego (2016) apresentou resultados mais próximos daqueles obtidos experimentalmente. Para esse mecanismo, excelentes resultados de velocidade de chama adiabática foram obtidos para a mistura S40, onde diferenças máximas de 2% foram observadas. Para as outras misturas, a comparação de resultados apresentou diferenças médias de 8%, sendo que o ponto de maior disparidade foi verificado para a condição de S50, onde os resultados experimentais e numéricos atingiram valores de 0,318 m/s e 0,274, respectivamente.

Além disso, podemos observar que comportamento da curva formada pelos pontos experimentais deste trabalho possui a mesma tendência de crescimento quando comparada com as curvas geradas pelos mecanismos cinéticos. De modo geral, os mecanismos cinéticos geraram velocidades de chama menores do que as velocidades calculadas experimentalmente, para as misturas de S50 e S30. Para S40, os pontos experimentais se localizaram entre os resultados numéricos.

Através dos resultados experimentais apresentados nesta etapa, leis de potência que descrevem o comportamento da velocidade de chama adiabática em função do aumento de temperatura inicial podem ser determinadas. Expressões desse tipo, foram obtidas em alguns estudos científicos (Huang et al., (2006), Coppens et al., (2007)), mostrando-se uma ferramenta poderosa para prever o comportamento de misturas. Neste trabalho, as leis de potência desenvolvidas seguiram o formato apresentado por Metghalchi e Keck, (1980), onde a velocidade de chama adiabática é descrita com base em uma expressão do tipo,  $S_L(T_u, P_u) = S_{L,o}(T_u/T_o)^b$ . Nesta expressão,  $T_o$  é 298 K,  $T_u$  é a temperatura de preaquecimento e  $S_{L,o}$  e  $b$  são constantes de ajuste. Ainda,  $b$  é denominado expoente de temperatura, sendo este parametro frequentemente determinado em estudos de preaquecimento dos reagentes, (Gu et al., (2000), Han et al., (2007)). Deste modo, através da aplicação de linha de tendências sobre os resultados experimentais apresentados na figura 5.7, leis de potência que descrevem o comportamento das misturas em

função do aumento de temperatura inicial podem ser obtidas. Os expoentes de temperatura foram determinados para cada mistura avaliada. A figura 5.8 apresenta os resultados desta etapa.

Figura 5-8 – Coeficientes de temperatura para as misturas de syngas avaliadas neste trabalho



(a) Coeficientes obtidos com base nos dados experimentais

(b) Coeficientes obtidos com base nos dados numéricos obtidos pelo mecanismo San Diego (2016)

Fonte do autor

Na figura 5.8, podemos observar uma síntese de todos os resultados experimentais apresentados na figura 5.7, além das leis de potência definidas com base na forma avaliada por Hermanns et al (2010). Deste modo, todos os coeficientes foram calculados e listados na tabela 5.2. Coeficientes de temperatura obtidos pelo mecanismo San Diego (2016) são apresentados a seguir.

Tabela 5. 2 – Expoentes de temperatura

Mistura	Expoente de temperatura Experimental	Expoente de temperatura San diego (2016)	Diferença (%) em relação ao experimento
S50	2,4097	2,344	2,7
S40	2,1914	2,2749	3,8
S30	2,191	2,1995	0,4

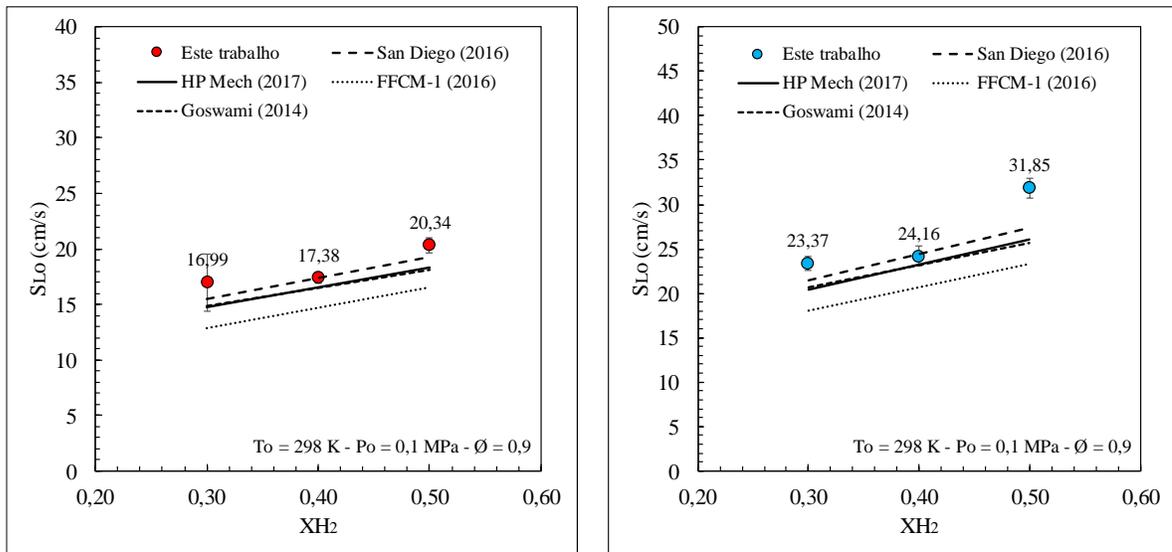
Fonte do autor

Podemos observar que o aumento de concentração de  $H_2$  na mistura provocou o incremento do expoente de temperatura. Para a mistura S30 (9% de  $H_2$  em volume), o expoente obtido foi de 2,191, sendo este 9% menor em relação ao coeficiente obtido para a mistura S50 (15% de  $H_2$  em volume). Além disso, verificou-se que os expoentes de temperatura obtidos a partir de curvas experimentais apresentaram valores muito próximos daqueles obtidos com base nos resultados numéricos. Em geral, diferenças máximas de 3,8% foram observadas para a mistura de S40.

## 5.6 VARIAÇÃO DE COMPOSIÇÃO DA MISTURA

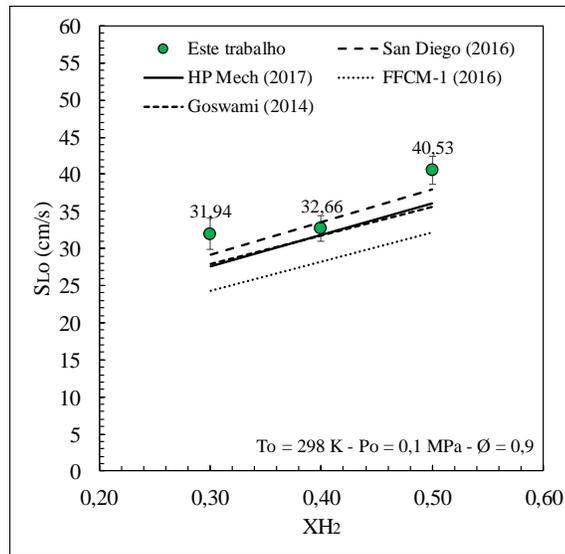
Nesta seção, os efeitos da variação de composição da mistura sobre a velocidade de chama adiabática foram avaliados. Para realizar esta tarefa, as três composições de mistura definidas na seção 2.5 foram utilizadas. Deste modo, os efeitos de redução de  $H_2$  (e simultâneo acréscimo de CO) sobre os resultados de velocidade de chama adiabática puderam ser observados. Inicialmente, esses efeitos foram avaliados para condições ambientes de temperatura e pressão. Em seguida, a mudança da concentração de  $H_2/CO$  foi investigada nas temperaturas de 350 K e 400 K. Em todos os casos, a razão de equivalência de 0,9 foi utilizada. A figura 5.9 apresenta os resultados.

Figura 5-9 – Efeito da variação de composição sobre a velocidade de chama adiabática



(a) Resultados para  $T_o = 289$  K.

(b) Resultados para  $T_o = 350$  K.

(c) Resultados para  $T_0 = 400$  K.

Fonte do autor

Através da figura 5.9, podemos observar que a diminuição da concentração de  $H_2$  provoca uma queda nos resultados de velocidade de chama adiabática. Na temperatura ambiente (figura 5.9-a), uma velocidade adiabática de 0,203 m/s foi obtida para concentração igual a 0,5. Diminuindo a concentração para 0,4, uma queda de 14,8% sobre os resultados foi observada. Aplicando novamente a diminuição de concentração para  $X_{H_2} = 0,3$ , não foram observadas mudanças drásticas nos resultados, onde a velocidade de chama adiabática apresentou redução de 2,2%, aproximadamente.

Aplicando o preaquecimento dos reagentes, o efeito da variação de concentração de  $H_2$  se manteve inalterado. Em 350 K, a velocidade de chama adiabática obtida para  $X_{H_2} = 0,5$  foi de 0,318 m/s, sofrendo uma queda de 24,2% devido a alteração da concentração para  $X_{H_2} = 0,4$ . Para  $T_0 = 400$  K, os valores iniciais de velocidade de chama adiabática ( $S_{50}$ ), diminuiram em 20% em comparação aqueles obtidos para a concentração de  $X_{H_2} = 0,4$ . Reduções menores também foram observadas devido as mudanças de concentração de  $S_{40}$  para  $S_{30}$ .

O estudo da variação de concentração de  $H_2$  em misturas  $H_2/CO$  é tema de diversos trabalhos da atualidade e tem apresentado conclusões distintas dentre os autores. Nesse sentido, Fu et al., (2013) utilizaram o método de chama cônica para verificar que o aumento da concentração de  $H_2$  na mistura, proporcionou o aumento não linear da velocidade de chama laminar, para misturas compostas por 20% até 80% de  $H_2$ . Em contrapartida, através do método do fluxo

contracorrente, Zhang et al., (2014) observaram que para uma adição  $H_2$  de até 15%, a velocidade de chama laminar cresceu significativamente de modo não-linear. No entanto, de 15% até 90%, a taxa de crescimento da velocidade de chama diminuiu consideravelmente, crescendo linearmente com a concentração de  $H_2$ . Tais diferenças foram observadas e podem estar associadas aos diferentes métodos experimentais aplicados pelos autores.

Os efeitos da concentração de  $H_2$  sobre a velocidade de chama laminar também são avaliados em misturas diluídas, por  $N_2$  ou  $CO_2$ . Para misturas diluídas por  $N_2$ , o aumento da concentração de  $H_2$  provocou aumento da velocidade de chama laminar devido ao aumento da razão  $H_2/CO$  (Voss et al., 2014). Um acréscimo nos resultados de velocidade também foi verificado para misturas de  $H_2/CO$  diluídas com  $CO_2$ , em frações de diluição de até 50% (Li et al., 2016). Nesses casos, o aumento das velocidades de chama laminares está associado ao aumento da difusividade mássica e térmica da mistura proporcionado pela maior concentração de  $H_2$  (Lapalme e Seers, 2014). Esses efeitos também justificam as variações nas velocidades de chama adiabáticas determinadas experimentalmente neste trabalho.

Por fim, os resultados numéricos obtidos através dos mecanismos de cinética química selecionados também foram determinados nesta etapa. Eles foram obtidos para todas as misturas avaliadas, nas três condições de temperatura e estão representados pelas linhas na figura 5.9. Nesta etapa, o mecanismo de FFCM-1 (2016) determinou resultados de velocidade de chama consideravelmente menores em comparação aos dados experimentais, e diferenças de aproximadamente 20% foram observadas em todos os casos avaliados. Os mecanismos de Goswami (2014) e HP – Mech (2017) também subestimaram os resultados experimentais, onde diferenças médias de aproximadamente 10% foram observadas. Novamente, o mecanismo que mais se aproximou dos resultados experimentais foi o mecanismo San Diego (2016). Para a mistura S40, diferenças de 0,35%, 1% e 2,54% foram obtidas, nas temperaturas de 298 K, 350 K e 400 K, respectivamente. O ponto de maior divergência de resultados para este mecanismo foi obtido para a mistura S50 em 350 K, onde diferenças de 13% foram observadas.

## 5.7 EFEITOS DE CONCENTRAÇÃO DE DILUENTE NA MISTURA

Nesta seção, os efeitos da concentração de diluente na mistura combustível, sobre os resultados de velocidade de chama adiabática foram avaliados. Os experimentos foram realizados

em condições ambientes de temperatura e pressão, onde a mistura S50, na razão de equivalência de 0,9 foi inicialmente considerada. Partindo desta mistura, a quantidade de diluente foi gradativamente subtraída, mantendo-se as razões  $H_2/CO$  e  $CO_2/N_2$  constantes. Deste modo, os resultados obtidos foram comparados com a condição de mistura final ( $H_2/CO = 50/50$ ), avaliada no trabalho de Gong et al., (2019). Em seu trabalho, eles determinaram a velocidade de chama laminar através do método de propagação de chama esférica, considerando pressões atmosféricas e temperaturas iniciais de 298 K a 448 K.

Para as condições de temperatura e pressão ambientes e razão de equivalência de 0,9, Gong et al., (2010) obtiveram uma velocidade de chama laminar de aproximadamente 1,10 m/s. As informações sobre as misturas avaliadas nesta etapa são apresentadas na tabela 5.3. Nesta tabela, as quantidades de todos os gases estão em base volumétrica, com exceção de  $Y_r$ , que corresponde a razão mássica de massa de diluentes por massa de reagentes.

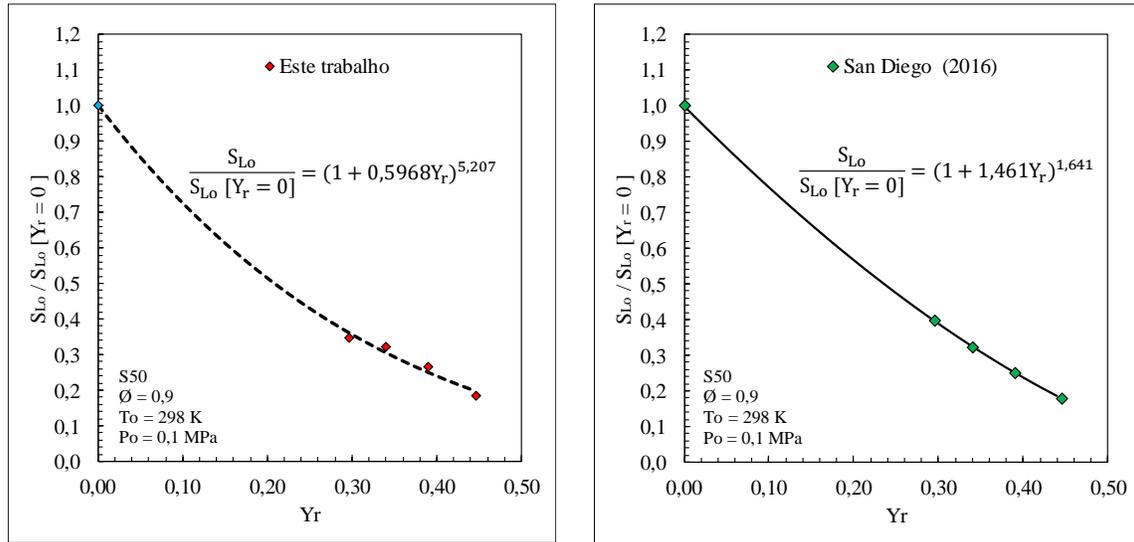
Tabela 5. 3 – Composições de misturas utilizadas no estudo de diluição

Mistura	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> /CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Y <sub>r</sub>
S50	15	15	1	15	55	0,27	0,45
C1	17,5	17,5	1	13,9	51,1	0,27	0,39
C2	20	20	1	12,83	47,3	0,26	0,34
C3	22,5	22,5	1	11,79	43,2	0,26	0,29
50/50	50	50	1	0	0	0	0

Fonte do autor

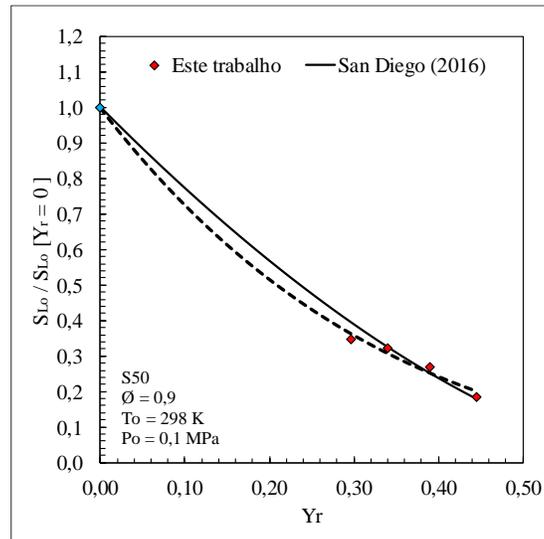
Os experimentos foram conduzidos para todas as composições C1, C2 e C3 e os resultados estão sintetizados na figura 5.10. Nesta figura os resultados experimentais e numéricos foram representados através da relação de duas importantes grandezas. A primeira grandeza, (eixo y) corresponde a uma razão entre as velocidades de chama adiabáticas obtidas para cada composição e a velocidade de chama adiabática para a mistura ( $H_2/CO = 50/50$ ). A segunda grandeza, (eixo x) é a fração mássica de diluente na mistura, que relaciona a quantidade de massa de diluente, pela quantidade de massa de reagentes.

Figura 5-10 – Efeitos da diluição sobre a velocidade de chama adiabática



(a) Curva de diluição de misturas obtida experimentalmente.

(b) Curva de diluição de misturas obtida numericamente



(c) Comparação entre as curvas numérica e experimental.

Fonte do autor

Inicialmente, podemos observar que a velocidade de chama adiabática cresce consideravelmente quando a quantidade de massa de diluente do combustível é reduzida (figura 5.10 (a)). A composição S50, representada pelo ponto mais baixo em relação ao eixo y, apresentou velocidade de chama adiabática de 0,203 m/s, aumentando para 0,29 m/s, devido a redução de massa de diluente de 7,18% ( $Y_r = 0,39$ ). Em seguida, um novo acréscimo nos resultados de

velocidade foi observado, quando a concentração de diluente diminui para  $Y_r = 0,34$ . Nesta etapa, um acréscimo de 21% foi observado sobre as velocidades adiabáticas. Os resultados continuam crescendo, atingindo valores máximos ao cruzarem o eixo y, ou seja, 0% de concentração de diluente na mistura. Como dito anteriormente, a  $S_{L,o}$  de 1,10 m/s determinada por Gong et al., (2019) foi considerada para a mistura livre de diluentes no combustível ( $H_2/CO = 50/50$ ).

Os efeitos da concentração de diluentes sobre a velocidade de chama adiabática, tem sido alvo de interesse de muitos pesquisadores da atualidade. Neste sentido, estudos que utilizaram  $N_2$  como agente diluente mostraram reduções significativas na velocidade de chama laminar, devido a adição de até 80% de diluente em misturas  $H_2/CO$ . (Voss et al., 2014). Outros estudos utilizaram  $CO_2$  como material diluente e verificaram a diminuição dos resultados de velocidade, para concentrações de diluente de até 40% em volume (Lapalme e Seers, 2014). Mais tarde, foi observado que a diluição realizada por  $N_2$  ou  $CO_2$  provoca efeitos diferentes na velocidade de chama laminar, uma vez que maiores quedas nos resultados foram observadas para a diluição por  $CO_2$  (Li et al., 2016).

Outros trabalhos mostraram que a diluição de misturas por  $N_2$  ou  $CO_2$  provoca a diminuição da liberação de calor e o aumento da capacidade térmica dos produtos de combustão. A mudança nesses parâmetros proporciona uma redução nas temperaturas de reação, que reduzem as taxas de reação e por consequência os resultados de velocidades de chama laminares. Além disso, foi observado que esses efeitos ocorrem com maior intensidade na utilização de  $CO_2$ , além de sua participação nas reações químicas de combustão. (Burbano et al., 2011, Shang et al., 2016). Neste sentido, é possível observar que as conclusões obtidas nos estudos desenvolvidos até então, estão de acordo com os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Conclusões mais precisas podem ser obtidas quando estudos futuros considerarem a atuação conjunta de  $N_2$  e  $CO_2$  nas misturas  $H_2/CO$ .

Em seguida, a determinação de leis de potência baseada nos pontos experimentais foi realizada. A utilização de expressões que podem descrever o comportamento de misturas, dentro de uma faixa de trabalho específica, é uma ferramenta poderosa aplicada em estudos científicos. Neste sentido, diversos autores determinaram expressões que avaliam a influência da composição da mistura sobre os resultados de velocidade de chama laminar (Huang et al., (2006), Coppens et al., (2007)). A forma da lei de potência considerada nesta etapa, seguiu aquela utilizada nos estudos de Stone et al., (1998) e Hermanns et al., (2010), dada por  $S_L(\mathcal{R}_{O_2}) = S_{L,o}(1 - \mathcal{A} \cdot \mathcal{D}^{(h+i(\phi-1))})$ .

Nesta expressão,  $S_{L,o}$  e  $\mathcal{A}$  e  $h$  são constantes de ajuste e  $\mathcal{D}$  é a fração de diluente na mistura. A parcela  $i(\Phi - 1)$  relaciona-se com a dependência da razão de equivalência.

Deste modo, os pontos experimentais obtidos neste trabalho foram aplicados no *software Labfit*, e uma curva que melhor representa o comportamento da velocidade de chama adiabática mediante a mudança de concentração de diluentes está representada na figura 5.10 (a). Para comparação, a mesma análise foi realizada utilizando os resultados numéricos obtidos pelo mecanismo San diego (2016), e os resultados estão apresentados na figura 5.10 (b).

Através da análise da figura 5.10 (c), podemos observar que as curvas obtidas pelos pontos numéricos e experimentais apresentaram bom acordo em relação a previsão de resultados. Inicialmente, os resultados obtidos pelas curvas apresentaram valores semelhantes para as regiões de alta concentração de diluentes ( $0,34 \leq Y_r \leq 0,44$ ). Com a diminuição da concentração de diluentes, as curvas apresentaram pequenas divergências de resultados, onde a máxima diferença foi de aproximadamente 9%, obtida para a concentração de reagentes de  $Y_r = 0,23$ . Deste modo, foi verificado o ótimo acordo entre as leis de potência obtidas por resultados numéricos e experimentais. A comparação com outros resultados experimentais não pode ser realizada devido a ausência de leis de potência que descrevam exatamente as misturas testadas nas condições avaliadas.

## 5.8 ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE

Através do procedimento de cálculo apresentado na seção 3.2, os resultados experimentais para a energia de ativação global aparente foram calculados. Nesta seção, os resultados de  $E_A$ , para todas as misturas avaliadas são apresentados. Além disso, a energia de ativação também foi determinada numericamente, através do procedimento de cálculo apresentado no APÊNDICE A. Os resultados são apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5. 4 – Energia de ativação global aparente para as misturas de syngas avaliadas

Energia de ativação global aparente (kJ/mol)											
Syngas	$\emptyset$	To (K)	Este trabalho	San Diego (2016)	Diferença % San diego	FFCM - 1 (2016)	Diferença % FFCM - 1	HP-Mech (2017)	Diferença % HP Mech	Goswami (2014)	Diferença % Goswami
S50	0,8	298	183	218	19	225	23	225	23	217	19
S50	0,9	298	175	236	35	247	41	246	40	237	35
S50	1	298	221	252	14	263	19	262	18	251	14
S50	0,9	350	200	251	25	263	31	261	30	248	23
S50	0,9	400	213	270	26	283	33	281	32	266	24
S40	0,9	298	200	232	16	243	21	242	21	231	15
S40	0,9	350	209	246	18	258	23	257	23	245	17
S40	0,9	400	194	263	35	276	42	275	42	262	34
S30	0,9	298	211	229	9	239	13	239	14	230	9
S30	0,9	350	211	243	15	254	20	253	20	243	15
S30	0,9	400	215	258	20	271	25	271	26	258	20

Fonte do Autor

Na tabela 5.4, os resultados para a energia de ativação global aparente são apresentados. Além disso, a diferença percentual de cada resultado numérico em relação ao resultado experimental foi calculada. Deste modo, os resultados obtidos nesse trabalho foram comparados somente com os resultados numéricos, devido a ausência de dados experimentais de  $E_A$  para essas composições. Nesta etapa, podemos observar os efeitos da razão de equivalência, da temperatura de preaquecimento e da composição da mistura, sobre os resultados de energia de ativação global aparente. Os resultados numéricos gerados pelo mecanismo San Diego (2016) mais se aproximaram dos resultados experimentais deste trabalho e, por este motivo, serão utilizados para as discussões desta seção.

Considerando a mistura S50, três razões de equivalência (0,8, 0,9 e 1,0) foram utilizadas em condições de temperatura e pressão ambientes. Os resultados experimentais para essas misturas apresentaram tendências de curva diferentes daquelas obtidas numericamente. Através do método experimental, uma leve diminuição nos resultados foi observada devido a alteração da razão de equivalência de 0,8 para 0,9. No entanto, quando a condição estequiométrica foi aplicada, os resultados aumentaram para 221 kJ/mol. Os resultados numéricos apresentaram crescimento linear durante todo o intervalo de razão de equivalência avaliado, atingindo, 218 kJ/mol, 236 kJ/mol, 252 kJ/mol, para  $\phi = \{0,8, 0,9, 1,0\}$ , respectivamente. Nessas condições, se a incerteza experimental de 8% obtida para  $\phi = 0,9$  for considerada, os resultados e  $E_A$  para esse ponto podem atingir 189 kJ/mol, e a mesma tendência de curva apresentada pelos resultados numéricos. Neste caso, diferenças médias percentuais de 17% podem ser verificadas.

Com relação ao preaquecimento dos gases, as três misturas selecionadas foram avaliadas. Para a mistura S50, foi verificada uma mesma tendência entre pontos experimentais e numéricos, onde a energia de ativação aumentou com o aumento de temperatura. Neste sentido, os mecanismos que mais se aproximaram dos resultados experimentais foram o mecanismo San Diego (2016) e o mecanismo Goswami (2014), atingindo diferenças médias de até 29%. Se as incertezas experimentais forem consideradas, diferenças de até 17% podem ser obtidas.

Para as misturas S40 e S30, os resultados experimentais apresentaram tendências de curva diferentes em relação aos resultados numéricos. Neste caso, os mecanismos de cinética química geraram resultados diretamente proporcionais ao aumento de temperatura, enquanto os resultados experimentais mostraram um comportamento diferente. Para a mistura S40, o aumento da razão de equivalência de 0,8 para 0,9 provoca um pequeno acréscimo nos resultados, que diminui

significativamente quando a razão de equivalência de 1,0 é aplicada. Para a mistura S30, a alteração da razão de equivalência não provoca efeitos significativos nos resultados de  $E_A$ , que permanecem quase constantes em todos os casos.

Por fim, os efeitos de variação de composição da mistura sobre a energia de ativação global aparente foram avaliados. Neste caso, a análise dos resultados experimentais mostrou que a energia de ativação aumenta devido a diminuição de concentração de  $H_2$  (e simultâneo acréscimo de  $CO$ ) em condições ambientes de pressão e temperatura. Para  $T_0 = 350\text{ K}$ , o aumento dos resultados de  $E_A$  em relação a diminuição de  $H_2$  também foi verificado, em menores proporções. No entanto, quando a temperatura de 400 K foi aplicada, o comportamento decrescente dos resultados não foi obtido, sendo que o menor resultado de  $E_A$  foi apresentado pela mistura S40 que atingiu 194 kJ/mol. Contudo, se a incerteza experimental associada a esse ponto for considerada (6,7%), S40 pode atingir 206 kJ/mol, comprovando o aumento da energia de ativação devido a diminuição de  $H_2$  na mistura. Por fim, a avaliação dos resultados numéricos mostrou uma diminuição da energia de ativação devido a diminuição da concentração de  $H_2$ , sendo que este comportamento foi verificado para todas as temperaturas de preaquecimento aplicadas.

As diferenças entre os resultados numéricos e experimentais verificadas nessa seção, indica que a magnitude das incertezas associadas a cada ponto experimental é um fator importante para a comparação e interpretação de dados. Quando as incertezas são consideradas, as diferenças entre os resultados experimentais e os resultados numéricos podem diminuir consideravelmente. Para executar uma análise de maior profundidade é necessário que o método experimental e o modelo de chama assintótica sejam aprimorados, a fim de diminuir as incertezas associadas. Além disso, outros procedimentos de cálculo para a determinação da energia de ativação através de simulações numéricas podem ser considerados, e uma nova comparação entre resultados pode ser novamente realizada.

## 5.9 ANÁLISE DA SENSIBILIDADE DOS COEFICIENTES DE REAÇÃO EM RELAÇÃO A VELOCIDADE DE CHAMA ADIABÁTICA

Na seção 2.2, os princípios básicos de cinética química foram apresentados e seus conceitos fundamentais foram brevemente introduzidos. Inicialmente, vimos que o fenômeno da combustão pode ser representado por uma reação química global, formada por combustível, oxidante e

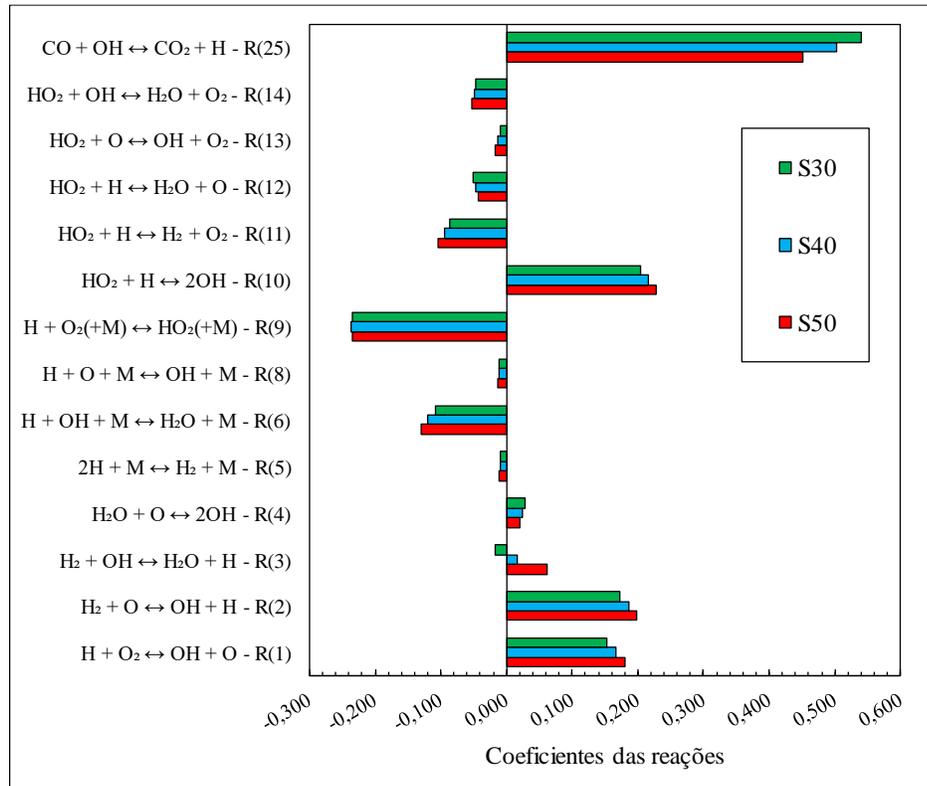
produtos. Também foi visto que uma série de reações químicas elementares, que ocorrem em diferentes velocidades e taxas de reação, são responsáveis pela produção e consumo das espécies químicas do processo. Finalmente, vimos que o conjunto de todas as reações químicas elementares formam os mecanismos de cinética química, responsáveis por descrever o fenômeno da combustão de uma mistura específica.

Considerando as reações químicas elementares que compõem um mecanismo cinético detalhado, uma análise de sensibilidade dos coeficientes de reação em relação a velocidade de chama adiabática pode ser realizada. Nesta análise, o impacto que cada reação possui sobre os resultados pode ser mensurado através do coeficiente de sensibilidade. Para a realização de uma análise de sensibilidade, é recomendada a utilização de um mecanismo de cinética química que possa representar fielmente o fenômeno da combustão de uma mistura específica. Deste modo, dentre os quatro mecanismos cinéticos utilizados neste trabalho, o mecanismo San Diego (2016) gerou resultados mais próximos dos resultados experimentais e, por este motivo, foi selecionado para a realização da análise de sensibilidade.

Através do pacote CHEMKIN (disponibilizado pela Ansys), simulações numéricas foram realizadas e as reações de maior impacto sobre a combustão das três diferentes misturas (S50, S40 e S30) foram determinadas. O impacto de cada reação é mensurado pela magnitude do coeficiente de sensibilidade. Deste modo, quanto maior o valor do coeficiente, maior é o impacto que uma determinada reação possui sobre os resultados. Além disso, os coeficientes podem admitir valores positivos ou negativos, sendo que valores positivos são atribuídos a reações que promovem a combustão e valores negativos pertencem a reações que “dificultam” o processo.

A figura 5.11 apresenta as principais reações químicas determinadas nesta etapa, que estão associadas a combustão de diferentes misturas de syngas submetidas em condições de temperatura e pressão ambientes, na razão de equivalência de 0,9.

Figura 5-11 – Análise da sensibilidade dos coeficientes de taxa de reação em relação a velocidade de chama adiabática para diferentes misturas de syngas.



Fonte: do autor.

Na figura 5.11, podemos observar a presença de importantes reações características do sistema H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, que se diferenciam pela sua função e classificação específica. As reações R(1), R(2) e R(4) são reações de cadeia que envolvem produção e consumo de radicais O, H e OH, muito importantes no processo de combustão. Algumas das reações da etapa finalizadora do sistema H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, que trabalham com recombinação e consomem radicais livres, também foram verificadas (reações R(5), R(6), e R(8)). Além dos radicais mencionados, outros importantes radicais (HO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) presentes nas reações do sistema H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, foram observados nas reações R(10), R(12) e R(13).

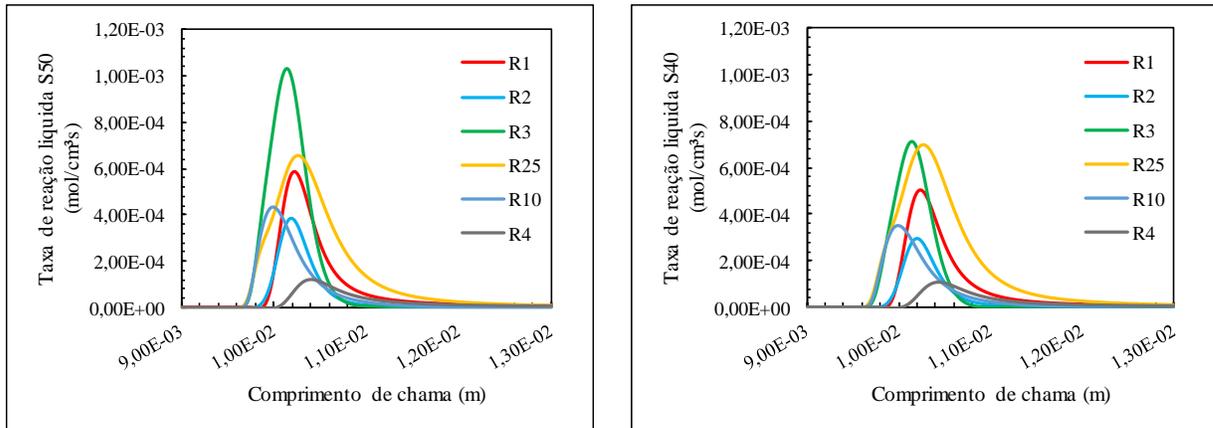
Outras importantes reações, como a reação de oxidação de CO (R-25) e as reações de terminação de cadeia R(9), R(11) e R(14) foram observadas dentre as reações de maior coeficiente de sensibilidade.

Com relação a simbologia da figura 5.11, as barras vermelhas foram utilizadas para representar os coeficientes das reações associadas a combustão da mistura S50, enquanto as barras azuis e verdes representaram as misturas S40 e S30, respectivamente. Deste modo, foi observado que as reações mais importantes associadas a combustão de cada uma das misturas de syngas são as mesmas, diferenciando-se apenas pela magnitude do coeficiente para cada composição. A função específica de cada reação permanece inalterada para a grande maioria das reações. A única exceção foi verificada para a reação R(3), que sofreu inversão no sinal do coeficiente durante a alteração da composição S40 para S30.

Além disso, as reações de propagação R(1), R(2) e R(10) e as reações de terminação R(6) e R(11) sofreram diminuição do coeficiente de sensibilidade devido a diminuição da concentração de  $H_2$  nos reagentes. Isso indica uma redução do impacto que essas reações possuem sobre os resultados de velocidade de chama adiabática. Em contrapartida, as reações R(4), R(12) e R(25) apresentaram aumento em seu coeficiente de sensibilidade, indicando maior relevância sobre os resultados obtidos. Dentre as reações que apresentaram pouca ou nenhuma variação no coeficiente de sensibilidade, foram verificadas as reações R(5), R(8) e R(9) R(13) R(14).

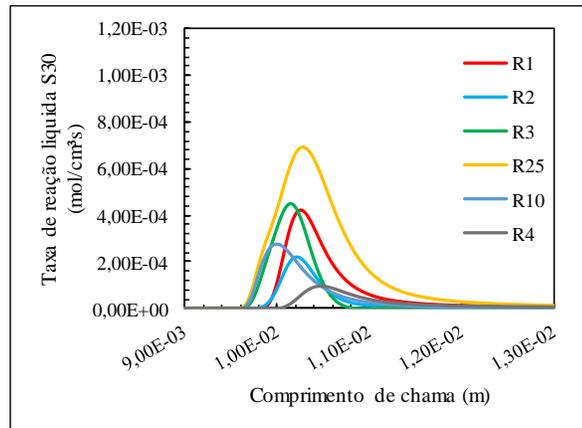
Após a determinação das principais reações que possuem maior impacto sobre os resultados de velocidade de chama adiabática para as três composições (S50, S40 e S30), foi observado que o processo de consumo e/ou produção de radicais livres é de extrema importância para a combustão dessas misturas. Em outras palavras, a disponibilidade de H, OH e O na zona de reação é um ponto chave para o desenvolvimento do fenômeno de combustão. Para entender a influência da concentração de  $H_2$  e CO sobre a produção e/ou consumo de radicais livres, uma análise de taxa de reação líquida foi realizada considerando cada reação da figura 5.11. A figura 5.12 apresenta os resultados de taxa líquida de reação para as reações de coeficiente positivo.

Figura 5-12 – Taxas de reação líquidas das principais reações de coeficiente positivo para a combustão de diferentes misturas de syngas



(a) mistura S50

(b) mistura S40



(c) mistura S30

Fonte: do autor

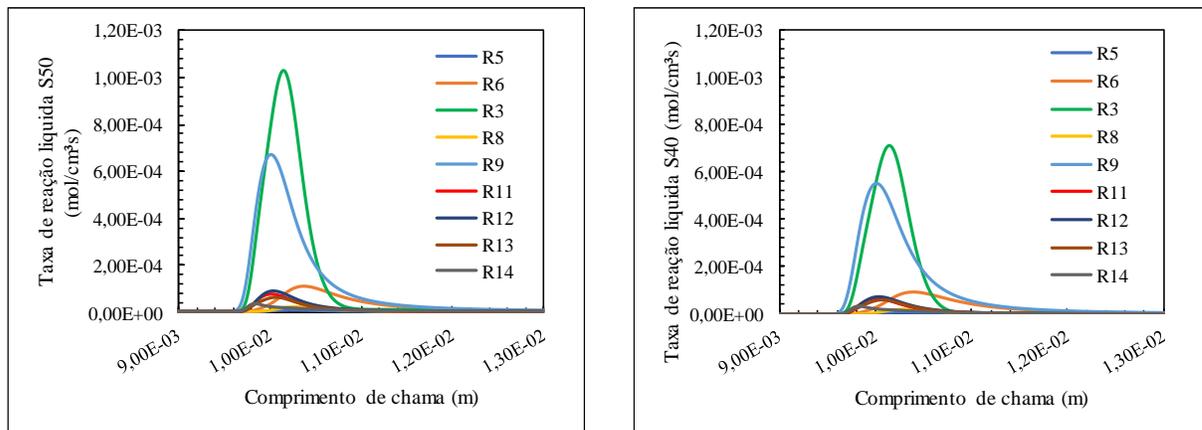
Através da análise da figura 5.12, podemos observar que a diminuição da concentração de  $H_2$  e simultâneo acréscimo de  $CO$  provocou mudanças significativas nas taxas de reação líquidas de muitas reações de coeficiente positivo. Neste sentido, a reação R(3), responsável pela maior produção de  $H$  e  $H_2O$ , apresentou a maior redução na taxa de reação líquida devido a alteração de S50 para S30. Essa redução impacta diretamente na quantidade de radical  $H$  disponível na zona de reação.

Outras reações associadas a produção de radicais também apresentaram diminuição na taxa de reação líquida devido a redução de  $H_2$  nos reagentes. As reações R(2), R(4), R(1) e R(10)

responsáveis pela produção do radical OH, apresentaram diminuição em suas taxas em diferentes proporções, reduzindo significativamente a quantidade de OH disponível na zona de reação.

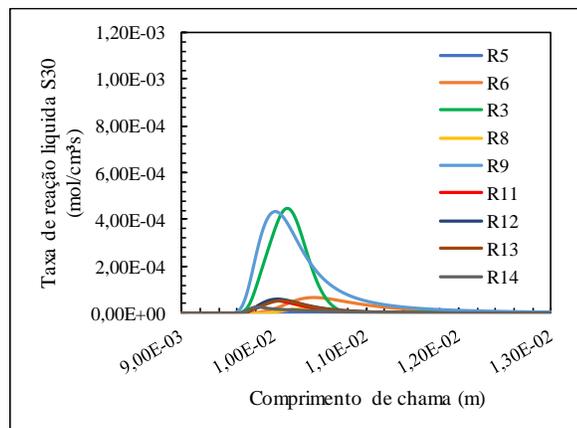
A redução na disponibilidade do radical OH na zona de reação não provocou alterações na taxa de reação líquida da reação R(25), que se manteve quase constante para todas as composições testadas. Isso indica que a oxidação de CO via OH continua ocorrendo normalmente, mesmo com uma menor disponibilidade de OH. Deste modo, outras reações importantes que também ocorre mediante a presença do radical OH devem apresentar redução em seus resultados de taxa, como é o caso da reação R(3). Após a análise de taxas líquidas de reação realizada para as reações de coeficiente positivo, as demais reações foram avaliadas. A figura 5.13 apresenta os resultados.

Figura 5-13 – Taxas de reação líquidas das principais reações de coeficiente negativo a combustão de diferentes misturas de syngas



(a) mistura S50

(b) mistura S50



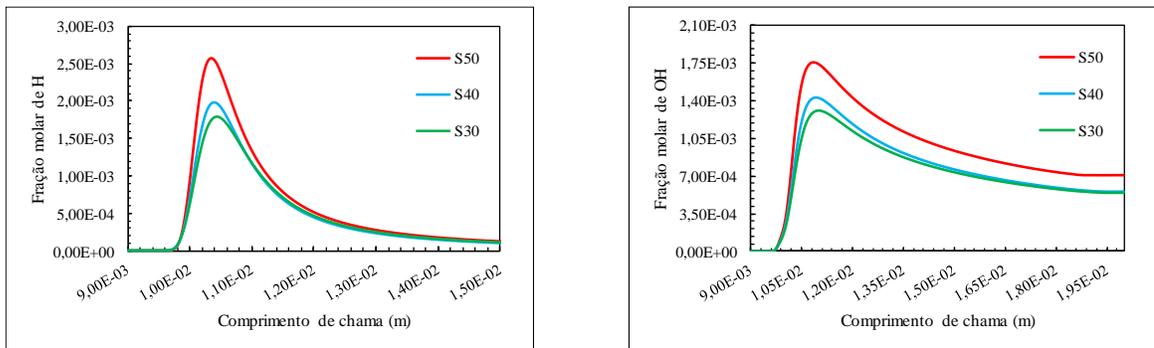
(c) mistura S50

Fonte: do autor

Através da figura 5.13 podemos observar que a diminuição da concentração de  $H_2$  nos reagentes foi acompanhada pela diminuição da taxa de reação líquida de R(9), responsável pela produção do radical  $HO_2$ . Isso ocorreu devido a redução da quantidade de radical H disponível na zona de reação, ocasionada pela diminuição da taxa de reação líquida de R(3). Conseqüentemente, as reações que ocorrem durante a presença do radical  $HO_2$ , sendo elas R(11), R(12), R(13) e R(14), apresentaram redução de taxas líquidas de reação. Para as outras reações de coeficiente negativo, pequenas reduções nos resultados também foram observadas, em menores proporções.

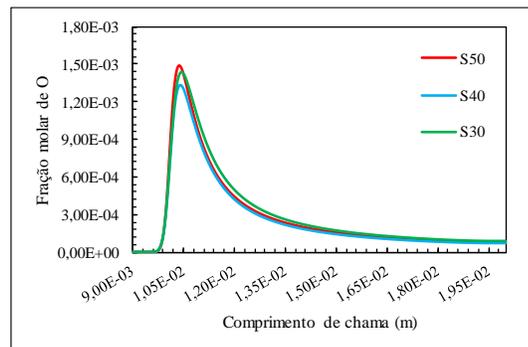
Com base nas análises de sensibilidade e de taxa de reação líquida apresentadas nesta seção, foi observado que variação das concentrações de  $H_2$  e CO nos reagentes pode provocar alterações significativas na produção de radicais livres, importantes para a combustão. Para comprovar essa possibilidade, o mapeamento da fração molar de radicais H, OH e O, disponíveis na zona de reação foi realizado. A figura 5.14 apresenta os resultados.

Figura 5-14 – Comportamento da fração de radicais livres para diferentes misturas de syngas



(a) radical H

(b) radical OH



(b) radical O

Fonte do autor

Na figura 5.14, podemos observar que as frações de radicais aumentam significativamente quando a zona de reação é atingida. Nesse ponto, as frações crescem e atingem seus respectivos picos. Então, com a ocorrência das reações elementares verificadas na figura 5.11, as concentrações de radicais diminuem até atingirem sua concentração final.

Como era esperado, a fração molar do radical H para mistura S50 é significativamente maior em comparação as outras misturas, sendo que as diferenças máximas atingem valores de 20% (S50-S40). Isso ocorre, devido a maior concentração de  $H_2$  nos reagentes, que mantém as taxas de produção de radicais H em níveis elevados. Quando a fração molar de H permanece alta, as reações produtoras do radical OH também ocorrem com maiores taxas, e a fração molar do radical OH permanece elevada. Quando a concentração de  $H_2$  é diminuída, as taxas de produção líquida são reduzidas e menores frações molares de H e OH são verificadas. Em contrapartida, a variação da fração molar do radical O apresentou diferenças muito pequenas quando comparada as variações verificadas para os outros radicais.

## 6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### 6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o método experimental do queimador de chama plana e o modelo de chama assintótica foram aplicados para a medição da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente, de misturas provenientes da gaseificação da biomassa. As composições de gás de síntese utilizadas, foram obtidas com base em um extenso trabalho de revisão, que objetivou identificar e preencher as lacunas existentes na literatura. Deste modo, as misturas provenientes da gaseificação de biomassa que não foram investigadas em trabalhos científicos anteriores, foram avaliadas experimentalmente e numericamente.

Para a realização dos experimentos, a bancada de testes foi previamente validada através de misturas de metano e ar, em condições de pressão e temperatura ambientes. Nesta etapa, os resultados de velocidade de chama adiabática obtidos, foram comparados com os resultados experimentais disponíveis na literatura, para três diferentes razões de equivalência. Através dessa comparação, a validação da bancada foi realizada e os experimentos com misturas de gás de síntese de biomassa puderam ser iniciados.

Os experimentos que utilizaram misturas de gás de síntese provenientes da gaseificação de biomassa, buscaram avaliar a influência de quatro importantes parâmetros sobre os resultados de velocidade de chama adiabática. O primeiro parâmetro investigado foi a razão de equivalência, onde diferentes valores (0,8, 0,9 e 1,0) foram aplicados em condições de pressão e temperatura ambientes. Através dos experimentos, foi observado que a velocidade de chama adiabática aumentou com aumento da razão de equivalência, dentro do intervalo avaliado. Além disso, um aumento da faixa de operação também foi verificado, quando maiores razões de equivalência foram aplicadas. Neste sentido, pode-se concluir que a aplicação de uma maior quantidade de combustível na mistura reagente proporcionou um aumento da estabilidade da chama, além de provocar maiores temperaturas e taxas de reação durante a combustão. Conseqüentemente, o aumento nos resultados de velocidades de chama adiabática foi verificado.

Na segunda análise, os efeitos do preaquecimento dos reagentes sobre a velocidade de chama adiabática foram investigados. Deste modo, diferentes temperaturas de preaquecimento

foram utilizadas para preaquecer as três diferentes composições de syngas, considerando uma razão de equivalência de 0,9. Após a realização dos testes, foi observado que o preaquecimento dos reagentes provocou um aumento significativo nos resultados, para todas as composições utilizadas. Através de uma análise de temperaturas, nós concluímos que a quantidade de calor transferida para a mistura reagente durante o preaquecimento, provocou um aumento significativo nas temperaturas de reação, aumentando os resultados de velocidade de chama adiabática. Além disso, a determinação de expoentes de temperatura, obtidos através de leis de potência, mostrou que as misturas com maior concentração de  $H_2$  são mais sensíveis ao preaquecimento dos reagentes.

A terceira análise realizada, propôs identificar a influência da concentração de diluentes sobre os resultados de velocidade de chama adiabática. Deste modo, experimentos que utilizaram composições com diferentes concentrações de diluentes foram realizados, mantendo-se a pressão, temperatura e razão de equivalência constantes. Após a realização dos testes, foi observado que a velocidade de chama adiabática cresceu consideravelmente quando a quantidade de massa de diluente foi reduzida. Através da análise dos resultados, pode-se concluir que as altas concentrações de  $N_2$  e  $CO_2$ , presentes nas misturas estudadas, provocaram uma diminuição da liberação de calor e um aumento da capacidade térmica dos produtos. Deste modo, uma redução nas temperaturas e nas taxas de reação foram verificadas, diminuindo os resultados de velocidade de chama adiabática.

A influência da composição dos reagentes sobre os resultados de velocidade de chama adiabática foi avaliada. Através dos ensaios, foi observado que a diminuição da concentração de  $H_2$ , e simultâneo acréscimo de  $CO$ , provocaram uma diminuição nos resultados de velocidade para todas as condições testadas. Esse comportamento é justificado devido a diminuição da difusividade mássica e térmica da mistura, provocada pela menor concentração de  $H_2$ . Além disso, a diminuição de  $H_2$  e simultâneo acréscimo de  $CO$  provocou alterações significativas nas taxas de reação líquidas das principais reações de propagação de cadeia, identificadas através da análise de sensibilidade. Neste sentido, as reduções observadas nas taxas de reação de R(3), R(2), R(10) e R(1) provocaram diminuição na disponibilidade de importantes radicais livres, que promovem o processo de combustão. Deste modo, pode-se concluir que o decréscimo verificado nos resultados de velocidade de chama adiabática (associado a diminuição da concentração de  $H_2$ ), está diretamente relacionado a menor disponibilidade de radicais  $H$  e  $OH$  na zona de reação.

Com relação aos resultados numéricos obtidos através de quatro diferentes mecanismos de cinética química, foi observado que um acordo razoavelmente bom foi verificado em relação aos

resultados experimentais deste trabalho. Inicialmente, foi verificado que a tendência de crescimento da velocidade de chama adiabática em relação a razão de equivalência, observada para as misturas de syngas, foi reproduzida pelos resultados numéricos. Em seguida, uma ótima reprodução de tendência das curvas também foi observada para as análises de variação de temperatura inicial. Com relação a análise de concentração de diluentes, foi observado que as leis de potência determinadas com base nos resultados numéricos e experimentais apresentaram ótima concordância para as regiões de alta concentração de diluentes ( $0,34 \leq Y_r \leq 0,44$ ). Em todos os casos, o mecanismo San Diego (2016) apresentou resultados mais próximos dos daqueles obtidos experimentalmente, em diversas etapas deste trabalho.

Por fim, os resultados de energia de ativação global aparente determinados neste trabalho indicaram que a magnitude das incertezas associadas a cada ponto experimental é um fator importante para a comparação e interpretação de dados. Neste sentido, foi observado que quando as incertezas são consideradas, as diferenças entre os resultados experimentais e os resultados numéricos podem diminuir consideravelmente. Deste modo, pode-se concluir que a execução de uma análise de maior profundidade deve ser realizada, mediante ao aprimoramento do método experimental e o modelo de chama assintótica, a fim de diminuir as incertezas associadas. Além disso, outros procedimentos de cálculo para a determinação da energia de ativação através de simulações numéricas podem ser considerados, e uma nova comparação entre resultados pode ser novamente realizada.

## 6.2 TRABALHOS FUTUROS

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

- 1 Reprojeta o sistema de aquecimento para que maiores temperaturas de preaquecimento possam ser aplicadas nas misturas reagentes. Estudos na literatura avaliam o efeito deste parametro até 700 K (Natarajan et al., 2007). Atualmente a estrutura instalada na bancada suporta até 400 K.
- 2 Aprimorar o sistema de controle de gases para que metano possa ser inserido na composição de syngas. Alguns estudos avaliam os efeitos da presença de metano em misturas de syngas (He et al., 2014, Varghese et al., 2018). Esse efeito é importante, visto que pequenas concentrações de metano estão presentes em gases de gaseificação (até 5%).

- 3 Contruir uma câmara de alta pressão ao redor do queimador para que o efeito de pressão sobre a velocidade de chama adiabática possa ser avaliado. Essa construção já foi realizada em um estudo que utilizou o método do fluxo de calor (Goswami et al., 2015) e poderia aumentar as possibilidades de teste de nossa bancada.
- 4 Adaptar o sistema de controle de gases para que vapor de água possa ser inserido na mistura reagente. Poucos trabalhos avaliaram esse efeito para misturas de syngas de biomassa. Além disso, nesses trabalhos, outros métodos experimentais foram aplicados (Munajat et al., 2012, Sun et al., 2016).
- 5 Transpor todas as equações que descrevem o modelo de chama assintótica para a linguagem de programação Python. Desta forma, um código numérico pode ser desenvolvido e aprimorado com base nos resultados experimentais obtidos neste trabalho e no trabalho de Francisco e Oliveira (2014). Códigos deste tipo vem sendo estudada em trabalhos acadêmicos que utilizam outros métodos experimentais (Goodwi et al., 2009). Neste sentido, a construção de um código que utilizasse o método do queimador de chama plana associado ao modelo de chama assintótica seria uma contribuição relevante.

## REFERÊNCIAS

- ANTOLINI, D. *et al.* Experimental and modeling analysis of Air and CO<sub>2</sub> biomass gasification in a reverse lab scale downdraft gasifier. **Energy Procedia**, v. 158, p. 1182–1187, 2019.
- ASKARI, O. *et al.* Exhaust gas recirculation effects on flame structure and laminar burning speeds of H<sub>2</sub>/CO/air flames at high pressures and temperatures. **Applied Energy**, v. 179, p. 451–462, 2016.
- ASKARI, O. *et al.* On the flame stability and laminar burning speeds of syngas/O<sub>2</sub>/He premixed flame. **Fuel**, v. 190, n. x, p. 90–103, 2017.
- BOUVET, N. *et al.* Experimental studies of the fundamental flame speeds of syngas (H<sub>2</sub>/CO)/air mixtures. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 913–920, 2011.
- BROWN, N. J.; BASTIEN, L. A. J.; PRICE, P. N. Transport properties for combustion modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 565–582, 2011.
- BURBANO, H. J.; PAREJA, J.; AMELL, A. A. Laminar burning velocities and flame stability analysis of H<sub>2</sub>/CO/air mixtures with dilution of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 4, p. 3232–3242, 2011.
- CAMPOY, M. *et al.* Gasification of wastes in a pilot fluidized bed gasifier. **Fuel Processing Technology**, v. 121, p. 63–69, 2014.
- Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications, San Diego Mechanism web page, Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego (<http://combustion.ucsd.edu>).
- CHEN, G. *et al.* Gasification of lignocellulosic biomass pretreated by anaerobic digestion (AD) process: An experimental study. **Fuel**, v. 247, n. March, p. 324–333, 2019.
- CHEN, Z. Effects of radiation absorption on spherical flame propagation and radiation-induced uncertainty in laminar flame speed measurement. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 36, n. 1, p. 1129–1136, 2017.
- CHEN, Z.; BURKE, M. P.; JU, Y. Effects of compression and stretch on the determination of laminar flame speeds using propagating spherical flames. **Combustion Theory and Modelling**, v. 13, n. 2, p. 343–364, 2009a.
- CHEN, Z.; BURKE, M. P.; JU, Y. Effects of Lewis number and ignition energy on the determination of laminar flame speed using propagating spherical flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32 I, n. 1, p. 1253–1260, 2009b.

COPPENS, F. H. V.; DE RUYCK, J.; KONNOV, A. A. Effects of hydrogen enrichment on adiabatic burning velocity and NO formation in methane + air flames. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 31, n. 5, p. 437–444, 2007.

CUOCI, A. *et al.* OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms. **Computer Physics Communications**, v. 192, p. 237–264, 2015.

DAS, A. K.; KUMAR, K.; SUNG, C. J. Laminar flame speeds of moist syngas mixtures. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 2, p. 345–353, 2011.

DOGRU, M. *et al.* Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier. **Energy**, v. 27, n. 5, p. 415–427, 2002.

DOGRU, M. Experimental results of olive pits gasification in a fixed bed downdraft gasifier system. **International Journal of Green Energy**, v. 10, n. 4, p. 348–361, 2013.

DONG, C. *et al.* Experimental study on the laminar flame speed of hydrogen/carbon monoxide/air mixtures. **Fuel**, v. 88, n. 10, p. 1858–1863, 2009.

ECKART, S. *et al.* Laminar burning velocities of low calorific and hydrogen containing fuel blends. **Energy Procedia**, v. 120, p. 149–156, 2017.

EGOLFOPOULOS, F. N.; LAW, C. K. Chain mechanisms in the overall reaction orders in laminar flame propagation. **Combustion and Flame**, v. 80, n. 1, p. 7–16, 1990.

FAGHIH, M. *et al.* On the determination of laminar flame speed from low-pressure and super-adiabatic propagating spherical flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 000, p. 1–8, 2018.

FRANCISCO, R.; MARTINS, A. Desenvolvimento de Método de Medição Simultâneo de Velocidade de Chama Laminar e Energia de Ativação Aparente e Aplicação em Misturas Combustíveis com Baixo Poder Calorífico. p. 293, 2014.

FRANCISCO, R. W.; OLIVEIRA, A. A. M. Simultaneous measurement of the adiabatic flame velocity and overall activation energy using a flat flame burner and a flame asymptotic model. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 90, n. March 2017, p. 174–185, 2018.

FU, J. *et al.* Study on laminar flame speed and flame structure of syngas with varied compositions using OH-PLIF and spectrograph. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 3, p. 1636–1643, 2013.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. Flame Phenomena in Premixed Combustible Gases. **Combustion**, p. 147–260, 2008.

GOODWIN D.; MOFFAT H. K.; SPETH R. L. Cantera: an object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Pasadena, CA: Caltech; 2009

GONG, X. *et al.* Extrapolation and DNS-mapping in determining laminar flame speeds of syngas/air mixtures. **Combustion and Flame**, v. 200, p. 365–373, 2019.

GOSWAMI, M. *et al.* Laminar burning velocity of lean H<sub>2</sub>-CO mixtures at elevated pressure using the heat flux method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 3, p. 1485–1498, 2014.

GOSWAMI, M. *et al.* Experimental and modeling study of the effect of elevated pressure on lean high-hydrogen syngas flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 1, p. 655–662, 2015.

GRECO, A.; MIRA, D.; JIANG, X. Effects of Fuel Composition on Biogas Combustion in Premixed Laminar Flames. **Energy Procedia**, v. 105, p. 1058–1062, 2017.

GU, H. *et al.* Study on biomass gasification under various operating conditions. **Journal of the Energy Institute**, 2018.

GU, X. J. *et al.* Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures. **Combustion and Flame**, v. 121, n. 1–2, p. 41–58, 2000.

HAN, M. *et al.* Laminar flame speeds of H<sub>2</sub>/CO with CO<sub>2</sub> dilution at normal and elevated pressures and temperatures. **Fuel**, v. 148, p. 32–38, 2015.

HAN, P. *et al.* Burning velocity of methane/diluent mixture with reformer gas addition. **Fuel**, v. 86, n. 4, p. 585–596, 2007.

HASSAN, M. I.; AUNG, K. T.; FAETH, G. M. Properties of Laminar Premixed CO / H<sub>2</sub> / Air Flames Introduction. v. 13, n. 2, 1997.

HE, Y. *et al.* Investigation of laminar flame speeds of typical syngas using laser based Bunsen method and kinetic simulation. **Fuel**, v. 95, p. 206–213, 2012.

HE, Y. *et al.* Effects of CO content on laminar burning velocity of typical syngas by heat flux method and kinetic modeling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 17, p. 9534–9544, 2014.

HERMANNNS, R. T. E. *et al.* 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**, v. 89, n. 1, p. 114–121, 2010.

HU, E. *et al.* Numerical study on the effects of diluents on the laminar burning velocity of methane-air mixtures. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4242–4252, 2012.

HUANG, Z. *et al.* Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures. **Combustion and Flame**, v. 146, n. 1–2, p. 302–311, 2006.

ISMAIL, W. M. S. W.; MOHD THAIM, T.; ABDUL RASID, R. Biomass gasification of oil palm fronds (OPF) and *Koompassia malaccensis* (Kempas) in an entrained flow gasifier: A performance study. **Biomass and Bioenergy**, v. 124, n. October 2018, p. 83–87, 2019.

JAYAH, T. H. *et al.* Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 4, p. 459–469, 2003.

KAMBLE, P. *et al.* Biomass gasification of hybrid seed *Miscanthus* in Glasgow's downdraft gasifier testbed system. **Energy Procedia**, v. 158, p. 1174–1181, 2019.

KEE, R. J. *et al.* PREMIX: A FORTRAN Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames. Program, n. September, p. 1–85, 1985.

KEE, R. J. *et al.* A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 22, n. 1, p. 1479–1494, 1989.

KIM, J. S. *et al.* A study on methane-air premixed flames interacting with syngas-air premixed flames. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1390–1400, 2010.

KIM, Y. D. *et al.* Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier. **Applied Energy**, v. 112, p. 414–420, 2013.

KONNOV, A. A. *et al.* A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 68, p. 197–267, 2018.

KONNOV, A. A.; DYAKOV, I. V.; DE RUYCK, J. Nitric oxide formation in premixed flames of  $H_2 + CO + CO_2$  and air. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 29, n. 2, p. 2171–2177, 2002.

LAPALME, D.; SEERS, P. Influence of  $CO_2$ ,  $CH_4$ , and initial temperature on  $H_2/CO$  laminar flame speed. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 7, p. 3477–3486, 2014.

LI, H. M. *et al.* Investigation on dilution effect on laminar burning velocity of syngas premixed flames. **Energy**, v. 112, p. 146–152, 2016.

LI, W. *et al.* Investigation of the influence of DMMP on the laminar burning velocity of methane/air premixed flames. **Fuel**, v. 235, n. June 2018, p. 1294–1300, 2019.

MAAREN, A. V. A. N.; THUNG, D. S.; GOEY, L. R. H. D. E. Measurement of Flame Temperature and Adiabatic Burning Velocity of Methane/Air Mixtures. n. January 2013, p. 37–41, 2007.

- MARCHIONNI, M. *et al.* The influence of real-gas thermodynamics on simulations of freely propagating flames in methane/oxygen/inert mixtures. **Combustion Science and Technology**, v. 179, n. 9, p. 1777–1795, 2007.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 55–63, 2002.
- MUNAJAT, N. F. *et al.* Influence of water vapour and tar compound on laminar flame speed of gasified biomass gas. **Applied Energy**, v. 98, p. 114–121, 2012.
- NATARAJAN, J.; LIEUWEN, T.; 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**, v. 151, n. 1–2, p. 104–119, 2007.
- PADMANABHA, R., AGNISOFIT. 2016.
- PARK, J. *et al.* Effects of Lewis number and preferential diffusion on flame characteristics in 80% H<sub>2</sub>/20% CO syngas counterflow diffusion flames diluted with He and Ar. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 3, p. 1578–1584, 2009.
- PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M.; FACHINI, F. F. Asymptotic analysis of stationary adiabatic premixed flames in porous inert media. **Combustion and Flame**, v. 156, n. 1, p. 152–165, 2009.
- PITSCH, H., FlameMaster, a C++ computer program for 0D combustion and 1D laminar flame calculations. 1998
- PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. September, p. 215–232, 2018.
- PRATHAP, C.; RAY, A.; 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**, v. 155, n. 1–2, p. 145–160, 2008.
- RATNA KISHORE, V.; RAVI, M. R.; RAY, A. Adiabatic burning velocity and cellular flame characteristics of H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>-air mixtures. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 11, p. 2149–2164, 2011.
- ROGG B., W. W. RUN1DL: the laminar flame and flamlet code. Cambridge University.
- SALUSBURY, S. D.; BERGTHORSON, J. M. Maximum stretched flame speeds of laminar premixed counter-flow flames at variable Lewis number. **Combustion and Flame**, v. 162, n. 9, p. 3324–3332, 2015.

- SHANG, R. *et al.* Laminar flame speed of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> diluted H<sub>2</sub>/CO/air flames. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 33, p. 15056–15067, 2016.
- SIMMONS, R. F.; WOLFHARD, H. G. Some limiting oxygen concentrations for diffusion flames in air diluted with nitrogen. **Combustion and Flame**, v. 1, n. 2, p. 155–161, 1957.
- SIMONE, M. *et al.* Gasification of pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 403–412, 2012.
- SMITH, G.P.; TAO, Y.; WANG, H. Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1), <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>, 2016.
- SMOOKE, M. D.; MILLER, J. A.; KEE, R. J. On the Use of Adaptive Grids in Numerically Calculating Adiabatic Flame Speeds. *Numerical Methods in Laminar Flame Propagation*, p. 65–70, 1982.
- SOMERS, B.; SOMERS, L. M. The simulation of flat flames with detailed and reduced chemical models. Ph. D. Dissertation., n. January 1994, p. 195, 1994.
- SPALDING, D. B.; STEPHENSON, P. L.; TAYLOR, R. G. A calculation procedure for the prediction of laminar flame speeds. **Combustion and Flame**, v. 17, n. 1, p. 55–64, 1971.
- STONE, R.; CLARKE, A.; BECKWITH, P. Correlations for the laminar-burning velocity of methane/ diluent/air mixtures obtained in free-fall experiments. **Combustion and Flame**, v. 114, n. 3–4, p. 546–555, 1998.
- SUN, H. *et al.* High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31 I, n. 1, p. 439–446, 2007.
- SUN, S. *et al.* Experimental and theoretical studies of laminar flame speed of CO/H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmosphere. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 3272–3283, 2016.
- TAYLOR, S. C. BURNING VELOCITY AND THE INFLUENCE OF FLAME STRETCH. 1991.
- TIAN, T. *et al.* Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19723–19732, 2017.
- TORRES, C.; URVINA, L.; DE LASA, H. A chemical equilibrium model for biomass gasification. Application to Costa Rican coffee pulp transformation unit. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, n. August 2018, p. 89–103, 2019.
- TSATSARONIS, G. Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures. **Combustion and Flame**, v. 33, n. C, p. 217–239, 1978.

TURNES, S. Introdução à Combustão - Conceitos e aplicações. [s.l: s.n.].

VARGHESE, R. J. *et al.* Effect of CO content on laminar burning velocities of syngas-air premixed flames at elevated temperatures. **Fuel**, v. 214, n. November 2017, p. 144–153, 2018.

VARGHESE, R. J.; KOLEKAR, H.; KUMAR, S. Laminar burning velocities of H<sub>2</sub>/CO/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> -air mixtures at elevated temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, p. 12188–12199, 2019.

VOSS, S., HARTL, S., HASSE, C. Determination of laminar burning velocities for lean low calorific H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub> gas mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 34, p. 19810–19817, 2014.

WANG, J. *et al.* 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**, v. 37, n. 24, p. 19158–19167, 2012.

WANG, Z. *et al.* Investigation of NO formation in premixed adiabatic laminar flames of H<sub>2</sub>/CO syngas and air by saturated laser-induced fluorescence and kinetic modeling. **Combustion and Flame**, v. 164, p. 283–293, 2016.

WANG, Z. H. *et al.* Effect of H<sub>2</sub>/CO ratio and N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dilution rate on laminar burning velocity of syngas investigated by direct measurement and simulation. **Fuel**, v. 141, n. x, p. 285–292, 2015.

WARNATZ, J. Structure of Freely Propagating and Burner-Stabilized Flames in the H<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> System. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 83, n. 9, p. 950–957, 1979.

WEI, W. *et al.* A numerical study of laminar flame speed of stratified syngas/air flames. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 18, p. 9036–9045, 2018.

WU, C. K.; LAW, C. K. On the determination of laminar flame speeds from stretched flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 20, n. 1, p. 1941–1949, 1985.

XIE, Y. *et al.* Self-acceleration of cellular flames and laminar flame speed of syngas/air mixtures at elevated pressures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 40, p. 18250–18258, 2016.

XU, H. *et al.* A systematic numerical study of the laminar burning velocity of iso-octane/syngas/air mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 195, p. 598–608, 2018.

YAN, B. *et al.* Experimental and modeling study of laminar burning velocity of biomass derived gases/air mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 5, p. 3769–3777, 2011.

YANG, S. *et al.* Laminar flame speeds and kinetic modeling of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/diluent mixtures at sub-atmospheric and elevated pressures. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 36, n. 1, p. 491–498, 2017.

ZAINAL, Z. A. *et al.* Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 4, p. 283–289, 2002.

ZHANG, W. *et al.* Laminar flame speeds of lean high-hydrogen syngas at normal and elevated pressures. **Fuel**, v. 181, p. 958–963, 2016.

ZHANG, Y. *et al.* Laminar flame speed studies of lean premixed H<sub>2</sub>/CO/air flames. **Combustion and Flame**, v. 161, n. 10, p. 2492–2495, 2014.

ZHANG, Z.; PANG, S. Experimental investigation of tar formation and producer gas composition in biomass steam gasification in a 100 kW dual fluidised bed gasifier. **Renewable Energy**, v. 132, p. 416–424, 2019.

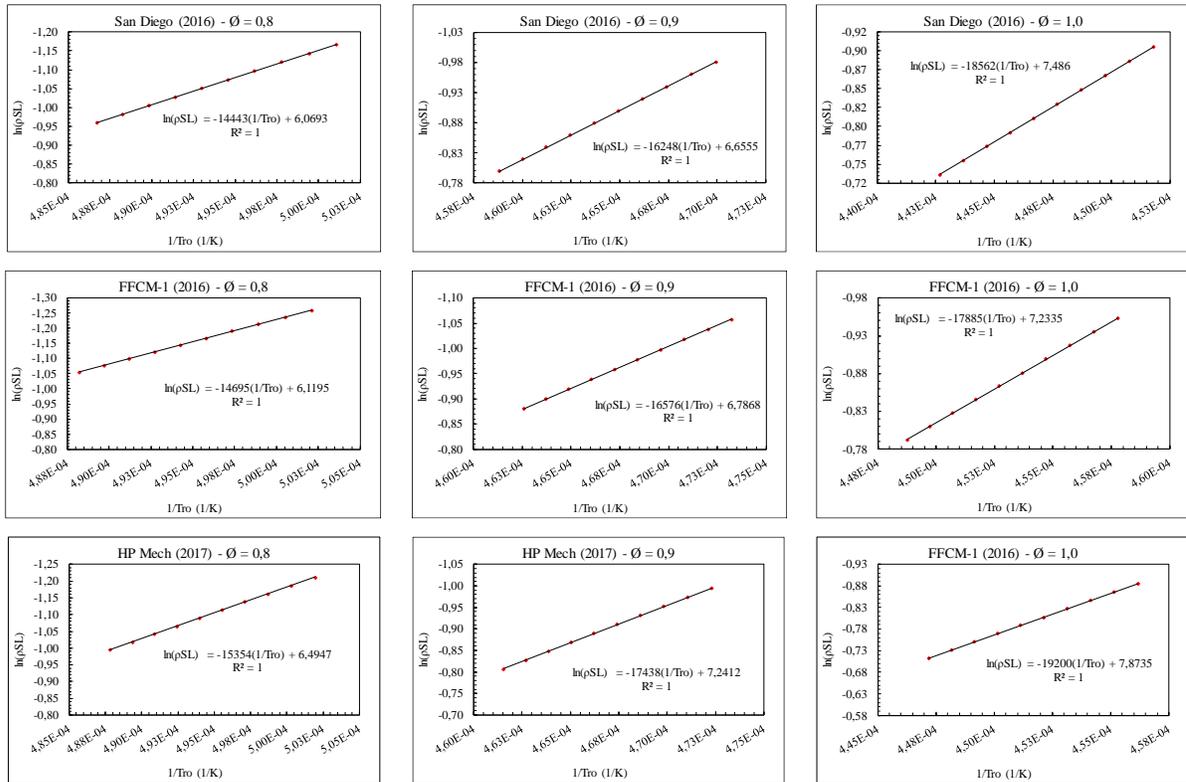
## APÊNDICE A – ANÁLISE DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO GLOBAL APARENTE

A energia de ativação global aparente foi determinada numericamente para todas as misturas de syngas avaliadas neste trabalho. Para realizar esta tarefa, a metodologia proposta por Egolfopoulos e Law (1990) foi aplicada. Neste procedimento, uma mistura combustível, de razão de equivalência e pressão constantes, é avaliada em várias temperaturas iniciais, e resultados para a velocidade de chama adiabática, para a temperatura de chama adiabática e para a massa específica da mistura, devem ser determinados. Através da construção de um gráfico de  $\ln(\rho S_{Lo})$  em função de  $(1/T_{ro})$ , uma reta pode ser obtida e sua equação correspondente pode ser determinada, e a seguinte expressão para obter a EA pode ser aplicada,

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

Inicialmente, a energia de ativação global para misturas de metano e ar, em todas as razões de equivalência de trabalho foram determinadas. Deste modo, as simulações numéricas consideraram temperatura inicial dos reagentes de 298 K até 390 K, e a pressão foi mantida constante em 1 atm. Em seguida, os valores obtidos para  $\ln(\rho S_{Lo})$  e  $\ln(1/T_{ro})$ , foram plotados em diversos gráficos. A Figura A.1 apresenta os resultados desta etapa.

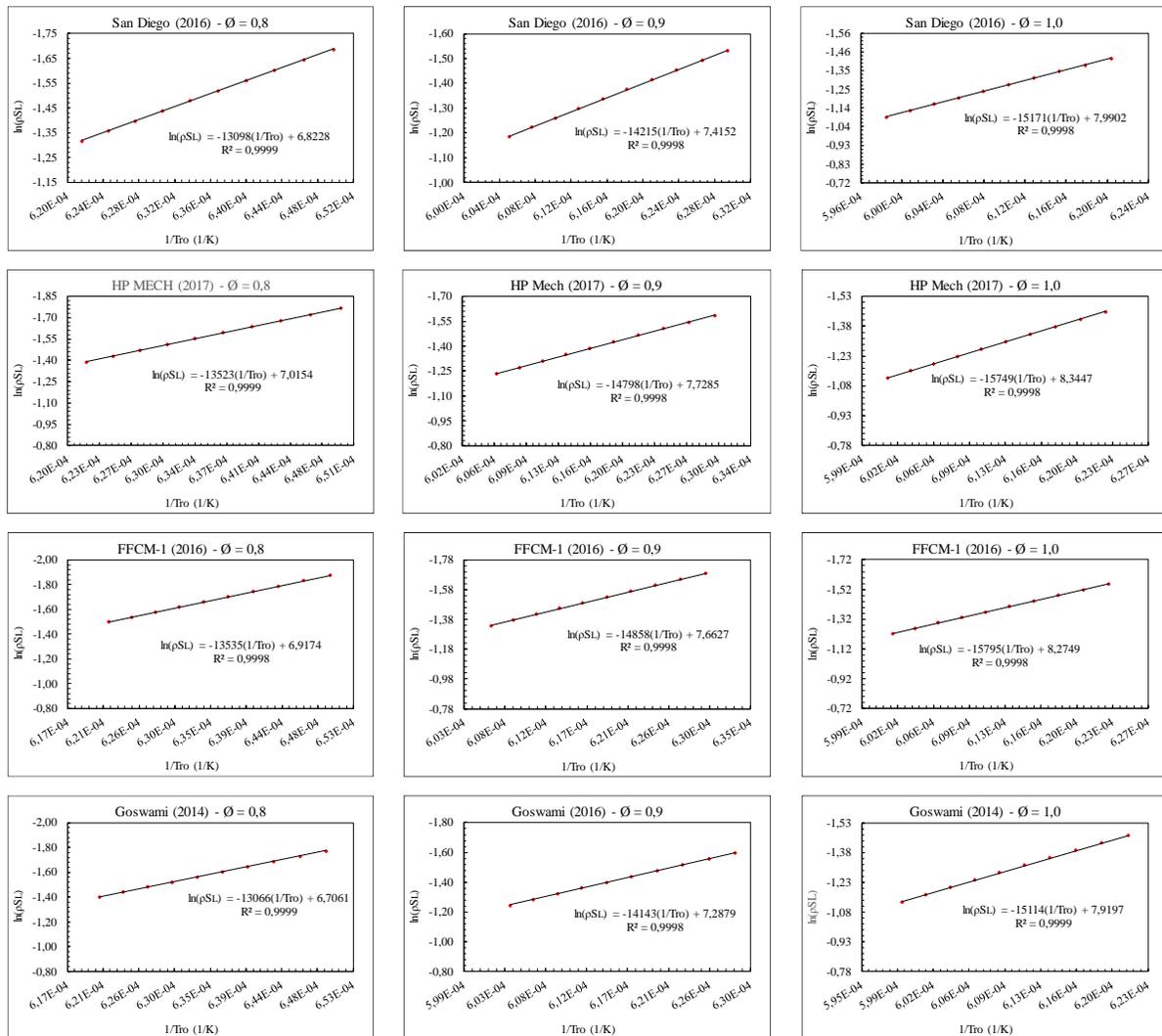
Figura A. 1 – Cálculo da energia de ativação global aparente para misturas de metano e ar em diferentes razões de equivalência



Fonte: do autor.

Seguindo a mesma metodologia, os resultados de *EA* foram determinados para a mistura S50, em diferentes razões de equivalência. Nesta etapa, quatro mecanismos de cinética química da literatura foram considerados. A Figura A.2 apresenta os resultados.

Figura A. 2 – Cálculo da energia de ativação global aparente para a mistura S50 em diferentes razões de equivalência



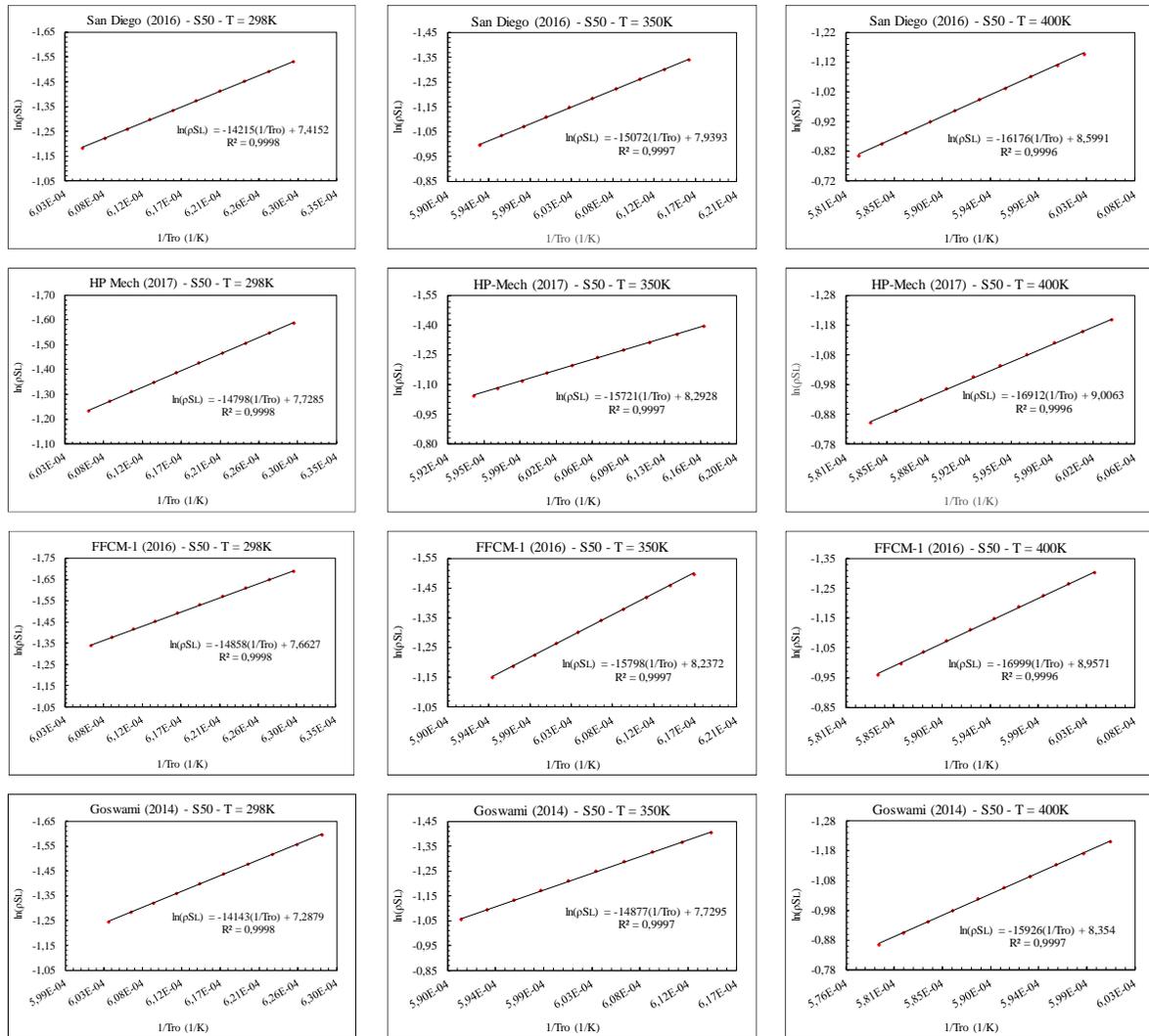
Fonte: do autor.

Finalmente, a energia de ativação global aparente foi determinada para todas as composições de syngas, S50, S40 e S30, considerando as temperaturas de preaquecimento deste trabalho. Deste modo, quando a temperatura inicial das misturas estudadas na seção 5.5 foi de 298 K, as temperaturas utilizadas para o cálculo da EA variaram de 298 K até 390 K, e um processo semelhante ao aplicado anteriormente foi realizado.

No entanto, quando a temperatura inicial dos reagentes foi de 350 K, as temperaturas utilizadas para a determinação de EA variaram de 350 K até 440 K. Por fim, para última condição de preaquecimento da seção 5.5, onde uma temperatura de 400 K foi aplicada, uma variação de

400 K a 490 K nas temperaturas utilizadas para o cálculo de EA foi aplicada. A Figura A.3 apresenta os resultados obtidos neste processo para a mistura S50.

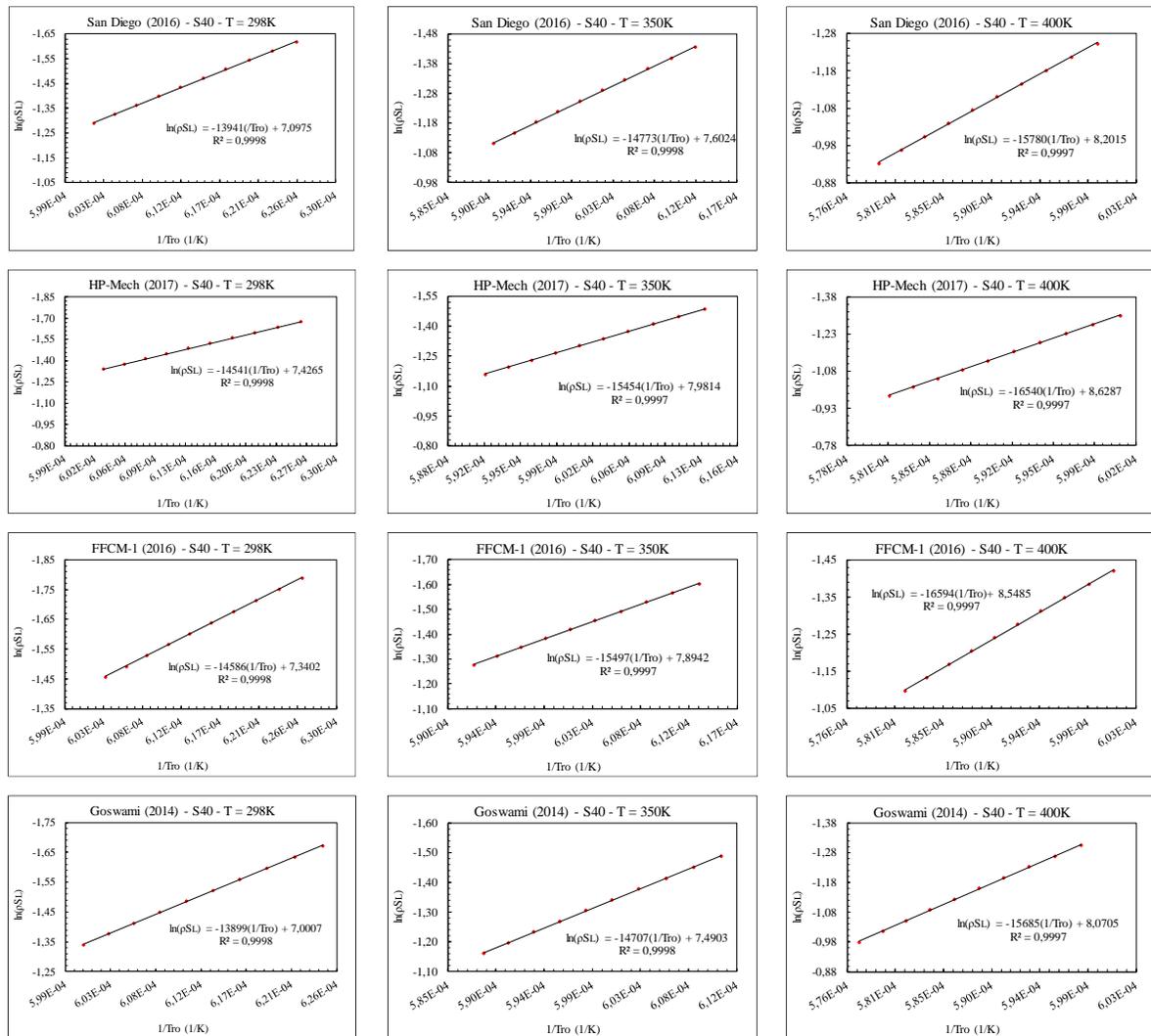
Figura A. 3 – Cálculo da energia de ativação global aparente para as misturas S50, em diferentes razões de equivalência e temperaturas de preaquecimento



Fonte: do autor.

A figura A. 4, apresenta resultados de energia de ativação global para a mistura S40, determinada em diferentes temperaturas de preaquecimento, através de diferentes mecanismos de cinética química.

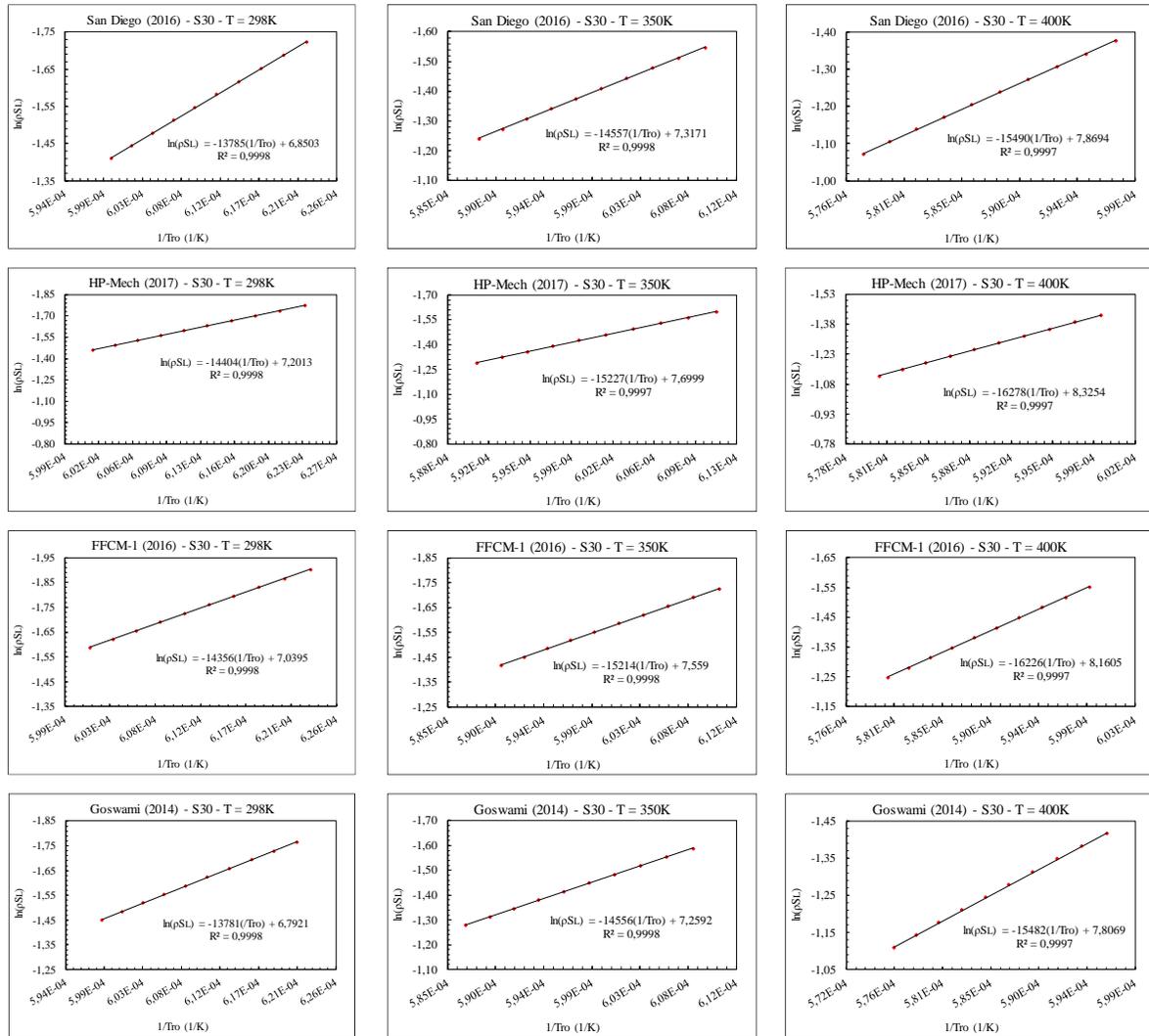
Figura A. 4 – Cálculo da energia de ativação global aparente para as misturas S40, em diferentes razões de equivalência e temperaturas de preaquecimento



Fonte: do autor.

Por fim, a figura A. 5, apresenta gráficos relacionados a determinação de ativação global para a mistura S30, em diferentes temperaturas de preaquecimento, através de diferentes mecanismos de cinética química.

Figura A. 5 – Cálculo da energia de ativação global aparente para as misturas S30, em diferentes razões de equivalência e temperaturas de preaquecimento



Fonte: do autor.