

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA MECÂNICA

DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO  
DA VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR DE HIDROCARBONETOS  
GASOSOS E HIDROGÊNIO

EDUARDO ABREU SALOMÃO

Belo Horizonte

2021

EDUARDO ABREU SALOMÃO

DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO  
DA VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR DE HIDROCARBONETOS  
GASOSOS E HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dr. José Guilherme Coelho Baêta

Coorientador: Prof. Dr. Lázaro Valentim Donadon

Belo Horizonte

2021

S173d	<p>Salomão, Eduardo Abreu.  Desenvolvimento de modelo matemático para determinação da velocidade de chama laminar de hidrocarbonetos gasosos e hidrogênio [recurso eletrônico] / Eduardo Abreu Salomão. - 2021.  1 recurso online ( 186 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: José Guilherme Coelho Baêta.  Coorientador: Lázaro Valentim Donadon.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f. 164-182.  Bibliografia: f. 137-163.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Combustão – Teses. 3. Carro à hidrogênio – Teses. 4. Combustíveis – Teses. 5. Hidrocarbonetos – Teses. I. Baêta, José Guilherme Coelho. II. Donadon, Lázaro Valentim. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 621 (043)</p>
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR DE HIDROCARBONETOS GASOSOS E HIDROGÊNIO**

**EDUARDO ABREU SALOMÃO**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr. José Guilherme Coelho Baeta (Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Lazaro Valentim Donadon (Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG), Dr. Rogerio Jorge Amorim (Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais/PUC-Minas) e Dr. Fernando Antônio Rodrigues Filho (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET-MG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Energia e Sustentabilidade**".

Dissertação aprovada no dia 22 de outubro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Jose Guilherme Coelho Baeta, Professor do Magistério Superior**, em 18/11/2021, às 11:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lazaro Valentim Donadon, Membro de comissão**, em 18/11/2021, às 13:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rogério Jorge Amorim, Usuário Externo**, em 19/11/2021, às 08:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Antonio Rodrigues Filho, Usuário Externo**, em 23/11/2021, às 09:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1040357** e o código CRC **231ED3A8**.

Dedico este trabalho a aquela que me ensinou a ver a vida como uma oportunidade de fazer o bem ao próximo, obrigado vó.

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos aqueles que me auxiliaram nesta longa caminhada. Aos amigos que fiz durante a jornada, e aos docentes que conheci e não negaram a fonte do conhecimento e da perseverança necessária para chegar até aqui. Agradeço especialmente aos colegas Jose Arthur Teixeira e Luiz Machado pelo tempo desprendido em ajudar um companheiro até então desconhecido. A meu orientador José Guilherme Coelho Baêta pelo apoio e sabedoria em momentos de dúvida.

Agradeço a minha família pelo apoio e suporte necessário concedido durante toda minha vida acadêmica. Sem eles nada disso teria sido possível. Aos meus amigos, tanto aos que acreditaram, quanto aos que duvidaram. Um agradecimento especial aos amigos Bernardo Lemos, Bruno Garkauskas e Daniel Ribeiro, pelas palavras de apoio em momentos de dúvida.

Por último e mais importante, agradecimento especial a Alessandra Batista, minha namorada, e toda sua família, que me acompanharam de muito perto nesta longa jornada. A todos os meus mais sinceros, “muito obrigado”.

*“If there is a will, there's a way”*

Provérbio britânico

## Resumo

As projeções indicam uma forte tendência na indústria em mudar sua matriz energética para fontes energéticas sustentáveis, migrando da dependência da queima de hidrocarbonetos pesados e carvão, para hidrocarbonetos mais leves e futuramente para o hidrogênio e outros combustíveis renováveis. Visando acelerar esta migração, governos e a iniciativa privada tem investido em pesquisas na área para garantir a confiabilidade e alta eficiência dos processos e equipamentos neste novo cenário. Uma das rotas mais curtas avaliadas tem sido a adequação de equipamentos existentes em operação para funcionarem com diferentes combustíveis, tornando-os multicombustível, preservando a eficiência, faixa de operação e o controle rigoroso de emissão de gases poluentes. Para isso se faz necessário um profundo entendimento da dinâmica e natureza da combustão, das propriedades dos combustíveis e do regime de escoamento o qual estes equipamentos operam. No presente trabalho, é elaborado um modelo simplificado de reação global, capaz de estimar a velocidade de chama laminar dos principais hidrocarbonetos de cadeia curta e do hidrogênio. O modelo é desenvolvido para atender a uma ampla faixa de condições, incluindo preaquecimento dos reagentes e oxidação. O modelo é avaliado frente a dados experimentais colhidos por diversos autores em condições variadas e resultados calculados por modelos detalhados disponíveis na literatura. A velocidade laminar de propagação de cada espécie química é apresentada e comparada a valores referência em diversas condições de operação. Os resultados demonstram boa coerência entre os valores obtidos pelo modelo, e os reportados pela literatura. São realizados ensaios em bancada para estimar a velocidade laminar de propagação de chama do GLP. Uma modelagem para tratamento da velocidade turbulenta de chama é proposta e avaliada frente aos resultados esperados. Os resultados obtidos se aproximam do modelo teórico desenvolvido. As constantes obtidas para o modelo global simplificado, assim como o código fonte desenvolvido são disponibilizados para o cálculo da velocidade de chama laminar em uma ampla faixa de cenários, com alto grau de assertividade.

**Palavras chave:** Combustão, Velocidade de chama laminar, Hidrogênio, Hidrocarboneto



## ABSTRACT

Recent forecasts indicate a strong trend in the industry to change its energy matrix to sustainable energy sources, migrating from dependence on burning heavy hydrocarbons and coal, to lighter hydrocarbons and, in the future, to hydrogen and other renewable fuels. Aiming to accelerate this migration, governments and the private sector have invested in research in the area to ensure reliability and high efficiency of processes and equipment in this new scenario. One of the shortest routes evaluated has been the adequacy of existing equipment in operation to work with different fuels, making them multi-fuel, preserving efficiency, operating range and strict control of polluting gas emissions. This requires a deep understanding of the dynamics and nature of combustion, the properties of fuels and the flow regime in which these equipment's operate. In the present work, a simplified global reaction model is elaborated, capable of estimating the laminar flame velocity of the short chain hydrocarbons and hydrogen. The model is designed to meet a wide range of conditions, including reactants preheating and oxy-combustion. The model is evaluated against experimental data collected by several authors under different conditions and results calculated by detailed models available in the literature. The laminar propagation speed of each chemical species is displayed and compared to reference values under various operating conditions. The results demonstrate good consistency between the values chosen by the model and those reported in the literature. Bench tests are performed to estimate the laminar propagation velocity of LPG. A model for the treatment of turbulent flame velocity is proposed and evaluated against the expected results. The results obtained are close to the theoretical model developed. The constants obtained for the simplified global model, as well as the source code developed, are available for calculating the laminar flame velocity in a wide range of scenarios, with a high degree of accuracy.

**Keywords:** Combustion, Laminar Flame Speed, Hydrogen, Hydrocarbon

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas de manifestação do gás natural em poços de exploração. .	19
Figura 2 - Fontes primárias de energia no mundo.....	21
Figura 3 -Diagrama esquemático torre de destilação .....	23
Figura 4 - Cadeia de Comercialização .....	24
Figura 5 – Diagrama conversão GLP para gás Natural.....	25
Figura 6 - Processo de Gaseificação e suas principais reações .....	27
Figura 7 - Diagrama esquemático unidade de gasificação integrada produção de energia por ciclo combinado.....	28
Figura 8 - Diagrama esquemático biodigestor indiano e chinês.....	29
Figura 9 - Diagrama esquemático do armazenamento e utilização de hidrogênio .....	31
Figura 10 - Rota de produção Aço por Redução direta .....	32
Figura 11 - Gases utilizados cena indústria siderúrgica separado por região ..	33
Figura 12 - Diagrama esquemático coqueria.....	34
Figura 13 - Diagrama esquemático alto-forno .....	36
Figura 14 - Diagrama Convertedor LD .....	37
Figura 15 – Diagrama esquemático queimador pré-misturado.....	38
Figura 16 - Queimador pré-misturado com enriquecimento de oxigênio .....	41
Figura 17 – Ajuste modelos globais .....	45
Figura 18 – Comparação de resultados experimentais com modelo de duas etapas. ....	46
Figura 19 – Velocidade de queima laminar do CO em função da concentração de água .....	47
Figura 20 – Diagrama de reações e intensidades .....	49
Figura 21 - Temperatura adiabática de chama.....	50
Figura 22 - Produtos de reação de combustão - metano .....	51
Figura 23 - Temperatura adiabática de chama Acetileno.....	51
Figura 24 – Escoamento, gradiente de concentração e perfil de chama difusiva. ....	54
Figura 25 – Velocidade de chama combustíveis gasosos.....	55
Figura 26 –Efeitos de temperatura inicia e concentração de $O_2$ .....	56

Figura 27 – Métodos de medição velocidade de chama laminar.....	58
Figura 28 - Velocidade de propagação laminar do hidrogênio .....	59
Figura 29 - Evolução nas medições da velocidade de propagação de chama laminar do metano $\phi = 1$ .....	59
Figura 30 –Efeito da intensidade turbulenta na velocidade de chama .....	61
Figura 31 – Chamas Turbulentas.....	62
Figura 32 – Regiões de chama modelo de Mallard e Le Chatelier.....	63
Figura 33 –Regimes de chama turbulentas.....	69
Figura 34 –Diagrama Regimes de chama turbulentas .....	70
Figura 35 –Turbina a gás para geração .....	73
Figura 36 – Diagrama câmara de combustão .....	73
Figura 37 – Diagrama de montagem genérico queimador premix.....	75
Figura 38 – Seção transversal tocha e válvula de mistura premix .....	75
Figura 39 – Regiões de operação queimador pré-misturado .....	77
Figura 40 – Comparação modelos cinéticos detalhados resultados experimentais ( $CH_4$ , $T_o = 300K$ ).....	79
Figura 41 – Mecanismo simplificado aplicado a combustíveis líquidos.....	81
Figura 42 – Exemplo arquivo de entrada .....	86
Figura 43 – Temperatura adiabática de chama combustível+ar/combustível+O2 .....	89
Figura 44 – Representação dos limites de integração da equação da energia	92
Figura 45 – Diagrama esquemático da chama.....	95
Figura 46 – Diagrama esquemático implementação modelo global .....	104
Figura 47 – Velocidade de chama laminar hidrocarbonetos e hidrogênio.....	107
Figura 48 – Velocidade de chama laminar $CH_4 - \phi$ .....	108
Figura 49 – Velocidade de chama laminar $CH_4 - T$ .....	109
Figura 50 – Velocidade de chama laminar $CH_4 - \Omega$ .....	110
Figura 51 – Velocidade de chama laminar $C_2H_2 - \phi$ .....	110
Figura 52 – Velocidade de chama laminar $C_2H_2 - T$ .....	111
Figura 53 – Velocidade de chama laminar $C_2H_2 - \Omega$ .....	112
Figura 54 – Velocidade de chama laminar $C_2H_4 - \phi$ .....	113
Figura 55 – Velocidade de chama laminar $C_2H_4 - T$ .....	114
Figura 56 – Velocidade de chama laminar $C_2H_4 - \Omega$ .....	115

Figura 57 – Velocidade de chama laminar $C_2H_6$ - $\phi$ .....	116
Figura 58 – Velocidade de chama laminar do $C_2H_6$ - $T$ .....	117
Figura 59 – Velocidade de chama laminar $C_2H_6$ - $\Omega$ .....	117
Figura 60 – Velocidade de chama laminar $C_3H_6$ - $\phi$ .....	118
Figura 61 – Velocidade de chama laminar $C_3H_6$ - $T$ .....	119
Figura 62 – Velocidade de chama laminar $C_3H_6$ - $\Omega$ .....	119
Figura 63 – Velocidade de chama laminar $C_3H_8$ - $\phi$ .....	120
Figura 64 – Velocidade de chama laminar $C_3H_8$ - $T$ .....	121
Figura 65 – Velocidade de chama laminar $C_3H_8$ - $\Omega$ .....	121
Figura 66 – Velocidade de chama laminar $C_4H_{10}$ - $\phi$ .....	122
Figura 67 – Velocidade de chama laminar $C_4H_{10}$ - $T$ .....	123
Figura 68 – Velocidade de chama laminar $C_4H_{10}$ - $\Omega$ .....	123
Figura 69 – Velocidade de chama laminar $H_2$ - $\phi$ .....	124
Figura 70 – Velocidade de chama laminar $H_2$ - $T$ .....	124
Figura 71 – Velocidade de chama laminar $H_2$ - $\Omega$ .....	125
Figura 72 – Bancada experimental.....	128
Figura 73 – Bico Injetor de combustível (GLP).....	129
Figura 74 – Temperatura Exaustão X Razão ar/combustível .....	132
Figura 75 – Desenho técnico câmara de combustão .....	129
Figura 76 – Velocidade de chama laminar – GLP.....	134

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição GN - Literatura.....	21
Tabela 2 – Composição GN - ANP.....	22
Tabela 3 – Composição GLP .....	23
Tabela 4 – Composição Syngas de biomassa .....	27
Tabela 5 – Composição do Biometano .....	30
Tabela 6 – Composição gás de coqueria .....	35
Tabela 7 – Composição gás de alto-forno.....	36
Tabela 8 – Composição gás de aciaria .....	37
Tabela 9 – Parâmetros do modelo global simplificado .....	46
Tabela 10 – Velocidade de chama laminar metano+ar $\phi = 1$ ao longo dos anos. ....	60
Tabela 11 – Limites de inflamabilidade e temperatura de autoignição combustíveis gasosos .....	65
Tabela 12 – Variáveis globais .....	84
Tabela 13 – Calculo fórmula mínima .....	87
Tabela 14 – Temperatura adiabática de chama .....	88
Tabela 15 – Trabalhos experimentais referência para calibração. ....	103
Tabela 16 – Parâmetros otimizados modelo global simplificado .....	106
Tabela 17 – Faixa de cobertura modelo desenvolvido .....	126
Tabela 18 – Composição estimada GLP – Prova de conceito. ....	127
Tabela 19 – Referência de turbulência.....	131
Tabela 20 – Combustíveis avaliados – Prova de conceito. ....	131

## Lista de Variáveis e grandezas escalares

Símbolo	Descrição	Unidade
$A$	Fator pré-exponencial	$\left[ \frac{\left( \frac{\text{mol}}{(\text{cm})^{1-n-m}} \right)}{\text{s}} \right]$
$\alpha$	Carbono contido na mistura	[mol.]
$\beta$	Hidrogênio contido na mistura	[mol.]
$b$	Expoente temperatura formula modificada de Arrhenius	[-]
$C_p$	Capacidade térmica a pressão constante	[J/Kg-K]
$D$	Coeficiente de difusão binário ou difusividade	[m <sup>2</sup> /s]
$\varepsilon$	Razão Ar/Combustível estado avaliado	[-]
$\varepsilon_e$	Razão Ar/Combustível estequiométrico	[-]
$E_A$	Energia de Ativação	[J/mol]
$e$	Número de Euler	[-]
$G$	Energia livre de Gibbs	[J]
$h$	Entalpia	[J/kg]
$Le$	Número de Lewis	[-]
$\dot{m}''$	Vazão mássica	[kg/s]
$\dot{m}'''$	Taxa de produção mássica por unidade de volume	[kg/s-m <sup>3</sup> ]
$MW$	Massa molar	[kg/kmol]
$M$	Massa	[kg]
$m$	Expoente combustível modelo global	[-]
$n$	Expoente oxidante modelo global	[-]
$\rho$	Densidade	[g/m <sup>3</sup> ]
$T$	Temperatura	[K]
$\bar{U}$	Velocidade média do escoamento	[m/s]
$u'$	Média RMS de flutuação de velocidade na direção do escoamento	[m/s]
$v_1$	$CO_2$ contido nos produtos de combustão	[mol.]
$v_2$	$H_2O$ contido nos produtos de combustão	[mol.]
$v_3$	$N_2$ contido nos produtos de combustão	[mol.]
$v_4$	$O_2$ contido nos produtos de combustão	[mol.]
$v_x$	Velocidade do escoamento em x	[m/s]

$\dot{\omega}$	Taxa de produção de espécies químicas	[mol/m <sup>3</sup> -s]
$\vartheta$	Nitrogênio contido na mistura	[mol.]
$Y$	Fração mássica	[kg/kg]
$\delta$	Espessura de chama laminar	[m]
$\psi$	Razão de excesso de oxidante	[-]
$\phi$	Razão de equivalência	[-]
$V_l$	Velocidade de chama laminar	[m/s]
$V_T$	Velocidade de chama turbulenta	[m/s]
$\lambda$	Condutividade térmica	[W/(m*K)]
$X_i$	Fração volumétrica da espécie i	[-]
$\Omega$	Fator de enriquecimento de $O_2$	[-]

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
1.1	Objetivos .....	17
1.1.1	Objetivo geral.....	17
1.1.2	Objetivo específico .....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Combustíveis gasosos .....	19
2.1.1	Gás natural (GN) .....	19
2.1.2	Gás Liquefeito de Petróleo (GLP).....	22
2.1.3	Gases sintetizados – <i>Syngas</i> .....	26
2.1.3.1	<i>Syngas</i> oriundos de Biomassa .....	26
2.1.3.2	Biogás - Biometano .....	29
2.1.4	Hidrogênio .....	30
2.2	Gases siderúrgicos.....	33
2.2.1	Gás de Coqueria – COG ( <i>Coke Oven Gas</i> ).....	33
2.2.2	Gás de alto-forno – bfg ( <i>Blast Furnace Gas</i> ) .....	35
2.2.3	Gás de Aciaria – BOFG ( <i>Basic Oxigen Furnace Gas</i> ) .....	37
2.3	Combustão e termodinâmica .....	38
2.3.1	Combustão .....	38
2.3.1.1	Estequiometria de combustão .....	39
2.3.1.2	Oxi-combustão .....	41
2.3.1.3	Poder calorífico .....	42
2.4	Mecanismo de reação .....	43
2.5	Temperatura adiabática de chama.....	49
2.6	Tipos de chama.....	52
2.7	Velocidade de Propagação de chama.....	54
2.7.1	Velocidade de chama laminar .....	62



2.7.2	Velocidade de chama Tubulenta .....	68
2.8	Aplicação industrial .....	72
2.8.1	Turbinas para aplicação industrial .....	72
2.8.2	Queimadores industriais .....	74
2.8.3	Estabilização de chama e qualidade da queima.....	76
2.9	Estado da arte.....	77
3	METODOLOGIA .....	83
3.1	Grandezas estáticas.....	83
3.1.1	Propriedades termodinâmicas e transporte .....	84
3.1.2	Propriedades dos Reagentes .....	85
3.2	Fórmula mínima e estequiometria.....	86
3.3	Cálculo da temperatura adiabática de chama.....	87
3.4	Implementação da Velocidade de chama laminar.....	89
3.5	Ajuste de curvas e calibração .....	101
4	ANÁLISE DE RESULTADOS.....	106
4.1	Resultado Ajuste - Metano ( $CH_4$ ).....	108
4.2	Resultado Ajuste - Acetileno ( $C_2H_2$ ) .....	110
4.3	Resultado Ajuste - Eteno ( $C_2H_4$ ).....	112
4.4	Resultado Ajuste - Etano ( $C_2H_6$ ).....	115
4.5	Resultado Ajuste - Propileno ( $C_3H_6$ ).....	118
4.6	Resultado Ajuste - Propano ( $C_3H_8$ ).....	120
4.7	Resultado Ajuste – N-Butano ( $C_4H_{10}$ ).....	122
4.8	Resultado Ajuste - Hidrogênio ( $H_2$ ).....	124
4.9	Discussão de resultados .....	125
5	VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL.....	127
5.1	Aparato experimental .....	128
5.2	Hipóteses simplificadoras.....	130

5.3	Medições.....	131
5.4	Estimando a velocidade laminar de chama do GLP.....	132
6	CONCLUSÃO .....	135
7	TRABALHOS FUTUROS .....	136
	Bibliografia.....	137
	Apêndice A.....	164
	Apêndice B.....	183

## 1 INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis é hoje, a principal fonte de energia térmica em indústrias cruciais para a sociedade, como a siderúrgica na produção de aço, cimenteira para produção de clínquer, na geração de energia elétrica em usinas térmicas, na indústria petroquímica, dentre outras (Trinks et al., 2003). No setor automotivo mais de 90% dos veículos em circulação no mundo atualmente operam por meio de motores a combustão interna, tendo como combustível predominante os derivados do petróleo (IEA, 2021a). A queima de combustíveis fósseis vem sendo apontada como principal causa do aumento do efeito estufa nos últimos 50 anos (Edenhofer et al., 2014). Diversas nações e setores da indústria tem engraçado em um esforço conjunto na redução da utilização de combustíveis fósseis, buscando alternativas sustentáveis e economicamente viáveis. As principais alternativas sendo estudadas no momento apontam para a utilização do hidrogênio como aditivo a aplicações que operam à gás natural, como forma de reduzir o consumo e aumentar a eficiência dos sistemas (IEA, 2019a), ou a utilização do biometano como substituto de aplicações onde suas características atendam os requisitos do processo (IEA, 2020).

A forma mais rápida de adoção destas novas tecnologias e fontes de energia será por meio da adaptação de queimadores e sistemas de combustão já em operação, uma vez que o tempo e o custo de implantação de novos equipamentos seriam inviáveis diante da demanda urgente (Maznoy et al., 2021). Estudos recentes indicam que a adição e utilização do hidrogênio (obtido a partir de fontes renováveis) como combustível, pode reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa advindas da indústria de manufatura em até 11% até 2050 (IEA, 2021b). O biometano também tem sido utilizado em novos empreendimentos no setor de geração de energia, tendo a capacidade instalada dobrada nos últimos 10 anos (IEA, 2019b), sendo um possível substituto para o gás natural. Técnicas como a oxi-combustão, pré-aquecimento de reagentes e misturas parciais de combustíveis também podem ser utilizadas para acelerar a transição de fontes fósseis para fontes renováveis na indústria. O uso dessas técnicas exige grandes esforços do ponto de vista de controle,

e estabilidade da chama, uma vez que a dinâmica de combustão é drasticamente alterada (Piñera et al., 2018).

Para garantir o bom funcionamento dos equipamentos industriais como fornos, queimadores e turbinas a gás, com estes novos combustíveis, é necessário avaliar certos parâmetros, como a potência, velocidade de chama do combustível e faixa de operação necessária. Dentre estes parâmetros o mais relevante é a determinação da velocidade da chama dos combustíveis, uma vez que para garantir a substituição de dois combustíveis distintos é mandatório que a velocidade de chama seja mantida próxima, dentro de parâmetros aceitáveis, evitando a ocorrência do sopro ou retorno de chama, fenômenos estes prejudiciais para a vida útil dos equipamentos e processos.

A velocidade laminar da chama é a taxa na qual a zona de reação se propaga de forma contínua e autossustentada por uma mistura de combustível e oxidante (Law, 2006). Este fenômeno é consequência de uma cadeia de eventos e interações complexas; entre estes, a dinâmica dos fluídos do escoamento, a transferência de calor e a cinética química das reações (Turns, 2012). Atualmente são empregados modelos cinéticos detalhados das reações de oxidação do combustível para o cálculo da velocidade de chama (Paykani, 2021). Os custos computacionais, dos modelos detalhados são muito elevados para aplicações industriais e monitoramento em tempo real. A utilização de mecanismos cinéticos simplificados pode ser uma alternativa para atender a esta demanda (Bibrzycki et al., 2010), estes mecanismos descrevem o fenômeno por meio de um número de reações reduzido e tipicamente são fruto de ajustes empíricos de reações globais (Kuo, 2005). O desenvolvimento de mecanismos simplificados, no entanto, exige um volume expressivo de dados experimentais, que serão usados como referência para ajuste das constantes empíricas. Quanto mais ampla a base de dados experimentais utilizados para ajuste, maior será a faixa de operação do modelo desenvolvido (Gardiner Jr., 1984; Orbegoso et al., 2011). Mecanismos simplificados estão sendo usados em sistemas de controle de queimadores multicompostíveis, buscando aumentar sua estabilidade e eficiência em uma ampla faixa de operação (Dunn-Rankin & Therkelsen, 2016).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de uma ferramenta computacional capaz de calcular a velocidade laminar de chama de hidrocarbonetos gasosos e do hidrogênio, em diferentes condições de concentração e temperatura inicial.

### 1.1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Para alcançar o objetivo geral proposto, é necessário o desenvolvimento de um mecanismo que represente as reações químicas de cada um dos combustíveis avaliados. Os passos para a definição deste mecanismo de reação são os objetivos específicos deste trabalho:

- Elaborar a equação de governo da velocidade de chama laminar;
- Definir um conjunto de modelos para as propriedades termodinâmicas dos gases participantes da reação;
- Definir os modelos para representar as propriedades de transporte,
- Estabelecer as regras de mistura para as propriedades de transporte e termodinâmicas avaliadas;
- Efetuar a parametrização (calibração) das variáveis empíricas do mecanismo de reação;
- Avaliar a assertividade do modelo frente a resultados experimentais disponíveis na literatura;
- Realizar testes experimentais para avaliar a assertividade do modelo.

Este trabalho divide-se em seis capítulos. No primeiro capítulo, apresentam-se uma breve introdução ao objeto do trabalho e são estabelecidos os objetivos do estudo. No segundo capítulo expõe-se a revisão bibliográfica realizada para este trabalho. A revisão trata da composição dos combustíveis gasosos amplamente

utilizados, uma breve revisão em conhecimentos gerais do processo de combustão, mecanismos utilizados para modelar a combustão destes gases, modelos matemáticos desenvolvidos no último século para cálculo da velocidade de chama laminar, modelos para cálculo da velocidade turbulenta, aspectos importantes de projeto e operação de equipamentos industriais. No terceiro capítulo, o modelamento matemático da velocidade de queima laminar utilizado neste trabalho é deduzido. A forma de solução do modelo é apresentada junto com a metodologia para calibração das variáveis utilizadas no mecanismo global simplificado de cada combustível. No quarto capítulo, apresentam-se os resultados do processo de calibração, no qual resultados calculados são comparados a dados experimentais de outros estudos. No quinto, é apresentado o processo de validação experimental conceitual, onde a velocidade laminar do GLP é estimada. No sexto apresentação das conclusões deste trabalho. Por fim, no sétimo capítulo estão dispostas as sugestões de trabalhos futuros a partir do desenvolvimento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, é apresentada a revisão bibliográfica dos temas relevantes para elaboração do presente trabalho. Inicialmente são tratados os combustíveis gasosos disponíveis na natureza, sintetizados pelo homem e coprodutos de processos produtivos. São descritas suas composições, forma de extração e ou produção, e quando aplicável, a norma a qual é regulado no Brasil.

São apresentados aspectos gerais da combustão, modelos simplificados, procedimento para cálculo de velocidade de chama laminar e turbulenta e conceitos básicos de estequiometria, poder calorífico e temperatura adiabática de chama.

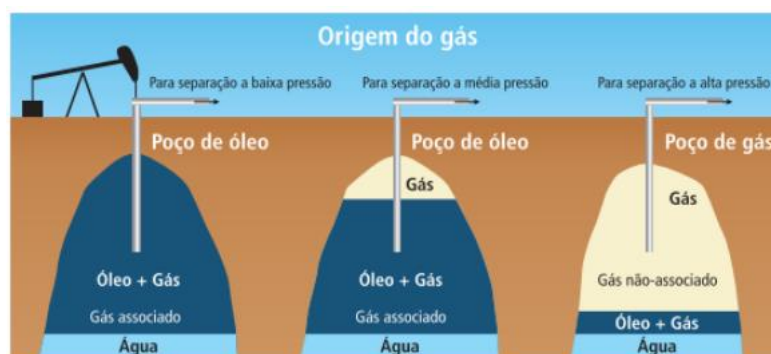
Na sequência, há uma breve descrição dos equipamentos utilizados na indústria para fins de aquecimento de carga, processo de fabricação e geração de energia. São abordados aspectos do funcionamento e características construtivas destes conjuntos mecânicos, assim como suas condições de operação.

### 2.1 COMBUSTÍVEIS GASOSOS

#### 2.1.1 GÁS NATURAL (GN)

O gás natural é um combustível de origem fóssil, encontrado em poços subterrâneos tanto em terra quanto em mar, sendo a parcela gasosa do petróleo, que pode estar dissolvida nos poços de exploração como apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Formas de manifestação do gás natural em poços de exploração.



Fonte: (Vieira, 2005)

O petróleo e o gás natural compartilham da mesma origem, sendo provenientes da decomposição de pequenos organismos marinhos e plantas, que por milhares de anos ficaram confinados, e submetidos a altas temperaturas e pressões, em um ambiente com baixa concentração de oxigênio (Baird & Cann, 2014). Nestas condições a biomassa aprisionada se transforma em cadeias de hidrogênio e carbono, chamados de hidrocarbonetos.

O gás natural é tipicamente extraído como um coproduto da exploração de petróleo, muitas vezes sendo consumido pela própria unidade extratora para geração de energia elétrica e ou reinjeção na jazida para manter a pressão durante a extração de petróleo. Quando destinado ao mercado, o gás natural é amplamente utilizado em aplicações domésticas, por exemplo aquecedores a gás e fornos residenciais. Na indústria, é aplicado tanto como combustível para fornos industriais, assim como insumo em processos químicos de redução, produção de amônia e produção de hidrogênio (Caputo, 2009). Seu transporte pode ser por gasodutos, marítimo ou rodoviário sendo que nas duas últimas modalidades o GN é pressurizado e liquefeito para aumentar a densidade e reduzir os custos de transporte.

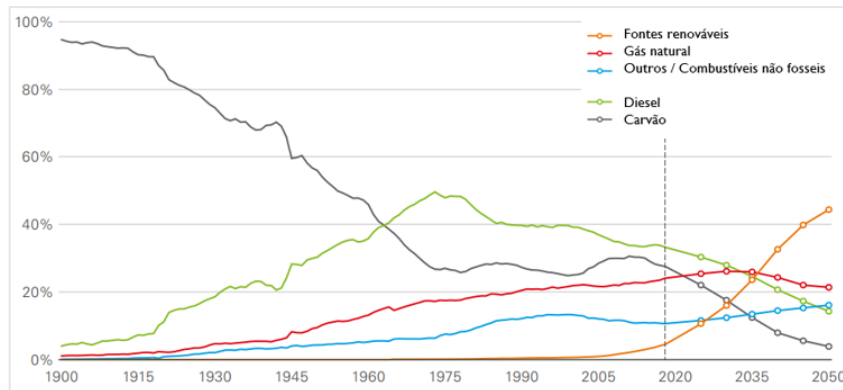
Atualmente o gás natural ocupa a terceira posição na classificação de fontes de energias primárias mais consumidas no mundo, atrás apenas do carvão e do petróleo, e tem a segunda maior taxa de crescimento em consumo anual, atrás apenas dos biocombustíveis (British Petroleum, 2020a).

Com a crescente preocupação ambiental, diversos países e indústrias têm buscado alternativas para reduzir sua pegada de carbono, minimizando assim a sua participação no agravamento do aquecimento global. Comparativamente, o gás natural quando queimado emite 50%-40% menos dióxido de carbono que o carvão e 30%-25% menos que o óleo diesel (Ma, 2017). Neste cenário o gás natural tem se apresentado como um “combustível de transição” para uma economia mais sustentável, servindo de possível substituto para o carvão mineral e o óleo diesel (Silva & Delgado, 2018).

Previsões apontam que o gás natural deve se tornar a fonte primária mais consumida até 2035, e posteriormente será substituído por fontes renováveis e manterá a segunda posição como apresentado na Figura 2.



Figura 2 - Fontes primárias de energia no mundo



Fonte: (British Petroleum, 2020b)

Por se tratar do fruto da decomposição de matérias orgânicas de diversas origens em condições variadas, a composição do gás natural varia de acordo com a jazida. Abaixo são apresentadas as composições de diferentes poços de exploração (Garcia, 2002; Reed, 2016).

Tabela 1 – Composição GN - Literatura

Referencia	(Garcia, 2002)	(Garcia, 2002)	(Garcia, 2002)	(Garcia, 2002)	(Reed, 2016)	(Reed, 2016)
Espécie	Guamaré	Aracajú	Campos - RJ	Fortaleza - CE	Groningen (Holanda)	Alaska (USA)
Metano ( $CH_4$ )	83.22	88.35	81.09	85.62	81.20	99.6
Etano ( $C_2H_6$ )	11.11	7.19	10.79	10.93	2.90	-
Propano ( $C_3H_8$ )	0.53	0.29	3.36	0.39	0.36	-
Butano e mais pesados ( $C_4H_{10}+$ )	-	-	2.37	-	0.14	-
Oxigênio ( $O_2$ )	-	-	0.01	-	-	-
Inertes ( $N_2 + CO_2$ )	-	4.1	2.18	3.06	15.27	0.4
Dióxido de carbono ( $CO_2$ )	-	2.3	1.24	1.4	0.87	-

Fonte: Autor

Buscando garantir o bom funcionamento dos equipamentos, as agências regulatórias locais especificam teores máximos e mínimos das espécies químicas predominantes. Isso assegura características como, velocidade de chama e poder calorífico dentro de uma faixa tolerada pelos queimadores e processos industriais. Para atender as características determinadas pelas agências regulamentadoras, o gás natural após extraído é processado em unidades conhecidas como UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural), onde pode ser enriquecido, filtrado, seco, e/ou sofre outros processos para estar adequado às especificações. No Brasil a agência regulatória responsável por definir características e composições do gás

Natural é a ANP (Agencia Nacional do Petróleo) e por meio da resolução 16/2008 estabelece os limites descritos na Tabela 2 (ANP, 2008).

Tabela 2 – Composição GN - ANP

Espécie	Límite	Unidade	Nordeste	Norte	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Metano ( $CH_4$ )	Mínimo	% mol.	65.0	65.0	65.0
Etano ( $C_2H_6$ )	Máximo	% mol.	12.0	12.0	12.0
Propano ( $C_3H_8$ )	Máximo	% mol.	3.0	6.0	6.0
Butano e mais pesados ( $C_4H_{10+}$ )	Máximo	% mol.	1.5	3.0	3.0
Oxigênio ( $O_2$ )	Máximo	% mol.	0.8	0.5	0.5
Inertes ( $N_2 + CO_2$ )	Máximo	% mol.	18.0	8.0	6.0
Dióxido de carbono ( $CO_2$ )	Máximo	% mol.	3.0	3.0	3.0
Enxofre total (S)	Máximo	mg/m <sup>3</sup>	70.0	70.0	70.0
Gás Sulfídrico ( $H_2S$ )	Máximo	mg/m <sup>3</sup>	10.0	13.0	10.0

Fonte: (ANP, 2008)

### 2.1.2 GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO (GLP)

Amplamente utilizado no mercado doméstico, como combustível em fogões e aquecedores (Garcia, 2002), o GLP é um derivado de petróleo composto majoritariamente por propano ( $C_3H_8$ ) e butano ( $C_4H_{10}$ ) (ANP, 2020), podendo conter volumes expressivos de isobutano, n-butano e buteno (Petrobras, 2019). Assim como o gás natural, o GLP é regulamentado pela ANP, sendo suas características dispostas na resolução normativa 825/2020. De acordo com a esta resolução, o GLP pode ser comercializado de quatro formas distintas (ANP, 2020):

- A. Propano comercial: mistura de hidrocarbonetos contendo em maior proporção propano e/ou propeno;
- B. Butano comercial: mistura de hidrocarbonetos contendo em maior proporção butano e/ou buteno;
- C. Propano/butano: mistura de hidrocarbonetos contendo em maior proporção, em percentuais variáveis, propano e/ou propeno e butano e/ou buteno;
- D. Propano especial: mistura de hidrocarbonetos contendo, no mínimo, 90% de propano em volume e, no máximo, 5% de propeno em volume.

Também estão dispostos na resolução limites para espécies indesejadas neste combustível, como apresentado abaixo na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição GLP

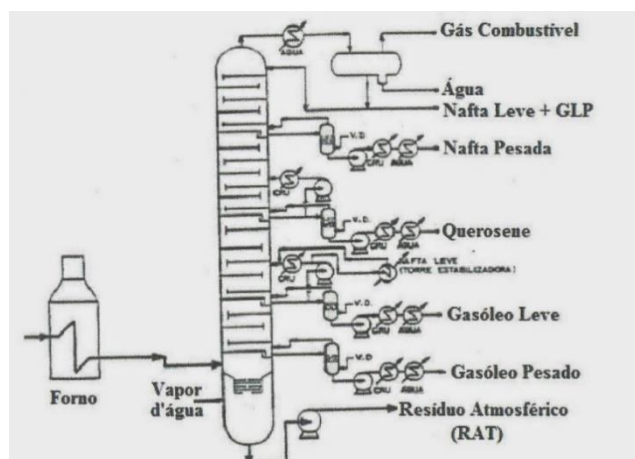
ANP 825/2020					
Espécie	Limite	Unidade	Propano Comercial	Butano Comercial	Propano Especial
Propano ( $C_3H_6$ )	Mínimo	% Vol.	-	-	90.0
Propeno ( $C_3H_6$ )	Máximo	% Vol.	-	-	5.0
Butano e mais pesados ( $C_4H_{10+}$ )	Máximo	% Vol.	2.5	-	2.5
Pentano e mais pesados ( $C_5H_{12+}$ )	Máximo	% Vol.	-	2.0	2.0
Enxofre total (S)	Máximo	mg/m <sup>3</sup>	185	140	123

Fonte: (ANP, 2020)

Os limites de etano ( $C_2H_6$ ) e n-pentano ( $C_5H_{12}$ ) são restritos por influenciar na pressão mínima para liquefação e vaporização, respectivamente.

As espécies químicas que compõem o GLP, são obtidas por diversas rotas no processo de refino do petróleo, predominantemente são extraídas da torre de destilação fracionada atmosférica, posterior ao GN, como apresentado no esquema na Figura 3 (Garcia, 2002):

Figura 3 -Diagrama esquemático torre de destilação

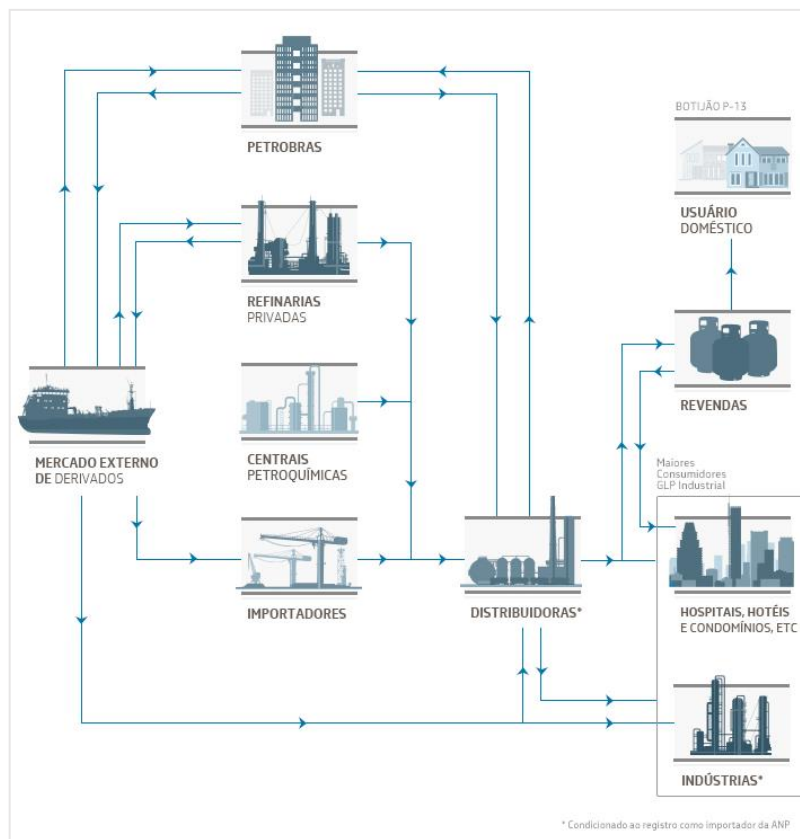


Fonte: (Mariano, 2001)

O gás liquefeito de petróleo é denominado desta forma pois é facilmente liquefeito a temperaturas ambientes. Sob pressões entre 600 kPa e 1200 kPa a

mistura de propano e butano se liquefaz (Garcia, 2002), elevando sua densidade em cerca de 250 vezes (Petrobras, 2019), tornando-o assim uma fonte de energia densa, de transporte economicamente viável no estado líquido em recipientes com pressões controladas. Dentro dos recipientes de transporte (botijões) 85% do volume é ocupado por GLP no estado líquido e 15% na fase vapor, constituindo assim um espaço de segurança para acomodar efeitos de variação térmica (Caputo, 2009). Na Figura 4 é apresentado de forma esquemática a cadeia de comercialização do GLP (Petrobras, 2021).

Figura 4 - Cadeia de Comercialização



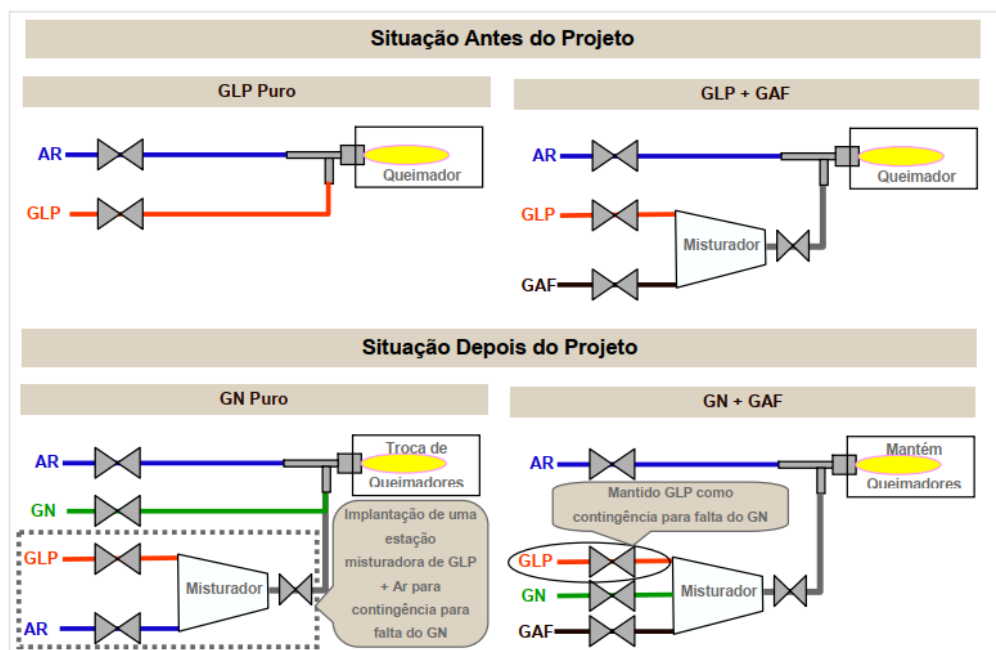
Fonte: (Petrobras, 2021)

Industrialmente o GLP pode ser usado para processos químicos ou queimado como fonte de calor (ANP, 2020). Segundo (Caputo, 2009) o GLP também é utilizado como gás reserva (“*backup*”), caso ocorra a interrupção do fornecimento de GN para processos críticos em siderúrgicas. Para isso, o GLP é misturado com ar para atingir características de queima semelhantes ao do GN. No Anexo A, está apresentada a

metodologia descrita por Reed (2016) para realizar o cálculo da relação de ar/GLP para tornar a mistura equivalente ao GN.

A análise de caso publicada por Pessoa *et al.*, (2011) descreve a implementação do GN em conjunto com GLP na unidade da siderúrgica APERAM South América em Timóteo, MG. Inicialmente o GLP era utilizado em conjunto com o gás de alto-forno (GAF ou BFG – “*Blast Furnace Gas*”) nos processos de preaquecimento de placas, fornos de recozimento, aquecimento das placas da aciaria e regenerados de calor. Com a disponibilização de GN por meio de um gasoduto construído pela Gasmig em 2011, os equipamentos foram adaptados para poder operar com ambos os combustíveis. Na Figura 5, é apresentado o esquema de flexibilização dos equipamentos implementados.

Figura 5 – Diagrama conversão GLP para gás Natural.



Fonte: (Pessoa et al., 2011)

O projeto foi implementado por razões econômicas, visto que no Brasil, o GLP é direcionado principalmente ao mercado doméstico e, portanto, está sujeito a variações sazonais chegando a ter uma variação superior a 25% em menos de 12 meses entre 2009 e 2010 (Petrobras, 2021). Por outro lado, o GN é consumido principalmente pela indústria, e uma vez estabelecida a infraestrutura de fornecimento (gasoduto) é economicamente mais competitivo que o GLP.

### 2.1.3 GASES SINTETIZADOS – SYNGAS

*Syngas* é uma nomenclatura genérica utilizada para descrever misturas gasosas produzidas por meio da gaseificação de matéria orgânica ou mineral. Industrialmente os gases sintéticos podem ser produzidos em reatores projetados para este fim, com uma combinação de pirólise e queima parcial da carga (E. Dahlquist, 2013), e /ou como coprodutos de outros processos de fabricação, como a redução do ferro gusa em aço ou o processo (Caputo, 2009) de coqueificação do carvão mineral (Collazzo, 2013).

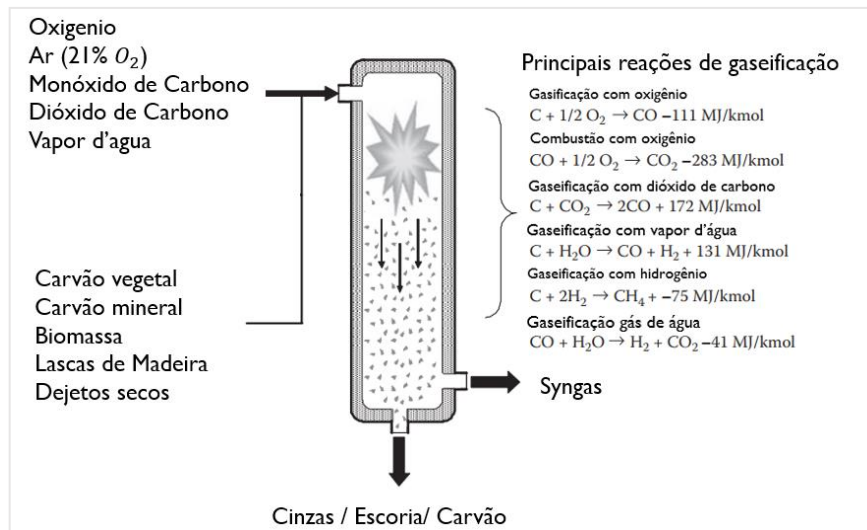
Nesta seção, são tratados os gases sintéticos originados da biomassa e de processos siderúrgicos.

#### 2.1.3.1 SYNGAS ORUINDOS DE BIOMASSA

A pirólise é um processo de decomposição térmica, que ocorre quando a biomassa é aquecida na ausência de oxigênio suficiente para que ocorra a oxidação completa das moléculas de carbono e hidrogênio que a compõem. A combustão incompleta ou queima parcial, é controlada pela composição da atmosfera oxidante. Mantendo a concentração de oxigênio abaixo do necessário para uma combustão completa, é possível estabelecer uma região de reação autossustentada, onde a combustão incompleta libera calor suficiente para a ocorrência da pirólise. Neste ambiente a biomassa é convertida em gás sintético, composto de hidrogênio ( $H_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), água ( $H_2O$ ) e outros hidrocarbonetos ( $C_xH_y$ ) além de carvão e cinzas. A composição do gás sintético pode ser controlada utilizando uma combinação de ar, oxigênio puro, vapor d'água e monóxido de carbono como agentes oxidantes no gaseificador (Rapagnà et al., 2000).

A Figura 6 apresenta um diagrama esquemático das principais reações presentes na gaseificação de combustíveis sólidos.

Figura 6 - Processo de Gaseificação e suas principais reações



Fonte: adaptado de (Lieuwen et al., 2009)

Na Tabela 4 são apresentadas as composições de diversos *syngas* descritos na literatura:

Tabela 4 – Composição Syngas de biomassa

Referência Espécie	(Bridgewater, 1991)	(Higman & Burgt, 2008)	(Coronado Rodríguez, 2007)	(CIDAUT, 2018)	(CIDAUT, 2018)	(CIDAUT, 2018)	(Reed, 2016)	(Reed, 2016)
H <sub>2</sub> (%)	17.0	18,9	20.0	13.0	36.2	44.2	32.9	25.8
CO(%)	21.0	31,0	15.0	18.1	36.7	23.9	58.7	44.0
CO <sub>2</sub> (%)	13.0	6,7	15.0	14.2	21.7	20.2	7.0	14.0
CH <sub>4</sub> (%)	1.0	2,1	4.0	3.9	3.0	10.5	-	15.6
N <sub>2</sub> (%)	48.0	40,8	45.0	50.8	2.4	1.2	1.4	0.6
Outros (%)	-	0,53	1,0	-	-	-	-	-

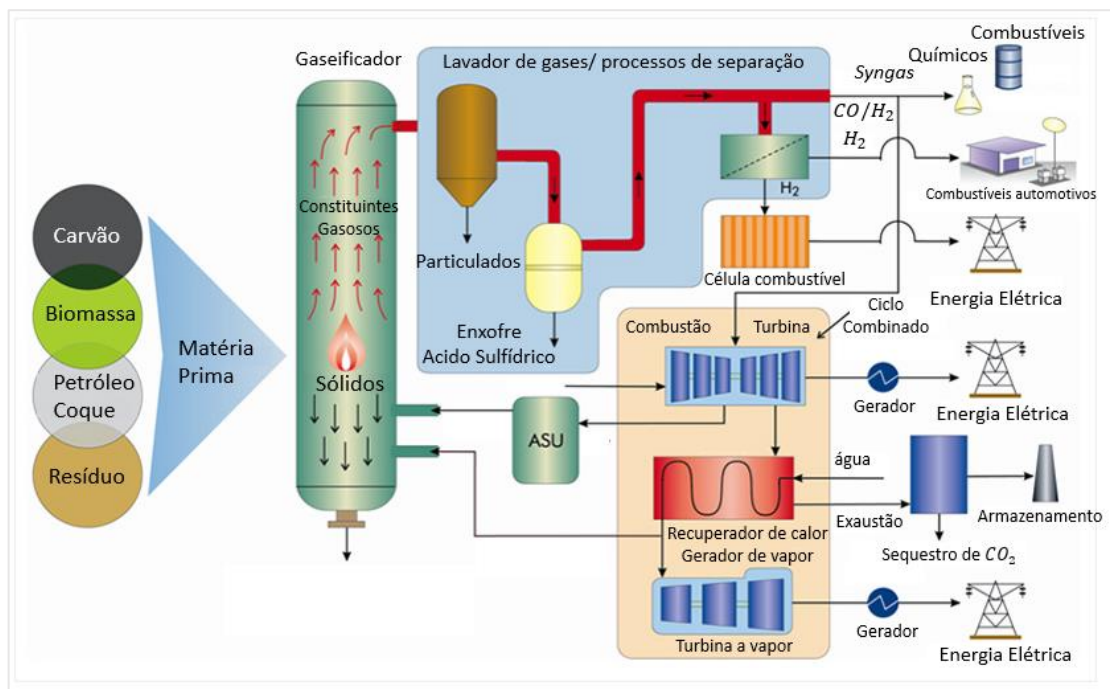
Fonte: Autor

Os *syngas* têm sido utilizados na geração de energia termoelétrica, tendo maior rendimento e eficiência global em unidades onde é utilizado em um ciclo combinado, integrado ao processo de gasificação (Rodrigues et al., 2003), produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e síntese de compostos químicos incluindo hidrocarbonetos por meio do processo Fischer–Tropsch (CH<sub>n</sub>).

O Diagrama esquemático representado na Figura 7, apresenta a cadeia de valor e a ordem com que os produtos são obtidos neste tipo de instalação. Matéria prima rica em carbono e/ou hidrocarbonetos passa por um processo de gaseificação, posteriormente são separados e filtrados os sólidos particulados, enxofre e ácido

sulfúrico formado durante a gaseificação. Nesta etapa são obtidos os gases combustíveis, sendo estas compostas na sua maioria por hidrogênio e monóxido de carbono. Os combustíveis então podem ser direcionados para diversos mercados e aplicações em indústrias químicas, assim como ser queimados dentro da mesma unidade em ciclo combinado para geração de energia elétrica.

Figura 7 - Diagrama esquemático unidade de gaseificação integrada produção de energia por ciclo combinado



Fonte: adaptado de (NETL, 2015)

Segundo Dahlquist, (2013) a gasificação de biomassa pode ser considerada a tecnologia mais promissora para a produção de energia por meio de fontes renováveis com uma pegada neutra de carbono, pela sua grande flexibilidade em admitir diferentes tipos de matérias primas, e a vasta gama de possíveis produtos provenientes do processo, como por exemplo hidrogênio, monóxido de carbono, metano, dentre outros.

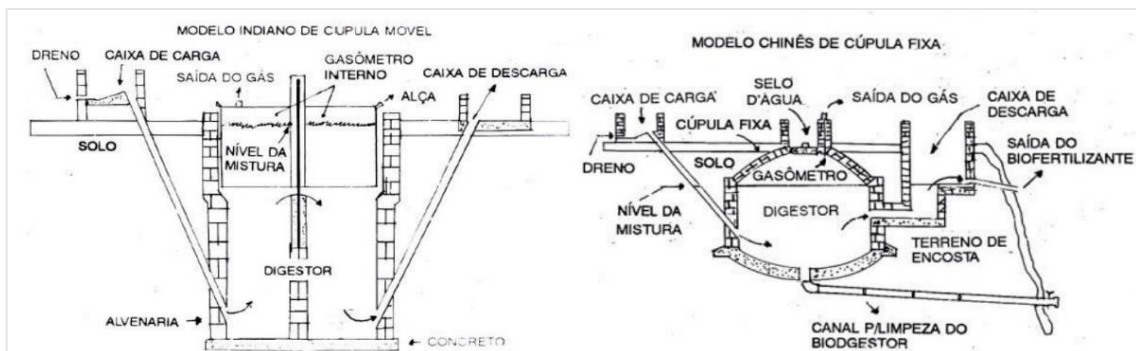
A utilização de syngas em ciclos combinados ligados a micro geradores termoelétricos foi estudada por Schneider *et al.*, (2020). No trabalho, os autores descrevem diversas configurações utilizando motor Stirling, com potencias nominal variando entre 1 e 650 kW.



### 2.1.3.2 BIOGÁS - BIOMETANO

A biomassa pode ser convertida em gás combustível por diversas rotas. Nesta seção é apresentada a rota de produção do biogás por meio da fermentação anaeróbica. Sob condições ideais de umidade, temperatura e composição ideais (Meyers, 2002), a biomassa passa por um processo de fermentação por microrganismos anaeróbicos que convertem parte da matéria orgânica em gás, conhecido como biogás. A composição do gás resultante varia com o processo e matéria prima utilizados, contendo majoritariamente, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e nitrogênio (Barreira, 2011). Neste processo podem ser utilizados como matéria prima: lodo, resíduo orgânico advindo do tratamento de esgoto urbano, lixo orgânico, dejetos animais, algas, sementes dentre outros (Heiker et al., 2021). Dessa forma, a produção de biogás apresenta-se como uma alternativa economicamente viável para reutilização destes materiais na produção de combustível (E. Dahlquist, 2013). Na Figura 8, é apresentado o diagrama esquemático de modelos de biodigestores comuns na China e Índia.

Figura 8 - Diagrama esquemático biodigestor indiano e chinês



Fonte: (Barreira, 2011)

O biometano por sua vez é resultado de um processo de refino e aprimoramento do biogás, onde as frações mássicas de dióxido de carbono, sulfato de hidrogênio, umidade e outros gases não desejados são retirados do resultado final. Por vez este combustível também é conhecido com gás natural renovável, pela semelhança em composição ao GN oriundo de fontes fósseis. Não existe uma formulação única para o biometano, uma vez que a biomassa, matéria prima inicial do processo pode variar drasticamente em composição, além do processo de

fermentação ser flexível no âmbito de temperatura, atmosfera e microrganismos empregados. Assim, é possível ter um gás resultante com uma ampla faixa de composições. De maneira geral estas composições estão concentradas em altas graduações de metano (70%-98%) e dióxido de carbono, com traços de outras espécies (Koonaphapdeelert et al., 2020).

De forma semelhante ao GN, o biometano tipicamente é regulado por entidades governamentais que buscam aproximar as composições e características dos dois gases. No Brasil, o biometano é regulamentado pela ANP através das resoluções normativas nº 685/2017 (ANP, 2017) e nº 8/2015 (ANP, 2015), onde são tratados o biometano oriundo de aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto, e o proveniente de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais, respectivamente. Na Tabela 5, estão dispostos os limites das espécies relevantes para este trabalho tratadas pela ANP:

Tabela 5 – Composição do Biometano

Espécie	Limite	Unidade	ANP Nº8/2015 & ANP 685/2017
$CH_4$	Mínimo	% mol.	90.0
$C_2H_6$	Anotar	% mol.	-
$C_3H_8$	Anotar	% mol.	-
$O_2$	Máximo	% mol.	0.8
$CO_2$	Máximo	% mol.	3.0
$O_2 + CO_2 + N_2$	Máximo	% mol.	10.0

Fonte: (ANP, 2015; ANP, 2017)

#### 2.1.4 HIDROGÊNIO

Atualmente, muita atenção tem sido direcionada ao hidrogênio pelo seu potencial como combustível de transição de uma matriz energética fóssil, para renovável. Sua utilização tem sido amplamente estudada nos setores de transporte, indústria química e siderúrgica, como alternativa a combustíveis fósseis utilizados nestes setores (IEA, 2019a).

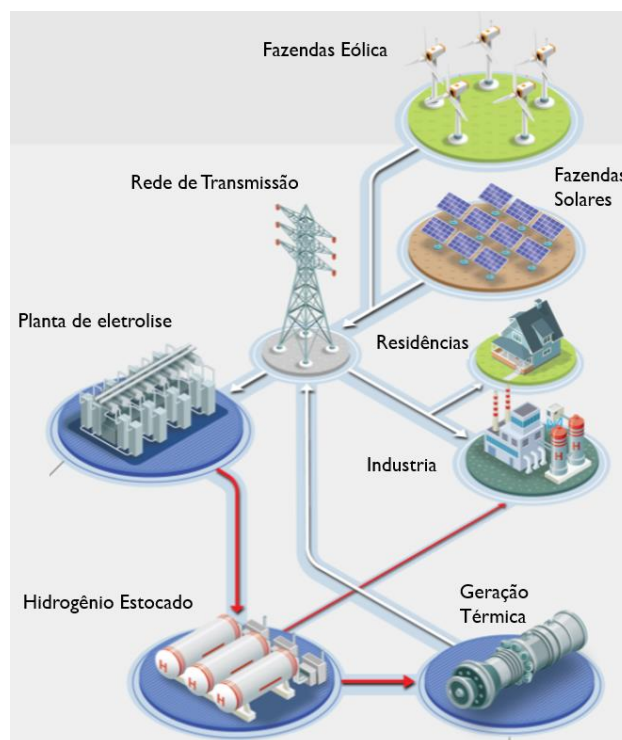
A maioria do hidrogênio produzido no mundo hoje é advindo do processo de reforma do gás natural pela interação com vapor d'água superaquecido (Chacon et al., 2015). O processo consiste na decomposição térmica dos hidrocarbonetos presentes no gás natural, em um escoamento contracorrente de vapor d'água,

semelhante ao apresentado na sessão de gases produzidos a partir de biomassa. O gás natural ao entrar em contato com o vapor d'água super aquecido, em condições de pressão e temperatura elevadas, se dissocia em compostos mais simples, buscando um novo estado de equilíbrio termodinâmico. As principais reações podem ser descritas pelas reações (Equação 1 e Equação 2) (Souza, 2011):



Existem possibilidades promissoras na aplicação do hidrogênio como forma de armazenamento de energia para fontes renováveis intermitentes, como usinas eólicas e solares. O armazenamento ocorre por meio da conversão de energia elétrica em energia química, através da eletrólise da água, resultando em  $O_2$  e  $H_2$ , que podem ser usados posteriormente na produção de energia elétrica em geradores ligados a turbinas a gás (Yan et al., 2020). A Figura 9 apresenta um diagrama simplificado deste cenário.

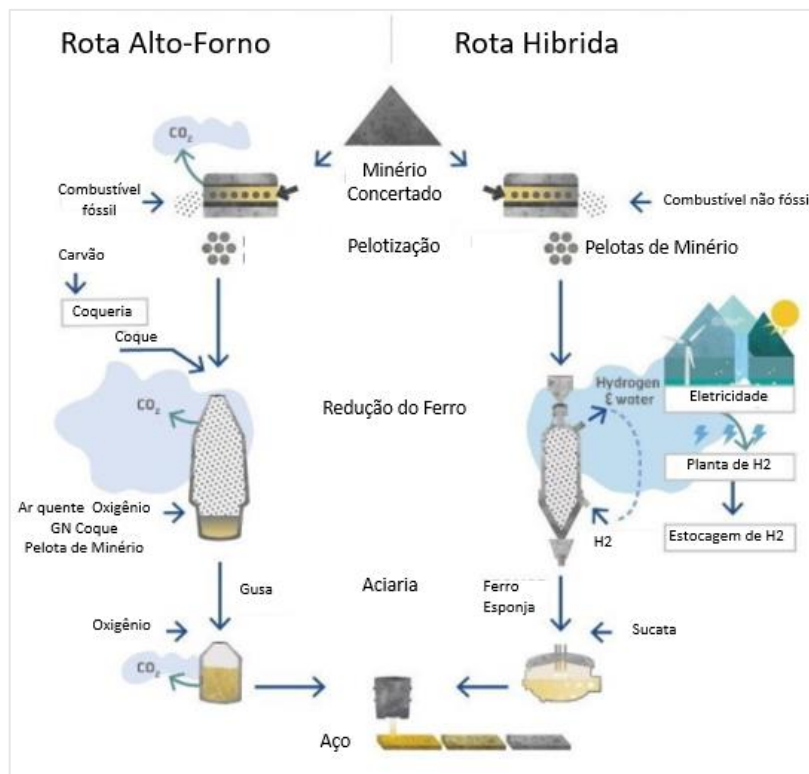
Figura 9 - Diagrama esquemático do armazenamento e utilização de hidrogênio



Fonte: adaptado de (Higgins, 2018)

Na indústria siderúrgica, estão sendo estudadas formas de utilização diversas deste combustível, não apenas como fonte de calor, mas também como agente redutor, de forma a substituir os alto-fornos, onde a redução do minério de ferro ocorre transformando-o em ferro esponja, processo conhecido como DRI (“*Direct Reduction of iron*”) (Kempka, 2008). O ferro esponja pode ser carregado diretamente no forno a arco elétrico, junto à sucata metálica para compor a carga e ajustar a composição do aço. A Figura 10 ilustra esta rota de produção.

Figura 10 - Rota de produção Aço por Redução direta



Fonte: adaptado de (Homann, 2019)

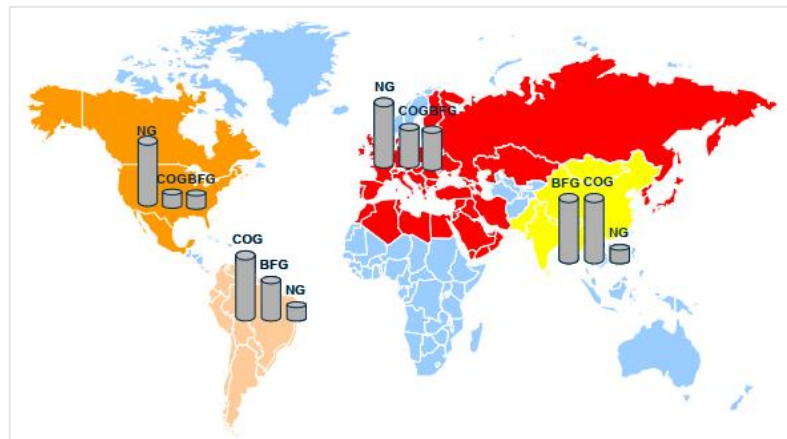
Em estudo recente elaborado por Mayrhofer, *et al.*, (2021) foi avaliada a utilização de hidrogênio misturado a GN em fornos de aquecimento de placas, equipados com queimadores de tubo radiante. Neste estudo, os autores constataram um aumento de 1,2% na eficiência de combustão, operando em mistura de 40% H<sub>2</sub> – 60% GN. Foram avaliados sistemas de controle de combustão, balizados nos índices de Wobbe do combustível. Com resultados satisfatórios, os autores afirmam que existem poucas barreiras para a conversão de equipamentos já existentes em

operação para esta nova mistura de combustíveis. Por fim, os pesquisadores concluem que o principal fator que fomentará o uso do hidrogênio com fonte de calor na indústria é o preço dos certificados de  $CO_2$ , concedidos aos adeptos do hidrogênio, visto que sua combustão tem como produto apenas água.

## 2.2 GASES SIDERÚRGICOS

Nesta subseção, serão apresentados os gases subprodutos da produção do aço. Estes gases são produtos de processos de redução, secagem e oxidação comuns na rota de produção integrada do aço (Cuervo-Piñera et al., 2017). Tipicamente estes combustíveis são reutilizados no processo, como fonte de calor para fornos de recozimento e ou geração de vapor (Caputo, 2009; IEN, 2020; Thring, 1952; Törnbohm J., 2015). A Figura 11 demonstra a preferência pela utilização destes combustíveis, como fonte de energia térmica nos processos siderúrgicos em diferentes regiões do mundo.

Figura 11 - Gases utilizados pela indústria siderúrgica separado por região



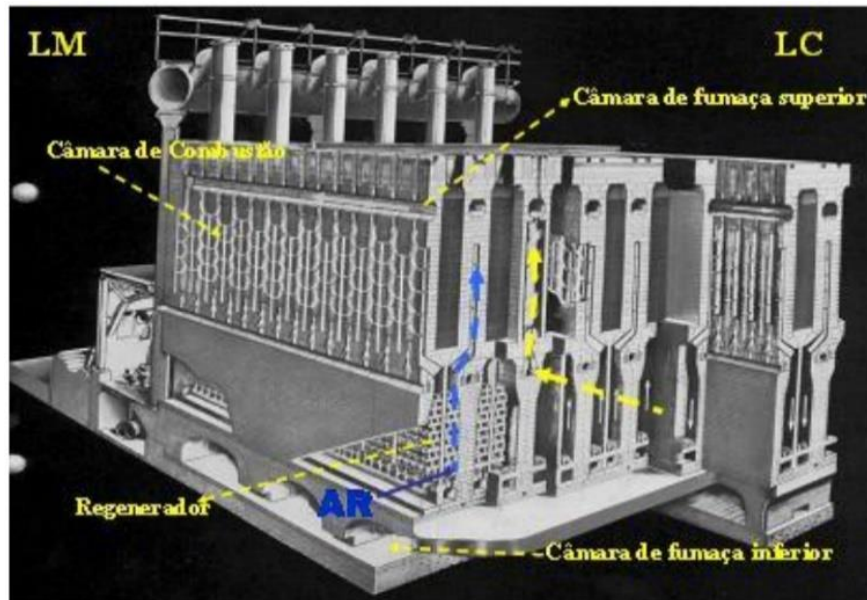
Fonte:(Cuervo-Piñera et al., 2017)

### 2.2.1 GÁS DE COQUERIA – COG (COKE OVEN GAS)

Antes de ser adicionado à carga do alto-forno, o carvão mineral deve antes ser transformado em coque metalúrgico. Este processo de transformação é chamado de coqueificação. O processo ocorre por meio do aquecimento do carvão mineral em

foros na ausência de oxigênio (Barker et al., 1998). O carvão é abastecido por cima dos foros, onde é disposto de maneira vertical, como apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Diagrama esquemático coqueria



Fonte: adaptado de (Casagrande, 2010)

O aquecimento da carga de carvão é realizado por meio da queima de gás natural, gás de alto-forno, e/ou até mesmo gás de coqueria (Caputo, 2009). Durante o processo o carvão é aquecido a aproximadamente 1100 °C onde passará pelas fases de secagem, fusão, destilação e craqueamento térmico do material orgânico volátil (Garcia, 2002). Ao final é obtido o coque com resistência mecânica e porosidade satisfatórias, além de altamente reativo, características estas que o tornam ideal como agente redutor e fonte de calor no alto-forno (Dincer, 2018). O gás decorrente deste processo é rico em hidrocarbonetos complexos e espécies formadas na decomposição térmica de parte do carvão mineral. Esta mistura é então conduzida para resfriadores de gás, e posteriormente segue para o sistema de lavagem de gases para retirada de impurezas e compostos indesejados como enxofre, alcatrão, amônia e naftalenos (Caputo, 2009). O processo de lavagem tipicamente ocorre em múltiplas etapas, onde em cada uma delas é utilizado um solvente diferente (para absorver diversas substâncias), estes podendo ser água, óleo diesel ou óleos sintéticos

naturais (Kern et al., 2017). Posteriormente o COG é bombeado para gasômetros onde é armazenado e/ou queimado em *flare* (Németh et al., 2011).

A composição deste gás varia com a composição do carvão, e de acordo com os parâmetros utilizados no processo, como a composição da atmosfera e temperatura (Barker et al., 1998).

Na Tabela 6, são apresentadas as composições de diferentes gases de coqueria encontrados na literatura.

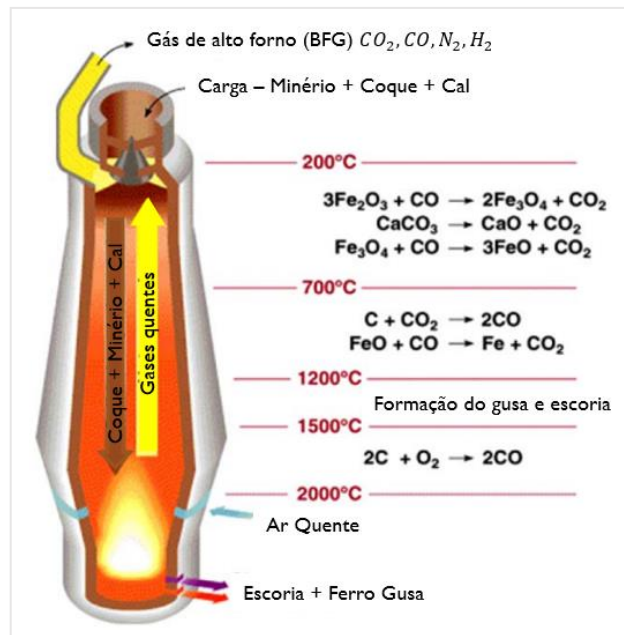
Tabela 6 – Composição gás de coqueria

Referência	(IEN, 2020)	(GARCIA, 2002)	(REED, 2016)	(REED, 2016)	(Ganesh, 2010)
Espécie					
$H_2$ (%)	57.0	61.4	50.6	56.0	54.0
$CO$ (%)	6.6	5.16	4.2	5.6	7.0
$CO_2$ (%)	2.4	1.59	0.9	1.4	2.0
$CH_4$ (%)	-	25.34	28.3	29.0	28.0
$C_2H_6$ (%)	23.4	3.0	3.6	3.3	-
$N_2$ (%)	10.6	3.15	10.8	4.3	9.4
$O_2$ (%)	-	0.36	1.6	0.4	0.4

## 2.2.2 GÁS DE ALTO-FORNO – BFG (*BLAST FURNACE GAS*)

Aproximadamente, 70% de todo aço produzido no mundo passa pelo processo de redução dentro do alto-forno (Dincer, 2018), onde o minério de ferro é carregado junto ao coque metalúrgico e cal pela parte superior do forno, sendo transformado ao final do processo em ferro gusa. A carga é aquecida por meio de entradas de ar quente na base do equipamento, nomeadas ventaneias, por onde é injetado o ar vindo dos recuperados de calor. Assim, o ar quente escoar em fluxo contracorrente à carga metálica, fazendo com que o coque entre em combustão. Sob as altas temperaturas e pressão dentro do alto-forno, o minério de ferro, composto majoritariamente de óxidos de ferro, reduz, perdendo o oxigênio ligado ao ferro que passa a se ligar ao carbono como apresentado na Figura 13 (Barker et al., 1998).

Figura 13 - Diagrama esquemático alto-forno



Fonte: adaptado de (Ertem & Gürgen, 2006)

O BFG é gerado em grandes quantidades durante o processo de produção do ferro gusa, e por ser composto majoritariamente por nitrogênio e monóxido de carbono possui baixa entalpia de combustão, inviabilizando sua utilização individual como combustível para outras etapas da rota integrada como em fornos de reaquecimento (Cuervo-Piñera et al., 2017).

Na Tabela 7 abaixo, são apresentadas composições típicas de BFG disponíveis na literatura.

Tabela 7 – Composição gás de alto-forno

Referência	(IEN, 2018)	(GARCIA, 2002)	(REED, 2016)	(REED, 2016)	(TÖRNBOM, 2015)	(CAPUTO, 2009)
Espécie						
$H_2$ (%)	3.8	3.0	2.3	1.0	2.1	3.81
$CO$ (%)	21.8	30.0	22.7	27.5	19.9	23.36
$CO_2$ (%)	21.0	12.0	19.3	11.5	22.7	22.57
$N_2$ (%)	53.4	55.0	55.0	60.0	52.3	50.27
$O_2$ (%)	-	-	0.7	-	-	-
$H_2O$ (%)	-	-	-	-	3.0	-

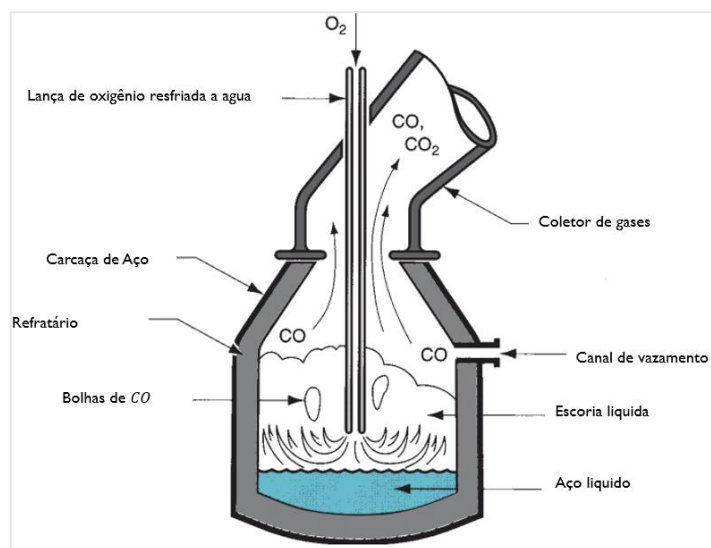


### 2.2.3 GÁS DE ACIARIA – BOFG (*BASIC OXIGEN FURNACE GAS*)

O gás de aciaria é coproduto do processo LD (*Linz-Donawitz*) onde o ferro gusa é transformado em aço por meio da redução da sua concentração de carbono. A oxidação é realizada por meio de um sopro de oxigênio através de uma lança suspensa no centro da panela, conhecida como convertedor LD (Cavaliere, 2016).

Abaixo (Figura 14) é apresentado um diagrama do convertedor.

Figura 14 - Diagrama Convertedor LD



Fonte: adaptado de (GROOVER, 2010)

Na Tabela 8 são apresentadas composições típicas do gás de aciaria descritas na literatura.

Tabela 8 – Composição gás de aciaria

Referência	(Turetta et al., 2017)	(CAPUTO, 2009)	(IEN, 2018)
<b>Espécie</b>			
$H_2$ (%)	3.0	0.7	3.0
$CO$ (%)	60.4	70.9	61.7
$CO_2$ (%)	15.1	12.5	19.7
$N_2$ (%)	21.2	15.6	15.6
$O_2$ (%)	0.3	0.3	-

## 2.3 COMBUSTÃO E TERMODINÂMICA

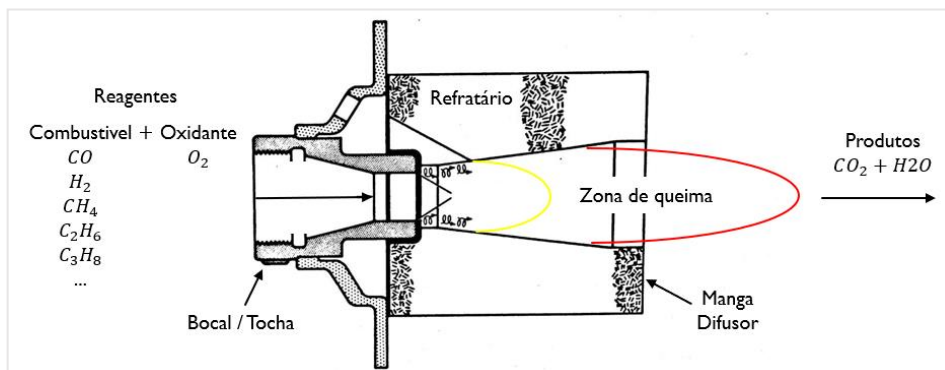
A combustão é a principal fonte de calor utilizada pela indústria, por razões econômicas e históricas (Glassman et al., 2015). Neste capítulo são tratados os conceitos necessários para compreensão do processo de combustão. São definidos conceitos termodinâmicos necessários para o desenvolvimento do modelo de velocidade de chama laminar, apresentação de características construtivas e operativas de queimadores industriais relevantes para a análise desenvolvida.

### 2.3.1 COMBUSTÃO

A combustão é um processo exotérmico de oxidação, no qual os constituintes do combustível são decompostos termicamente e recombinados a um agente oxidante, tipicamente o oxigênio presente no ar. A mistura de combustível e oxidante se dá o nome de reagentes, e as espécies químicas resultantes do processo são denominadas produtos de combustão (Turns, 2014).

Os queimadores são equipamentos que buscam proporcionar e manter uma combustão contínua, fornecendo gases reagentes à zona de reação e estatelando uma região geométrica onde o escoamento seja compatível ao comportamento da chama, como demonstrado na Figura 15 (Baukal, 2003).

Figura 15 – Diagrama esquemático queimador pré-misturado



Fonte: adaptado de (REED, 2016)

O ar atmosférico é utilizado na maioria dos processos de combustão como oxidante e pode ser descrito pela composição aproximada de, em média de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio em volume<sup>1</sup> (REED, 2016).

Os combustíveis gasosos utilizados na indústria são compostos majoritariamente por moléculas formadas de carbono e hidrogênio, conhecidos como hidrocarbonetos, tais como metano, propano entre outros. Também estão presentes nos supracitados combustíveis quantidades significativas de hidrogênio puro e monóxido carbono, espécies ainda com potencial de redução quando em contato com oxigênio em condições ideais.

### 2.3.1.1 ESTEQUIOMETRIA DE COMBUSTÃO

Após o processo de decomposição térmica do combustível presente nos reagentes, ocorre uma intensa liberação de calor, e a formação dos produtos de combustão. Tomando como base a conservação de massa e elementos químicos, fica claro que todos os elementos presentes nos reagentes devem aparecer de alguma forma nos produtos. Para fins de engenharia, é típico assumir que os produtos de combustão serão apenas as espécies químicas mais representativas e que geralmente, aparecem em maior volume no processo, estas sendo  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  e  $CO$  (British Gas, 2014).

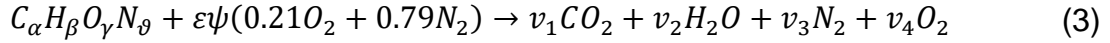
A combustão denominada estequiométrica ocorre quando a proporção entre combustível e oxidante é tal, que os produtos da queima sejam apenas água e dióxido de carbono (REED, 2016). Havendo excesso de oxidante, a mistura é chamada de “pobre”, e pode ser caracterizada tipicamente pela presença de oxigênio nos produtos da queima. De forma análoga, havendo um excesso de combustível frente ao volume de oxigênio necessário para uma combustão estequiométrica, a mistura é conhecida como “rica”. Neste cenário haverá a presença de combustível não queimado nos produtos de combustão e dependendo da composição do combustível, temperatura de chama e pressão, a formação de espécies químicas intermediárias do processo,

---

<sup>1</sup> De forma simplificada, na realidade outras espécies químicas estão presentes. De forma mais precisa 1% é composto por Argônio,  $CO_2$  e  $CO$  em diferentes proporções, mas para este estudo são tratados como nitrogênio.

como o monóxido de carbono e até o carbono em forma particulada (*soot*) (Segeler, 1956).

O volume ideal de ar teórico pode ser calculado através do balanceamento químico, como apresentado abaixo na Equação 3 e Equação 4 (Kirkpatrick, 2020).



$$\varepsilon = \frac{\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2}}{0.21} : v_1 = \alpha : v_2 = \frac{\beta}{2} : v_3 = \varepsilon * 0.79 + \frac{\vartheta}{2} : v_4 = \varepsilon(1 - \frac{1}{\varepsilon}) \quad (4)$$

Onde  $\alpha, \beta, \gamma, \vartheta$  representam respectivamente o número de átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, médios em uma molécula de combustível. As variáveis  $v_i$  representam os volumes molares de cada um dos produtos de combustão, respectivamente, dióxido de carbono, água, nitrogênio e oxigênio. Por fim,  $\varepsilon$  é a razão entre ar/combustível em base molar ou volumétrica<sup>2</sup> e  $\psi$  o fator de excesso de oxidante.

Assim sendo (em volume):

$$\varepsilon = \frac{\text{moles de ar}}{\text{moles de combustível}} : \psi = \frac{ar_{injetado}}{ar_{estequiometrico}} \rightarrow \text{excesso de oxidante} \quad (5)$$

A razão de equivalência ( $\phi$ ), é definida pela razão combustível – oxidante avaliada dividido pela razão combustível – oxidante estequiométrica, podendo ser calculada na base mássica ou volumétrica pela formula (Speight, 2019):

$$\phi = \frac{m_{comb}/m_{ox}}{(m_{comb}/m_{ox})_{est}} = \frac{n_{comb}/n_{ox}}{(n_{comb}/n_{ox})_{est}} \quad (6)$$

Onde  $n$  e  $m$  representam respectivamente o volume e a massa de cada parte envolvida. Os subscritos *comb*, *ox* e *est* denominam, combustível, oxidante e estequiométrico, respectivamente.

<sup>2</sup> Assumindo o comportamento de todas as espécies envolvidas como gases ideais.

Queimadores industriais tipicamente operam em uma razão ar/combustível ligeiramente pobre, entre 5% e 7% de excesso de ar, resultando em aproximadamente 1% de excesso de oxigênio (Garcia, 2002; Reed, 2016). Esta condição de operação é motivada por aspectos de segurança e eficiência (British Gas, 2014). A NFPA “*National Fire Protection Association*” estabelece que atmosferas ricas em combustível devem ser evitadas, por riscos de explosão (NFPA, 2010). Em campo, observa-se que operar em razão estequiométrica, não garante uma queima completa, por fatores relacionados a mistura do ar e combustível na região de chama e cinética química detalhada, uma vez que parte do oxigênio reage não somente com o combustível. Assim, uma mistura levemente pobre na prática, opera com uma taxa de conversão de combustível em calor mais alta que a estequiométrica (Reed, 2016).

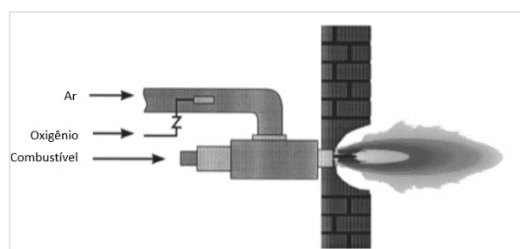
### 2.3.1.2 OXI-COMBUSTÃO

Em sistemas onde o agente oxidante é o ar atmosférico, parte do calor gerado no processo é absorvido pelo nitrogênio presente no ar, reduzindo assim a temperatura máxima da chama e aumentando o volume de gases produtos da combustão (Reed, 2016). Uma técnica utilizada para aumentar a temperatura máxima de chama, é o enriquecimento do ar de combustão com oxigênio (Trinks et al., 2003).

Esta técnica é tipicamente utilizada em aplicações onde há a necessidade de temperaturas elevadas, superiores a 1700 K, ou onde existem limitações quanto ao volume disponível para o escoamento dos gases de combustão (Thring, 1952).

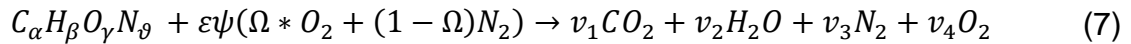
O enriquecimento por oxigênio é tipicamente realizado por meio da diluição de oxigênio no conduto de admissão dos queimadores (Fig.16). Valores usuais para este tipo de procedimento, ficam em torno de 22% a 35% de volume de oxigênio no ar de combustão final (Baukal, 2013).

Figura 16 - Queimador pré-misturado com enriquecimento de oxigênio



Fonte: adaptado de (Baukal, 2003)

O oxigênio utilizado no enriquecimento do ar de combustão é comumente tratado na equação de equilíbrio como um fator de enriquecimento  $\Omega$ , apresentada na Equação 7 (BAUKAL, 2000):



Sendo:

$$\Omega = \frac{0,21}{0,21 * \%O_{2acrescido} + (1 - \%O_{2acrescido})} \quad (8)$$

De acordo com Baukal (2013), é possível utilizar um queimador originalmente projetado para mistura ar/combustível com um enriquecimento até 31% de  $O_{2acrescido}$  ( $\Omega = 0.28$ ), sem a necessidade de modificações no projeto original. Em situações de enriquecimento a superior a 31%, podem ocorrer eventos de chamas instáveis, assim como a possível queima do refratário e/ou da tocha do queimador devido ao aumento na temperatura máxima de chama.

### 2.3.1.3 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico é uma métrica da energia liberada por unidade de massa de combustível na reação de combustão (Speight, 2019). O mesmo deve ser calculado considerando um processo de combustão estequiométrico, onde todo o combustível é convertido nas espécies químicas apresentadas na Equação (7) e posteriormente sendo trazidos a condição padrão ambiente seco (25 °C , 1 ATM, 0% UR) (ISO 6976, 2016; Turns, 2014).

O poder calorífico pode ser calculado assumindo a água, presente nos produtos de combustão, estando no estado gasoso, sendo este o poder calorífico inferior, ou assumindo que a água está no estado líquido, resultando no poder calorífico superior. A diferença entre os poderes caloríficos superior e inferior então se resume ao calor latente da massa de água contida nos produtos (Speight, 2019). Para a maioria das aplicações é utilizado o poder calorífico inferior por representar melhor a realidade operacional de sistemas térmicos (Garcia, 2002). Usualmente os fornecedores e fabricantes de gases combustíveis declaram esta grandeza junto as especificações

do combustível, além de ser utilizada em normas como parte dos requisitos e características de vários combustíveis (ANP, 2017).

O poder calorífico inferior (PCI) é definido pela Equação 9:

$$PCI = \left( \sum_{i=1}^{N_{iReagente}} n_{iR} * \overline{h_{f,i}^0} - \sum_{i=1}^{N_{iProduto}} n_{iP} * \overline{h_{f,i}^0} \right) \quad (9)$$

Sendo  $n_{i_x}$  a fração volumétrica das espécies (subscrito  $R$  reagentes  $P$  produtos) e  $\overline{h_{f,i}^0}$  é a entalpia de formação no estado referência.

Para o cálculo de poder calorífico superior (PCS) deve se acrescentar ao PCI o calor latente da água (44,010 J/mol) (Cox et al., 1989) presente nos produtos de combustão, como apresentado na Equação 10:

$$PCS = PCI + 44,010 \text{ J/mol}_{H_2O} * X_{h_2o} \quad (10)$$

Sendo  $X_{h_2o}$  o volume de água presente nos produtos, igual a  $v_2$ .

## 2.4 MECANISMO DE REAÇÃO

A descrição e entendimento das reações químicas, é um passo fundamental para a compreensão da combustão e seus mecanismos mais relevantes. Por meio dos estudos da cinética química é possível elaborar modelos que descrevem a taxa de reação dos processos químicos envolvidos na combustão (Glassman et al., 2015). A forma mais simples de se realizar essa descrição é por meio dos mecanismos de reações globais, em que a reação é descrita apenas em uma etapa de transformação, dependente das concentrações das espécies químicas mais relevantes nos processos e um coeficiente da velocidade global de reação (Barnard & Bradley, 1984).

No estudo da combustão, este mecanismo é a representação da taxa de transformação do combustível em produtos de combustão. A velocidade da reação é

determinada pelo fator  $k_G(T)$  que varia com relação a temperatura<sup>3</sup> multiplicado pelas concentrações de combustível e oxidante, elevados a expoentes determinados experimentalmente. A forma mais simples desta expressão é a formulação biomolecular em uma etapa apresentada na Equação 11 (Turns, 2014):

$$\frac{d[\text{Comb}]}{dt} = -k_G(T) * [X_C]^m * [X_O]^n \quad (11)$$

Sendo  $X_i$  a notação para a concentração molar das espécies ( $C$  – combustível e  $O$  – oxidante, em  $kmol/m^3$ ), e as constantes  $n$  e  $m$  são valores determinados a partir do ajuste do modelo baseado em resultados experimentais (Turns, 2014). O ajuste das variáveis  $k_G(T)$ ,  $n$  e  $m$  é tipicamente dependente de uma faixa de temperatura e pressão em que os dados experimentais utilizados, foram medidos. A Equação (11) é representada com o sinal negativo, denominando a taxa de consumo ou “destruição” do combustível em função do tempo.

O coeficiente  $k_G(T)$  é geralmente representado pela formulação empírica de Arrhenius e/ou pela sua forma modificada, apresentada na Equação 12:

$$k_G(T) = A * T^b * e^{\frac{-E_A}{R_u * T}} \quad (12)$$

Segundo Arrhenius, é necessário que os reagentes envolvidos, absorvam uma quantidade inicial de energia para que reação possa ser iniciada, esse valor é chamado de energia de ativação ( $E_A$ ) (Glassman et al., 2015). O fator  $A$  presente na formulação é denominado fator de frequência, assim como o expoente  $b$ , está atrelado a temperatura necessitando, para o mecanismo global, de ajustes com base em dados experimentais.

De forma geral, o mecanismo global simplificado em uma etapa é utilizado para modelagem de fenômenos físicos, pois relaciona a taxa de reação com a velocidade e espessura de chama. Quando se tem o objetivo de determinar o comportamento de espécies químicas e a formação de poluentes, este modelo não deve ser utilizado, pois não descreve de forma detalhada a formação dos produtos. Na prática, o

---

<sup>3</sup> Em linhas gerais, quanto maior a temperatura mais rápida será a reação (Green & Southard, 2019).



processo de combustão envolve uma grande variedade de reações, podendo facilmente chegar a centenas por espécies (Law, 2006).

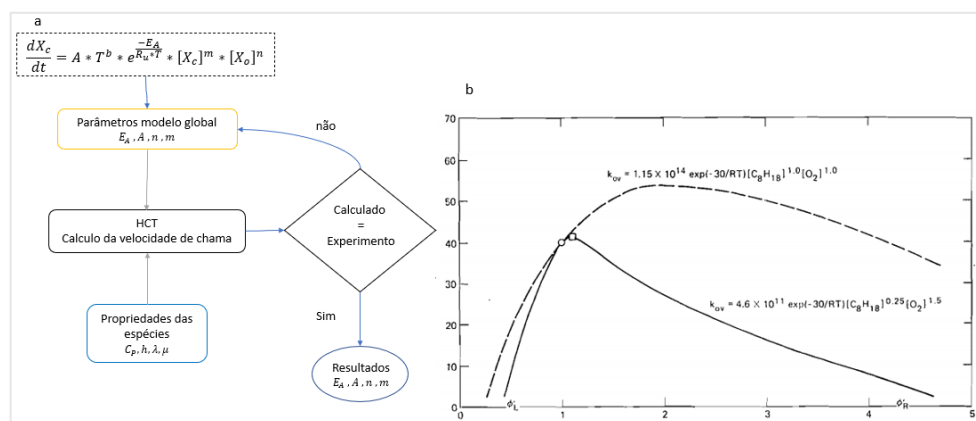
Em casos onde há o interesse em descrever o comportamento de espécies químicas intermediárias podem ser elaborados mecanismos de duas e ou mais etapas, onde a sequência de equações descreve a formação e transformação de cada espécie desejada (Turns, 2014).

No início da década de 80, Westbrook e Dryer (1981) publicaram um longo trabalho descrevendo mecanismos globais e semi-globais (duas ou mais etapas), para diversos hidrocarbonetos. Os autores utilizando o código computacional HCT (“*Hydrodynamic, Chemistry and Transport*”), escrito por Lund, (1978), desenvolvido com a finalidade de resolver problemas unidimensionais, envolvendo cinética química e fenômenos de transporte. A partir de dados experimentais os autores determinaram valores para as constantes da equação 12, afim de que a velocidade laminar de chama calculada utilizando HCT fossem condizentes com os experimentos. O processo iterativo é descrito na Figura 17 (a) e exemplificado na Figura 17 (b) onde diferentes valores para as constantes  $A, E_A, m, n$  são utilizados para um mesmo combustível ( $C_8H_{18}$ ).

Figura 17 – Ajuste modelos globais

a) Fluxograma de ajuste dos parâmetros  $E_A, A, m, n$ .

b) Resultado de ajuste do  $C_8H_{18}$



Fonte: adaptado de (Westbrook & Dryer, 1981)

Os autores Westbrook *et al.*, (1981) fixaram  $E_A$  em valores predeterminados em estudos anteriores e utilizaram a equação de Arrhenius simplificada (com o fator  $b$  nulo) por conveniência. Os resultados podem ser vistos na Tabela 9 abaixo:

Tabela 9 – Parâmetros do modelo global simplificado

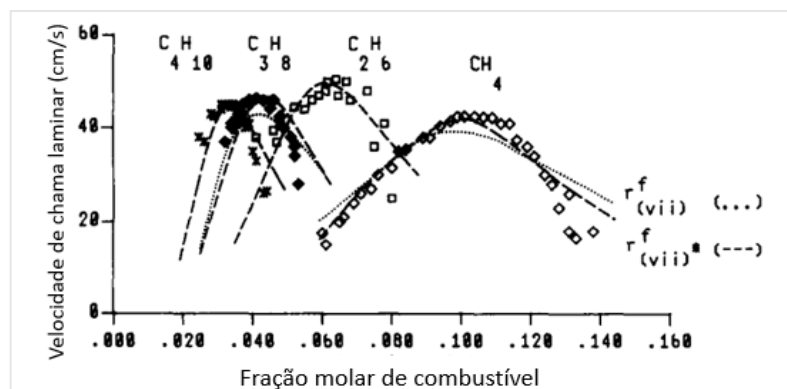
Combustível	Fator pré-exponencial, $A^a$	Temperatura de ativação, $E_a/R_a$ (K)	Fator, $m$	Fator, $n$
CH <sub>4</sub>	$1,3 \times 10^8$	24 358 <sup>b</sup>	-0,3	1,3
CH <sub>4</sub>	$8,3 \times 10^5$	15 098 <sup>c</sup>	-0,3	1,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$1,1 \times 10^{12}$	15 098	0,1	1,65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$8,6 \times 10^{11}$	15 098	0,1	1,65
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$7,4 \times 10^{11}$	15 098	0,15	1,6
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$6,4 \times 10^{11}$	15 098	0,25	1,5
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$5,7 \times 10^{11}$	15 098	0,25	1,5
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	$5,1 \times 10^{11}$	15 098	0,25	1,5
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	$4,6 \times 10^{11}$	15 098	0,25	1,5
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	$7,2 \times 10^{12}$	20 131 <sup>d</sup>	0,25	1,5
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	$4,2 \times 10^{11}$	15 098	0,25	1,5
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	$3,8 \times 10^{11}$	15 098	0,25	1,5
CH <sub>3</sub> OH	$3,2 \times 10^{12}$	15 098	0,25	1,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,5 \times 10^{12}$	15 098	0,15	1,6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$2,0 \times 10^{11}$	15 098	-0,1	1,85
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	$1,6 \times 10^{11}$	15 098	-0,1	1,85
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2,0 \times 10^{12}$	15 098	0,1	1,65
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$4,2 \times 10^{11}$	15 098	-0,1	1,85
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$6,5 \times 10^{12}$	15 098	0,5	1,25

<sup>a</sup>As unidades de  $A$  estão de acordo com as concentrações na Eq. 11 expressas em unidades mol/cm<sup>3</sup>, isto é,  $A[=(\text{mol/cm}^3)^{1-m-n}]/\text{s}$ .  
<sup>b</sup> $E_a = 48,4$  kcal/mol.  
<sup>c</sup> $E_a = 30$  kcal/mol.  
<sup>d</sup> $E_a = 40$  kcal/mol.

Fonte: (Turns, 2014) adaptado de (Westbrook & Dryer, 1981))

Utilizando como base o trabalho supracitado, Jones (1988) desenvolveu mecanismos de duas etapas para hidrocarbonetos alcanos. Os autores elaboram o modelo de propagação de chama baseado na teoria de Mallard e Le Chatelier (1883), dividindo a chama em duas zonas, preaquecimento e zona de reação. As propriedades de transporte foram avaliadas seguindo o modelo de Mason (1962) e propriedades termodinâmicas de Gordon (1993). Os resultados foram comparados aos dados experimentais de Warnatz, (1981) e apresentaram boa coerência (Fig.18).

Figura 18 – Comparação de resultados experimentais com modelo de duas etapas.



Fonte: adaptado de (Jones & Lindstedt, 1988)

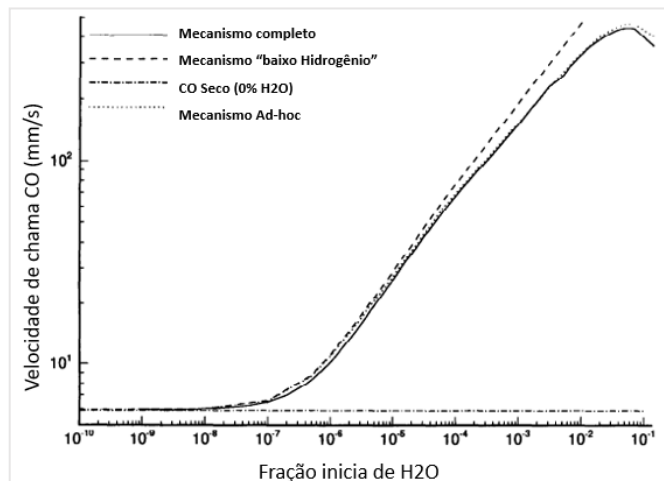
Por vezes, é necessária a inclusão de espécies que não sofrem transformação no mecanismo de reação global, porém influenciam na velocidade de reação. Um exemplo disso pode ser visto nos trabalhos de Yetter *et al*, (1988), em que os autores apresentam cinco modelos e conjuntos de parâmetros para a oxidação do monóxido de carbono, incluindo a concentração do vapor d'água no modelo. Note que a quantidade de água presente nos produtos será exatamente a mesma que a presente nos reagentes. A inclusão então parte da observação da relevância da concentração do vapor d'água na velocidade de reação (consequentemente na velocidade de queima) do monóxido de carbono. Este efeito é ainda mais acentuado em razões de equivalência inferiores a 1. Sendo o mecanismo descrito na forma (Equação 13):

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -k_G(T) * [X_c]^m * [X_o]^n * [X_{H_2O}]^l \quad (13)$$

Onde  $l$  é o expoente responsável por ajustar o efeito da água na velocidade de reação. Este expoente assim como todos os outros é determinado experimentalmente.

Posteriormente, Rightley (1997) elaboraram a representação gráfica da relação entre a concentração de água e a velocidade de chama do monóxido de carbono, apresentado na Figura 19:

Figura 19 – Velocidade de queima laminar do CO em função da concentração de água



Fonte: adaptado de: (Yetter et al., 1988)

Em estudo dedicado ao assunto, Scholte (1959c) avaliam tanto a influência da adição de água quanto a de hidrogênio na combustão do monóxido de carbono. O

estudo conclui que há uma relação quadrática entre a adição de hidrogênio, até 4% em fração volumétrica, e o aumento na velocidade de queima da mistura. A relação pode ser expandida para o hidrogênio como átomo, não apenas a espécie, assim a mesma correlação é válida para adição de água, hidrogênio e deutério.

Utilizando o código computacional desenvolvido por Kee (1985), e o código supracitado HCT, desenvolvido por Lund (1978), os autores, Marinov *et al.*, (1996) calcularam o modelo aproximado de oxidação global do hidrogênio. Segundo os autores a mecanismo global de reação pode ser descrito pela Equação 14:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -1.8 * 10^{13} * e^{\frac{17614}{T}} * [H_2]^1 * [O_2]^{0.5} \quad (14)$$

De forma análoga, Zhang (2017), desenvolveram mecanismos globais para o hidrogênio em duas faixas distintas de concentração, inferior a 20% de hidrogênio no reagente e superior a 20%. A modelagem matemática para o cálculo da velocidade laminar de propagação utilizada foi a proposta por Mallard *et al.*, (1883) e será discutida no decorrer deste trabalho. Os autores utilizaram medições experimentais de sete outros trabalhos para efetuar a calibração do modelo. As equações (15,16) apresentadas são:

$$H_2 > 20\% \rightarrow \frac{d[H_2]}{dt} = 2.6 * 10^{10} * e^{-\left(\frac{0.72 * 10^8}{RuT}\right)} * [H_2]^{0.2} * [O_2]^{1.2} \quad (15)$$

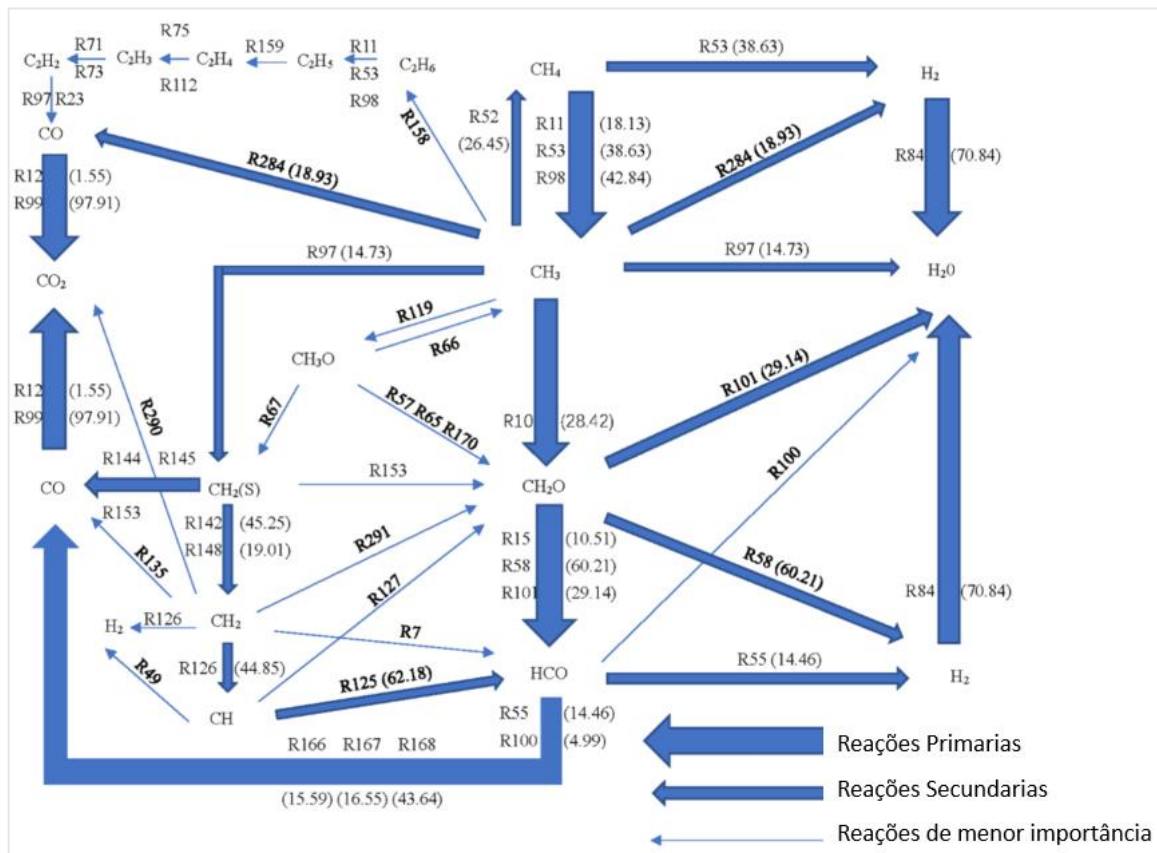
$$H_2 \leq 20\% \rightarrow \frac{d[H_2]}{dt} = 6 * 10^{13} * e^{-\left(\frac{1.65 * 10^8}{RuT}\right)} * [H_2]^1 * [O_2]^{0.5} \quad (16)$$

Zhang enaltece a necessidade de dois conjuntos de parâmetros pelas não linearidades existentes em baixas concentrações de hidrogênio.

Outra consideração relevante é a interação entre as diversas reações que compõem o complexo processo de combustão. Quando descrito de forma detalhada, o processo de combustão conta com inúmeras rotas e reações que devem ser consideradas para descrição fiel do fenômeno. Diversas reações tem como produto as mesmas espécies químicas, assim sendo originadas por rotas distintas. Esta característica torna o problema matematicamente complexo (Jarosinski & Veysiere,

2009). O diagrama (Figura 20) elaborado por Hu *et al.*,(2020), que realizou estudos com misturas de  $CH_4/H_2/CO/CO_2/N_2$ , utilizando o código PREMIX desenvolvido por Kee *et al.*,(1985) em conjunto com o mecanismo desenvolvido por Wang (2007) ilustra as diversas rotas (indicadas pelas letras “R”) a qual espécies químicas envolvidas no processo podem ser formadas e decompostas. O estudo foi realizado utilizando um mecanismo composto de 784 reações elementares e 111 espécies químicas.

Figura 20 – Diagrama de reações e intensidades



Fonte: adaptado de (Hu et al., 2020)

Cada seta na Figura 20 representa uma rota de formação de uma dada espécie química. A largura das setas indica a preferência e relevância da rota de formação.

## 2.5 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

A temperatura adiabática de chama é um conceito teórico, sendo descrito como a temperatura dos produtos da combustão, assumindo que todo o calor liberado na

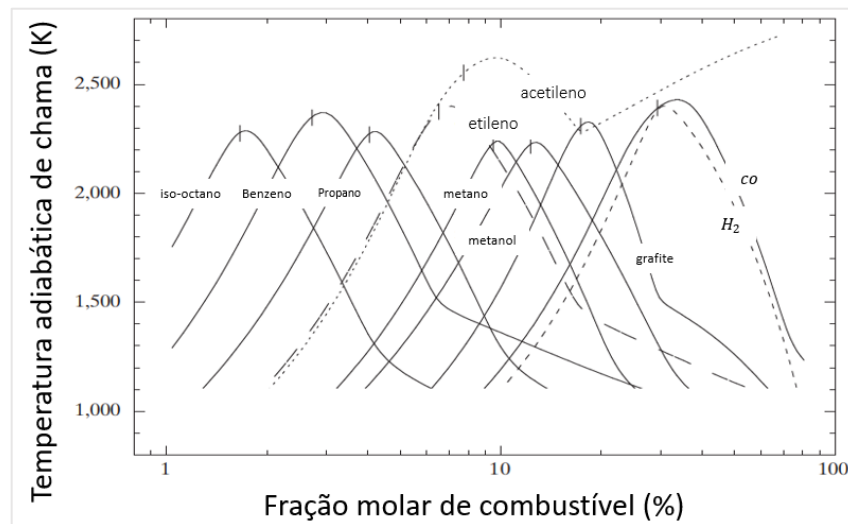
reação seja transferido apenas aos produtos da combustão (Glassman et al., 2015). Utilizando o balanceamento químico descrito anteriormente, a massa dos produtos é determinada de forma direta, possibilitando então calcular a temperatura adiabática de chama segundo a formulação (Equação 17):

$$\sum_{i=1}^{N_R} H_{R_i}(T_{inicial}, P) = \sum_{i=1}^{N_P} H_{P_i}(T_{adiabatica}, P) \quad (17)$$

Onde  $H_{R_i}$  representa a entalpia de cada uma das espécies reagentes e  $H_{P_i}$  a entalpia dos produtos.

Para este cálculo devem ser usados dados das propriedades termodinâmicas oriundos de dados experimentais previamente obtidos (Sharma & Mohan, 1984). A temperatura mais alta ocorre para a condição estequiométrica, havendo a conversão completa do combustível sem excesso ou falta de oxigênio. Na Figura 21 são apresentadas as temperaturas adiabáticas de chama de várias espécies típicas em diferentes relações de ar/combustível.

Figura 21 - Temperatura adiabática de chama

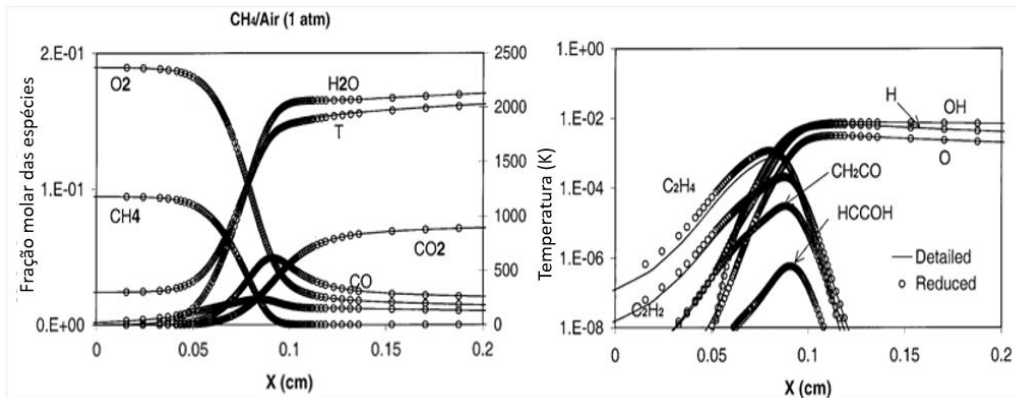


Fonte: Adaptado de (Law, 2006)

Para fins de engenharia, é típico descrever a reação de combustão assumindo equilíbrio global simplificado (Equação 11), porém na realidade, posterior a decomposição térmica inicial do combustível, múltiplas espécies químicas são

formadas e dissociadas em um curto período de tempo. Abaixo na Figura 22, são apresentadas as concentrações de algumas espécies químicas durante a queima do metano e os radicais que aparecem no processo de dissociação (Lu et al., 2001).

Figura 22 - Produtos de reação de combustão - metano

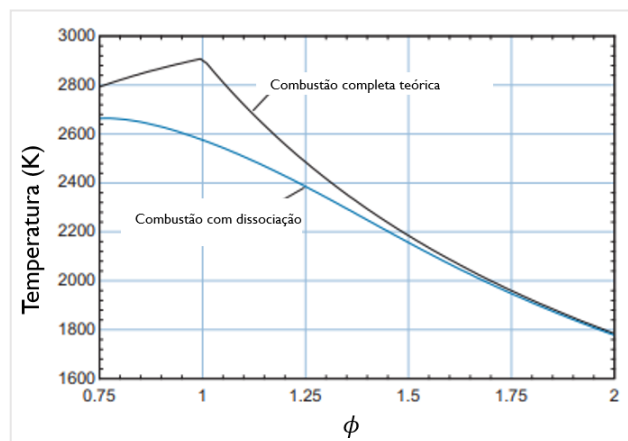


Fonte: (Lu et al., 2001)

Conseqüentemente, parte da energia liberada pelos reagentes durante a combustão é empregada em processo de dissociação e formação de espécies não descritas no equilíbrio simplificado.

Dessa forma, a temperatura adiabática de chama, quando considerados efeitos de dissociação e formação de espécies menos representativas, é menor que a calculada pelo equilíbrio simplificado (Mellor, 1990). A Figura 23 apresenta uma comparação entre a temperatura adiabática de chama do acetileno ( $C_2H_2$ ) em uma análise simplificada (combustão completa teórica) e incluindo efeitos de dissociação.

Figura 23 - Temperatura adiabática de chama Acetileno



Fonte: adaptado de (Klein & Nellis, 2011)

A determinação da composição detalhada dos produtos de combustão pode ser calculada por diversas técnicas iterativas, ancoradas na primeira e segunda leis da termodinâmica (Kuo, 2005). Os códigos desenvolvidos por Gordon (1994), realiza a minimização da energia livre de Gibbs da mistura para determinar o estado de maior estabilidade, sendo a tendência natural do sistema se deslocar para esta condição (Atkins, P. & Paula, 2009). Já Olikara (1975) efetua este cálculo para uma reação com 11 espécies químicas como produtos, e 7 reações intermediárias para determinar suas concentrações no domínio do tempo e prever a formação de poluentes em motores a combustão interna. Analogamente, Way (1976) aplicou a mesma técnica com 12 espécies e 18 reações. Já Kirkpatrick (2020) disponibilizou códigos desenvolvidos em MATLAB para combustíveis utilizados na indústria automobilística como etanol, gasolina e diesel, utilizando 10 espécies e 6 reações. Outros autores que aplicaram a mesma técnica são García-Oliver *et al.*, (2019) e Neto (2012). Buscando reduzir o custo computacional da solução matemática iterativa, Zhou (1999) desenvolveu um algoritmo utilizando redes neurais, e como massa de dados para treino da rede neural, dados coletados de trabalhos anteriormente citados. Pela própria natureza da implementação de redes neurais, o algoritmo requer longos períodos de aprendizado de máquina onde a rede neural é treinada.

## 2.6 TIPOS DE CHAMA

A chama pode ser definida como uma onda, na qual uma rápida reação química exotérmica ocorre, viajando a velocidades subsônicas, governada por uma combinação de fenômenos de condução de calor e massa, e características do escoamento (Sharma & Mohan, 1984).

Podem ser definidas duas formas distintas de regime de combustão, o regime de propagação pré-misturada, e chama de difusiva. Na combustão pré-misturada o combustível e oxidante são previamente misturados, não havendo um gradiente de concentração de combustível nos reagentes. Equipamentos que operam neste regime de combustão têm ganhado popularidade no mercado, consequência de sua boa performance e baixo nível de emissões, se comparado a equipamentos de chama difusiva. A boa performance é atribuída ao baixo volume de excesso de ar necessário

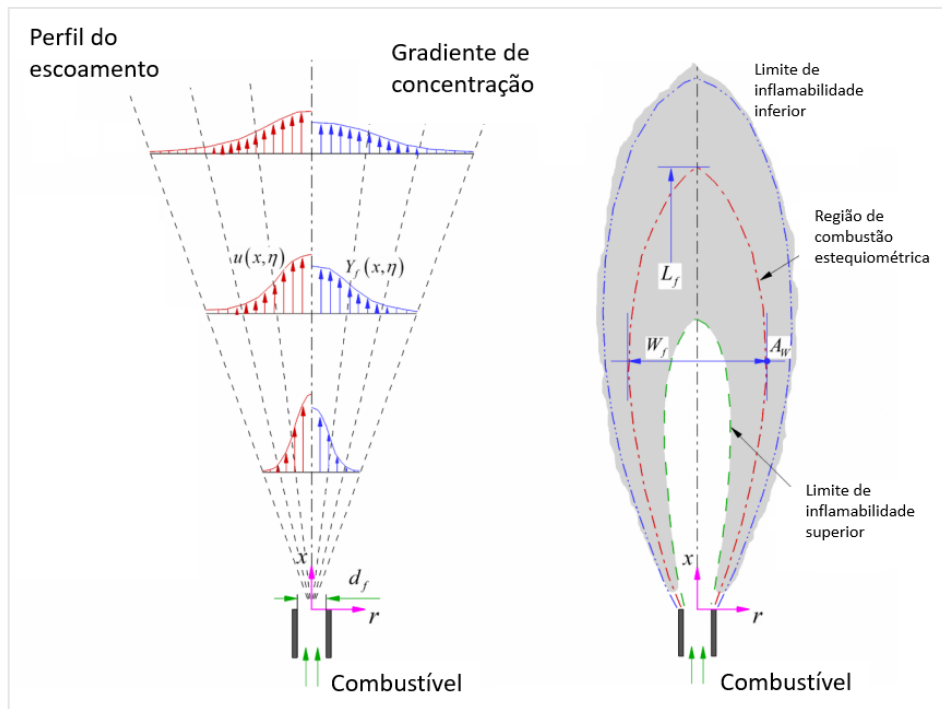


para garantir a combustão completa neste regime de combustão (Raleigh, 2008). O controle de emissões (principalmente baixos níveis de óxido nitroso  $NO_x$ ), é consequência de um regime de operação com uma boa distribuição de temperatura, homogênea na região de chama, que opera em baixas temperaturas na ordem de 1300K (Baukal, 2004). Dessa forma não, estabelecendo as condições necessárias para a formação da maioria dos poluentes que se formam a temperaturas mais elevadas (Mukhopadhyay & Sen, 2019).

Queimadores e turbinas projetados para operar nesta condição, requerem instrumentação específica para o controle fino da mistura e fluxo de reagentes, visando manter uma chama estável, evitando a ocorrência de retorno de chama (*Flashback*) e o sopro de chama (*Blow Off*). Outro aspecto relevante que deve ser observado é a incapacidade destes equipamentos operar em condições onde haja variação na composição do combustível fornecido, por exemplo gases de processo e ou mudança na composição do gás natural fornecido pelo supridor local. Por operarem em faixas de composição de reagentes, é importante avaliar previamente a possibilidade de flexibilização e a robustez do sistema de controle do equipamento para garantir uma chama estável (Dunn-Rankin & Therkelsen, 2016).

A chama difusiva pode ser melhor definida como uma reação de combustão governada pelo fenômeno da mistura, ou seja, a mistura de combustível ao oxidante, ou vice versa, até que a razão de equivalência ideal para sustentar a chama seja atingida (Glassman et al., 2015). A Figura 24 representa o gradiente de concentração, perfil de velocidade e região de chama em uma chama difusiva. Nela é possível observar uma característica importante, a região de reação irá existir cobrindo diferentes razões de concentração ar/combustível. Esse fenômeno é tipicamente associado como a causa de altos níveis de emissões de poluentes, consequentes de diferentes temperaturas na região de reação e regimes de queima, com regiões de chamas ricas, propensas a formação de CO e chama pobre propensas a formação de  $NO_x$  (Segeler, 1956).

Figura 24 – Escoamento, gradiente de concentração e perfil de chama difusiva.



Fonte: (Kang et al., 2016)

Outra forma de entender o fenômeno, é que o regime de chama difusiva possui um grau a mais de liberdade (gradiente de concentração) que a chama pré-misturada. Isso torna equipamentos projetados para operar neste regime mais robustos, uma vez que diferentes condições de turbulência, concentração e velocidade de escoamento são estabelecidas no combustor, garantindo um maior domínio onde possa existir uma posição de equilíbrio entre a velocidade do escoamento e a velocidade de queima (Driscoll et al., 2007).

## 2.7 VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA

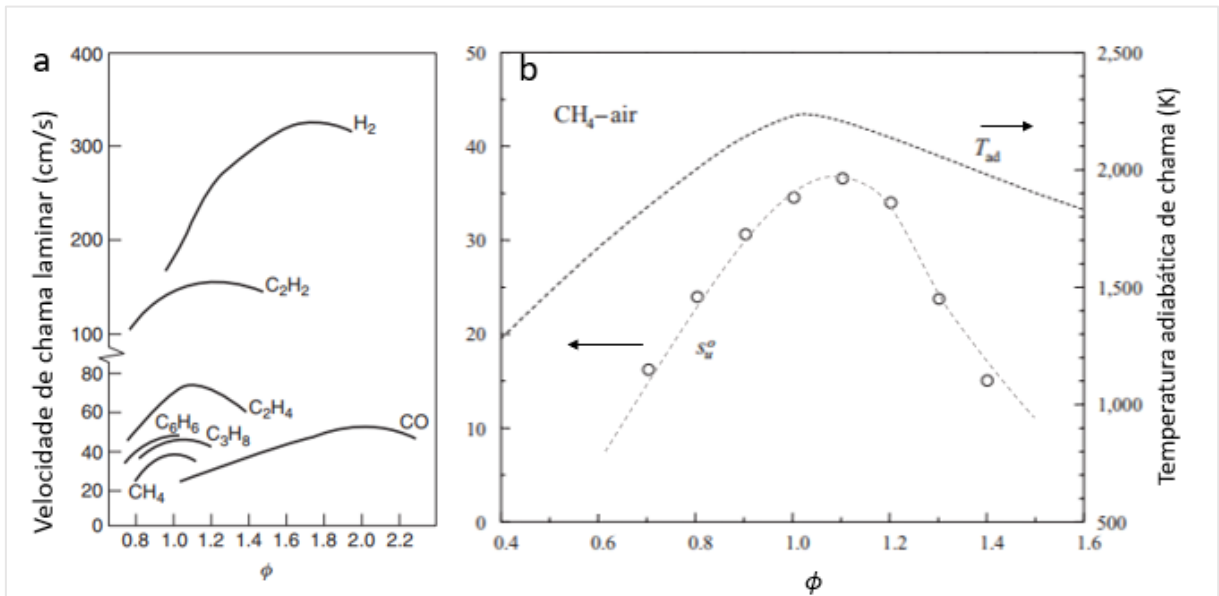
A velocidade de queima é a taxa a qual a zona de reação se propaga em uma reação contínua, autossustentada por uma mistura de combustível e oxidante (Turns, 2014). A composição química dos reagentes, propriedades termodinâmicas e de transporte afetam diretamente esta grandeza (Glassman et al., 2015). Por se tratar de uma reação de oxidação, a velocidade da chama, está diretamente relacionada a temperatura da reação (temperatura adiabática de chama), seguindo a mesma

tendência (máxima próxima da razão estequiométrica) (Kuo, 2005). A Figura 25, ilustra este comportamento e característica.

Figura 25 – Velocidade de chama combustíveis gasosos

a) Velocidade laminar de chama de vários combustíveis

b) Temperatura adiabática de chama e velocidade laminar de propagação CH4



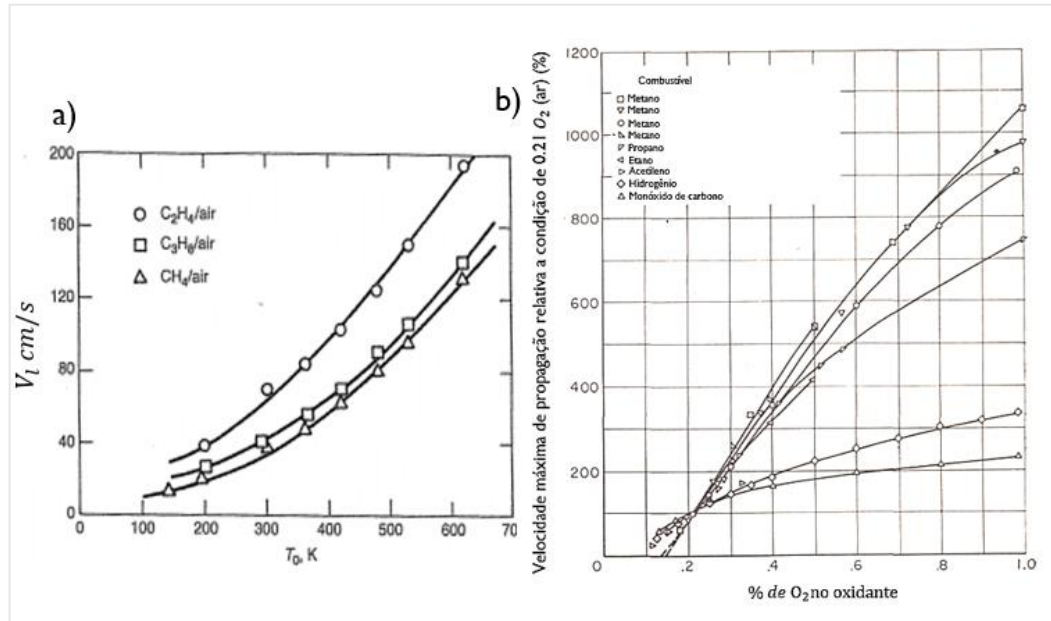
Fonte: adaptado de (Glassman et al., 2015; Law, 2006)

Para os queimadores, a velocidade de propagação é uma grandeza de suma relevância, pois estabelece um dos limites de operação destes equipamentos, onde só é possível injetar uma quantidade de mistura ar/combustível, tal qual a chama seja capaz de consumi-los. Caso estes limites não sejam respeitados pode ocorrer o afastamento da chama e ou o retorno da chama para dentro da tubulação de admissão (British Gas, 2014; Spalding, 1979).

As condições iniciais de temperatura, composição e pressão dos reagentes afetam diretamente a velocidade de propagação de chama. O aumento na temperatura inicial da mistura, resulta em uma elevação na temperatura adiabática de chama, que em consequência, aumentará a velocidade de propagação de chama da mistura. O enriquecimento do ar de combustão com oxigênio (oxi-combustão) tem efeito semelhante. Estes fenômenos podem ser visualizados na Figura 26, onde são apresentados resultados experimentais que retratam este comportamento.

Figura 26 –Efeitos de temperatura inicia e concentração de  $O_2$ 

- a) Efeito de variação da temperatura dos reagentes na velocidade de queima de hidrocarbonetos  
 b) Efeito da concentração de  $O_2$  na velocidade de queima em diversos combustíveis gasosos



Fonte: (adaptado de: (Barnett & Hibbard, 1957; Kuo, 2005))

A propagação de chama é tipicamente estudada em dois regimes distintos, laminar e turbulento. A velocidade de chama laminar é definida como a velocidade de uma chama adiabática, unidimensional, propagando-se em regime permanente (tanto a montante quanto a jusante) (Burke et al., 2016). A partir desta definição, é possível realizar cálculos usando códigos computacionais, para definição de modelos cinéticos, considerando a existência de uma base de dados para propriedades termodinâmicas e de transporte (Jarosinski et al., 2009; Konnov et al., 2018; Machado, 2012). No entanto, partindo da definição apresentada, não é viável medir esta grandeza de forma direta, visto que não é possível anular completamente efeitos de perturbação nos reagentes que adentram a região de queima, efeitos de expansão térmica dos gases, interação entre a chama e as paredes que limitam a região de experimento (tubo de choque, bico de Bunsen, etc.), efeitos decorrentes de propagação de ondas acústicas entre outros (Davis et al., 1996; Lewis & von Elbe, 1934). Durante mais de um século, diversos procedimentos e experimentos associados a modelos matemáticos foram desenvolvidos com intuito de medir a velocidade laminar de propagação de forma adequada, minimizando os efeitos supracitados (Selle et al., 2011).

Abaixo são apresentadas a descrição e imagem ilustrativa (Figura 27) de alguns dos métodos mais utilizados para esta medição:

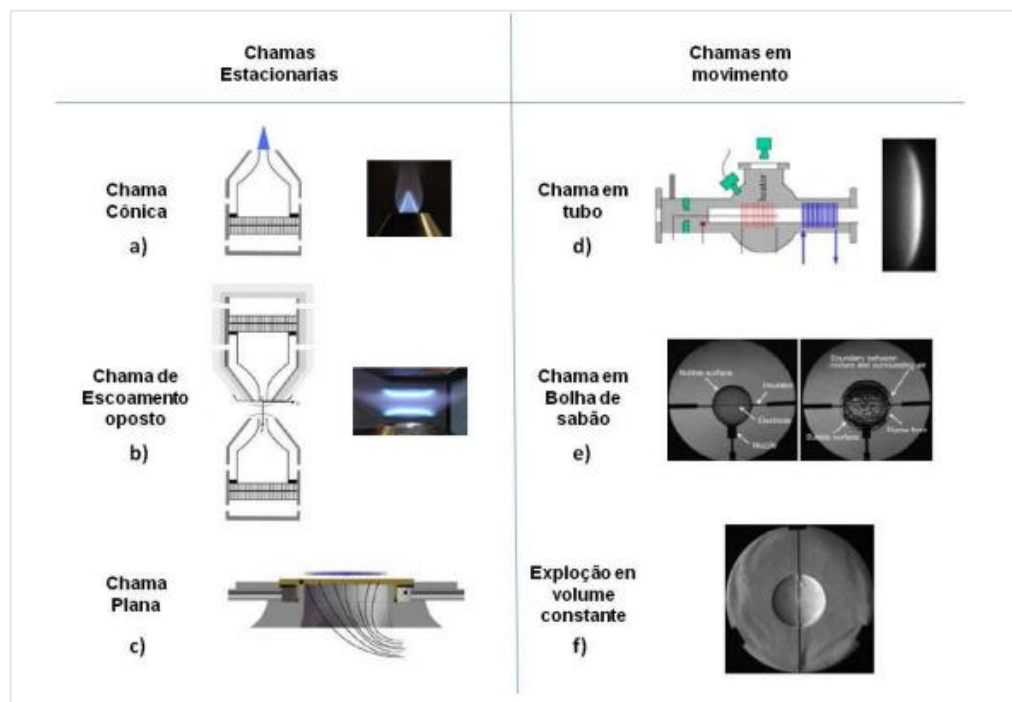
- a) Método da chama cônica: uma chama é estabelecida no topo da tocha, que consiste de um conduto cilíndrico para a misturar oxidante/combustível. Por meio de análise de imagem e medição da vazão dos reagentes, a velocidade é calculada, associada ao ajuste geométrico necessário pelo formato cônico da chama (Law, 2006).
- b) Método do escoamento oposto: consiste em posicionar dois queimadores apontados um de frente para o outro no mesmo plano. Cada queimador possui dois condutos concêntricos, contendo no conduto interior a mistura ativa combustível/ar e no conduto externo um gás inerte que servira como barreira para evitar interação da reação com o ar externo. A velocidade axial dos reagentes é utilizada para determinar a velocidade de queima laminar (Konnov et al., 2018).
- c) Método de chama plana: na saída de um conduto de admissão contendo a mistura de reagentes desejada é colocada um disco de meio poroso e/ou uma série de tubos de diâmetro inferior ao conduto principal, com objetivo de eliminar o perfil de velocidade existente dentro da admissão decorrente da fricção do fluido com as paredes. A mistura é acesa na saída deste aparelho e a velocidade é medida a partir da vazão de gás no conduto principal. A chama estando estacionária e próxima a saída de gás, as velocidades devem ser iguais (Patinõ, 2017).
- d) Método da chama confinada em tubo: a mistura contendo os reagentes é adicionada a um tubo de seção conhecida e isolado. Uma das extremidades é aberta e a mistura é acesa pela outra extremidade por uma centelha. A propagação da chama é analisada por imagens capturadas em alta velocidade ou pela medição do tempo entre a centelha inicial e a extinção da chama no final do conduto (Barnett & Hibbard, 1957).
- e) Método da bolha de sabão: a mistura de reagentes é contida em uma bolha de sabão. A mistura então é acesa por uma faísca no centro, causando a expansão da frente de chama de forma radial. Como o gás está contido em uma película de sabão flexível a pressão permanece constante assim como isolada do meio externo. Por meio de fotografias em alta velocidade a variação

do raio da frente de chama é calculado, determinando assim a velocidade de propagação laminar (Glassman et al., 2015).

- f) Método da explosão em volume constante: a mistura de reagentes é colocada em um compartimento cilíndrico ou esférico rígido. Após um período de tempo, utilizado para garantir estabilidade e equilíbrio do sistema, a mistura é acesa no centro por uma centelha. A expansão da frente de chama é acompanhada por captura de imagens assim como o aumento da pressão no interior do compartimento. É possível então calcular a velocidade de propagação laminar a partir de dados termodinâmicos das espécies presentes no experimento e da análise das imagens (Turns, 2014).

Alguns destes métodos podem ser vistos na Figura 27 abaixo:

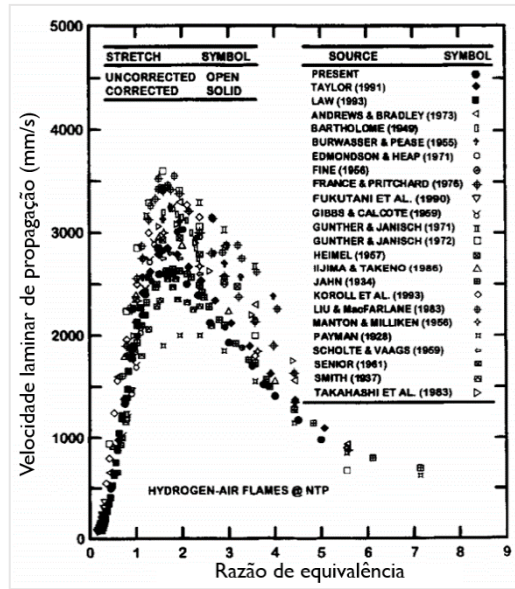
Figura 27 – Métodos de medição velocidade de chama laminar



Fonte: (Patinõ, 2017)

Alguns autores sustentam que medições das velocidades de propagação devem ser utilizados como valores de referência estimativa (British Gas, 2014). Na Figura 28, Aung *et al.*, (1997) apresentam os resultados experimentais de 25 autores para a velocidade de propagação laminar do hidrogênio a condições padrão. Os resultados seguem a mesma tendência, porém, com um espalhamento representativo.

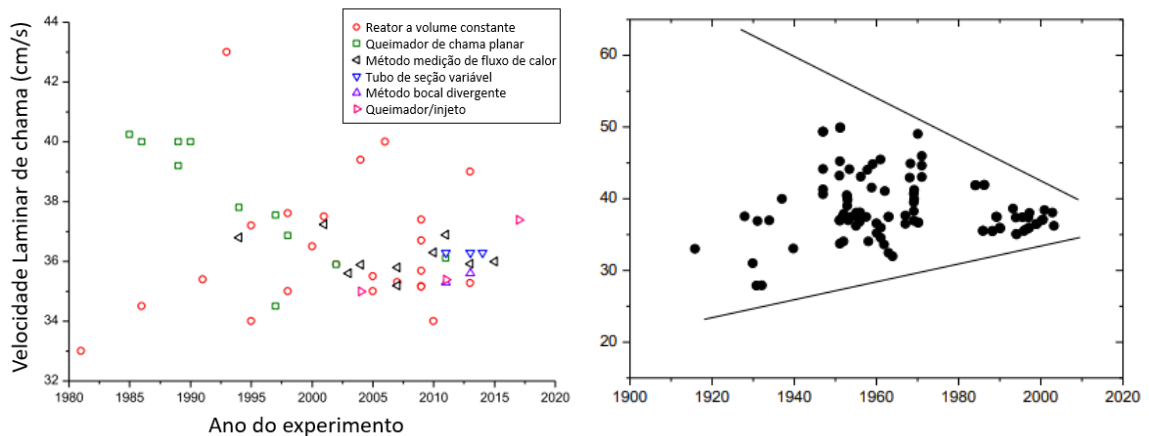
Figura 28 - Velocidade de propagação laminar do hidrogênio



Fonte: adaptada de (Aung et al., 1997))

Com o passar dos anos, o acúmulo de conhecimento e o melhor entendimento dos mecanismos que afetam as medições da velocidade de chama propiciaram uma tendência de redução no espalhamento dos dados e incerteza de medições como ilustrado abaixo na Figura 29 e com dados compilados por Bosschaart *et al.*,(2004) presentes na Tabela 10 que trazem medições de CH<sub>4</sub>/ar, 1 atm, estequiométrico ao longo dos anos.

Figura 29 - Evolução nas medições da velocidade de propagação de chama laminar do metano  $\phi = 1$



Fonte: (Konnov et al., 2018; Wu, 2017)

Tabela 10 – Velocidade de chama laminar metano+ar  $\phi = 1$  ao longo dos anos.

Ano	Método	$V_l$ (cm/s)
1953	Chama cônica	39.7
1961	Explosão em volume constante	35.1
1967	Chama confinada em tubo	33
1968	Chama cônica	42.1
1969	Chama cônica	37
1970	Chama plana	35.7
1971	Chama cônica	39.7
1972	Explosão em volume constante	42.6
1972	Chama plana	41.5
1984	Chama cônica	39.2
1986	-	34.9
1988	Explosão em volume constante	34.5
1990	Escoamento oposto	40
1993	Escoamento oposto	40.5
1994	Chama plana	37
1995	Explosão em volume constante	36.8
1997	Escoamento oposto	34.9
1998	Escoamento oposto	36.7
2000	Explosão em volume constante	36.8
2002	Chama plana	35.7

Fonte: adaptado de (Bosschaart & De Goey, 2004)

Trabalhos recentes têm utilizado técnicas para eliminar efeitos de estiramento e distorção da frente de chama que influenciavam em experimentos passados (Brequigny et al., 2019). Uma discussão clara e extensa sobre o tema é realizada por Law (2007), demonstrando que os efeitos de estiramento de chama explicam o espalhamento de dados de medições anteriores a estas técnicas.

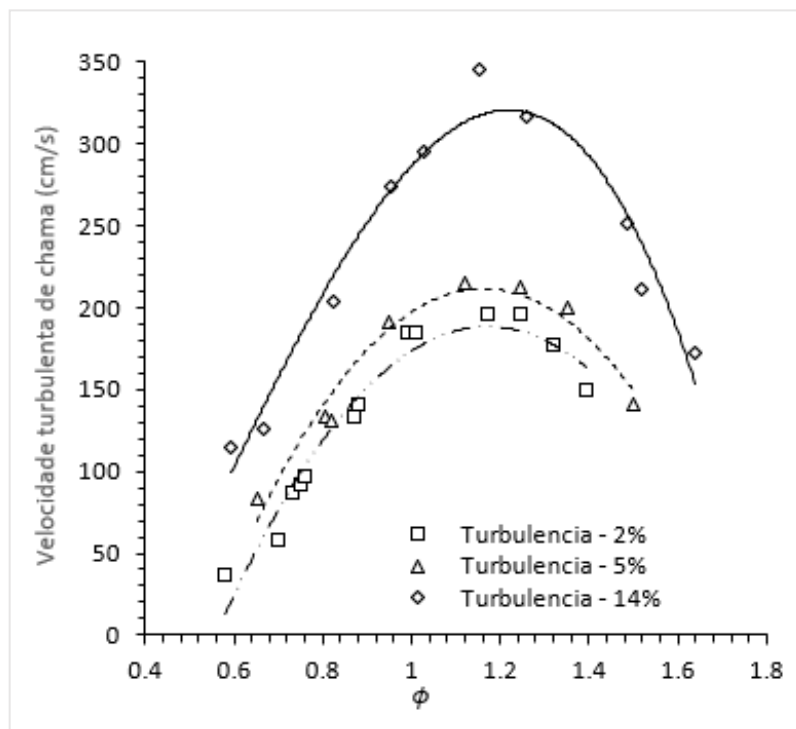
Após a análise de mais de 17 trabalhos experimentais entre 1990 e 2020, Walter *et al.*,(2020), relatam a inexistência de informações claras em trabalhos que reportam resultados experimentais, sendo necessário em muitos casos buscar fontes que antecedem o trabalho analisado para encontrar descrições e informações de incerteza da bancada experimental utilizada. Por muitas vezes estudos utilizando a mesma bancada são publicados muitos anos depois uns dos outros, tornando incerta a afirmação de que a bancada experimental não sofreu nenhuma alteração significativa, e/ou que tenha conservado as condições de operações iniciais. Os autores concluem que a incerteza sistemática deve estar entre 5% e 6% nos



resultados destes estudos. Incertezas de natureza aleatória como propriedades específicas da mistura, termodinâmicas e de transporte, umidade do ar quando utilizado, associada aos medidores utilizados (termopares, medidores de pressão, dentre outros), também são abordadas pelos autores, porém sem precisar valores, por consequência dos constantes avanços na área.

O entendimento do regime de propagação laminar pode ser considerado um pré-requisito no entendimento da chama em escoamento turbulento, visto que a maioria dos modelos desenvolvidos são expansões e derivações dos modelos de chama laminar (Machado, 2012; Spalding, 1979). Equipamentos industriais, motores a combustão interna e turbinas a gás operam no regime de combustão turbulento (Turns, 2014). A turbulência do escoamento contribui para o aumento da velocidade de propagação da chama em um fator de 5 até 50 vezes (Ragland & Bryden, 2011). Em experimentos com chamas de propano Lefebvre (1966) apresentam dados da velocidade turbulenta de chama para diferentes intensidades de turbulência (Figura 30) que comprovam esta afirmação.

Figura 30 –Efeito da intensidade turbulenta na velocidade de chama



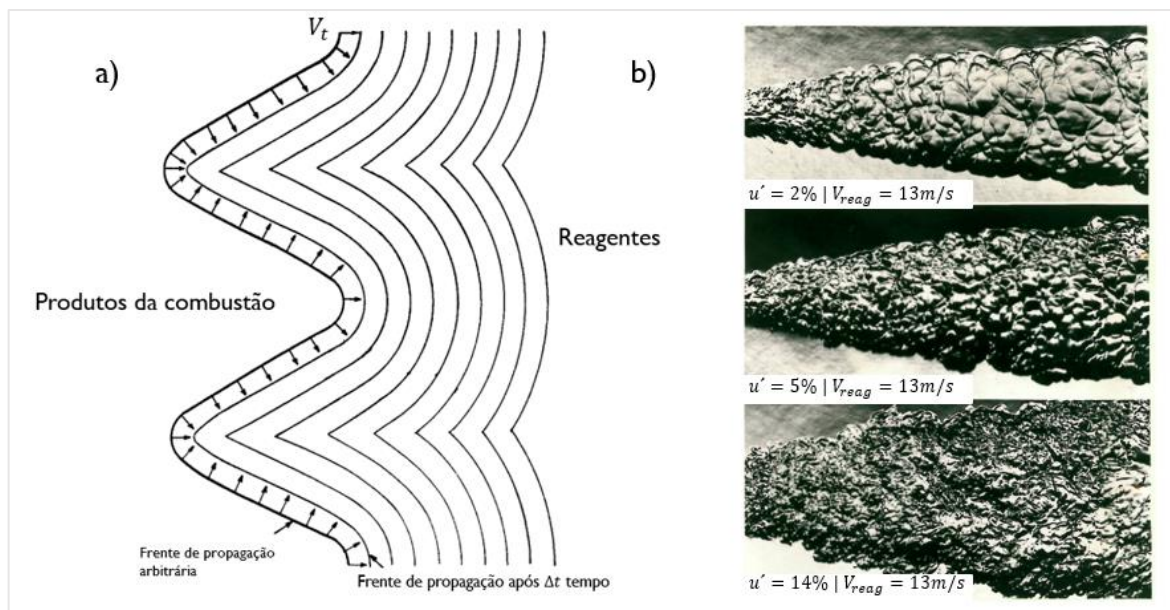
Fonte: adaptado de: (Lefebvre & Reid, 1966)

Em um escoamento turbulento a frente de chama interage com os vórtices, aumentando sua área de contato com os reagentes, e favorecendo a troca de calor entre os gases queimados e os não queimados, aumentando assim a velocidade da reação (Poinsot & Denis, 2005). A Figura 31 ilustra este fenômeno.

Figura 31 – Chamas Turbulentas

a) Alteração na estrutura da frente de chama

b) efeito da variação da intensidade turbulenta na chama



Fonte: adaptado de: (Karlovitz et al., 1951; Lefebvre & Reid, 1966)

### 2.7.1 VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR

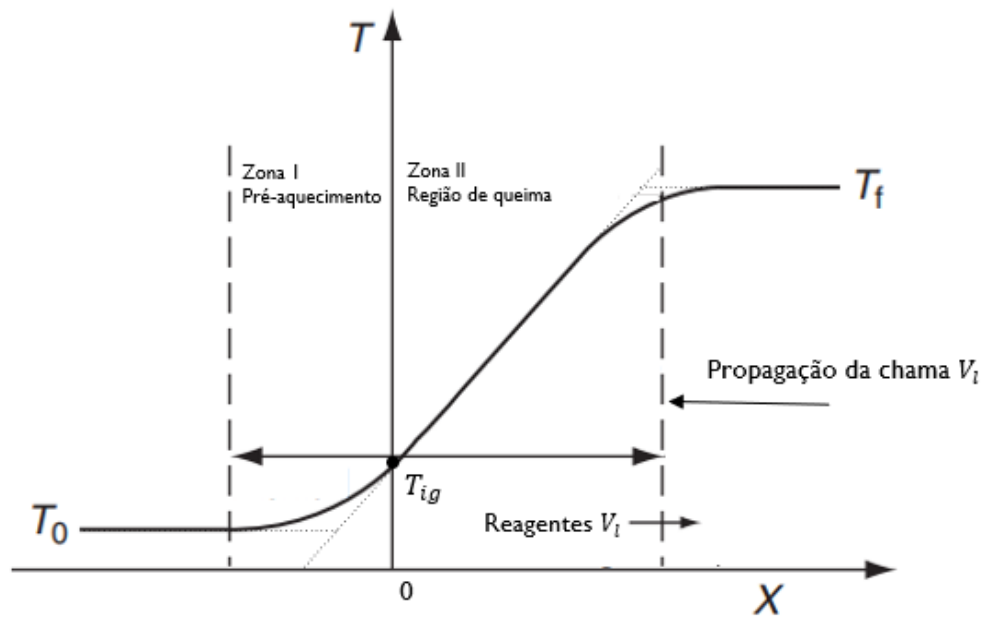
Existem três diferentes abordagens teóricas para calcular a velocidade de chama laminar: a abordagem térmica, a difusiva e a compreensiva, que une elementos das duas anteriores. Cada abordagem busca estudar o fenômeno por um enfoque distinto e todas podem ser usadas de forma satisfatória. O fato de teorias distintas apontarem para as mesmas conclusões, destaca a existência de uma intrínseca relação entre a transferência de massa e de calor no processo de propagação da chama (Mellor, 1990).

A primeira abordagem teórica para cálculo de velocidade laminar foi proposta em 1883 por Mallard *et al.*, (1883). Este trabalho é retratado de forma ambulante na literatura e seu entendimento pode ser aprofundado em (Glassman et al., 2015; Law,

2006; Lewis & Elbe, 1961; Ragland & Bryden, 2011). Os autores são capazes de propor o modelo a partir de hipóteses simplificadoras para reduzir o número de equações de governo do problema. Na análise, assume-se que:

- A. A chama pode ser dividida em duas regiões, zona de preaquecimento e zona de reação, como apresentado na Figura 32;
- B. O gradiente de temperatura na região da chama é aproximadamente linear por ser uma região extremamente fina;
- C. Efeitos de transferência de calor por radiação são negligenciáveis;
- D. As reações responsáveis pela liberação de calor ocorreram a partir de uma dada temperatura de ignição;
- E. A mistura de reagentes é totalmente homogênea (pre-mistura);

Figura 32 – Regiões de chama modelo de Mallard e Le Chatelier



Fonte: Autor

Realização o balanço de energia e massa entre as duas zonas (Equação 18):

$$H_{Zona I} = \dot{m} * c_p * (T_{ig} - T_0) = H_{Zona II} = \frac{\lambda(T_f - T_{ig})}{\Delta x_{Zona II}} * Area(m^2) \quad (18)$$

Onde  $T_{ig}$  é a temperatura de ignição,  $\lambda$  condutividade térmica,  $T_0$  temperatura de entrada dos reagentes e  $T_f$  temperatura final os gases (assumindo que não há perda de calor para o ambiente está será próxima a temperatura adiabática de chama),  $\dot{m}$  a vazão mássica e  $c_p$  a capacidade térmica a pressão constante. Em um regime permanente, com a chama em posição estacionária, a velocidade com que os reagentes adentram a região da chama será igual à velocidade de propagação da chama, sendo assim (Equação 19)

$$\rho * V_l * C_p * (T_f - T_{ig}) = \frac{\lambda(T_f - T_{ig})}{\Delta x_{Zona II}} \quad (19)$$

Isolando  $V_l$ , e assumindo a notação da espessura de chama como  $\delta_l = \Delta x_{Zona II}$  a velocidade de chama laminar ( $V_l$ ) é definida então como:

$$V_l = \frac{\lambda}{\rho * C_p} * \left( \frac{T_f - T_{ig}}{T_{ig} - T_0} \right) * \frac{1}{\delta_l} \quad (20)$$

Na época de elaboração desta teoria não existiam estudos extensos na descrição da cinética química em reações de combustão. Isso levou à crença de que o início da reação poderia ser facilmente determinado por uma temperatura fixa (Lewis & von Elbe, 1937). O modelo, apesar de primitivo, é capaz de prever a existência de limites de inflamabilidade, visto que em condições de alta diluição (grande concentração de inertes) a temperatura final ( $T_f$ ) pode ficar abaixo da temperatura de ignição ( $T_{ig}$ ) (Thring, 1952). Utilizando esta formulação Ragland (2011), com dados experimentais de autoignição de Bartok (1991) e Zabetakis (1965) e modelos de reação global disponibilizados em Westbrook (1981), estabeleceram que a formulação pode ser usada como forma indicativa e/ou qualitativa, com resultados desviando em até 30% das medições experimentais. Não foram encontrados estudos utilizando dados de temperatura de ignição e limite de inflamabilidade recentes. Dados reportados na literatura de ambas as grandezas estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Limites de inflamabilidade e temperatura de autoignição combustíveis gasosos

Espécie	Limite de inflamabilidade inferior % ( $\phi$ )	Limite de inflamabilidade superior % ( $\phi$ )	Temperatura de autoignição (ar) (C <sup>o</sup> )	Temperatura de autoignição (O <sub>2</sub> ) (C <sup>o</sup> )
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	4.00(0.1)	75.00(7.14)	572	560
Monóxido de carbono (CO)	12.5(0.34)	74.0(6.8)	609	588
Metano (CH <sub>4</sub> )	5.00(0.5)	14.9(1.67)	537	556
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	3.0(0.52)	12.4(2.4)	515	506
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	2.1(0.56)	9.5(2.7)	493	423
Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	1.8(0.57)	8.4(2.8)	408	283
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2.7(0.4)	36.0(8.0)	543	483
Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	2.5(0.31)	100( $\infty$ )	305	296

Fonte: Adaptado de (Baukal, 2013; Glassman et al., 2015; Law, 2006)

Avaliando a teoria proposta por Mallard *et al.*, (1883), os autores, Zeldowitsch (1980) estabelecem que a velocidade de propagação de chama não deve estar atrelada ao conceito de “temperatura de ignição” ( $T_{ig}$ ). Estes determinam, por meio da equação da transmissão de calor de Fourier, e lei da difusão de Fick em que a velocidade de chama deve assumir a forma (Equação 21):

$$V_l = \left( \frac{2 * \lambda * \omega_i * e^{\frac{E_A}{R_u * T_{ad}}}}{\rho_0 * C_p (T_{ad} - T_0)} * \left( \frac{R_u * T_{ad}^2}{E_A} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

Sendo  $\omega_i \equiv d[X_i]/t$  a taxa de reação das espécies  $i$  do combustível.

De forma análoga, Semenov (1942) considerou a chama como duas regiões, preaquecimento e reação, porém, incorporou equações de conservação das espécies químicas em conjunto com a conservação da energia (Kuo, 2005). São feitas as seguintes considerações para o desenvolvimento do modelo de Semenov:

- A. Pressão constante;
- B.  $C_p$  e  $\lambda$  são constantes;
- C.  $\frac{\lambda}{c_p} = \mathcal{D} * \rho$  sendo  $\mathcal{D}$  coeficiente de difusão mássico. Efetivamente

$$Le = \frac{\lambda}{\mathcal{D} * C_p * \rho} = 1 \text{ (Número de Lewis unitário);}$$

- D. Regime permanente e unidimensional;

E.  $T_{ig} \simeq T_{ad} \simeq T_f$  para reações com temperatura adiabática de chama superior a 1200 K.

A dedução do modelo pode ser vista em (Glassman et al., 2015; Kuo, 2005; Semenov, 1942; Sharma & Mohan, 1984). Em sua forma final é descrito pela Equação (22):

$$V_l = \sqrt{\frac{(2\lambda_c * C_{p_c} * A)}{(\rho_0 * C_p^{-2})} * \left(\frac{T_0}{T_f}\right) * \left(\frac{N_r}{N_p}\right) * (Le) * \left(\frac{R_u * T_f^2}{E_A}\right) * \frac{e^{-\frac{E_A}{R_u * T_f}}}{(T_f - T_0)^2}} \quad (22)$$

Sendo o subscrito  $c$  utilizado para denominar as propriedades do combustível, 0 a condição inicial,  $r$  reagentes e  $p$  produtos.  $N_r$  e  $N_p$  são o número de moléculas,  $E_A$  e  $A$  são a energia de ativação da reação e fator pré-exponencial respectivamente, da formulação de Arrhenius. No trabalho original, o autor apresenta o exemplo de cálculo para o dinitrato de glicol com resultado em ordem de grandeza condizente a resultados experimentais (calculado 7 cm/s – medido 28 cm/s). Outros autores indicam que o modelo apresenta grande discrepância a dados experimentais (Kuo, 2005).

Buscando estudar os efeitos da temperatura inicial dos reagentes na velocidade de propagação de chama, Dugger (1950) utilizou o modelo proposto por Semenov, realizando simplificações para os modelos de propriedades termodinâmicas e ajustando as constantes por meio de dados experimentais. Com isto, foi capaz de derivar a correlação de proporcionalidade para hidrocarbonetos (Equação 23):

$$V_l \propto \sqrt{T_0^2 * T_f^{4.9} * e^{\frac{-E_A}{R_u * T_f}} * \frac{1}{(T_f - T_0)^3}} \quad (23)$$

Após observar a relação entre a umidade do ar presente na chama do monóxido de carbono, Tanford (1947) afirmaram que a temperatura cai rapidamente ao se afastar da frente de chama (em direção aos reagentes) e que a presença de radicais de hidrogênio livre se estende a distâncias superiores ao que previamente foi descrito como a região de reação por Mallard e Le Chatelier. Os autores ainda concluíram que estes radicais seriam mais relevantes no processo de propagação que a condução

térmica (Thring, 1952)g. Os autores então propuseram a denominada “lei da raiz quadrada da velocidade de queima” (“*The Square Root Law for Burning Velocity*”), descrita na Equação 24:

$$V_l = \sqrt{\sum_i \frac{\omega_i * X_c * p_i * D_i}{Q * B_i}} \quad (24)$$

Sendo  $D_i$  o coeficiente de difusão dos radicais livres nos reagentes,  $X_c$  concentração de combustível,  $p_i$  pressão parcial da espécie  $i$ ,  $Q$  fração molar de potenciais produtos de combustão,  $B_i$  é o fator de correção (próximo a 1) que corrige a perda de radicais para outros processos que não a combustão.

São propostas por (Dugger & Simon, 1953) correlações empíricas para a velocidade de chama em função da Temperatura inicial dos reagentes (K -  $200 < T_0 < 600$ ):

$$\text{Metano} \Rightarrow V_l = 10 + 7.4 * 10^{-5} * T_0^{2.23} \quad (25)$$

$$\text{Propano} \Rightarrow V_l = 10 + 3.42 * 10^{-4} * T_0^{2.0} \quad (26)$$

$$\text{Etileno} \Rightarrow V_l = 10 + 2.59 * 10^{-3} * T_0^{1.74} \quad (27)$$

Outras correlações para composição do oxidante e diversos combustíveis podem ser encontradas em Barnett (1957), assim como para diferentes pressões em Sharma (1984).

Para misturas de diferentes combustíveis Sharma (1984) propõem que a velocidade de chama laminar da mistura é descrita pela média ponderada das concentrações

dos componentes da mistura, como descrito pela Equação 28:

$$V_{l,mix} = \frac{X_1 * V_{l,1} + X_2 * V_{l,2} + X_3 * V_{l,3} \dots}{X_1 + X_2 + X_3 \dots} \quad (28)$$

Sendo  $X_i$  a fração volumétrica de cada espécie da mistura. Esta equação não deve ser utilizada, no entanto para misturas envolvendo monóxido de carbono e hidrogênio, visto que há um efeito catalítico nesta reação tornando esta equação inapropriada. Outras técnicas são empregadas por Chen (2011), Sarli (2007) e

Salzano (2018b) para misturas de metano e hidrogênio. As regras de mistura propostas levam em consideração a concentração mássica, capacidade térmica de cada espécie e o quadrado da massa específica de cada espécie envolvida. Não existem trabalhos subsequentes demonstrando a eficácia da técnica para misturas de hidrocarbonetos, porém a fundamentação teórica é promissora, frente a proposição empírica estabelecida por Sharma e Mohan.

Estão disponíveis em literatura especializada outros modelos que podem ser avaliados para aplicações específicas, assim como correlações simplificadas desenvolvidas para avaliar combustíveis específicos. Em (Evans, 1952) estão disponíveis mais de uma dezena de modelos e em (Barnett & Hibbard, 1957) uma ampla seleção de correlações empíricas para hidrocarbonetos gasosos.

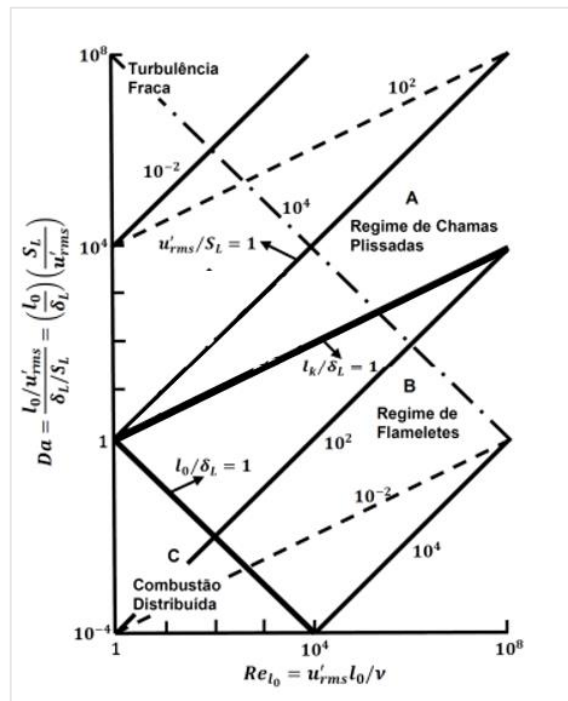
### 2.7.2 VELOCIDADE DE CHAMA TUBULENTA

Praticamente todas as aplicações envolvendo a queima de combustíveis gasosos ocorrem em regime de escoamento turbulento (Law, 2006). A velocidade de chama laminar no entanto é utilizada diretamente nos cálculos do regime turbulento, de forma que a modelagem para o regime laminar captura as propriedades e velocidades das reações químicas entre as espécies, e no regime turbulento as velocidades de reação são amplificadas pelos efeitos turbulentos do escoamento, que alteram a taxa de transmissão de calor e área superficial da chama (Gardiner Jr., 1984). O regime turbulento proporciona um efeito de mistura entre oxidante e combustível que aumenta drasticamente a taxa de reação. Conseqüentemente, a capacidade de queima e liberação de calor aumenta, favorecendo as aplicações em processos industriais como sistemas de geração de energia e fornos de aquecimento (Glassman et al., 2015). Diferente da velocidade de chama laminar, não há uma definição única para velocidade de chama turbulenta ( $V_T$ ). Parte dos estudiosos utilizam a massa consumida pela chama em um determinado período de tempo (Lewis & Elbe, 1961), outros definem pelo avanço da chama no escoamento, examinando as relações cinéticas e interações entre o escoamento e a propagação da chama (Burke et al., 2016). A primeira contribuição para o entendimento deste fenômeno é atribuída a Damkohler, (Damkohler, 1940) que visualizou, em essência, a semelhança entre a chama turbulenta e a chama laminar, estipulando que a turbulência na realidade



aumenta a área de contato da chama, estirando a frente de chama e aumentando assim sua velocidade de propagação (Arthur H. Lefebvre, 2010). Posteriormente diversos modelos foram desenvolvidos buscando correlacionar a velocidade de chama turbulenta ( $V_T$ ) a características termoquímicas do combustível como a velocidade de chama laminar ( $V_L$ ), espessura de chama ( $\delta_L$ ), propriedades do escoamento turbulento<sup>4</sup> como, escala integral ( $\ell_0$ ), escala de Kolmogorov ( $\ell_K$ ), escala de Taylor ( $\ell_\lambda$ )<sup>5</sup>, flutuação do valor quadrático médio (RMS) da velocidade do escoamento ( $u'$ ), e fatores adimensionais que caracterizam a turbulência, número de Reynolds ( $Re$  – forças inerciais/viscosas), número de Karlovitz ( $Ka$  – escala de tempo Químico/ Escoamento) e o número de Damkohler ( $Da$  – escala de tempo escoamento/químico) (Burke et al., 2016). Por meio destas grandezas é possível definir três regimes distintos de queima turbulenta; regime de chama plissada; regime de *flameletes*; regime de combustão distribuída (Turns, 2014). Estes regimes podem ser visualizados na Figura 33:

Figura 33 –Regimes de chama turbulentas



Fonte: adaptado de: (MACHADO, 2012)

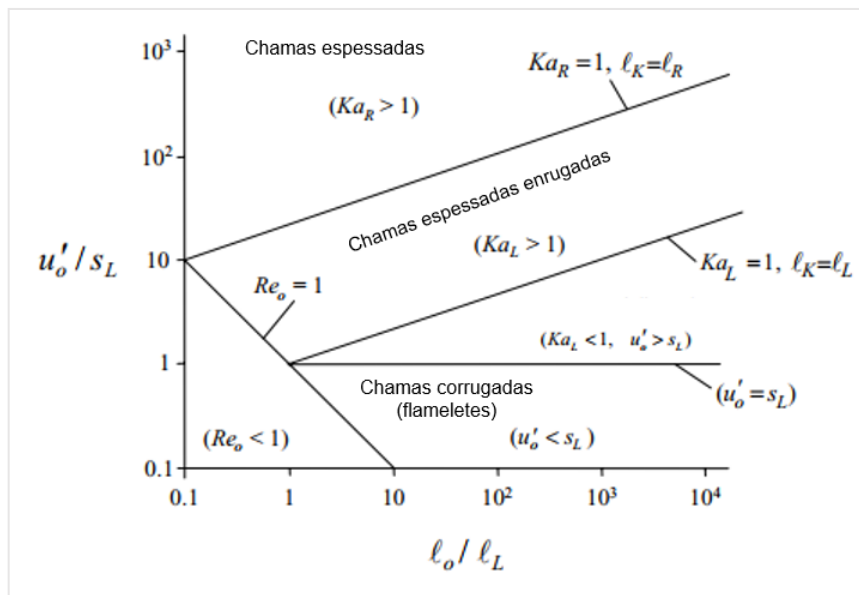
<sup>4</sup> A turbulência por si só é um assunto de grande complexidade e com vasta literatura, para melhor entendimento e aprofundamento no assunto. O autor recomenda a leitura de outras literaturas especializadas como (Lipatnikov, 2012; Patel & Agelin-Chaab, 2021; Peters, 2000; Poinso & Denis, 2005; Rodriguez, 2019; Schilling, 2010; Swaminathan & Bray, 2011)

<sup>5</sup>  $\ell_0 > \ell_\lambda > \ell_K$

Alguns pontos importantes no diagrama podem ser destacados, como a linha de separação central em negrito onde  $\ell_K/\delta_l = 1$ , acima dela ( $\ell_K \geq \delta_l$ ) está uma região onde o comprimento dos menores vórtices (escala de Kolmogorov), é maior que a espessura de chama laminar, o que culmina no estiramento da chama, caracterizando o regime de chama plissada (Williams, 1986). Abaixo ( $\ell_K \leq \delta_l$ ) está a região de chama flameletes onde o comprimento dos grandes vórtices (escala Integral  $\ell_0$ ) é maior que a espessura de chama, fazendo com que haja a ruptura da frente de chama e pequenos bolsões se separem da chama principal (Machado, 2012).

Outra forma de visualização é apresentada por (Borghì, 1985; Peters, 2000; Schmid et al., 1998) para os regimes de combustão de chamas pré-misturadas, apresentado na Figura 34:

Figura 34 –Diagrama Regimes de chama turbulentas



Fonte: adaptado de: (Law, 2006; Sempionato, 2015)

As seguintes regiões são apresentadas por Sempionato,(2015) e Borghi,(1985):

A.  $K_a < 1$  (Regime de *flameletes*):

- a.  $u'/V_l < 1$  (chamas enrugadas): neste regime a propagação laminar é dominante, com poucos efeitos dos vórtices de menor intensidade e escala deformando levemente a região de chama.
- b.  $u'/V_l > 1$  (chamas corrugadas): neste regime os vórtices presentes no escoamento são capazes de adentrar a região de

chama, e deslocar bolsões de mistura combustível para fora, criando pequenas regiões de chama deslocadas.

- B.  $1 < K_a < 100$  (chamas enrugadas espessadas): neste regime os pequenos e médios vórtices adentram a região de pré-aquecimento, aumentando a taxa de mistura e troca de calor entre produtos de combustão e reagentes. A zona de reação permanece fina e próxima da espessura de uma chama laminar.
- C.  $K_a > 100$  (chamas espessadas): nesta condição a turbulência adentra a região de reação, tornando-a virtualmente distribuída em todo o domínio.

Embasado em uma extensa revisão bibliográfica e dados experimentais (Wohl et al., 1953) propuseram a seguinte expressão empírica (Equação 29):

$$\frac{V_T}{V_l} - 1 = 26.2 * \left(\frac{u'}{U}\right) + 1.40 * \left(\frac{U}{24}\right)^{1.12} \quad (29)$$

Sendo  $U$  a velocidade média do escoamento. Os autores relatam que a expressão é válida para a faixa avaliada no estudo entre  $10\text{ m/s}$  a  $25\text{ m/s}$ .

Posteriormente, Lefebvre (1966) realizaram ensaios com chamas de propano-ar. Os experimentos foram realizados em regime de escoamento turbulento isotrópico, para isso os autores utilizaram malhas no conduto de admissão com o intuito de inibir vórtices de largas escalas ( $\ell_0$ ).

$$\frac{V_T}{V_l} = 1 + 13.1 * u' + 1.2 * U \quad (30)$$

Em condições de baixa turbulência ( $u' < 2V_l$ ) Damkohler,(1940) propõem a relação entre  $V_T/V_l$  pela Equação 31:

$$\left(\frac{V_T}{V_l}\right)^2 = 1 + 0.03 * \left(\frac{u' * \ell_0}{V_l * \delta_l}\right)^2 \quad (31)$$

Para condições de alta intensidade turbulenta ( $\frac{u'}{U} \geq 15\%$ ) Lefebvre (2010), propuseram que a chama não estará mais contida em uma região claramente definida e contínua, por consequência dos vórtices presentes no escoamento. O mesmo propõe a seguinte expressão para este regime:

$$\left(\frac{V_T}{V_l}\right) = 0.5 * \left(\frac{u' * \delta_l}{V_l * \ell_K}\right) \quad (32)$$

Em estudo recente Burke *et al*,(2016) reporta 16 correlações e modelos descritos na literatura por diversos autores. Outros modelos são reportados por Sharma (1984), junto às condições onde foram elaborados e as percepções de seus autores sobre o comportamento das chamas turbulentas.

## 2.8 APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Nesta subseção são apresentados aspectos dos equipamentos utilizados na indústria, que são responsáveis pela combustão.

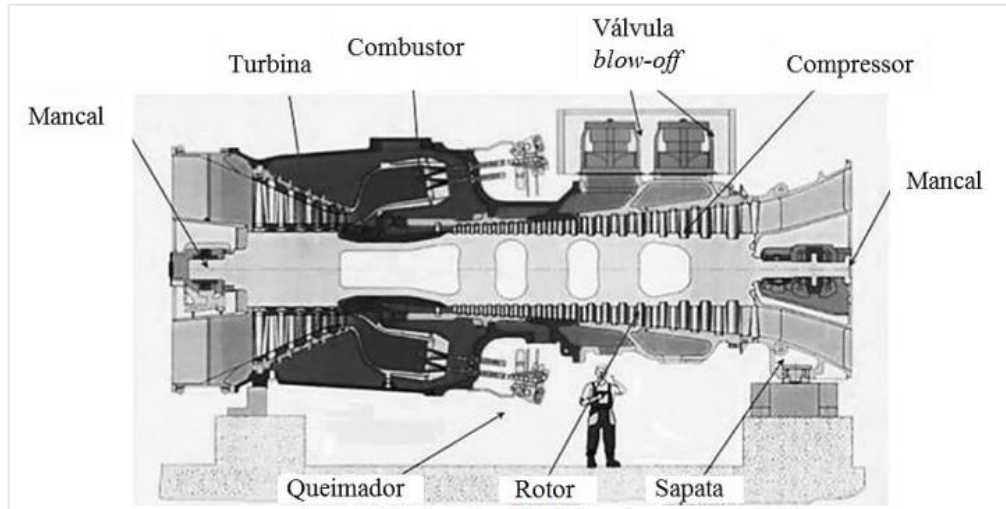
### 2.8.1 TURBINAS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

As turbinas industriais são equipamentos altamente robustos, tipicamente desenvolvidos para operar com uma vasta gama de combustíveis (a depender da disponibilidade). As turbinas são classificadas para a aplicação pesada (*heavy-duty*), quando construídas sem levar em grande consideração aspectos como peso e espaço (Boyce, 2006), ou aero derivativas, quando advindas de aplicações aeroespaciais. As turbinas industriais são aplicadas na geração de energia elétrica por meio da queima de combustíveis residuais e ou reaproveitamento de calor de processos industriais (Lora & Nascimento, 2004).

Geralmente, são compostas por compressor, câmara de combustão, e turbina, acionada exclusivamente pelos gases de exaustão provenientes da câmara de combustão. Ao expandir na turbina, os gases queimados induzem o movimento de rotação das turbinas (reação) que acoplada a um gerador elétrico produzem

eletricidade (Arthur H. Lefebvre, 2010). Abaixo é apresentada o esquemático de uma turbina utilizada em sistemas de geração (Fig.35).

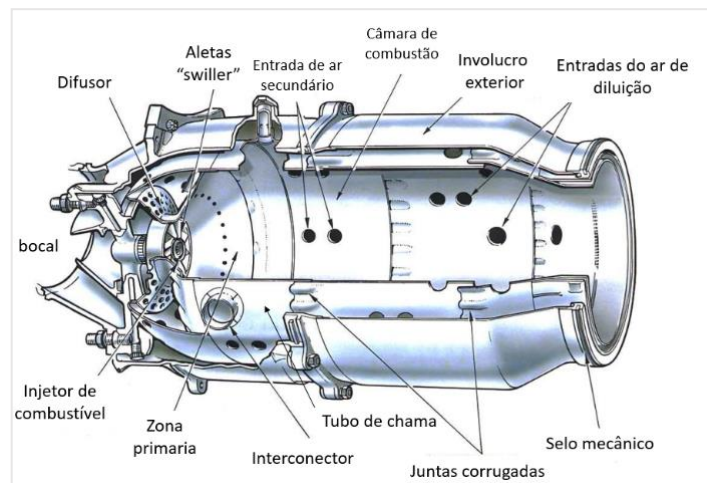
Figura 35 –Turbina a gás para geração



Fonte: (Pinto, 2017)

Para operar com diversos combustíveis a razão ar combustível assim como a geometria da câmara de combustão são projetadas de forma específica a este propósito, proporcionando uma alta taxa de turbulência e garantindo a adequada disponibilidade de ar para o processo de combustão (Ferreira, 2015). Abaixo são apresentadas as principais seções de uma câmara de combustão tubular, na Figura 36.

Figura 36 – Diagrama câmara de combustão



Fonte: (Rolls Royce, 1996)

Na admissão da câmara de combustão é possível notar o perfil divergente do bocal e o difusor. Esta geometria proporciona a redução da velocidade do ar que adentra a câmara de combustão e propicia velocidades adequadas ao processo (Venson, 2007). O tubo de chama é projetado para proteger e conter a chama. Com orifícios no sentido longitudinal, o ar secundário e o ar de diluição (utilizado para resfriamento da câmara e garantia de resistência mecânica dos materiais) adentram a câmara de combustão (Brun & Kurz, 2019).

Estas configurações de turbina voltadas a geração de energia tipicamente operam com uma capacidade de produção de 3 – 480 MW com eficiência dentre 30 - 46% em ciclo simples (Boyce, 2006).

## 2.8.2 QUEIMADORES INDUSTRIAIS

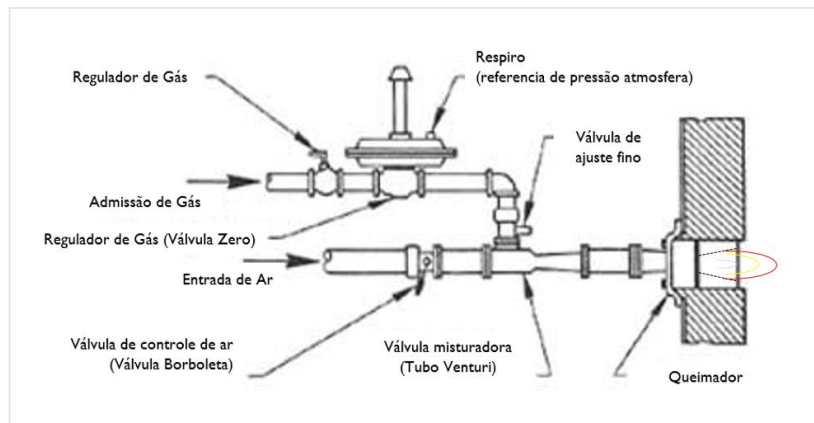
Queimadores são conjuntos mecânicos com o objetivo de criar e sustentar o processo de combustão de forma controlada. Para isso é necessário que este seja capaz de prover uma região de estabilidade de chama e boa mistura de oxidante e combustível durante a admissão na câmara de combustão (Thring, 1952).

Os queimadores industriais podem ser classificados de diversas formas; por tipo de combustível, característica de mistura, dentre outras (Segeler, 1956).

Neste estudo serão abordados os queimadores a gás pré-misturados (*premix*).

Neste tipo de queimador os reagentes, oxidante e combustível, são misturados por uma válvula misturadora e/ou tubo de Venturi, e adentram a câmara de combustão pela tocha, protegido por paredes refratárias. A Figura 37 apresenta o diagrama típico de montagem e disposição de válvulas e a Figura 38 traz diferentes projetos de tocha/zona de mistura.

Figura 37 – Diagrama de montagem genérico queimador premix

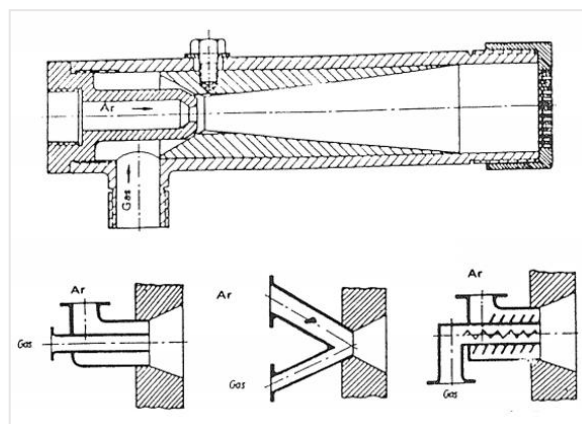


Fonte: adaptado de (Reed, 2016)

Este tipo de queimador é comumente utilizado em fornos e caldeiras, pelo baixo custo e alta capacidade de liberação de calor. Especialmente em aplicações onde é necessário um controle rigoroso da atmosfera e temperatura do equipamento (Segeler, 1956).

A depender do fabricante e aplicação é possível projetar queimadores pré-misturados operando com toda a massa de ar necessária já presente na mistura admitida ou com apenas uma fração dela, assumindo que o oxigênio restante será consumido da atmosfera onde a chama ocorrerá. Este segundo tipo é conhecido como queimador parcialmente pré-misturado (Pera, 1966).

Figura 38 – Seção transversal tocha e válvula de mistura premix



Fonte: (Pera, 1966)

### 2.8.3 ESTABILIZAÇÃO DE CHAMA E QUALIDADE DA QUEIMA

Para garantir a boa operação do queimador o conjunto deve ser ajustado buscando uma operação contínua controlada onde a chama esteja estabilizada em uma zona de combustão previamente determinada.

Quando fora dos padrões ideais, onde a velocidade da chama esteja distante da velocidade de injeção dos reagentes, um queimador pode apresentar comportamentos indesejados, podendo comprometer a integridade do conjunto e do processo em que está sendo aplicado (Baukal, 2003; Garcia, 2002; Harsha et al., 1980; Reed, 2016; Weaver, 1951).

Os principais fenômenos são:

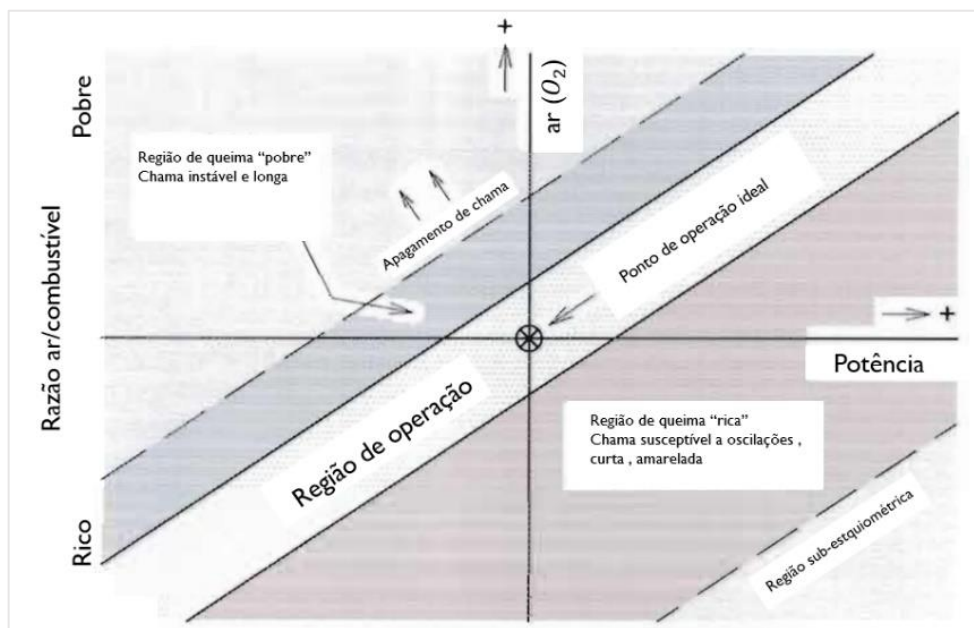
- A. **Retorno de chama (*flashback*):** este fenômeno ocorre quando a velocidade de propagação de chama, excede a velocidade do escoamento, assim se deslocando em direção à tocha do queimador, e em casos extremos adentrando a tubulação de admissão. Estas regiões não foram projetadas para suportar altas temperaturas, nem altas pressões, ao persistirem por longo período de tempo ocasionam avarias na estrutura do queimador.
  
- B. **Deslocamento de chama (*lift-off*) e sopro (*blow-off*):** quando a velocidade de propagação de chama estiver inferior ao escoamento, a chama é deslocada para frente até um ponto onde ambas se equiparem. Este é o fenômeno conhecido como Deslocamento de chama ou "*lift-off*". Caso essa região esteja tão distante do ponto de injeção, que a mistura com o ar da câmara de combustão gere um escoamento fora dos limites de inflamabilidade do combustível a chama pode se apagar. Este é o fenômeno do "*blow-off*". Ambos os fenômenos são prejudiciais e indesejáveis pois este escoamento prolongado alterará a relação ar/combustível e possivelmente provocará uma queima em região não desejada.



**C. Pontas amareladas (*yellowing tip*):** Este fenômeno ocorre quando um hidrocarboneto é queimado em uma razão de mistura rica, ou seja, com excesso de combustível, originando assim a formação de particulados de carbono que não se ligaram a oxigênio e/ou, provenientes de um processo de craqueamento das moléculas do hidrocarboneto do combustível. Essas partículas quando aquecidas a altas temperaturas emitem luz amarela. Este fenômeno é um forte indicador visual de queima incompleta e ou grande presença de particulados no combustível.

A Figura 39 mostra um típico diagrama com as regiões de operação de queimadores pré-misturados.

Figura 39 – Regiões de operação queimador pré-misturado



Fonte: adaptado de (Raleigh, 2008)

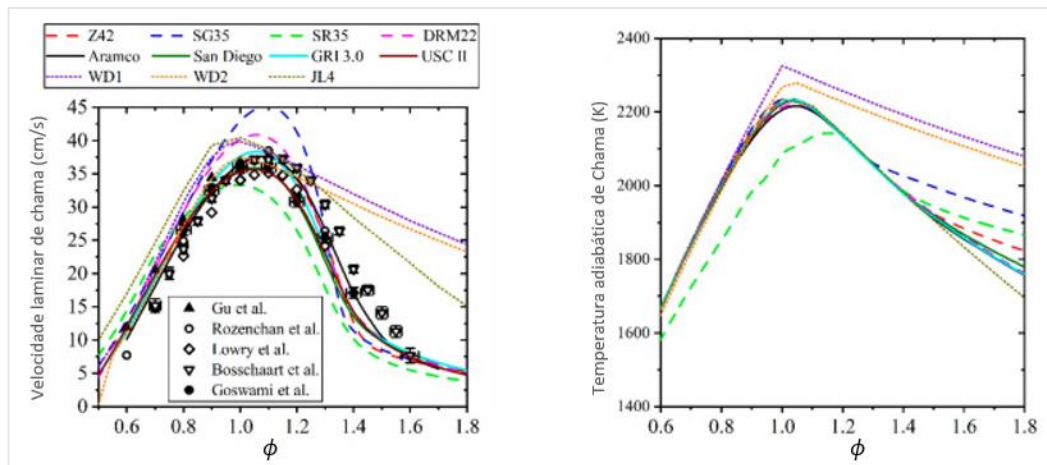
## 2.9 ESTADO DA ARTE

Atualmente, o cálculo de velocidade de chama para diversas espécies químicas e suas misturas, é realizado em *softwares* especializados como CHEMKIN (R. J. Kee et al., 1989) em conjunto com técnicas de CFD para determinar o campo (gradiente) de velocidades, temperatura e pressão do escoamento (Turns, 2014). Na descrição

de desenvolvimento do *software* CHEMKIN, os autores elencam fatores relevantes para solução da velocidade de propagação como, as propriedades termodinâmicas, de transporte e mecanismos de cinética detalhada das reações envolvidas na queima do combustível. O processo de solução envolve a avaliação do estado termodinâmico instantâneo em cada intervalo de tempo, assumindo que todas as espécies buscam o equilíbrio termodinâmico (minimização da energia livre de Gibbs do sistema). São então consideradas as velocidades de reação de cada rota conhecida (os mecanismos descritos a seguir são conjuntos de reações), com base na equação empírica de Arrhenius, onde suas constantes são determinadas experimentalmente. No modelo descrito em Kee,(1985) são utilizados tanto a teoria de difusão térmica quanto a difusão mássica. Estão disponíveis em pacotes como o GRI-Mech 3.0 (Smith, 2018) constantes de equilíbrio e mecanismos de reação detalhado de mais de 300 reações relevantes para a queima do metano e outros hidrocarbonetos (Glassman et al., 2015). Outros mecanismos semelhantes estão disponíveis na literatura como Aramco Mech (Metcalfe et al., 2013), San Diego Mech (Prince & Williams, 2012), JetSurF (1.0) (194 espécies, 1459 reações) (Sirjean et al., 2009). A utilização de mecanismos detalhados de cinética química demanda um grande poder computacional, tornando as simulações de queima extremamente lentas (Zhang & Liu, 2017). A utilização de modelos simplificados pode facilitar o desenvolvimento de novas tecnologias e fazer avaliações preliminares antes da elaboração de simulações complexas de um dado equipamento.

Em estudo avaliando o comportamento de múltiplos mecanismos detalhados Zettervall (2021), utilizaram o código PREMIX desenvolvido por Kee (1985), elaboraram o gráfico comparativo apresentado na Figura 40 de diferentes mecanismos publicados. Nota-se que os mecanismos tem resultados semelhantes, porém não idênticos, o que pode ser explicado pela origem dos dados experimentais utilizados serem distintas, e pela evolução no desenvolvimento destes mecanismos.

Figura 40 – Comparação modelos cinéticos detalhados resultados experimentais ( $CH_4$ ,  $T_o = 300K$ )



Fonte: adaptado de: (Zettervall et al., 2021)

Em seu trabalho, Cailler *et al.*(2017) desenvolveram uma metodologia de solução para velocidade laminar de queima, gerando mecanismos simplificados com menos de 5 etapas. O ajuste dos mecanismos simplificados foi realizado por meio de um processo de otimização onde o resultado de mecanismos complexos foi utilizado como referência.

Recentemente, a *European Commission Horizon 2020* publicou trabalhos nos quais, os pesquisadores da IEN,(2020) avaliaram a viabilidade de substituição do gás natural utilizado na Europa por gases de processos derivados da siderurgia (gás de coqueria, gás de alto-forno) e gases sintéticos (*syngas*). Neste estudo, os autores definem parâmetros para determinar a intercambiabilidade que garantiria uma combustão com características aceitáveis.

- A. Poder Calorífico Inferior > Gas Natural \*0.5;
- B. Temperatura Adiabática de chama – Variação inferior a +/-7,5% do gás referência;
- C. Volume de produtos de combustão (VPC) = -5%< VPC Gás Natural <+25%;
- D. Número de Prandtl (Pr)= -5%< Pr Gás natural;
- E. Velocidade Laminar de Chama – Variação inferior a 25%;
- F. Número de Wobbe – Variação inferior a 10%.

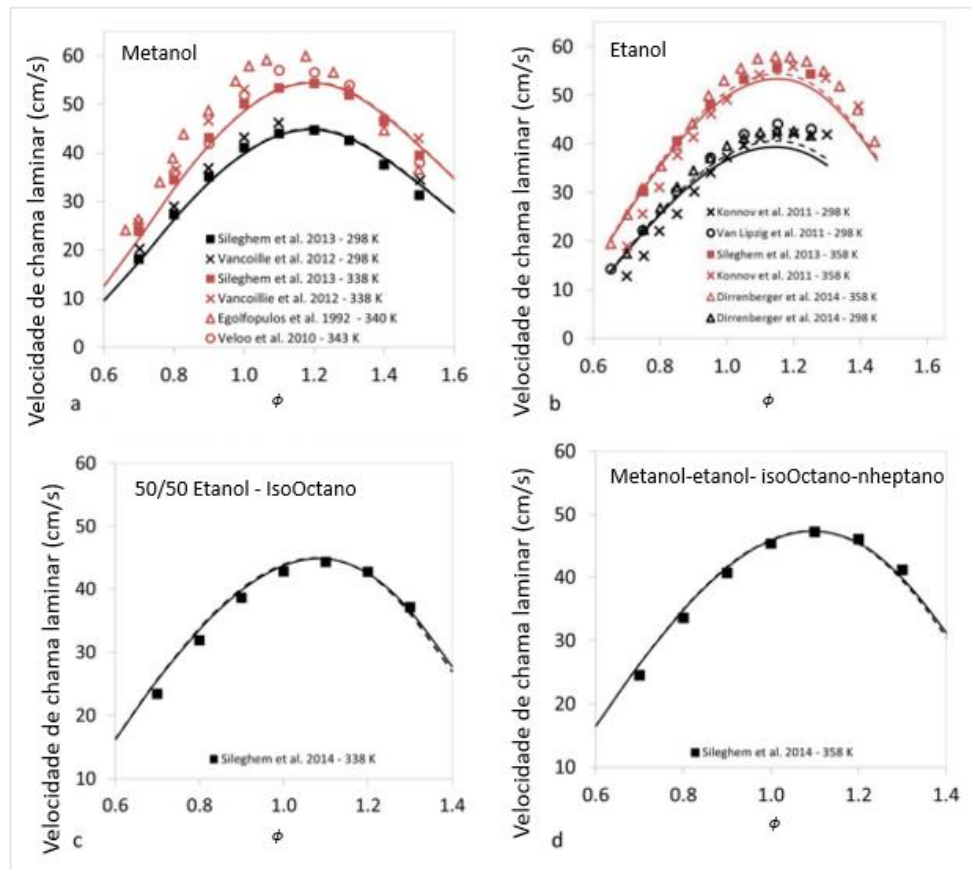
A velocidade de chama laminar foi calculada utilizando o mecanismo cinético do GRI-Mech 3.0. Foram avaliadas as substâncias puras e suas condições de mistura em diferentes porcentagens de concentração.

Aplicando diferentes pesos a cada um dos parâmetros supracitados os autores apresentam uma possível substituição satisfatória do gás natural por uma mistura composta de 90% de gás natural e 10% de gás de alto-forno em uma condição de preaquecimento dos combustíveis a 350K sem o enriquecimento de oxigênio, e sem a necessidade de modificações ao projeto original do queimador. O resultado demonstra que os métodos desenvolvidos no passado não contemplam todas as possibilidades disponíveis hoje para buscar uma flexibilização dos queimadores.

Em trabalho subsequente, os autores realizaram a simulação da condição de operação dos queimadores com GN e com os gases substitutos. Neste estudo foram utilizados mecanismos simplificados propostos por Westbrook (1981) e Jones (1988), pelo baixo custo computacional (2020). Após ajustes na construção do queimador original os autores comprovaram a possibilidade da substituição apenas adicionando um gerador de vórtice na admissão. Os mecanismos simplificados apresentaram boa coerência com dados experimentais.

Avaliando combustíveis líquidos utilizados em motores a combustão interna Ranzi (2014), desenvolveram mecanismos simplificados para combustíveis focéis e biocombustíveis. O modelo foi desenvolvido com o propósito de reduzir o tempo computacional, necessário para simular o fenômeno de combustão nas condições de alta pressão, e turbulência internas nos motores a combustão interna. O modelo foi desenvolvido a partir da simplificação de uma rota de oxidação denominada "Lumped Oxidation". Os resultados apresentados pelo autor estão em linha com dados experimentais de outros trabalhos anteriores (Figura 41).

Figura 41 – Mecanismo simplificado aplicado a combustíveis líquidos



Fonte: (Ranzi et al., 2014)

Buscando demonstrar a técnica de DRG (*Directed Relation Graph*), desenvolvida por Lu (2005), o pesquisador Bublitz (2016) desenvolveu um mecanismo simplificado para o metano em seis etapas e vinte e cinco reações. O autor ressalta que as técnicas de redução de mecanismos detalhados em linhas gerais consistem, na avaliação do grau de interação entre as espécies, na sensibilidade do sistema com relação aos parâmetros utilizados, análise da escala de tempo utilizada (*“time-step”*) na solução do problema, visto que são sistemas com muitas não linearidades.

Analizando a possibilidade de reduzir o tempo computacional para simulações em motores a combustão interna sem comprometer a qualidade dos resultados, Pulga (2020), propõem a utilização de técnicas de aprendizagem de máquina associada a mecanismos reduzidos para simulação da combustão em motores a combustão

interna. Os autores utilizam três mecanismos simplificados distintos para gerar massa de dados, e treinar a rede neural. O combustível estudado foi a gasolina iso-octana em diversos pontos de operação do motor, variando a razão de equivalência entre  $0.3 < \phi < 1.8$ , temperaturas de admissão entre 400 e 960K e diferentes massas de EGR (máximo de 30%). Posterior a seção de testes a rede neural cria um mapa descrevendo todas as condições de queima do dado combustível, e funciona como tabela de referência, onde durante a simulação fluidodinâmica os resultados de velocidade de chama serão buscados diretamente. O autor conclui que a aplicação deste método pode reduzir em até 80% o tempo computacional necessário para realiza a parte cinética da simulação.

### 3 METODOLOGIA

Nesta seção, serão apresentadas as metodologias de cálculo adotadas no desenvolvimento do código computacional fruto do presente trabalho. Também fazem parte do escopo dessa seção:

- A. Definição das grandezas estáticas iniciais do programa;
- B. Metodologia e fonte de cálculo para as propriedades termodinâmicas e de transporte das espécies envolvidas;
- C. Equacionamento das propriedades de mistura;
- D. Estrutura de entrada de dados e parâmetros de ajuste utilizados na elaboração do programa;
- E. Metodologia de cálculo da temperatura adiabática de chama;
- F. Descrição detalhada do modelo de velocidade de chama implementado;
- G. Metodologia de ajuste das constantes de reação das espécies analisadas.

Alguns resultados parciais são apresentados no decorrer do capítulo para facilitar o entendimento e fluxo de leitura.

O código computacional desenvolvido e suas funções estão dispostos no apêndice A.

#### 3.1 GRANDEZAS ESTÁTICAS

No código computacional desenvolvido no presente trabalho, são definidas como variáveis globais as massas molares dos elementos químicos, constante universal dos gases, pressão padrão atmosférica, (Mcbride et al., 1993) e massa molar do ar de referência (a condição de 298,15 K – 1atm – 30% U.R.), da norma (ISO 6976, 2016). Os valores estão dispostos na Tabela 12:

Tabela 12 – Variáveis globais

Elemento	Unidade	Valor	Referência
Elemento – C ( $MW_C$ )	g/mol	12.01100	(Mcbride et al., 1993)
Elemento – H ( $MW_H$ )	g/mol	1.00794	(Mcbride et al., 1993)
Elemento – O ( $MW_O$ )	g/mol	15.99940	(Mcbride et al., 1993)
Elemento – N ( $MW_N$ )	g/mol	14.00670	(Mcbride et al., 1993)
Constante Universal dos gases ( $R_u$ )	J/mol*K	8.314510	(Mcbride et al., 1993)
Massa do ar referencia ( $M_{ar_{ref}}$ )	g/mol	28.96500	(ISO 6976, 2016)
Pressão atmosférica referência ( $P_{ref}$ )	N/m <sup>2</sup>	101325	(Mcbride et al., 1993)
Temperatura referencia ( $T_{ref}$ )	K	300	

Fonte: Autor

Sendo  $MW_i$  a massa molecular da espécie  $i$ .

### 3.1.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E TRANSPORTE

As propriedades termodinâmicas (calor específico -  $Cp_p^0(T)$ , entalpia -  $H^0(T)$ , entropia -  $S^0(T)$ ) e propriedades de transporte (viscosidade e condutividade térmica) são calculadas a partir de polinômios desenvolvidos originalmente pela JANAF e disponibilizados pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os coeficientes foram determinados por Mcbride (1993) partir de dados experimentais e calculados por meio de aproximação de mínimos quadrados. São disponibilizados pelo autor dois conjuntos de coeficientes, para atender a faixas distintas de temperatura e aumentar a precisão do cálculo. As propriedades termodinâmicas e de transporte são determinadas por meio dos seguintes polinômios:

$$\frac{Cp_p^0(T)}{R_u} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (33)$$

$$\frac{H^0(T)}{R_u * T} = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \quad (34)$$



$$\frac{S^0(T)}{R_u} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + b_2 \quad (35)$$

$$\ln(\lambda) = A_\lambda \ln(T) + \frac{B_\lambda}{T} + \frac{C_\lambda}{T^2} + D_\lambda \quad (36)$$

Os coeficientes utilizados estão disponíveis no Apêndice B, do presente trabalho.

A energia livre de Gibbs, grandeza que representa a energia útil de um sistema, utilizada no cálculo da temperatura adiabática de chama é calculada pela Equação 37:

$$G^0(T) = H^0(T) - S^0(T) * T \quad (37)$$

### 3.1.2 PROPRIEDADES DOS REAGENTES

Para possibilitar o cálculo da velocidade laminar de propagação de misturas combustíveis, é necessário estabelecer as regras de mistura para a capacidade térmica e condutividade térmica.

A capacidade térmica segue a lei da média das massas descrita em Poling (2001), apresentado na Equação 38:

$$C_{p_{mix}} = \sum_{i=1}^i (C_{p_i} * X_i) \quad (38)$$

A condutividade térmica média da mistura é calculada a partir do método descrito pelo instituto Sandia em Kee, *et al.*(1985), elaborado e detalhado em Mathur (1967) da forma (Equação 39):

$$\lambda_{mix} = \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^i X_i * \lambda_i + \frac{1}{(\sum_{i=1}^i X_i / \lambda_i)} \right) \quad (39)$$

Para o cálculo da viscosidade média o modelo descrito por Davidson (1993), desenvolvido por Zipperer (1936) é aplicado seguindo a formulação descrita abaixo (Equação 40):

$$\eta_{mix} = \frac{\sum(\eta_i * X_i * \sqrt{MW_{X_i}})}{\sum(X_i * \sqrt{MW_{X_i}})} \quad (40)$$

Sendo  $MW_{X_i}$  a massa molecular da espécie  $i$  e  $X_i$  número de mols.

### 3.2 FÓRMULA MÍNIMA E ESTEQUIOMETRIA

O usuário pode determinar a composição do gás a ser avaliado por meio de um arquivo de entrada de dados em Excel. Ao final da especificação da composição do gás combustível, basta que seja dado um espaço para a declaração do próximo combustível que será analisado. Um exemplo é apresentado na Figura 42.

Figura 42 – Exemplo arquivo de entrada

	A	B	C	D	E	F	G
	Espécie Quimica	Volumes (%)	Temperaturas (K)		Temperatura do Oxidante (K)	Excesso de Oxidante (1 = estequiométrico)	Enriquecimento de O2 (Ω) (0= ar -> 0.21008)
Combustível Referencia	1	H2	50	300	300	1	0
	2	CO	50	300	300		
	3						
Combustível I	4						
	5	H2	5	700	400	1	0
	6	CO	10	700			
	7	CH4	30	300			
	8	C2H4	20	300			
Combustível II	9	C2H2	35	340			
	10						
	11	C2H6	100	300	300	1.1	0.1
Combustível III	12						
	13	C3H8	100	300	300	1	0.3
Combustível IV	14						
	15	C4H10	100	300	300	0.7	0.7

As propriedades do oxidante razão de excesso, enriquecimento de O2 e temperatura são declaradas apenas uma vez

As temperaturas das espécies podem ser declaradas individualmente

Fonte: Autor

A partir dos dados de entrada é calculada a fórmula mínima do combustível, fazendo o somatório de cada elemento químico de cada espécie, multiplicado pela sua fração volumétrica da forma apresentada no exemplo da Tabela 13:

Tabela 13 – Calculo fórmula mínima

Combustível	Espécie	%	$\alpha$ Carbono	$\beta$ Hidrogênio	$\gamma$ Oxigênio	$\delta$ Nitrogênio
I	$H_2$	5	-	2	-	-
I	$CO$	10	1	-	1	-
I	$CH_4$	30	1	4	-	-
I	$C_2H_4$	20	2	4	-	-
I	$C_2H_2$	35	2	2	-	-
Total		100	1.5	2.8	0.1	-

Fonte: Autor

A massa de oxidante é calculada por meio do balanço estequiométrico e dos parâmetros  $\psi$  e  $\Omega$  fornecidos no arquivo de entrada por meio da Equação 41:

$$\varepsilon_e = \left( \frac{\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2}}{\Omega} \right) \rightarrow \text{Estequiométrico} \mid \varepsilon_e * \psi = \varepsilon \rightarrow \text{avaliado} \quad (41)$$

Caso exista oxigênio presente na mistura de combustível avaliado, o mesmo é combinado ao ar de admissão. A título de simplificar as equações subsequentes (Equação 42):

$$\Omega_{\text{combinado}} = \frac{\varepsilon * \Omega + O_{2_{comb}}}{\varepsilon} \quad (42)$$

Sendo  $O_{2_{comb}}$  o % volumétrico de oxigênio em sua forma pura presente no combustível.

### 3.3 CÁLCULO DA TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

No presente trabalho foi utilizada uma variação do código computacional apresentado por (2014), onde são utilizadas 13 espécies como produtos de combustão, sendo considerados efeitos de dissociação, previamente descritos neste trabalho. O código original foi modificado para suportar trabalhar com mistura de combustíveis arbitrárias e entrada de dados termodinâmicos da base de dados

supracitada. O algoritmo foi selecionado por seu baixo custo computacional e assertividade. O autor propõe a solução do sistema de equações por meio da técnica de redução em valores singulares e minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Abaixo a Tabela 14 informa a relação da temperatura adiabática de chama de algumas espécies químicas disponíveis na literatura.

Tabela 14 – Temperatura adiabática de chama

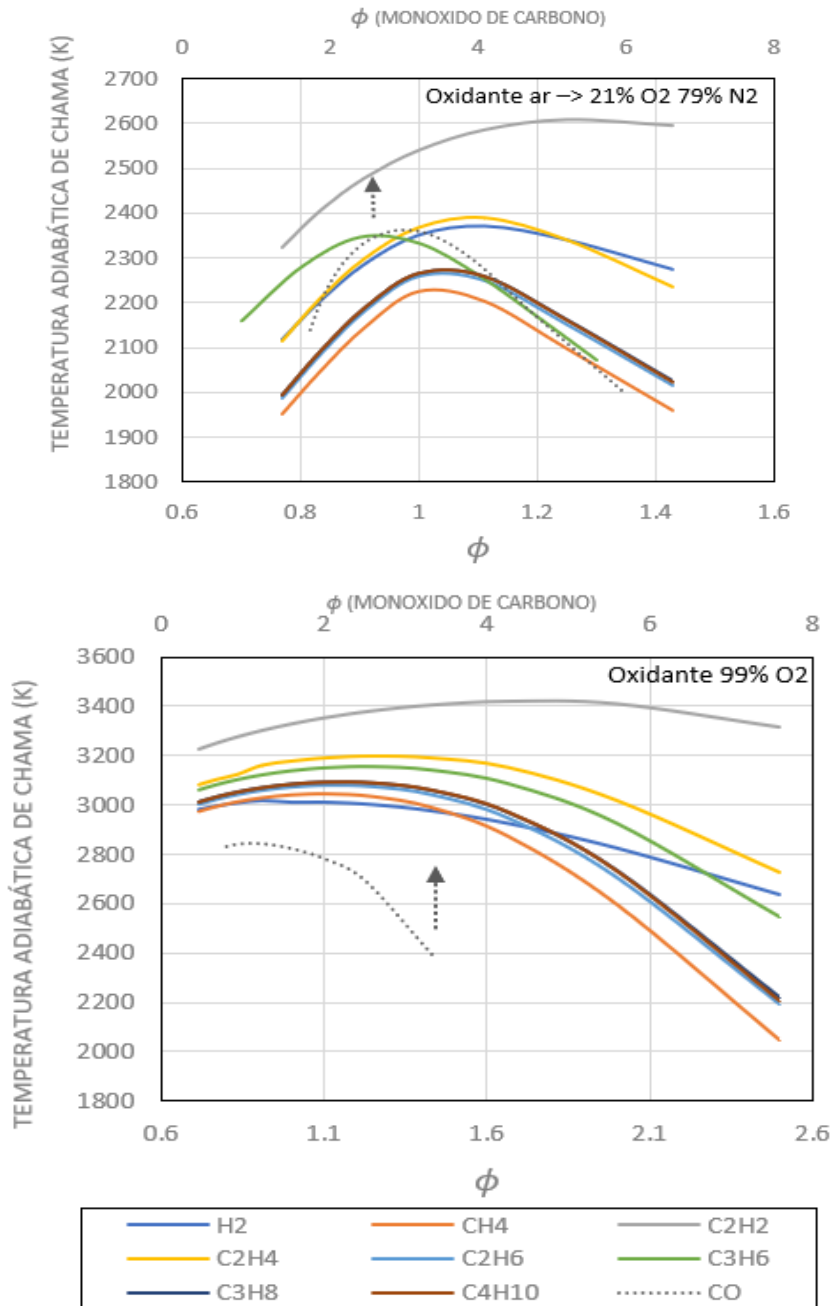
<b>Temperatura adiabática de chama (K)</b> (estado inicial 25C°, 1Atm, seco, oxidante = ar atmosférico)							
Referência $\phi = 1$ Espécie	(Law, 2006)	(Glassman & Yetter, 2008)	(Jha & Massa, 2014)	(Baukal, 2013)	(Reed, 2016)	(Segeler, 1956)	Autor
$H_2$	2400	-	-	2370	2378	2210	2351
$CO$	2400	-	-	2381	-	2468	2326
$CH_4$	2200	2226	2227	2223	2222	1917	2225
$C_2H_2$	2600	2541	2539	2535	2537	2632	2540
$C_2H_6$	2400	2260	2261	2259	2198	1948	2259
$C_3H_8$	2300	2257	-	2261	2210	1947	2266
$C_4H_{10}$	-	2257	-	-	2218	1972	2265

Fonte: Autor

Caso existam componentes não ativos na mistura, como  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  o programa realiza o calculo da mistura “ativa” ( $T_{ad\,Ativa}$ ), contendo apenas componentes que participam da reação e da misutra global ( $T_{ad}$ ). Não havendo inertes  $T_{ad} = T_{ad\,Ativa}$ .

Em sequência são apresentados gráficos na Figura 43 da evolução da temperatura adiabática de chama em função da razão de equivalência, utilizando ar e  $O_2$  puro como oxidantes.

Figura 43 – Temperatura adiabática de chama combustível+ar / combustível+O2



Fonte: Autor

### 3.4 IMPLEMENTAÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR

No presente trabalho, o modelo utilizado foi o desenvolvido e apresentado por Spalding,(1979) e detalhados por Turns,(2014) e Mukhopadhyay (2019). O modelo foi escolhido por sua simplicidade de implementação e por não demandar o detalhamento

de reações complexas e extensas. Além de contemplar efeitos de preaquecimento e enriquecimento com oxigênio nos reagentes. De forma análoga ao modelo descrito por Mallard (1883), a propagação da chama é tratada neste modelo como consequência da difusão de calor e massa da região de reação para os gases não queimados. Neste modelo são aplicadas as seguintes hipóteses simplificadoras afim de reduzir o número de equações de governo a serem resolvidas:

- A. Escoamento unidimensional, com área constante em regime permanente.
- B. Energia cinética e potencial, dissipação viscosa e radiação térmica são negligenciadas.
- C. Variação de pressão na região de reação e preaquecimento é negligenciada.
- D. Lei de Fourier da condução de calor<sup>6</sup>
- E. Lei de Fick para difusão molecular (admitindo-se difusão binária)  
Número de Lewis igual a 1 ( $\frac{\lambda}{\rho * c_p * D} \equiv Le$ )
- F. O gradiente de temperatura e massa será linear em toda região de chama.

Equações da conservação da massa (Equação 43):

$$\frac{d(\rho * v_x)}{dx} = 0 \Rightarrow \dot{m}'' = \text{constante} \quad (43)$$

Equações da conservação das espécies químicas (Turns, 2014) (Equação 44):

$$\frac{d \left[ \dot{m}'' Y_i - \rho * D * \frac{dY_i}{dx} \right]}{dx} = \dot{m}_i''' \quad (44)$$

---

<sup>6</sup> Note que só é considerado fluxo de calor para os gases não queimados, visto que os produtos de combustão devem ter temperatura próxima a temperatura adiabática de chama. Efeitos de transferência de calor por radiação são negligenciados (Zeldowitsch & Frank-Kamenetzki, 1988b).

Sendo  $\dot{m}_i'''$  a taxa de produção da espécie química  $i$  por unidade de volume (kg/s-m<sup>3</sup>). A conservação das espécies pode ser escrita para todos os participantes da reação, considerando que a taxa de produção dos combustíveis e oxidantes terão sinal oposto à dos produtos visto que (Equação 45):

$$\dot{m}_c''' = \frac{1}{\varepsilon * MW_{oxidante}} * \dot{m}_o''' = - \frac{1}{1 + \frac{1}{\varepsilon * MW_{oxidante}}} * \dot{m}_{pr}''' \quad (45)$$

Assim para o combustível (Equação 46):

$$\dot{m}'' * \frac{dY_c}{dx} - \frac{d(\rho * D * \frac{dY_c}{dx})}{dx} = \dot{m}_c'' \quad (46)$$

Conservação de energia (Equação 47):

$$\dot{m}'' * C_p * \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx} \left[ (\rho * D * C_p) \frac{dT}{dx} \right] = - \dot{m}_c''' * \Delta h_c \quad (47)$$

Sendo  $\Delta h_c$  o calor de combustão definido pela diferença das entalpias dos reagentes para os produtos da forma (Equação 48):

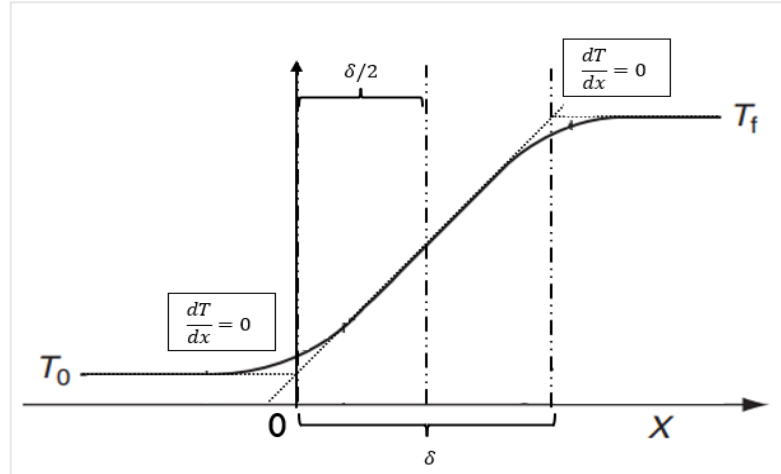
$$\sum (h_c^0 * \dot{m}_c''' + h_o^0 * \dot{m}_o''' - h_{pr}^0 * \dot{m}_{pr}''') = - \dot{m}_c''' * \Delta h_c \quad (48)$$

Aplicando a hipótese simplificadora 4 em Equação 47:

$$\dot{m}'' * \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} * \frac{d}{dx} \left[ (k) \frac{dT}{dx} \right] = - \frac{\dot{m}_c''' * \Delta h_c}{C_p} \quad (49)$$

Integrando a Equação 31, assumindo a distribuição de temperatura na região da chama como linear (chama extremamente fina) e não havendo troca de calor nas extremidades, conforme apresentado na Figura 31.

Figura 44 – Representação dos limites de integração da equação da energia



Fonte: Autor

De forma que (Equação 50):

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\delta} = \frac{T_f - T_0}{\delta} \quad (50)$$

Aplicando os limites de integração (Equação 51):

$$\dot{m}'' * [T]_{T=T_0}^{T=T_f} - \frac{\lambda}{C_p} * \left[\frac{dT}{dx}\right]_{\frac{dT}{dx}=0}^{\frac{dT}{dx}=0} = -\frac{\Delta h_c}{C_p} * \int_{T_0}^{T_f} \dot{m}_c''' dT \quad (51)$$

Aplicando os limites (Equação 52):

$$\dot{m}'' * (T_f - T_0) = -\frac{\Delta h_c}{C_p} * \frac{\delta}{T_f - T_0} * \int_{T_0}^{T_f} \dot{m}_c''' dT \quad (52)$$

Assumindo que a taxa de consumo de combustível dentro da região de chama também se comporta de forma linear, a taxa de reação média pode ser definida como (Equação 53):

$$\overline{\dot{m}_c'''} = \frac{1}{T_f - T_0} \int_{T_0}^{T_f} \dot{m}_c''' dT \quad (53)$$



Substituindo Equação 53 em Equação 52:

$$\dot{m}'' * (T_f - T_0) = -\frac{\Delta h_c}{C_p} * \delta * \overline{\dot{m}_c'''} \quad (54)$$

Na Equação 55, restam duas variáveis desconhecidas  $\dot{m}''$  e  $\delta$ , assim, outra equação deve ser definida para resolver uma das variáveis. A solução encontrada foi realizada, integrando a região de preaquecimento, de  $0 \rightarrow \delta/2$ , de forma análoga a Mallard (1883) nesta região é considerado que a taxa de reação é baixa, consequência da faixa de temperatura que se encontra (Spalding, 1979), ou seja,  $\dot{m}_c''' = 0$ . Aplicando estas hipóteses a Equação 29:

$$\dot{m}'' * [T]_{T=T_0}^{T=\frac{T_f-T_0}{2}} - \frac{\lambda}{C_p} * \left[ \frac{dT}{dx} \right]_{\frac{dT}{dx}=0}^{\frac{dT}{dx}=\frac{T_f-T_0}{\delta}} = -\frac{\Delta h_c}{C_p} * \int_{T_0}^{\frac{T_f}{2}} 0 * dT \quad (55)$$

Resulta em (Equação 56):

$$\dot{m}'' * \delta/2 - \frac{\lambda}{C_p} = 0 \quad (56)$$

Substituindo Equação 56 na Equação 54, isolando  $\dot{m}''$ :

$$\dot{m}'' = \left[ 2 * \frac{\lambda}{C_p^2} - \frac{\Delta h_c}{T_f - T_0} * \overline{\dot{m}_c'''} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (57)$$

Sabendo que  $V_l \equiv \dot{m}''/\rho_0$  e  $\Delta h_c = (m_c + m_o) * \overline{C_p} * (T_f - T_0)$ :

$$V_l = \left[ 2 * \frac{\lambda}{C_p * \rho_0} * (m_c + m_o) * \frac{\overline{\dot{m}_c'''}}{\rho_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (58)$$

Porém, a solução desta equação não é trivial. Parte das variáveis foi definida anteriormente neste capítulo como,  $\bar{\lambda}$  a condutividade térmica da mistura, o  $\overline{C_p}$  médio dos reagentes,  $\overline{\rho_0}$  densidade da mistura, todos avaliados na temperatura média da

reação  $\left(T_m = \frac{1}{2} * (T_{ad} + T_{\infty})\right)$  e  $m_c, m_o$  a massa de combustível e oxidante. Resultando na Equação 59:

$$V_l = \left[ 2 * \frac{\bar{\lambda}_{(T_m)}}{\bar{C}_{p(T_m)} * \bar{\rho}_{0(T_m)}} * (m_c + m_o) * \frac{\overline{\dot{m}_c}'''}{\rho_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

O complexo nesta solução é a determinação de  $\overline{\dot{m}_c}'''$ , a taxa de formação e/ou consumo do combustível, em base mássica ( $\dot{\omega}_c$  em base molar). A taxa de formação é definida como (Equação 60):

$$\dot{m}_c''' = MW_c * \dot{\omega}_c \quad (60)$$

Para este fim são aplicados modelos globais e sua metodologia, descritos na literatura apresentados na revisão bibliográfica (Marinov et al., 1996; Westbrook & Dryer, 1981; Yetter et al., 1988; Zhang & Liu, 2017). Da forma geral (Equação 61):

$$\frac{d[Comb]}{dt} = -A * T^b * e^{\frac{-E_A}{R_u * T}} * [X_c]^m * [X_o]^n \quad (61)$$

Onde a fração mássica e a concentração molar são relacionadas por (Equação 62):

$$Y_i = \frac{[X_i] * MW_i}{M_{tot}} \rightarrow [X_i] = \frac{\rho * MW_i}{R_u * T} * \frac{[Y_i]}{MW_i} \quad (62)$$

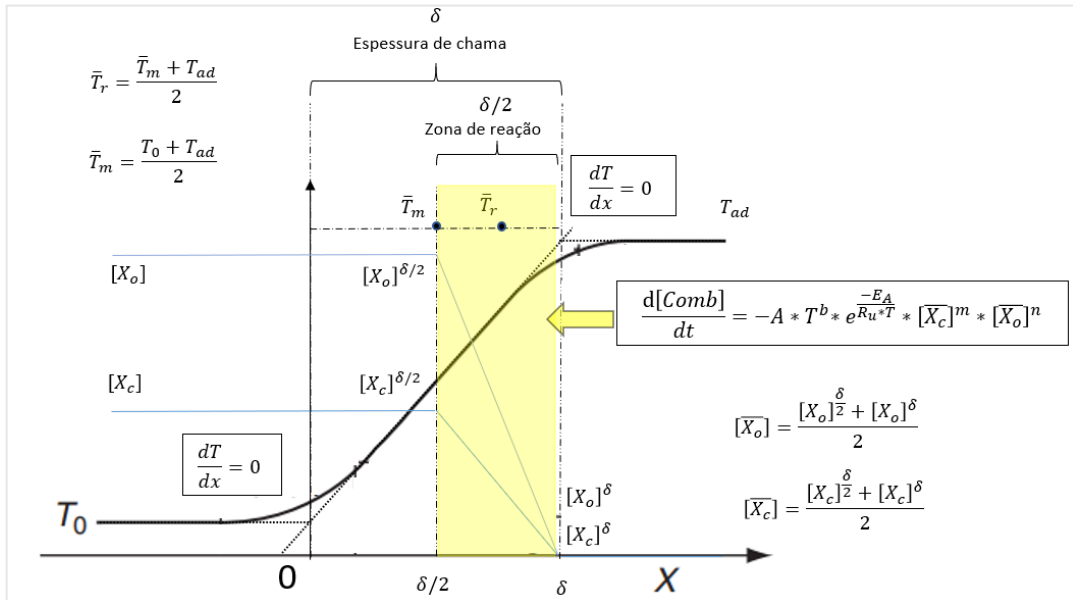
Sendo  $M_{tot}$  a massa total dos reagentes. Convertendo a taxa de reação de base molar para mássica temos (Equação 63):

$$\dot{\omega}_c = -A * T^b * e^{\frac{-E_A}{R_u * T}} * (\rho_{reag})^{m+n} * \left[ \frac{Y_c}{MW_c} \right]^m * \left[ \frac{Y_o}{MW_o} \right]^n \quad (63)$$

Como apresentado na revisão bibliográfica, é considerado que a reação de transformação do combustível em produtos ocorre apenas na região de  $\delta/2 \rightarrow \delta$  (segunda metade da espessura da chama), onde as temperaturas são elevadas o

suficiente para vencer os limites da energia de ativação da reação (Zeldowitsch & Frank-Kamenetzki, 1988a), assim as concentrações e temperatura médias serão calculadas entre estes pontos, como representado na Figura 45:

Figura 45 – Diagrama esquemático da chama



Fonte: Autor

Por não ser possível determinar as constantes  $m, n, b, A, E_A$  para todas as misturas, o procedimento adotado é a solução separada de cada uma das espécies combustíveis presentes no gás avaliado. Logo, a taxa média de consumo será o somatório das taxas isoladas de cada espécie, multiplicado pela sua fração volumétrica no combustível ( $X_i$ ) seguindo a metodologia proposta por Sharma (1984), de forma que (Equação 64):

$$\overline{\dot{m}}_c'''_{mistura} = \sum_{i=1}^i (MW_i * \dot{\omega}_i * X_i) \quad (64)$$

Dióxido de carbono, água e nitrogênio presentes na composição do combustível são tratados como inertes, portanto, sua contribuição está relacionada a temperatura adiabática de chama que será usada na determinação das propriedades médias dos gases não queimados ( $T_m$ ).

A temperatura é determinada assumindo um perfil linear entre a região dos reagentes (gases não queimados) e dos produtos (gases queimados). A temperatura final ( $T_f$ ) será aproximada da temperatura adiabática de chama ( $T_{ad_{Ativ}}$ ) resultando em (Equação 65):

$$\bar{T}_r = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} * (T_{ad} + T_0) + T_{ad} \right) \quad (65)$$

Sendo  $\bar{T}_r$  a temperatura média na região de reação, e  $T_0$  temperatura média dos reagentes na admissão.

Em misturas onde existem mais de uma espécie ativa, é necessário realizar o cálculo das temperaturas adiabáticas de chama separadamente.

A primeira etapa na solução é o cálculo das razões de oxidante/combustível de cada espécie ativa presente no combustível. São calculadas as razões teóricas estequiométricas e no estado avaliado (multiplicando pelo excesso de oxidante  $\psi$ ). Os cálculos são realizados seguindo as equações 66-67:

$$\varepsilon_{t_i} = \left( \frac{\alpha_i + \frac{\beta_i}{4} - \frac{\gamma_i}{2}}{\Omega} \right) \rightarrow \text{Teórico} \quad (66)$$

$$\varepsilon_{e_i} = \left( \frac{\alpha_i + \frac{\beta_i}{4} - \frac{\gamma_i}{2}}{\Omega} \right) * \psi \rightarrow \text{Estado Avaliado} \quad (67)$$

Caso exista oxigênio na composição do combustível, o mesmo será redistribuído nas reações individuais de cada espécie ativa (que é reduzida no processo de combustão) de forma proporcional a sua demanda de oxidante no estado avaliado. Esta fração é descrita por (Equação 68):

$$X_{O_2_{Comb_i}} = \left( \sum_{i=1}^i \gamma_i * X_i \right) * \frac{\varepsilon_{e_i}}{\sum_{i=1}^i \varepsilon_{e_i}} \quad (68)$$

Em sequência são calculadas as massas de oxidante, combustível e oxigênio na reação de combustão da espécie  $i$  avaliada. Estes resultados são necessários para o ajuste de unidades advindo dos expoentes  $m, n$ . O cálculo é definido por:

$$m_{c_i} = (\alpha_i * MW_c + \beta_i * MW_H + \gamma_i * MW_O + \vartheta_i * MW_N) \quad (69)$$

$$m_{o+n_i} = \text{Massa do oxidante} = \varepsilon_{e_i} * (MW_o * 2 * \Omega + MW_N * 2 * (1 - \Omega)) \quad (70)$$

$$m_{o_i} = \text{Massa do oxigenio do oxidante} = \varepsilon_{e_i} * (MW_o * 2 * \Omega) \quad (71)$$

$$m_{o_{comb_i}} = \text{Massa de oxigenio do combustivel} = X_{O_2_{comb_i}} * (MW_o * 2 * \Omega) \quad (72)$$

O cálculo das concentrações dos produtos de combustão é realizado em seguida. Este cálculo é mandatório para determinação da concentração média do combustível e oxigênio na zona de reação, visto que novamente, é assumida uma distribuição de concentração linear no domínio da região de reação. A solução é dividida em dois cenários distintos, queima estequiométrica/pobre ( $\psi \geq 1$ ) e queima rica ( $\psi < 1$ ).

Em ( $\psi \geq 1$ ), as massas são definidas como descritas na Equação 7 deste trabalho, sendo:

$$C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\vartheta + \varepsilon\psi(\Omega * O_2 + (1 - \Omega)N_2) \rightarrow v_1 CO_2 + v_2 H_2O + v_3 N_2 + v_4 O_2 \quad (73)$$

$$v_1 CO_2 = \alpha \rightarrow mp_{co_2} = v_1 CO_2 * MW_{co_2} \quad (74)$$

$$v_2 H_2O = \frac{\beta}{4} \rightarrow mp_{H_2O} = v_2 H_2O * MW_{H_2O} \quad (75)$$

$$v_3 N_2 = (1 - \Omega) * \varepsilon_{e_i} \rightarrow mp_{n_2} = v_3 N_2 * MW_{n_2} \quad (76)$$

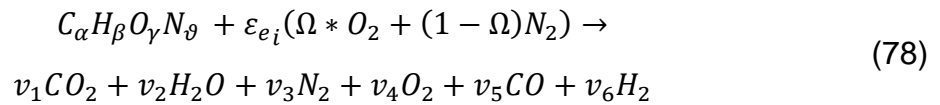
$$v_4 O_2 = (\psi - 1) * \varepsilon_{e_i} \rightarrow mp_{o_2} = v_4 O_2 * MW_{o_2} \quad (77)$$

A queima rica ( $\psi < 1$ ), apesar de atípico em aplicações industriais como descrito anteriormente, foi modelada para garantir consistência no modelo e ajuste de constantes que será realizado no decorrer do trabalho. A solução então é elaborada a partir da metodologia proposta por Kirkpatrick (2020), e duas hipóteses simplificadoras chave são consideradas:

A. Não há  $O_2$  presente nos produtos;

B. Todo o combustível é convertido em  $CO, CO_2, H_2$  ou  $H_2O$ .

A equação de balanceamento químico é então definida por:



Têm-se então cinco incógnitas ( $v_1, v_2, v_3, v_5, v_6 \rightarrow v_4 = 0$ ) e quatro equações, uma para cada elemento ( $C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta$ ). Para solucionar o sistema o autor propõe a utilização da reação de mudança do vapor d'água, representada pela Equação 79:



A constante de equilíbrio desta reação proverá a quinta equação possibilitando assim a solução do sistema. A constante de equilíbrio é definida pela Equação 80:

$$K(T) = \frac{X_{H_2O} * X_{CO}}{X_{CO_2} * X_{H_2}} = \frac{v_2 * v_5}{v_6 * v_1} \quad (80)$$

A partir de dados experimentais disponíveis em Chase (1998), o autor disponibiliza uma aproximação polinomial para o cálculo de  $K(T)$  descrito abaixo ( $400 < T < 3200$  (K)):

$$K(T) = \exp\left(2.743 - \frac{1.761}{t} - \frac{1.611}{t^2} + \frac{0.2803}{t^3}\right) \quad t = \left(\frac{\bar{T}_r}{1000}\right) \quad (81)$$

Por meio das equações 82 a 86 é possível estabelecer as variáveis abaixo:

$$a_s = \alpha_i + \frac{\beta_i}{4} - \gamma * \frac{\varepsilon_{t_i}}{\varepsilon_e} \quad (82)$$

$$d_1 = 2 * a_s * (1 - \psi) \quad (83)$$

$$a_1 = 1 - K(T) \quad (84)$$

$$b_1 = \frac{\beta_i}{2} + (\alpha_i * K(T) - d_1 * (1 - K(T))) \quad (85)$$

$$c_1 = -\alpha_i * d_1 * K(T) \quad (86)$$

Sendo os volumes e massa dos produtos calculados da forma (Equação 87 – 91):

$$v_5 = \frac{-b_1 + \sqrt{(b_1)^2 - 4 * a_1 * c_1}}{2 * a_1} \rightarrow mp_{CO} = v_5 * MW_{CO} \quad (87)$$

$$v_1 = \alpha_i - v_5 \rightarrow mp_{CO_2} = v_1 * MW_{CO_2} \quad (88)$$

$$v_2 = \frac{\beta_i}{2} - d_1 + v_5 \rightarrow mp_{H_2O} = v_2 * MW_{H_2O} \quad (89)$$

$$v_3 = \frac{\delta_i}{2} + \frac{1 - \Omega}{\Omega * a_s * \psi} \rightarrow mp_{N_2} = v_3 * MW_{N_2} \quad (90)$$

$$v_6 = d_1 - v_5 \rightarrow mp_{H_2} = v_6 * MW_{H_2} \quad (91)$$

A concentração média em base mássica de combustível e oxidante são então definidas por (Equação 92):

$$[\bar{Y}_c] = \frac{[Y_c]^\delta + [Y_c]^\delta}{2} \quad (92)$$

Para hidrocarbonetos (Equação 93):

$$[Y_c]^\delta = \frac{m_{c_i}}{m_{c_i} + m_{o+n_i} + m_{o_{comb_i}}} \quad \& \quad [Y_c]^\delta = 0 \quad (93)$$

Para o hidrogênio o termo  $[Y_c]^\delta$  não admite valor nulo em condições de combustão rica, neste caso são avaliadas as concentrações de cada espécie para o cálculo da média (Equação 94-95) ( $mp_{H_2} \rightarrow H_2$ ).

$$[Y_c]^\delta = \frac{mp_{H_2}}{m_{c_i} + m_{o+n_i} + m_{o_{comb_i}}} \quad (94)$$

$$[Y_o]^\delta = \frac{mp_{O_2}}{m_{c_i} + m_{o+n_i} + m_{o_{comb_i}}} \quad (95)$$

De forma análoga a concentração mássica média de oxigênio é definida na forma geral (Equação 96):

$$[\bar{Y}_o] = \frac{[Y_o]^\delta + [Y_o]^\delta}{2} \quad (96)$$

$$[Y_o]^\delta = \frac{m_{o_i} + m_{o_{comb_i}}}{m_{c_i} + m_{o+n_i} + m_{o_{comb_i}}} \quad \& \quad [Y_o]^\delta = \frac{mp_{O_2}}{m_{c_i} + m_{o+n_i} + m_{o_{comb_i}}}$$

Por fim, o último passo nesta solução, é realizar o ajuste de unidades decorrente dos expoentes  $n$  e  $m$  no fator pré exponencial  $A$  e na densidade dos reagentes  $\rho$ .

Resultando em (Equação 97 - 98):

$$\dot{\omega}_c = -A * 10^3^{(1-m-n)} * T^b * e^{\frac{-E_A}{R_u T}} * (\rho_{reag})^{m+n} * \left[ \frac{\bar{Y}_c}{MW_c} \right]^m * \left[ \frac{\bar{Y}_o}{MW_o} \right]^n = \left( \frac{kmol}{s * m^3} \right) \quad (97)$$

$$\overline{\dot{m}_c}''' = MW_c * \dot{\omega}_c = \left( \frac{kg}{s * m^3} \right) \quad (98)$$



### 3.5 AJUSTE DE CURVAS E CALIBRAÇÃO

Como descrito na revisão bibliográfica, os mecanismos globais simplificados de uma etapa, são frutos de um ajuste de curva onde a diferença entre resultados experimentais, e valores calculados pelo modelo é reduzida ao mínimo por meio da manipulação das variáveis disponíveis:  $E_A, A, b, n, m$ . Note então, que há uma relação de dependência, entre os valores resultantes da calibração, e o modelo de velocidade de chama utilizado. Por consequência, os valores disponíveis na literatura para estas variáveis, quando utilizados em conjunto com modelos de velocidade de chama distinto do qual foram calibrados, podem não apresentar resultados satisfatórios. Assim é necessária a calibração destas variáveis para operar de forma satisfatória com o modelo descrito na seção anterior.

Para esta calibração, inicialmente é elaborada uma base de dados referência. Onde serão dispostos dados experimentais da literatura e outros modelos já validados. Esta é utilizada como meio comparativo para calibrar o modelo proposto. Para isso foram utilizados como referência 34 trabalhos distintos, contendo medições das espécies avaliadas. Foram consideradas medições em condições de diferentes temperaturas iniciais, composições de oxidante e razão de equivalência. Esta ampla variedade de condições utilizada, tem o objetivo de tornar o modelo mais robusto e com uma maior faixa de aplicação satisfatória. A lista completa de referências utilizadas e os parâmetros disponíveis nestes trabalhos pode ser vista na Tabela 15. Dentre as referências, estão presentes compilações de resultados experimentais como o trabalho de Konnov (2018), e Barnett (1957) contendo mais de uma centena de resultados experimentais. Sabendo que resultados experimentais da velocidade laminar de propagação estão sujeitos a incertezas decorrentes de serem uma medição de caráter indireto, quando possível foram calculadas as médias de ao menos três experimentos mais recentes de autores distintos para uma mesma condição avaliada. Este procedimento busca reduzir a variabilidade das constantes obtidas após a calibração do modelo em função dos dados experimentais utilizados, sendo uma técnica utilizada para desenvolvimento de modelos a partir de resultados experimentais (Lieberman, 1984). Foi elaborada uma base de dados contendo aproximadamente 45 pontos por espécie química. A coleta dos dados experimentais, expressa de forma gráfica, foi realizada por meio do *software open source*

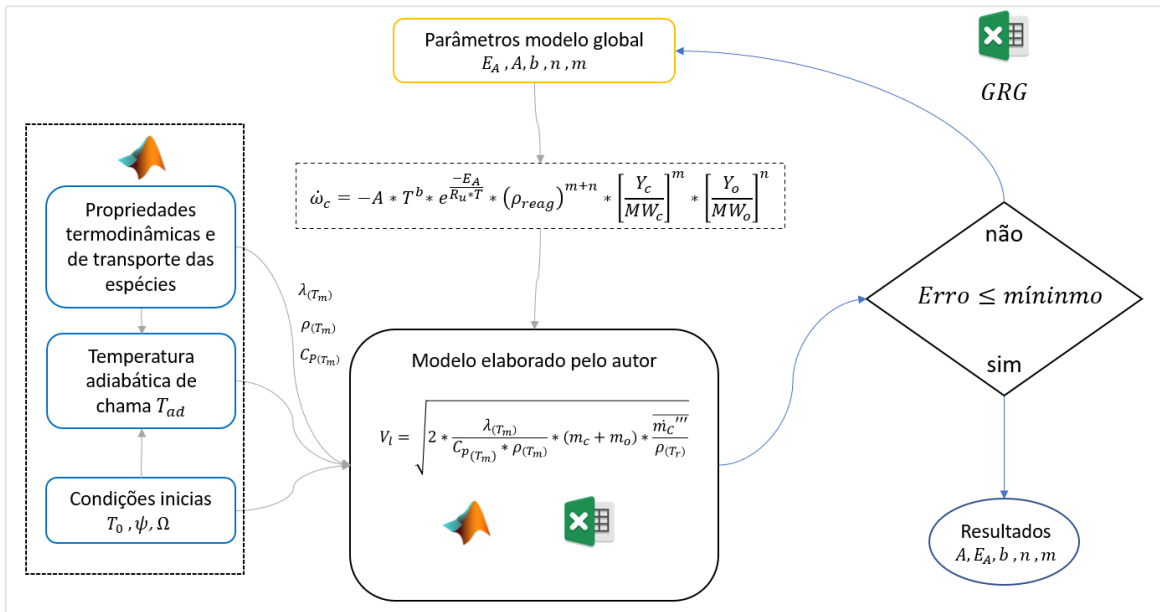
*“WebPlotDigitizer”* que possibilita ao usuário marcar pontos em uma imagem e obter sua localização em relação a um eixo referência.

Tabela 15 – Trabalhos experimentais referência para calibração.

Espécie	T (K) Inicial	$\phi$	%O2	Experimental	Simulação	Referência
$CH_4$	300-473	0.6-1.7	21%	X	X	(Konnov et al., 2018)
$CH_4$	300	0.6-1.6	18%-42%	X	X	(S. Wang et al., 2020)
$CH_4$	300	0.9-1.1	12%-95%	X		(Barnett & Hibbard, 1957)
$CH_4$	300-500	1	21%	X	X	(Mishra, 2003)
$CH_4$	160-600	1.1	21%	X		(Dugger, 1950)
$CH_4$	300-520	0.5-1.6	21%	X	X	(Giurcan et al., 2021)
$C_2H_2$	300	0.5-1.6	21%	X		(Egolfopoulos et al., 1991)
$C_2H_2$	300	0.6-2.0	21%	X	X	(Ravi et al., 2015)
$C_2H_2$	300	0.5-1.6	21%	X		(J. Warnatz et al., 1982)
$C_2H_2$	300-475	0.6-2.0	21%	X	X	(Rokni et al., 2014)
$C_2H_2$	300-420	1	21%	X		(Rallis et al., 1965)
$C_2H_2$	300	0.9-1.1	12%-95%	X		(Barnett & Hibbard, 1957)
$C_2H_4$	300-470	0.5-1.4	21%	X	X	(Kumar et al., 2008)
$C_2H_4$	300	0.7-1.4	21%	X		(Linnett & Hoare, 1948)
$C_2H_4$	300	0.6-2.5	21%	X	X	(Treek et al., 2017)
$C_2H_4$	300	0.9-1.1	12%-95%	X		(Barnett & Hibbard, 1957)
$C_2H_4$	160-600	1	21%	X		(Dugger, 1950)
$C_2H_6$	300	0.9-1.1	12%-95%	X		(Barnett & Hibbard, 1957)
$C_2H_6$	300-423	1	21%	X	X	(Mitu et al., 2015)
$C_2H_6$	300-423	1	21%	X	X	(Mitu et al., 2014)
$C_2H_6$	300	0.7-2.0	15%-21%	X	X	(Konnov et al., 2003)
$C_2H_6$	300	0.7-1.6	21%	X		(Lowry et al., 2011)
$C_3H_6$	300-600	0.7-1.5	21%	X		(Saeed & Stone, 2007)
$C_3H_6$	300	0.6-1.6	21%	X		(Blanquart et al., 2009)
$C_3H_6$	300	0.8-1.6	21%	X		(Davis et al., 1999)
$C_3H_6$	300	0.8-1.6	21%	X		(Chirila et al., 1995)
$C_3H_8$	300-473	0.6-1.7	21%	X	X	(Konnov et al., 2018)
$C_3H_8$	300	0.9-1.1	18%-50%	X		(Dugger & Graab, 1953)
$C_3H_8$	160-600	1	21%	X		(Dugger, 1952)
$C_3H_8$	300-616	0.6-1.4	21%	X	X	(Zhao et al., 2004)
$C_3H_8$	300-900	1	21-100%	X		(Blint, 1986)
$C_4H_{10}$	300-473	0.6-1.7	21%	X	X	(Konnov et al., 2018)
$C_4H_{10}$	300	0.6-1.8	21%	X		(Prince et al., 2017)
$C_4H_{10}$	300-470	1	21%	X		(Jithin et al., 2019)
$C_4H_{10}$	250-400	1	21%	X		(Sher & Ozdor, 1992)
$C_4H_{10}$	300	0.6-1.4	21%-25%	X		(Saleh & Ibrahim, 2016)
$H_2$	300-443	0.3-7.0	21%	X	X	(Konnov et al., 2018)
$H_2$	300-700	0.8-5	21%	X		(Heimel, 1957)
$H_2$	300	1	21%-99%	X		(Jü. Warnatz, 1981)
$H_2$	300-443	0.5-5	21%	X	X	(Krejci et al., 2013)

O processo de ajuste das variáveis foi realizado utilizando a ferramenta “Solver” presente no software “Excel” desenvolvido pela Microsoft. A ferramenta é capaz de realizar a minimização de uma função considerando restrições estabelecidas pelo usuário de forma robusta e eficaz. O esquema de solução utilizado foi o GRG (“Generalized Reduced Gradient”) não linear, derivado do trabalho desenvolvido por Lasdon (1974). Uma Tabela foi elaborada onde os dados de temperatura adiabática de chama, densidade, coeficiente de transmissão de calor, capacidade térmica média, estes últimos três avaliados conforme expresso no modelo descrito na seção anterior. De forma simplificada, a implementação pode ser descrita pelo diagrama presente na Figura 46 a seguir:

Figura 46 – Diagrama esquemático implementação modelo global



Fonte: Autor

Duas funções erro foram definidas e foram utilizadas de forma alternada, com o objetivo de evitar que o “Solver” ficasse estagnado em uma solução de mínimo local (Equação 99-1010)

$$Erro_1 = \sum_{i=1}^i \left| \frac{V_{l_{calculada_i}} - V_{l_{medida_i}}}{V_{l_{medida_i}}} \right| \tag{99}$$

$$Erro_2 = \sum_{i=1}^i |V_{l_{Calculada_i}} - V_{l_{medida_i}}|^j \quad (100)$$

Sendo  $i$  a condição avaliada  $V_{l_{medida}}$  a velocidade medida obtida pela média de ao menos três experimentos da literatura supracitada,  $V_{l_{Calculada}}$  a velocidade calculada pelo modelo e  $j$  o expoente de ajuste, sendo sempre um número inteiro. Este expoente é utilizado por vezes para garantir que resultados de grande interesse para o modelo sejam priorizados, como diversas razões de equivalência a temperatura de 300 K e utilizando ar como oxidante tipicamente utilizaram um valor de  $j = 3$ .

Os parâmetros iniciais utilizados para a energia de ativação  $E_A$  são os mesmos apresentados pelos estudos de Westbrook (1981) e Zhang (2017) e por se tratar de uma grandeza com grande discrepância de valores na literatura (FRANCISCO JR., 2014), foi mantida com uma faixa de variação inferior a 20% do seu valor original para mais ou para menos.

## 4 ANÁLISE DE RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados dos modelos após o procedimento de calibração, e sua concordância com resultados obtidos a partir de ensaios realizados por outros autores reportados na literatura. Os resultados serão apresentados de forma sequencial para cada espécie separadamente.

São reportados resultados em três cenários distintos:

- A. Condição de atmosfera padrão variando apenas a razão de equivalência;
- B. Condições distintas de temperatura inicial da mistura ar combustível;
- C. Condições variadas de concentração de oxigênio.

Sempre que possível os resultados serão reportados da mesma forma que a literatura de referência, para o dado parâmetro avaliado, e apresentados lado a lado (esquerda elaborados neste trabalho, direita referência bibliográfica). Sempre que apresentados na legenda dos gráficos os escritos *Calc* e *Ref* representam respectivamente, dados calculados pelo presente estudo e o valor referência utilizado para calibração do modelo.

Os valores encontrados para as variáveis  $E_A$ ,  $A$ ,  $b$ ,  $n$ ,  $m$  após o procedimento de calibração, estão apresentados na Tabela 16 e foram utilizados para elaboração dos resultados deste trabalho.

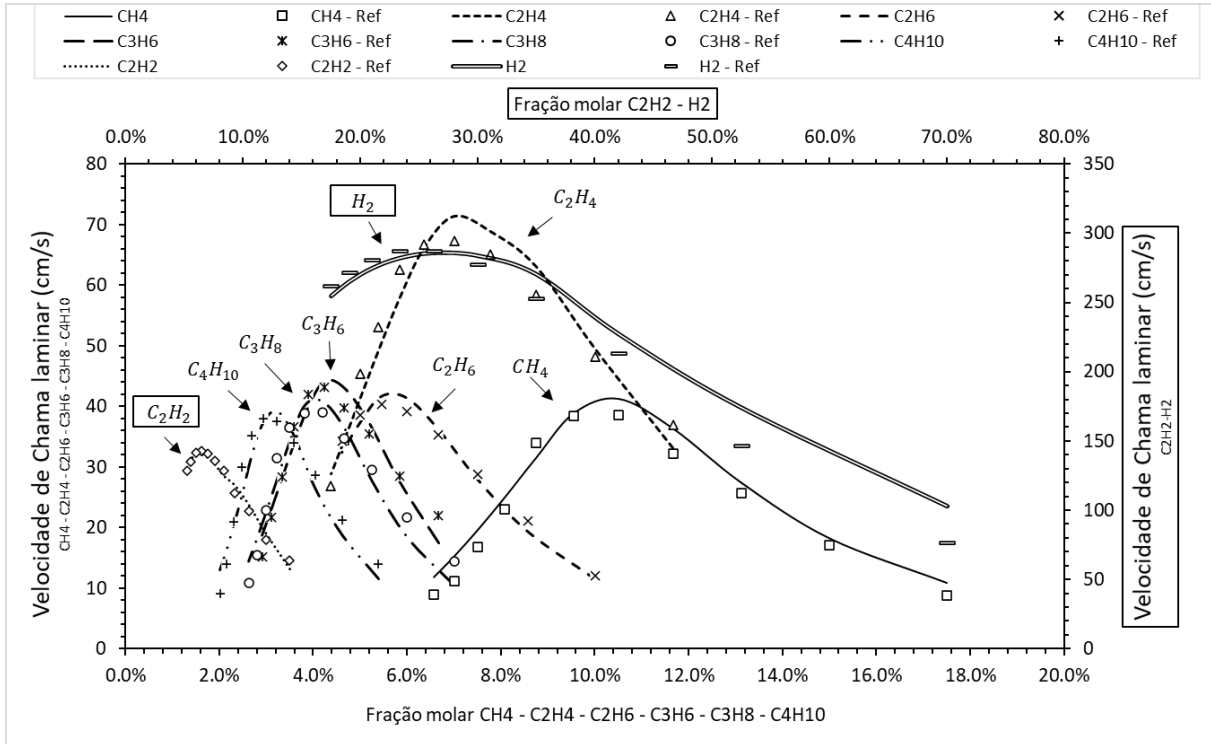
Tabela 16 – Parâmetros otimizados modelo global simplificado

Constantes Ajustadas					
Espécie	$A$	$b$	$E_A/R_u$	$m$	$n$
Metano - $CH_4$	8.30E+05	3.39	16890	0.78	1.59
Acetileno- $C_2H_2$	6.5E+12	1.63	14480	1.48	1.05
Eteno- $C_2H_4$	2.00E+12	3.07	19420	0.86	2.27
Etano- $C_2H_6$	1.10E+12	1.78	15420	1.54	0.99
Propileno- $C_3H_6$	8.50E+10	1.18	21150	0.96	0.92
Propano- $C_3H_8$	8.60E+11	1.98	18840	0.96	1.58
<i>n</i> -butano- $C_4H_{10}$	7.40E+11	0	19600	0.47	1.06
Hidrogênio- $H_2$	8.50E+10	0.21	10500	1.54	0
$\dot{\omega}_c = -A * 10^{3(1-m-n)} * T^b * e^{\frac{-E_A}{R_u T}} * (\rho_{reag})^{m+n} * \left[ \frac{\bar{Y}_c}{MW_c} \right]^m * \left[ \frac{\bar{Y}_o}{MW_o} \right]^n$					

Fonte: Autor

OS resultados para todas as espécies em função da fração molar, a condição ambiente, utilizando ar como oxidante, estão dispostos na Figura 47. Estes resultados serão analisados em mais detalhes no decorrer da seção.

Figura 47 – Velocidade de chama laminar hidrocarbonetos e hidrogênio.



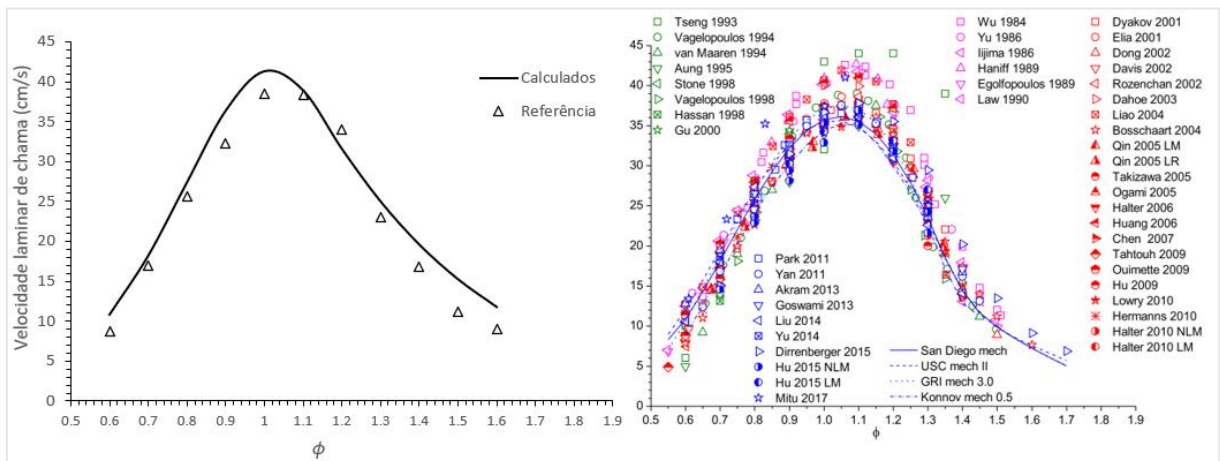
Fonte: Autor

#### 4.1 RESULTADO AJUSTE - METANO ( $CH_4$ )

Por ser o principal componente do gás natural, o metano historicamente é o gás combustível mais estudado e medido para aplicações em pressões atmosféricas, com o ar como oxidante, consequência de sua ampla aplicação doméstica e na geração de energia. As medições referência apresentadas na Figura 46 reportadas por Konnov *et al.*,(2018) estão agrupadas em ordem cronológica separadas pela coloração dos marcadores. É possível notar uma variação superior a  $5\text{ cm/s}$  na velocidade laminar reportada no ponto de velocidade máxima ( $\phi \approx 1.1$ ), essa variação está atribuída posteriormente a fatores de correção e propriedades termodinâmicas utilizadas pelos autores.

O ajuste desenvolvido se aproxima dos valores referência, com um deslocamento de curva direcionado a velocidade máxima em condição estequiométrica, como representado na Figura 48.

Figura 48 – Velocidade de chama laminar  $CH_4 - \phi$   
 Condições iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 = 21\%$   
 (Referência: (Konnov et al., 2018))



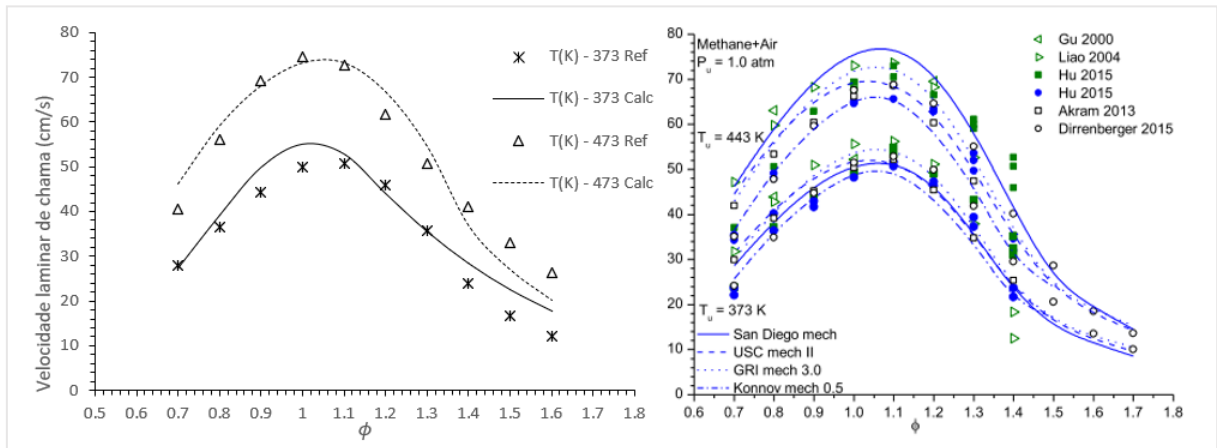
Fonte: Autor

O aumento na temperatura de admissão gera um aumento na velocidade laminar de propagação no modelo desenvolvido (Figura 49), estando assim em concordância com a teoria e resultados experimentais avaliados. É possível notar grande espalhamento de dados dentre os resultados experimentais e pouca adesão entre os modelos simulados reportados por Konnov *et al.*,(2018), segundo autor,



aprimoramentos futuros aos mecanismos utilizados para simulação e técnicas de medição serão necessários para reduzir o espalhamento nos dados.

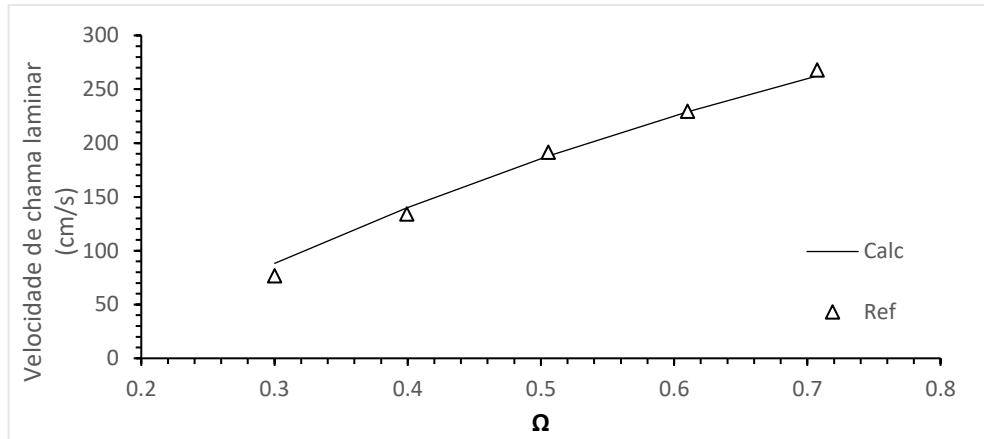
Figura 49 – Velocidade de chama laminar  $CH_4 - T$   
 Condições iniciais:  $T_0 = 373K \rightarrow 500K$  |  $O_2 = 21\%$   
 (Referência: (Konnov et al., 2018))



Fonte: Autor

Os dados apresentados por Barnett (1957), utilizados como referência na Figura 50 são reportados normalizados, tendo como referência a velocidade de propagação máxima na condição padrão. Assim a mesma razão de aumento de velocidade foi preservada e aplicada a velocidade máxima referência utilizada na análise de velocidade de chama a condição padrão apresentada nesta seção ( $V_{L_{max}} \cong 37.4 \text{ cm/s}$ ). Em concordância com a revisão bibliográfica, a redução na fração de nitrogênio no ar, tende a aumentar a velocidade de propagação laminar. Este efeito é atribuído a elevação na temperatura adiabática de chama, decorrente da redução na fração de uma espécie praticamente inerte na reação ( $N_2$  participa da reação de combustão em altas temperaturas pelo mecanismo de Zeldovich e Fenimore (Turns, 2014), porém ambos não são tratados no presente trabalho por terem pouca influência na velocidade e temperatura da chama).

Figura 50 – Velocidade de chama laminar  $CH_4 - \Omega$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\% - 70\%$  |  $\phi \rightarrow V_L max$   
 (Referência: (Barnett & Hibbard, 1957))

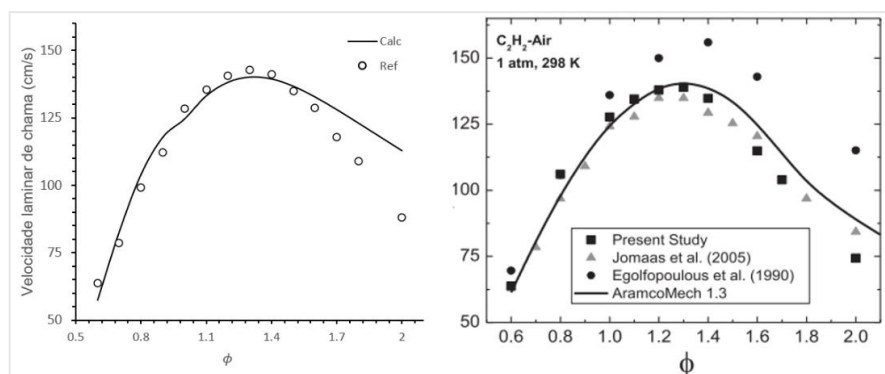


Fonte: Autor

#### 4.2 RESULTADO AJUSTE - ACETILENO ( $C_2H_2$ )

Avaliando os resultados obtidos para o acetileno, o modelo apresenta um desvio para razões de equivalência superiores a 1,4 frente aos resultados experimentais de Ravi (2015), como pode ser visto na Figura 51. O autor atribui a discrepância entre os seus resultados e os apresentados por Egolfopoulos (1991), serem por fatores de estiramento de chama não considerados no primeiro experimento e agora corrigidos.

Figura 51 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_2 - \phi$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$  |  
 (Referência: (Ravi et al., 2015))

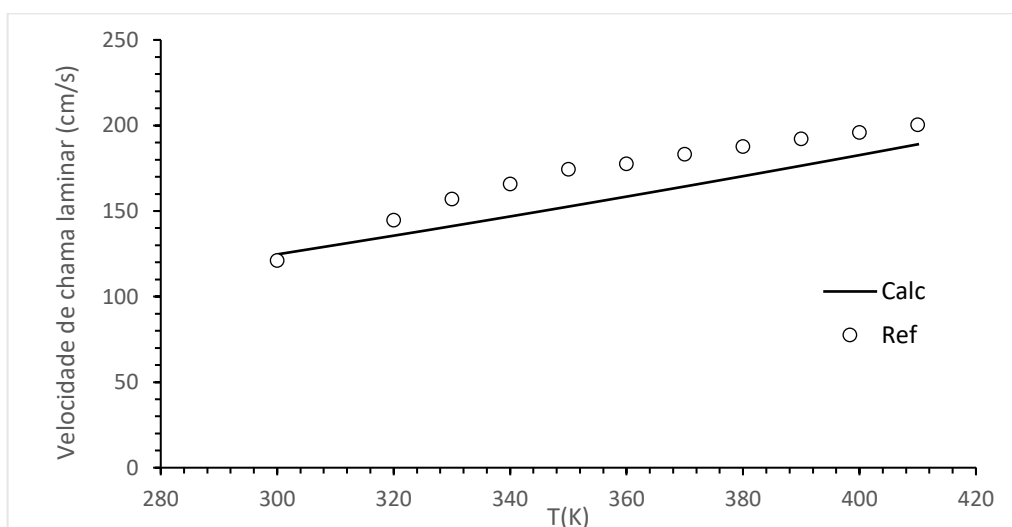


Fonte: Autor & (Ravi et al., 2015)

Assim é indicado que o modelo desenvolvido neste trabalho seja usado apenas para faixas de razão de equivalência entre 0.6 e 1.4 pela concordância com resultados experimentais em condição padrão.

Analisando o desempenho do modelo frente a variação na temperatura de admissão, é perceptível uma diferença aproximadamente constante entre os resultados repostados na literatura e os obtidos a partir dos ajustes de curva do presente trabalho (Fig.52). A tendência e ordem de grandeza do aumento de velocidade é preservada no modelo desenvolvido de forma satisfatória entendendo o contexto em que os dados experimentais foram levantados, antes do desenvolvimento das teorias de estiramento de chama.

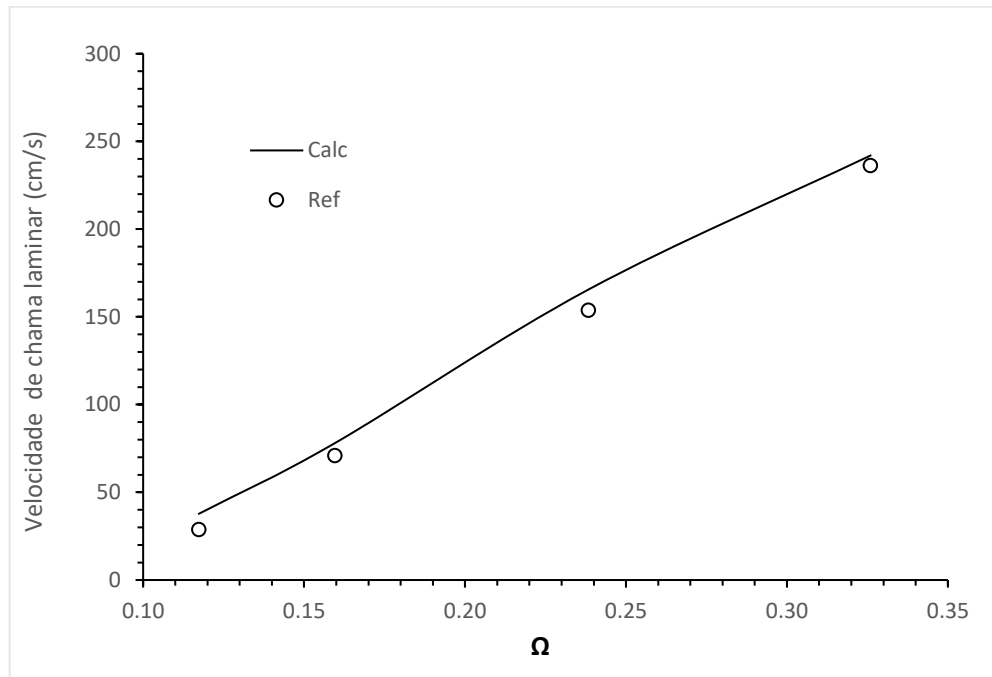
Figura 52 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_2 - T$   
 Condições iniciais:  $T_0 = 300K \rightarrow 400K$  |  $O_2 = 21\%$  |  $\phi = 1$   
 (Referência: (Rallis et al., 1965))



Fonte: Autor

Os efeitos de enriquecimento e empobrecimento de oxigênio no oxidante do presente modelo seguiram de forma adequada os dados disponíveis na literatura apresentados por Barnett (1957). Os dados disponíveis estão na forma normalizada, referenciados a velocidade de chama laminar máxima em condições ambiente com 21% na concentração de  $O_2$ . A Figura 53 apresenta os resultados da calibração do modelo.

Figura 53 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_2 - \Omega$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 11\% - 37\%$  |  $\phi \cong 1.3 \rightarrow V_Lmax$   
 (Referência: (Barnett & Hibbard, 1957))



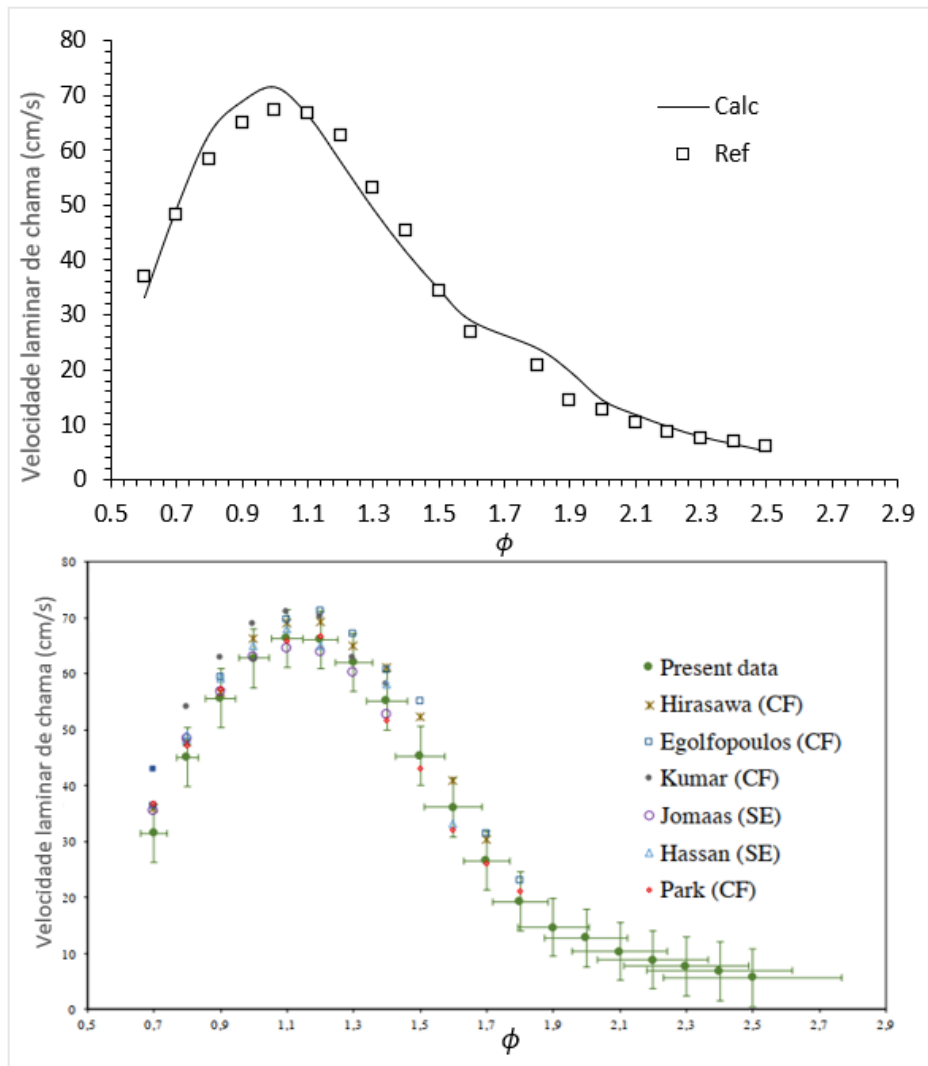
Fonte: Autor

#### 4.3 RESULTADO AJUSTE - ETENO ( $C_2H_4$ )

Os dados experimentais do eteno elaborados por Treek (2017) estão acompanhados das faixas de incerteza de medição, facilitando o entendimento e ajuste de curva para esta espécie. O modelo desenvolvido no presente trabalho encontra-se dentro da faixa de incerteza de medição de 10% apresentada pelo autor, assim estabelecendo que há uma boa coerência entre os resultados obtidos e medições experimentais (Fig.54).

Figura 54 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_4 - \phi$ Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$  |

(Referência: (Treek et al., 2017))



Fonte: Autor &amp; (Treek et al., 2017)

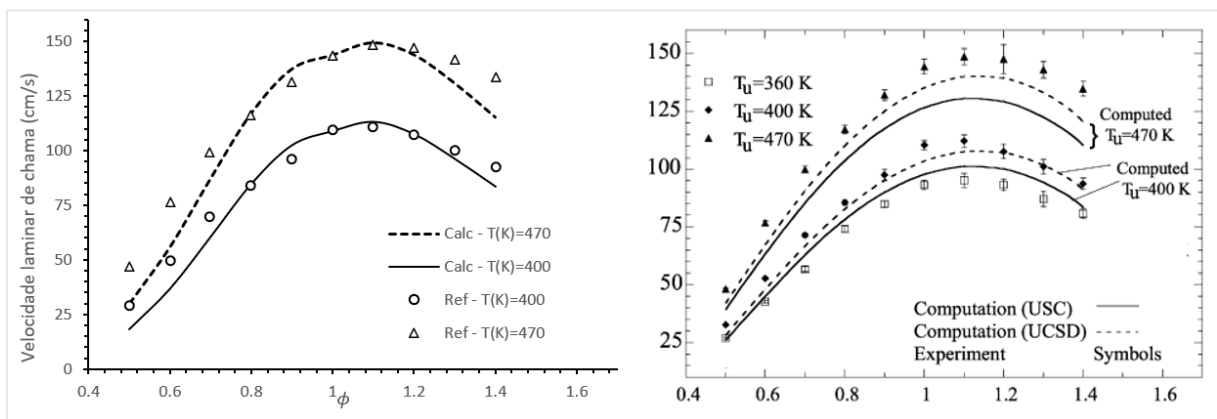
Em experimento realizado por Kumar *et al.*, (2008), foram medidas velocidades de queima laminar para o eteno em diferentes condições de temperatura inicial (preaquecimento dos reagentes). Os ensaios foram realizados em um experimento de chama com escoamento oposto (“*twin-flame counterflow*”). As velocidades foram medidas pela técnica de DPIV (“*digital particle image velocimetry*”), e efeitos de estiramento de chama foram removidos por meio de extrapolação linear. Os autores indicam que por terem utilizado oxidante sintético ( $21\% O_2 + 79\% N_2$ ), seus resultados estão sistematicamente maiores que outros autores que utilizaram o ar como oxidante para os testes em condição padrão como pode ser visto na Figura 55.

O efeito de preaquecimento foi bem capturado pela calibração do modelo como pode ser visto na Figura 55. O autor do experimento referência enaltece que modelos utilizados para comparação não apresentaram resultados satisfatórios para a maior faixa de temperatura medida (470K). O presente trabalho apresenta boa concordância com os valores medidos para razões de equivalência entre 0.7 e 1.3, fora desta faixa o modelo segue a mesma tendência dos resultados experimentais, porém com desvio substancial.

Figura 55 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_4 - T$

Cond. iniciais:  $T_0 = 400K \rightarrow 470K$  |  $O_2 = 21\%$

(Referência: (Kumar et al., 2008))

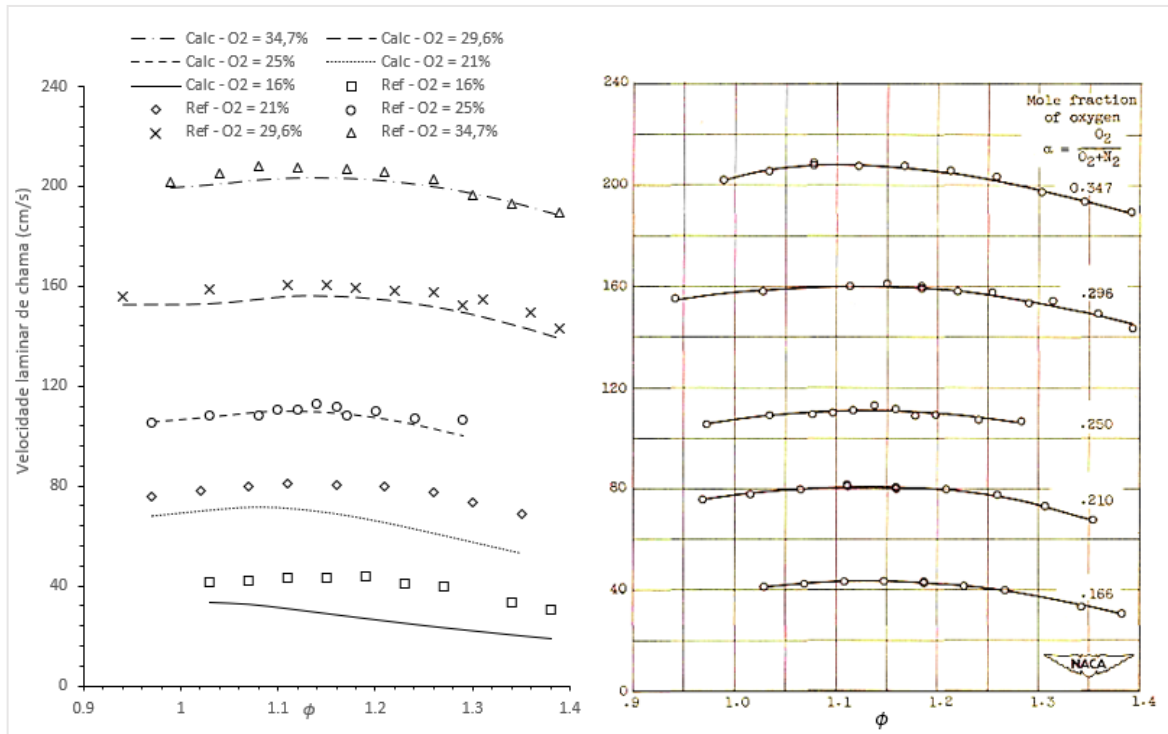


Fonte: Autor & (Kumar et al., 2008)

Os dados experimentais apresentados por Dugger (1953), foram obtidos por meio de análise de imagem pela técnica de fotografia de *Schlieren*. A velocidade então foi determinada a partir da área média do cone de chama, não foram aplicadas correções de estiramento de chama. É possível notar uma disparidade entre os valores reportados por Dugger (1953) e Kumar (2008) na condição de 21%  $O_2$ , mesmo considerando a diferença de 11K na temperatura inicial. Isto indica que os dados apresentados nesta referência podem ser contestados futuramente por técnicas mais recentes de medição.

Avaliando o ajuste de curva proposto pelo presente trabalho, os resultados são satisfatórios para faixas de concentração de oxigênio superiores a 25%. Em condições de empobrecimento o modelo proposto sobrestimou os efeitos de excesso de  $N_2$  reduzindo de forma acentuada a velocidade de chama, além do reportado pelo trabalho referência (Fig.56).

Figura 56 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_4 - O_2$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 311K$  |  $O_2 (\Omega) = 16\% - 34,7\%$  |  $\phi = 0.9 - 1.4$   
 (Referência: (Dugger & Graab, 1953))



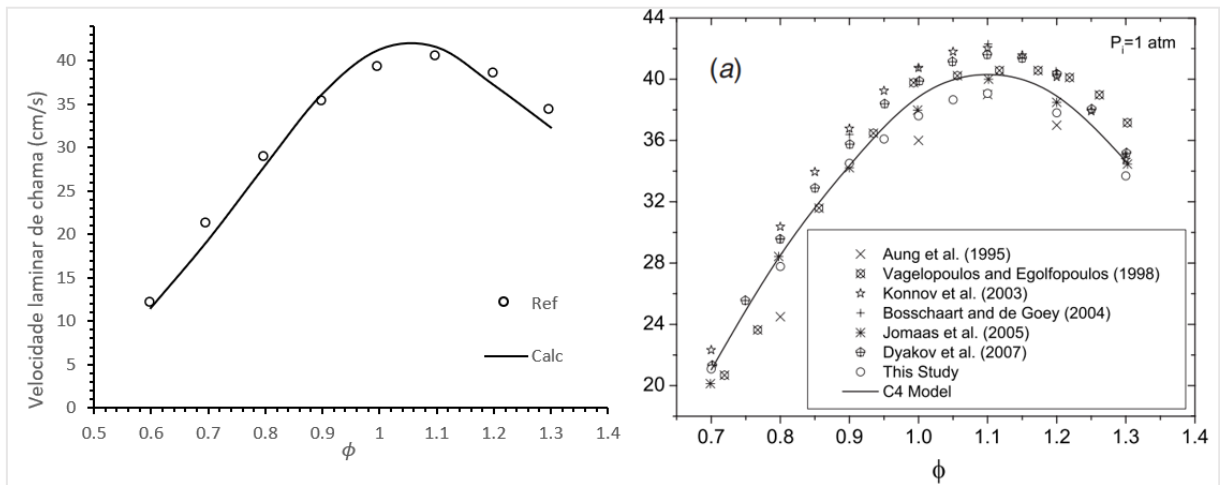
Fonte: Autor & (Dugger & Graab, 1953)

#### 4.4 RESULTADO AJUSTE - ETANO ( $C_2H_6$ )

Dados experimentais para o Etano foram obtidos em estudo por Lowry *et al.*, (2011) e comparado por outros autores. Foram utilizadas técnicas para correção do estiramento de chama e incertezas de medição fora considerada. Os experimentos foram realizados em uma câmara de volume constante, onde foram capturadas imagens e medições de pressão. O presente trabalho foi capaz de representar de forma satisfatória o comportamento apresentado pela referência, como apresentado na Figura 57.

Figura 57 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_6 - \phi$ Condições iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$ 

(Referência: (Lowry et al., 2011))

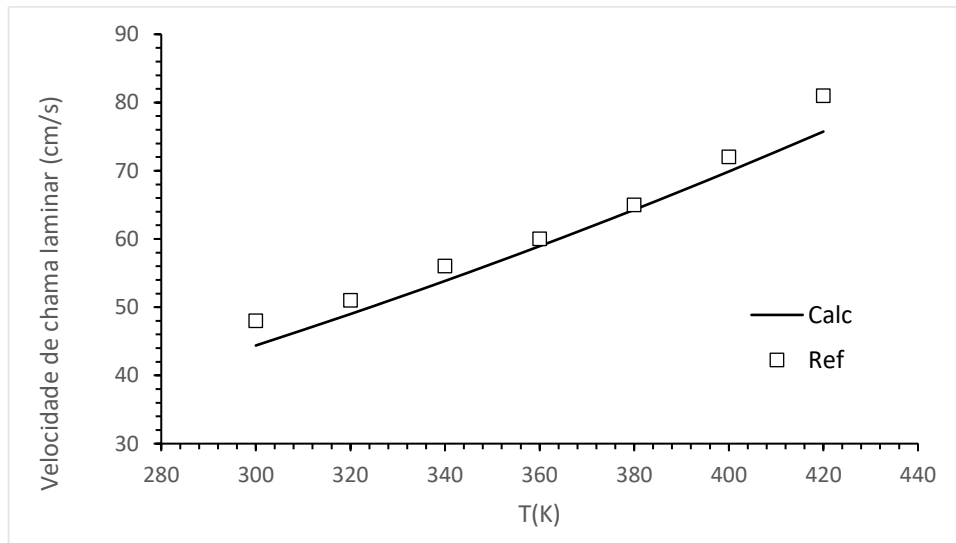


Fonte: Autor &amp; (Lowry et al., 2011)

A avaliação do efeito de variação na temperatura dos gases de admissão para o etano foi realizada com referência ao trabalho publicado por Mitu (2014). Os dados foram coletados em um experimento de vaso esférico à pressão constante com a chama sendo acesa ao centro. Foram coletadas medidas de temperatura e pressão. A velocidade de chama então foi estimada por meio dos modelos propostos por Manton (1953) e (E. F. Fiock & Marvin, 1937) em ambos não são considerados efeitos de estiramento de chama, e propriedades termodinâmicas das espécies são calculadas por modelos simplificados. Este fato pode explicar a discrepância entre este e outros estudos como o supracitado elaborado por (Lowry et al., 2011) onde a velocidade de chama a temperaturas próximas a ambiente tem uma diferença próxima de 13%. Por consequência pode ser visto que apesar de seguirem a mesma tendência os resultados experimentais são superiores aos calculados pelo modelo proposto em aproximadamente 12%, como indicado na Figura 58.



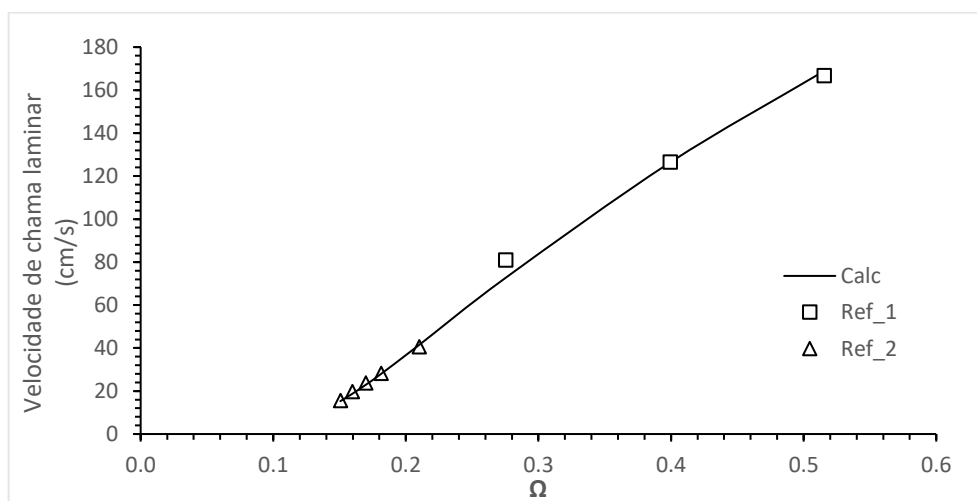
Figura 58 – Velocidade de chama laminar do  $C_2H_6 - T$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 298K \rightarrow 423$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$  |  $\phi = 1$   
 (Referência: (Mitu et al., 2014))



Fonte: Autor

Os efeitos na composição do oxidante apresentaram boa coerência com dados experimentais das referências apresentadas na Figura 59, tanto para enriquecimento quanto para empobrecimento do oxidante.

Figura 59 – Velocidade de chama laminar  $C_2H_6 - \Omega$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 15\% - 52\%$  |  $\phi \rightarrow V_L max$   
 (Referência 1 ,2 resp.: (Barnett & Hibbard, 1957; Konnov et al., 2003))



Fonte: Autor

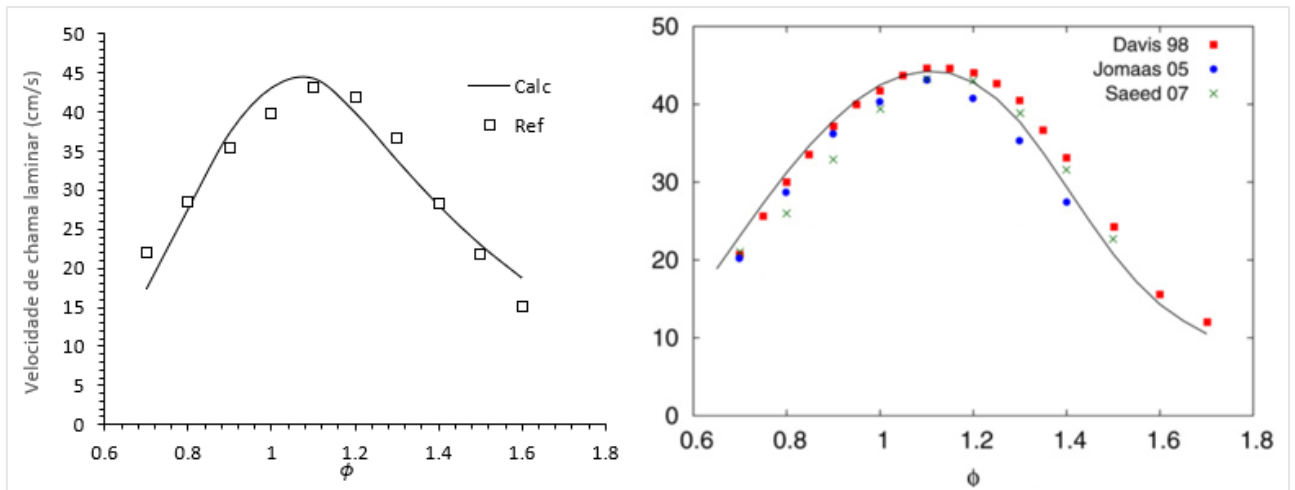
#### 4.5 RESULTADO AJUSTE - PROPILENO ( $C_3H_6$ )

Os dados experimentais reportados por Blanquart (2009), advindos de Saeed (2007) e Jomaas (2005), obtidos a partir de técnicas distintas, de vazo de pressão a volume constante e chamas opostas respectivamente, foram utilizados como referência. O modelo proposto no presente trabalho teve boa coerência aos resultados experimentais, apresentado desvios inferiores a 10% na faixa de  $0.7 < \phi < 1.5$  como pode ser visto na Figura 60.

Figura 60 – Velocidade de chama laminar  $C_3H_6 - \phi$

Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$  |

(Referência: (Blanquart et al., 2009))



Fonte: Autor & (BLANQUART, PEPIOT-DESJARDINS e PITSCH, 2009)

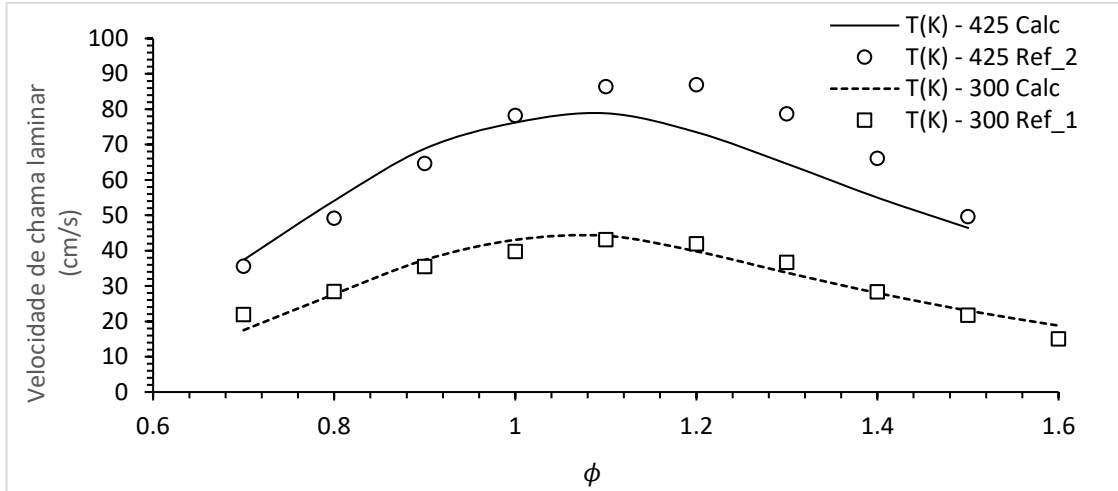
A variação na temperatura de admissão foi avaliada por meio dos dados providos por Saeed (2007). Em seu estudo, o autor avaliou efeitos da variação de pressão inicial na velocidade de propagação. Como passo intermediário foram necessários desenvolver experimentos para calibração do modelo de ajuste dos fatores de estiramento e temperatura. O modelo proposto no presente estudo, apresentado na Figura 61, captura de forma aproximada os efeitos esperados, porém novos dados experimentais devem ser avaliados para buscar um melhor entendimento da divergência vista.

Figura 61 – Velocidade de chama laminar  $C_3H_6 - T$

Condições iniciais:  $T_0 = 300K \rightarrow 425K \mid O_2 = 21\%$

(Referência 1 e 2 respectivamente:

(Blanquart et al., 2009; Saeed & Stone, 2007))



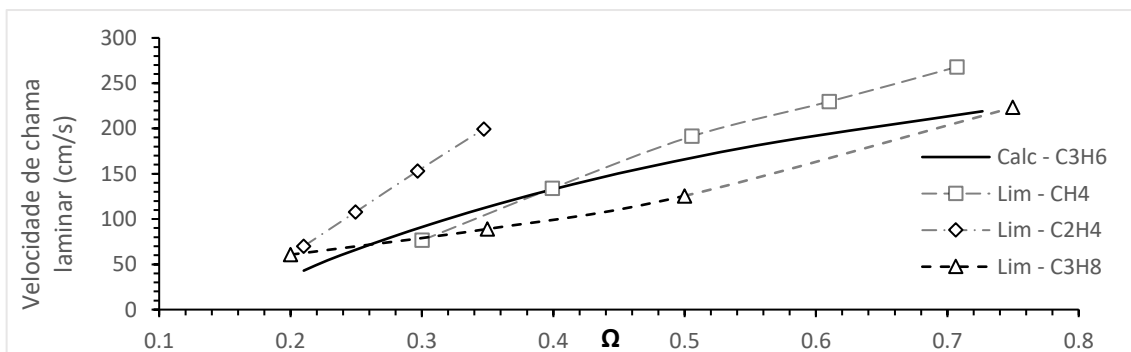
Fonte: Autor

Não foram encontrados na literatura medições da velocidade laminar de chama do propileno com diferentes composições de oxidante. Assim a solução aplicada foi a comparação com espécies semelhantes, como apontado pelo autor Gibbs (1959) espécies semelhantes tendem a ter velocidades de propagação de chama semelhantes. Neste cenário a função  $Erro_{O_2}$  foi modificada para expoentes próximos de 1 e avaliado frente as três espécies apresentadas na Figura 62:

Figura 62 – Velocidade de chama laminar  $C_3H_6 - \Omega$

Cond. iniciais:  $T_0 = 300K \mid O_2 (\Omega) = 16\% - 80\% \mid \phi = 0,9 - 1,4$

(Referência CH4,C2H4,C3H8: (Barnett & Hibbard, 1957; Konnov et al., 2003))



Fonte: Autor

Assumindo que o comportamento das espécies de fato seja semelhante, os resultados podem ser admitidos como satisfatórios.

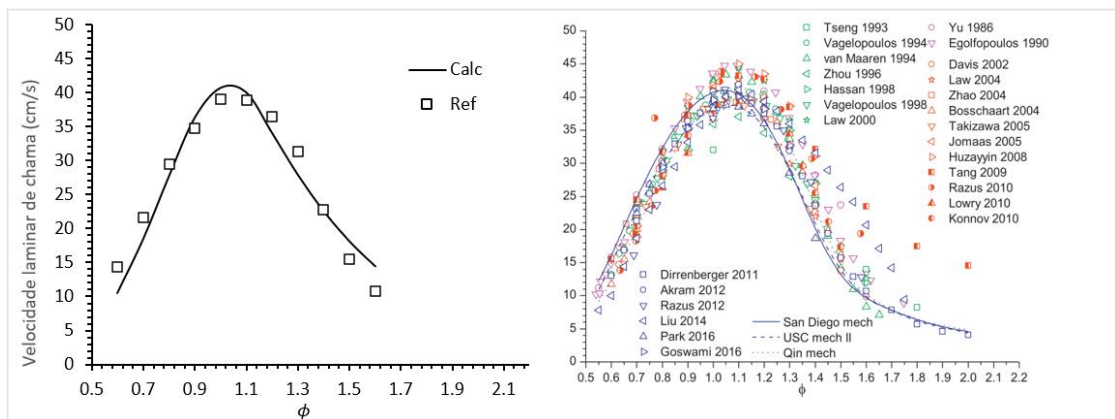
#### 4.6 RESULTADO AJUSTE - PROPANO ( $C_3H_8$ )

Dados de velocidade de chama do propano foram compilados por Konnov (2018), o autor atribui o espalhamento dos dados às técnicas de correção de estiramento de chama por equações lineares e incertezas dos equipamentos de medição. Para calibração foram utilizados como referência as medias dos estudos mais recentes (da última década). O resultado da calibração do modelo elaborado pelo autor deste trabalho apresentou boa coerência com os resultados experimentais, dispostos na Figura 63.

Figura 63 – Velocidade de chama laminar  $C_3H_8 - \phi$

Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$  |

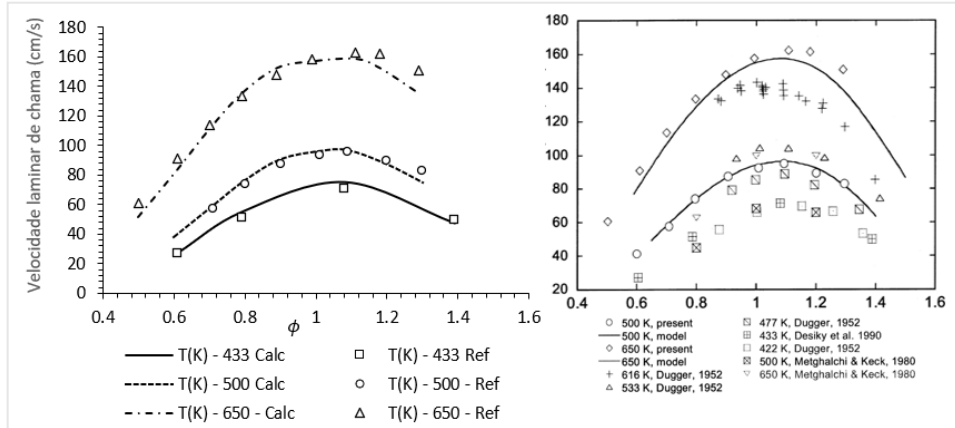
(Referência: (Konnov et al., 2018))



Fonte: Autor & (Konnov et al., 2018)

Utilizando um queimador de chama estacionaria, Zhao (2004) realizou ensaios para medir a velocidade de propagação do propano em diferentes condições de temperatura inicial, e as avaliou frente a outros trabalhos publicados. O autor aponta que muitos estudos anteriores não realizaram análise de incerteza de medição seguindo metodologias confiáveis e robustas, isso poderia explicar o espalhamento de dados para a mesma condição. Após a calibração o modelo proposto neste trabalho apresentou boa coerência com as medições referência em temperaturas inferiores a 600 K, para concentrações ricas em combustível há um descolamento entre o modelo e os dados experimentais, apresentados na Figura 64.

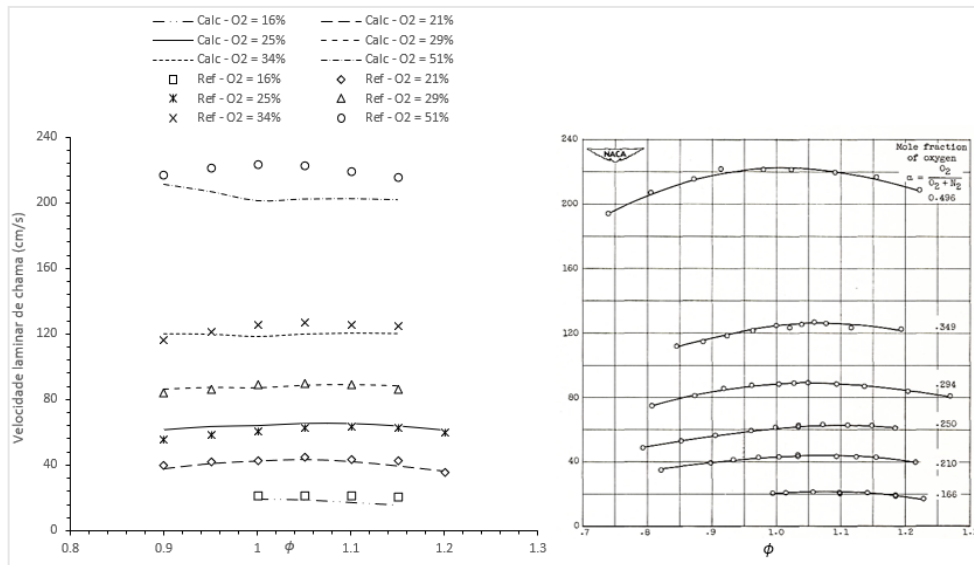
Figura 64 – Velocidade de chama laminar  $C_3H_8 - T$   
 Condições iniciais:  $T_0 = 300K \rightarrow 600K \mid O_2 = 21\%$   
 (Referência: (ZHAO, KAZAKOV e DRYER, 2004))



Fonte: Autor & (ZHAO, KAZAKOV e DRYER, 2004)

A dependência da velocidade de propagação de chama com relação a composição do oxidante do propano foi avaliada frente aos resultados experimentais do trabalho supracitado utilizado também para o etano de Dugger (1953). De forma geral o ajuste de curva do presente trabalho apresentou boa concordância com os dados experimentais, exceto para contrações elevadas de oxigênio ( $\Omega > 0.40$ ), os resultados podem ser vistos na Figura 65.

Figura 65 – Velocidade de chama laminar  $C_3H_8 - \Omega$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 300K \mid O_2 (\Omega) = 16\% - 51\% \mid \phi = 0.9 - 1.4$   
 (Referência: (DUGGER & GRAAB, 1953))



Fonte: Autor & (DUGGER e GRAAB, 1953)

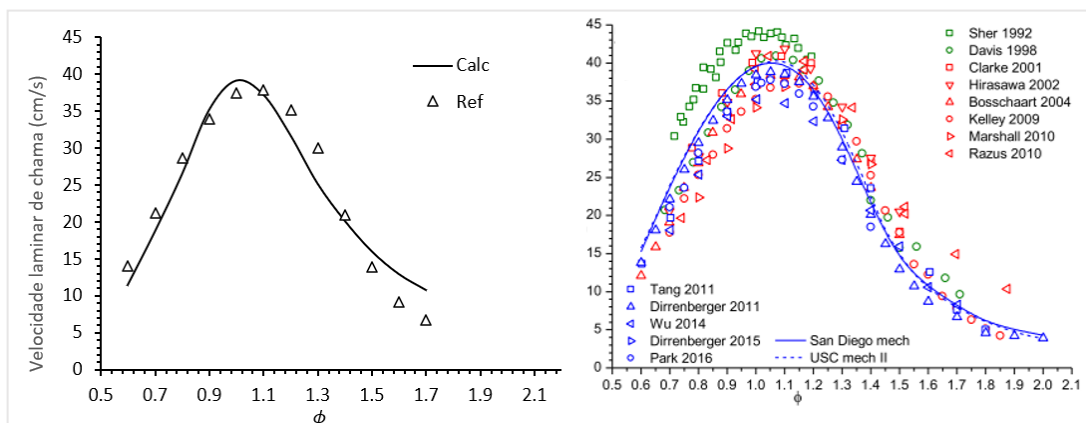
#### 4.7 RESULTADO AJUSTE – N-BUTANO ( $C_4H_{10}$ )

Como referência para o N-Butano foram utilizados os dados reportados por Konnov (2018). Para calibração do modelo apresentado no presente trabalho foram usados os dados mais recentes reportados na referência. Os resultados podem ser vistos na Figura 66, que trazem boas concordâncias entre o modelo e os dados experimentais avaliados.

Figura 66 – Velocidade de chama laminar  $C_4H_{10} - \phi$

Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$  |

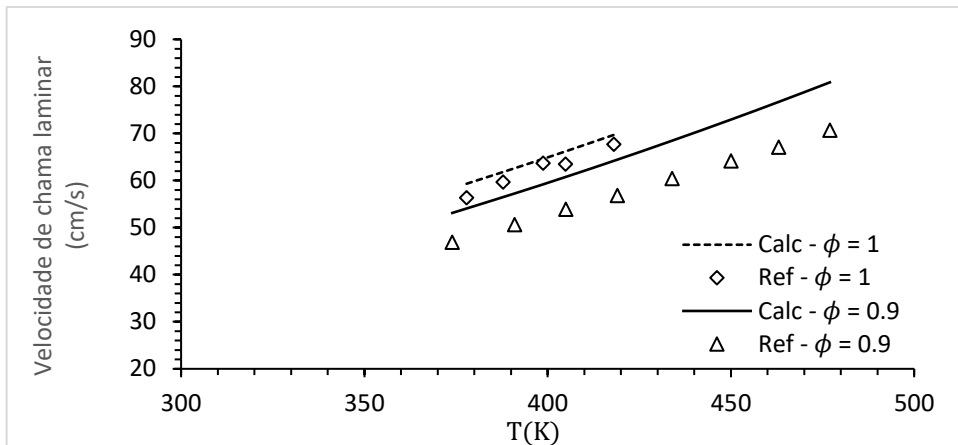
(Referência: (Konnov et al., 2018))



Fonte: Autor & (Konnov et al., 2018)

A correlação de temperatura inicial dos reagentes e velocidade laminar de chama pode ser avaliada com os resultados reportados por (Jithin et al., 2019). Há uma discrepância sistemática na faixa de razão estequiométrica  $\phi = 0.9$ , porém é importante notar que a tendência dos dados experimentais estaria em uma velocidade a condições ambientes inferior a reportada por (Konnov et al., 2018). De forma geral a tendência de aumento da velocidade em relação a temperatura inicial foi atingida pelo modelo proposto, os resultados estão apresentados na Figura 67.

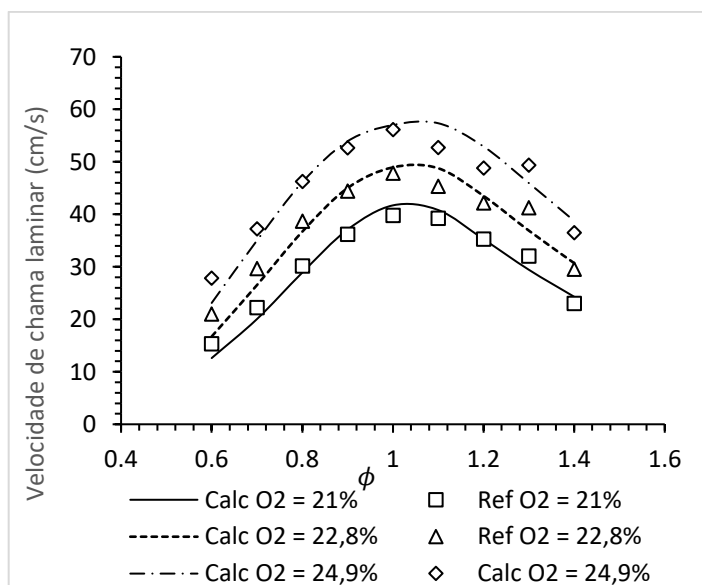
Figura 67 – Velocidade de chama laminar  $C_4H_{10} - T$   
 Condições iniciais:  $T_0 = 370K \rightarrow 470K$  |  $O_2 = 21\%$   
 (Referência: (Jithin et al., 2019))



Fonte: Autor

As medições reportadas por (Saleh & Ibrahim, 2016), onde a fração de  $O_2$  no oxidante foram variadas, compuseram a base de dados para calibração do  $C_4H_{10}$ . O resultado pode ser visto na Figura 68, onde boa correspondência entre os dados experimentais e calculados pode ser visto.

Figura 68 – Velocidade de chama laminar  $C_4H_{10} - \Omega$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\% - 24,9\%$  |  $\phi = 0.9 - 1.4$   
 (Referência: adaptado de (Saleh & Ibrahim, 2016))



Fonte: Autor

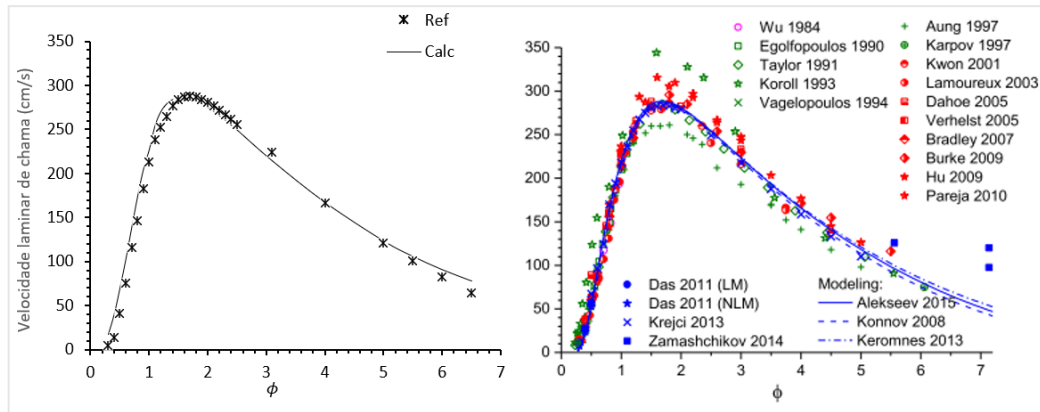
### 4.8 RESULTADO AJUSTE - HIDROGÊNIO ( $H_2$ )

Para calibrar e avaliar o hidrogênio foram usados dados reportados por (Konnov et al., 2018) para condição padrão e preaquecimento de reagentes. Em ambos os casos o autor traz apenas resultados reportados na literatura que tenham sido corrigidos frente aos efeitos de estiramento de chama. Em ambos os cenários o modelo proposto neste trabalho foi capaz de se ajustar aos dados apresentados na literatura. As Figuras 69 e 70 informam estes resultados.

Figura 69 – Velocidade de chama laminar  $H_2 - \phi$

Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\%$  |

(Referência: (Konnov et al., 2018))

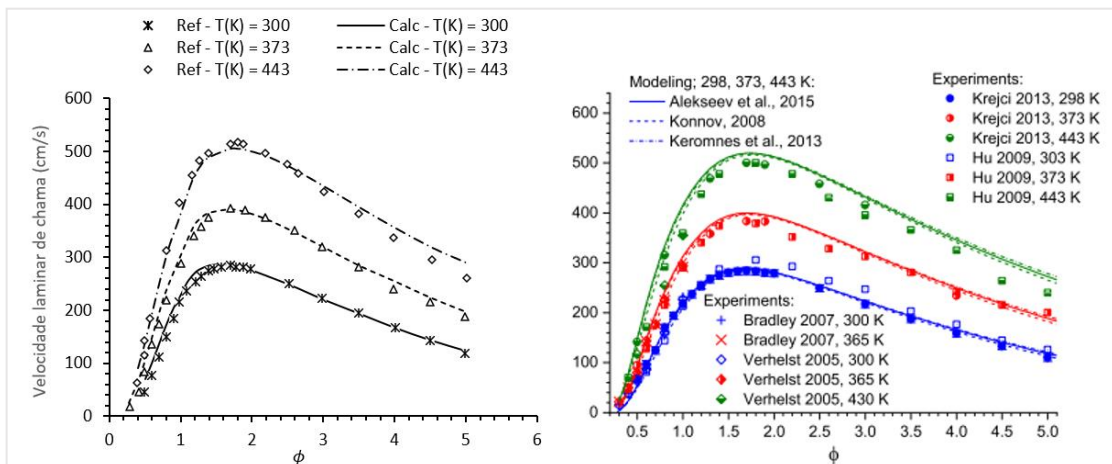


Fonte: Autor & (Konnov et al., 2018)

Figura 70 – Velocidade de chama laminar  $H_2 - T$

Condições iniciais:  $T_0 = 300K \rightarrow 443K$  |  $O_2 = 21\%$

(Referência: (Konnov et al., 2018))

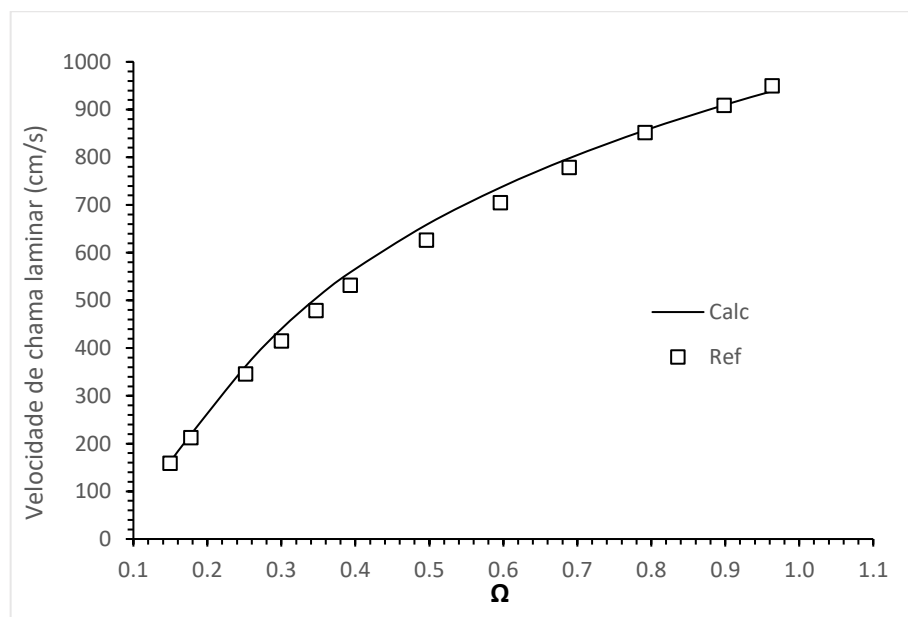


Fonte: Autor & (Konnov et al., 2018)



Análogo ao acetileno, os dados para avaliação da dependência da concentração de oxigênio no oxidante frente a velocidade de propagação laminar de chama, do hidrogênio foram obtidos a partir dos dados apresentados em Barnett (1957) originais de Lewis (1961). Os resultados apresentaram boa coerência após a calibração do modelo, e podem ser visualizados na Figura 71.

Figura 71 – Velocidade de chama laminar  $H_2 - \Omega$   
 Cond. iniciais:  $T_0 = 300K$  |  $O_2 (\Omega) = 21\% - 97\%$  |  $\phi \approx 1.7 = \max V_L$   
 (Referência: (Barnett & Hibbard, 1957))



Fonte: Autor

#### 4.9 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Os resultados apresentados demonstram, a possibilidade na utilização de modelos simplificados globais na avaliação da velocidade de chama laminar de hidrocarbonetos e do hidrogênio. A grande demanda por resultados experimentais dificulta a implementação do modelo para combustíveis pouco utilizados, como é o caso do propileno, que conta com poucos dados experimentais para pontos de operação não padrão. A faixa de temperatura está coerente a temperatura de autoignição apresentada na revisão bibliográfica. Resultados experimentais em

condições com concentração de oxigênio elevado ( $\Omega > 50\%$ ) não foram encontrados para a maioria das espécies.

O modelo não foi capaz de prever de forma satisfatória a velocidade de chama laminar do hidrogênio em razões de equivalência inferiores a 0.7 de forma satisfatória, desviando consideravelmente dos valores medidos. Este fenômeno já havia sido descrito na revisão bibliográfica por Zhang (2017) onde o autor calibrou dois conjuntos de constantes para o modelo, cada conjunto atendendo uma faixa de concentrações.

Abaixo é apresentada na Tabela 17, a faixa de cobertura do modelo. A tolerância para ser considerado satisfatório quando o calor calculado pelo modelo estivesse dentro da faixa de resultados experimentais, e ou com discrepância inferior a 5% do resultado experimental mais próximo.

Tabela 17 – Faixa de cobertura modelo desenvolvido

<b>Faixa de cobertura</b>			
<b>Espécie</b>	<b><math>\phi</math></b>	<b><math>T_0</math> (K)</b>	<b><math>\Omega</math></b>
<i>Metano - CH<sub>4</sub></i>	0.6 – 1.7	298 - 473	21% - 75%
<i>Acetileno - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	0.6 – 1.5	300 - 430	10% - 35%
<i>Eteno - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	0.5 – 2.5	298 - 470	21% - 35%
<i>Etano - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	0.5 – 1.4	300- 420	15% - 55%
<i>Propileno - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></i>	0.7 – 1.6	300	21%
<i>Propano - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></i>	0.5 – 1.6	298 - 600	21% - 45%
<i>N-Butano - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></i>	0.5 – 2.0	300 - 500	21% - 25%
<i>Hidrogênio - H<sub>2</sub></i>	0.7 – 7.0	300 - 450	21% - 99%

Fonte: Autor

## 5 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Buscando avaliar a viabilidade da utilização do modelo proposto no trabalho, foram elaborados ensaios experimentais no LabTurbo-CTM, pertencente a Universidade Federal de Minas Gerais. Foi avaliada a possibilidade de substituição do combustível de operação da bancada de testes de turbocompressores, de GLP, para GN, por razões de custo e logística. A bancada conta com um queimador utilizado para fornecer carga térmica (entalpia) a partir da combustão à turbina do conjunto ensaiado. Esta bancada foi concebida originalmente por Venson (2007). Buscando atender novas normas de ensaio internacionais como SAE J1723 e SAE J1826 a bancada sofreu modificações realizadas por Rodríguez (Rodríguez, 2019).

Nesta prova de conceito serão avaliadas as condições de queima da câmara de combustão, possibilitando a determinação do estado atual de operação, em sequência será possível estimar a velocidade laminar de propagação do combustível utilizado – GLP (Tabela 18).

Tabela 18 – Composição estimada GLP – Prova de conceito.

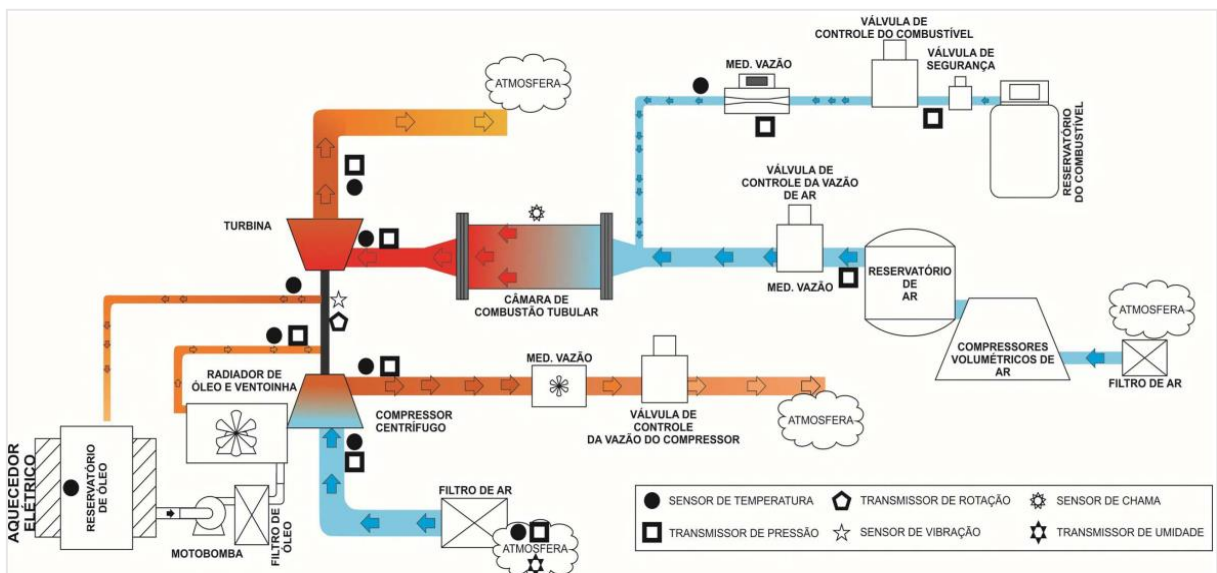
Espécie/ Combustível	GLP
% Metano ( $CH_4$ )	-
% Propano ( $C_3H_8$ )	50
% Butano ( $C_4H_{10}$ )	50
% Hidrogênio ( $H_2$ )	
% Nitrogênio ( $N_2$ )	-
Coeficiente de expansão adiabático Para gases ideias = $\frac{c_p}{c_p - R}$	1.1077
PCI (MJ/kg)	45.86
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	2.0891
Densidade Relativa ao ar (-)	1.7645
Temperatura adiabática de chama (K)	2264.65
Índice de Wobbe Inferior ( $I_w$ )	72.12
Velocidade de chama laminar (cm/s) ( $\phi = 1, T_0 = 300, \%O_2 = 21\%$ )	41.07

Fonte: Autor

## 5.1 APARATO EXPERIMENTAL

A descrição do aparato experimental está restrita aos componentes necessários para avaliação do funcionamento do combustor. Para mais detalhes no funcionamento e instrumentação da bancada os trabalhos de Rodríguez,(2019) e Teixeira,(2020). A admissão de ar é alimentada por dois compressores volumétricos da marca ATLAS COPCO, modelo GA55VSD AFF. Um reservatório de ar está instalado na linha entre os compressores e o combustor a fim de reduzir as variações de pressão e manter a vazão mássica constante. O controle de vazão é realizado por uma válvula de serviço geral SPIRAX SARCO modelo LLA PTSUSS R3 acionada pelo atuador pneumático modelo PN9123E em conjunto com o posicionador eletropneumático modelo EPL do mesmo fabricante. O posicionador é responsável por fechar a malha de controle, reportando ao supervisor um sinal elétrico indicando o posicionamento real da válvula, que então é comparado a posição desejada pelo sistema. O diagrama esquemático da bancada pode ser visto na Figura 72:

Figura 72 – Bancada experimental



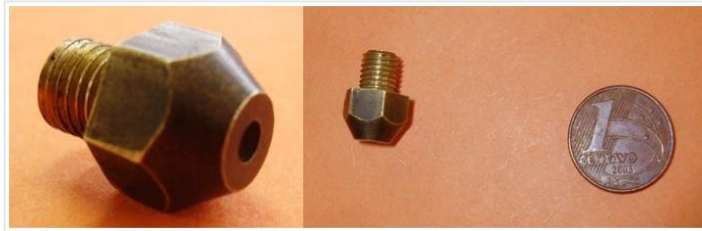
Fonte: (Rodríguez, 2019)

A linha de combustível é alimentada por GLP, provido de um botijão de gás instalado na área externa ao laboratório. O GLP é conduzido por uma tubulação de 6,35mm de diâmetro, fabricada em cobre, passando pelo regulador de pressão, válvula de segurança, controlador universal e medidor de vazão. A válvula de

segurança utilizada é da marca THERMOVAL. O controle de vazão mássico de gás é realizado por uma válvula de serviço geral KEA41 PPSUSS, também da marca SPIRAX SARCO com os mesmos acessórios (acionador pneumático e posicionador eletropneumático) descritos anteriormente na válvula de ar.

O bico de alimentação de combustível empregado na câmara de combustão possui um orifício de 2,5mm de diâmetro, concêntrico a tubulação. (Figura 73)

Figura 73 – Bico Injetor de combustível (GLP)

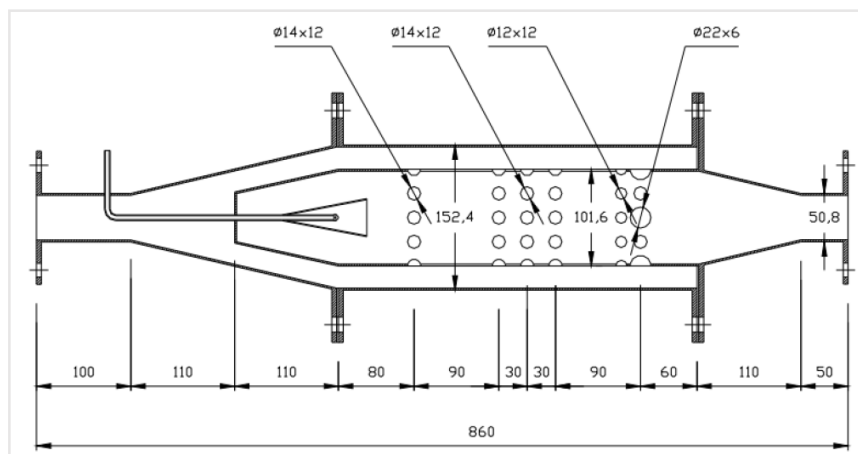


Fonte: (Venson, 2007)

Experimentos para determinar a perda de carga da linha de alimentação de combustível e coeficiente de descarga do bico injetor foram realizados por Venson, (2007) e incluídos no código supervisorio desenvolvido por Rodríguez,(2019) empregados no atual experimento.

O combustor (Figura 74) ainda conta com duas velas de ignição posicionadas de forma oposta, localizados próximos ao ponto de injeção de combustível. Elas são utilizadas para dar início a operação do equipamento provendo uma centelha, iniciando o processo de combustão na região de alta concentração de combustível.

Figura 74 – Desenho técnico câmara de combustão



Fonte: (Venson, 2007)

## 5.2 HIPÓTESES SIMPLIFICADORAS

Por não se tratar de uma bancada instrumentada para o fim de análise da combustão, e sim de fenômenos relacionados a operação de turbocompressores, muitas medições de grande relevância para caracterização do sistema foram de ser estimadas por meio de estudos em condições semelhantes, presentes na literatura.

A primeira hipótese simplificadora admitida é que a combustão ocorre a pressão atmosférica. Os ensaios realizados para este trabalho foram realizados utilizando condições de vazão de ar, muito abaixo do limite de operação da turbina. Consequentemente a contrapressão gerada pelo conjunto (ou perda de carga), é negligenciada nesta análise.

Apesar de poder ser caracterizado como um combustor de chama difusiva (onde há um gradiente de concentração de combustível antes da zona de reação), é admitido que a chama ocorrera em regime de pré-mistura<sup>7</sup>. Esta hipótese é admitida por outros autores ao avaliar de forma preliminar este tipo de combustor (Turns, 2014). Essencialmente é considerado que na região de reação e de preaquecimento, a concentração de combustível é constante e a mistura homogênea. Esta hipótese terá pouco impacto na análise uma vez que os combustíveis analisados estão no estado gasoso.

É entendido que a chama está localizada onde a velocidade de chama turbulenta estiver igual a velocidade média do escoamento (Driscoll et al., 2007).

Não é considerado, o efeito de absorção de calor durante a expansão do gás combustível, ao passar pelo bico injetor e adentra a câmara de combustão.

A fração de ar que adentrará o tubo de chama seguirá a distribuição apresentada por Boyce (2006); Rolls-Royce,(1996) onde cerca de 40% do ar admitido participará da combustão, os demais 60% serão tratados como ar de diluição.

A intensidade turbulenta ( $u'$  – parâmetro relevante para o cálculo da velocidade de chama turbulenta) será avaliado com relação a referencias da literatura. Em seu livro Rodriguez (2019), propõem faixas de valores para  $u'$ , para diferentes cenários. Estes valores estão apresentados na Tabela 19.

---

<sup>7</sup> Assumindo que a chama irá se localizar em região estequiometria e ou próximo dela  $0.8 < \phi < 1.2$  (Kang et al., 2016).

Tabela 19 – Referência de turbulência.

Sistema ou condição geral	$u'/U$
Aerofólio aerodinâmico	0.003
Fluxos centrais	0.02 – 0.05
Tubulação com escoamento desenvolvido, número de Reynolds Intermediário para alto	0.02 - 0.12
Fluxos em alta velocidade, sistemas complexos (turbocompressores, trocadores de calor, abafadores, escoamento com muita vorticidade e próximos a parede)	0.05 – 0.2
Rajadas de vento, furacões, tornados, fluxo oscilante	0.3

Fonte: Adaptado de (Rodriguez, 2019)

### 5.3 MEDIÇÕES

Na Tabela 20 são apresentados os dados obtidos experimentalmente. Temperatura ambiente no momento da realização do teste foi de aproximados 26C° (300K) – UR50% - p.a. 93kPa.

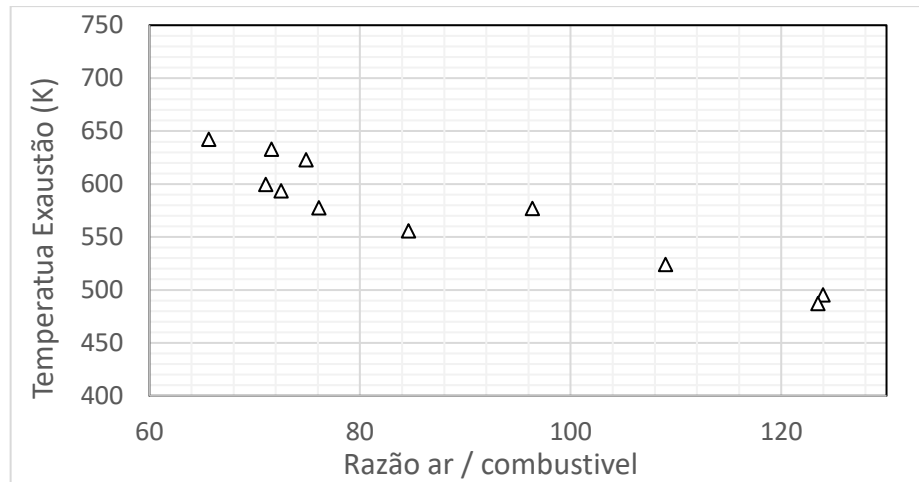
Tabela 20 – Combustíveis avaliados – Prova de conceito.

Nº Ensaio	Vazão Mássica ar - (g/s)	Vazão Mássica GLP - (g/s)	$\phi$	$\varepsilon$	Temperatura saída do combustor (K)
1	49.20	0.40	0.22	123.96	495.25
2	52.02	0.42	0.22	123.47	487.18
3	45.55	0.42	0.25	109.02	524.05
4	41.27	0.43	0.28	96.36	576.90
5	51.56	0.61	0.32	84.61	555.71
6	47.70	0.63	0.36	76.10	577.47
7	44.84	0.60	0.37	74.87	622.85
8	52.51	0.72	0.38	72.51	593.45
9	41.63	0.58	0.38	71.59	633.02
10	49.47	0.70	0.39	71.04	599.65
11	46.17	0.70	0.42	65.64	642.15
12	42.31	0.72	0.46	58.99	692.82

Fonte: Autor

Seguindo a teoria apresentada no presente trabalho os dados coletados indicam temperaturas mais elevadas da chama em razões mais próximas da estequiométrica. Este fenômeno é representado na Figura 75.

Figura 75 – Temperatura Exaustão X Razão ar/combustível



Fonte: Autor

#### 5.4 ESTIMANDO A VELOCIDADE LAMINAR DE CHAMA DO GLP.

Assumindo que a intensidade turbulenta máxima dentro do tubo de chama estará na ordem de 20%, assumindo uma incerteza de 10% semelhantes a literatura de (Kirubakaran & Bhatt, 2021), e que a fração de admissão que participará da combustão será da ordem de 40% (Boyce, 2006; Rolls Royce, 1996), é possível calcular se a condição ( $u' < 2V_l$ ) para uso do modelo de velocidade de chama turbulenta proposto por Lefebvre *et al.*,(2010) (Equação 101 - 103) é satisfeita. De forma que:

$$\frac{\dot{m}_{ar} * 40\% + \dot{m}_{GLP}}{\rho_{ar} \pi * \frac{d^2}{4}} = 2.20 \text{ m/s} \quad (101)$$

$$\frac{u'}{\bar{U}} \cong 15\% \rightarrow u' = 2.20 * 20\% \rightarrow u' = 0.44 \text{ m/s} \quad (102)$$

$$V_l = \frac{41.07 \text{ cm}}{s} \rightarrow \frac{0.4107 \text{ m}}{s} \rightarrow 0.4107 * 2 > 0.44 \quad (103)$$

Sendo  $d$  o diâmetro do tubo de chama de 101,6 mm seguindo o diagrama apresentado por (Venson, 2007), apresentado na Figura 74.



Para o cálculo do comprimento da escala integral de turbulência ( $\ell_0$ ) a correlação empírica proposta por Rodriguez,(2019) é aplicada (Equação 104).

$$\ell_0 \approx 0.07 * d \rightarrow \ell_0 = 7.11 \text{ mm} \quad (104)$$

A espessura de chama pode ser definida por Turns,(2014) (Equação 105):

$$\delta_l = \frac{\left(2 * \frac{\lambda_{(T_m)}}{C_p * \rho_{(T_m)}}\right)}{V_l} \quad (105)$$

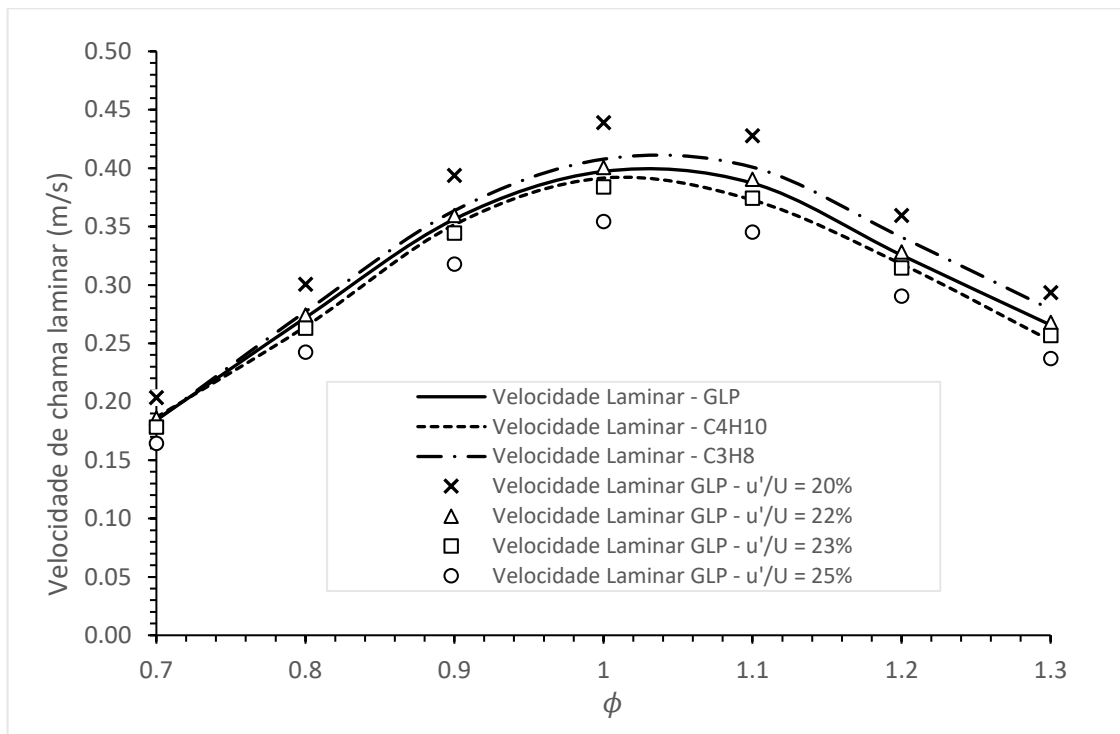
Por fim, isolando  $V_T$  em função de  $V_l$  no modelo proposto por (Arthur H. Lefebvre, 2010) (Equação 106):

$$\left(\frac{V_T}{V_l}\right)^2 = 1 + 0.03 * \left(\frac{u' * \ell_0}{V_l * \delta_l}\right)^2 \rightarrow \frac{V_T}{\sqrt{1 + 0.03 * \left(\frac{u' * \ell_0}{2 * \frac{\lambda_{(T_m)}}{C_p * \rho_{(T_m)}}}\right)^2}} = V_l \quad (106)$$

Dessa forma, é possível avaliar a condição de  $\bar{U} = \bar{V}_T$ , entendendo que a chama turbulenta estará estável quando sua velocidade média for igual a velocidade média do escoamento.

A seguir são apresentadas em sequência o diagrama de velocidade laminar do GLP com relação a razão de equivalência calculados pelo modelo desenvolvido e com a metodologia proposta nesta seção (Figura 76).

Figura 76 – Velocidade de chama laminar – GLP



Fonte: Autor

Apesar de todas as simplificações e considerações de engenharia aplicadas até o momento, é possível notar resultados coerentes frente a toda teoria descrita anteriormente. Com esta análise é possível estabelecer a referência de velocidade de chama turbulenta da condição atual do queimador e intensidade turbulenta na câmara de combustão.

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho consistiu em uma breve revisão bibliográfica sobre combustão e seus aspectos gerais. Foram avaliados modelos cinéticos simplificados, metodologias de cálculo para velocidade laminar e turbulenta de chama, assim como os efeitos do preaquecimento e enriquecimento com oxigênio.

O modelo desenvolvido para cálculo de velocidade laminar, está coerente com a teoria apresentada pela literatura e trabalhos anteriores. A metodologia desenvolvida para calibração do mecanismo simplificado, apresentou resultados comparáveis a modelos cinéticos complexos propostos por outros autores. A combinação do mecanismo de reação global desenvolvido, com modelo de chama laminar, foi capaz de prever o comportamento de chama de todas as espécies avaliadas. O comportamento da velocidade laminar de propagação, frente ao preaquecimento dos reagentes e variação na concentração de oxigênio, foi avaliado com boa concordância aos resultados experimentais encontrados na literatura.

A avaliação experimental desenvolvida obteve boa concordância com os resultados obtidos do modelo teórico desenvolvido neste trabalho. Mesmo não contando com a instrumentação necessária para caracterização do fenômeno, foi possível estimar a velocidade laminar de propagação do GLP, por meio de hipóteses simplificadoras e análises de semelhança a experimentos expostos na literatura.

O código computacional desenvolvido para cálculo da velocidade laminar de propagação de chama, acoplado as constantes calibradas do modelo simplificado global, são uma ferramenta valiosa para simulações de chama considerando seu baixo custo computacional e simplicidade. Os resultados do modelo estão em par com outros modelos cinéticos mais detalhados descritos na literatura.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Existem diversas oportunidades de aprimoramento no código desenvolvido, visto que o entendimento do homem sobre o processo de combustão avança a cada dia. Neste sentido, sugere-se como temas de trabalhos futuros:

- Implementação de modelo de mistura para múltiplos componentes semelhante ao proposto por (Z. Chen et al., 2012; Pio & Salzano, 2018a);
- Elaboração do modelo simplificado para o monóxido de carbono, dando atenção as interações entre o  $CO$  e o  $H_2$ . O autor recomenda a leitura do trabalho de (Yetter et al., 1988), onde as dificuldades de implementação deste modelo são tratadas profundamente. Dados experimentais estão disponíveis em: (Dong et al., 2009; F. Fiock & F. Marvin, 2002; F. Fiock & King, 1935; Friedman & Burke, 1954; Gaydon, 1974; Mcdonald, 1954; Scholte & Vaags, 1959c, 1959b, 1959a; Tanford & Pease, 1947; Vagelopoulos & Egolfopoulos, 1994)
- A integração do código desenvolvido a rotinas de simulação CFD.
- A atualização dos modelos de propriedades termodinâmicas e de transporte por bases de dados mais recentes, como (Burcat & Branko, 2005).

**BIBLIOGRAFIA**

- ANP. (2008). *RESOLUÇÃO ANP Nº 16, DE 17.6.2008, DE 18 DE JUNHO DE 2008* (p. 9). ANP. <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-16-2008?origin=instituicao&q=16/2008>
- ANP. (2015). *RESOLUÇÃO ANP Nº 8, DE 30.1.2015, DE 2 DE FEVEREIRO DE 2015* (p. 11). ANP. <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-8-2015?origin=instituicao>
- ANP. (2017). *RESOLUÇÃO Nº 685, DE 29 DE JUNHO DE 2017* (p. 9). ANP. <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-685-2017-estabelece-as-regras-para-aprovacao-do-controle-da-qualidade-e-a-especificacao-do-biometano-oriundo-de-aterros-sanitarios-e-de-estacoes-de-tratamento-de-esgoto-destinado-ao-uso-veicular-e-as-instalacoes>
- ANP. (2020). *RESOLUÇÃO ANP Nº 825, DE 28 DE AGOSTO DE 2020, De 31 DE AGOSTO DE 2020* (p. 9). ANP. <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-825-2020-dispoe-sobre-a-especificacao-e-o-controle-da-qualidade-dos-gases-liquefeitos-de-petroleo-glp-comercializados-pelos-agentes-economicos-no-territorio-nacional?origin=instituicao&q=825/2020>
- Arthur H. Lefebvre, D. R. B. (2010). Gas Turbine Combustion Alternative Fuels and Emissions, Third Edition. In *The Tohoku Journal of Experimental Medicine*. Taylor & Francis. [https://books.google.com/books/about/Gas\\_Turbine\\_Combustion.html?hl=pt-BR&id=-i78klXeZ5MC](https://books.google.com/books/about/Gas_Turbine_Combustion.html?hl=pt-BR&id=-i78klXeZ5MC)
- Atkins, P. & Paula, J. (2009). Elements of Physical Chemistry 5th (fifth) Edition. In *Oxford University Press*. Oxford University Press. <https://doi.org/9780198727873>
- Aung, K. T., Hassan, M. I., & Faeth, G. M. (1997). Flame stretch interactions of laminar premixed hydrogen/air flames at normal temperature and pressure. *Combustion and Flame*, 109(1–2), 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(96\)00151-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00151-4)

- Baird, C., & Cann, M. (2014). Química ambiental (2a. ed.). In *Química ambiental (2a. ed.)*.
- Barker, K. J., Blumenschein, C. D., Bowman, B., Chan, A. H., Choulet, R. J., Doran, D. J., Drnevich, R. F., Glaws, P. C., Goldstein, D. A., Hubble, D. H., Jancosko, R. M., Jimenez, J., & Jones, J. A. . (1998). The Making, Shaping and Treating of Steel (Steelmaking and Refining). *Library*, 19(2), 1–21.
- Barnard, J. A., & Bradley, J. N. (1984). Flame and Combustion. In *Flame and Combustion*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3258-7>
- Barnett, H. C., & Hibbard, R. R. (1957). Basic Considerations in the Combustion of Hydrocarbon Fuels with Air. In *NACA Report 1300*. NACA. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19930091007/downloads/19930091007.pdf>
- Barreira, P. (2011). *Biodigestores – Energia, Fertilidade e Saneamento para a Zona Rural (3ª)*.
- Bartok, W., & Sarofim, A. F. (1991). Fossil fuel combustion: A source book. In *Other Information: DN: From review by Robert H. Essenhigh, in Journal of American Chemical Society, Vol. 114, No. 18 (Aug 1992); PBD: 1991*.
- Baukal, C. E. (2003). Industrial Burners Handbook. In C. E. Baukal, Jr. (Ed.), *Industrial Burners: Handbook*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203488805>
- Baukal, C. E. (2004). Industrial Combustion. In *The Engineering Handbook, Second Edition* (pp. 53-1-53–22). <https://doi.org/10.1201/9781420039870.ch53>
- Baukal, C. E. (2013). Oxygen-enhanced combustion, second edition. In *Oxygen-Enhanced Combustion, Second Edition*. <https://doi.org/10.1201/b13974>
- Bibrzycki, J., Poinso, T., & Zajdel, A. (2010). Investigation of Laminar Flame Speed Using Reduced Chemical Kinetic Mechanisms. *Archivum Combustionis*, 30(4), 287–296. [http://www.cerfacs.fr/~cfdbib/repository/TR\\_CFD\\_10\\_142.pdf](http://www.cerfacs.fr/~cfdbib/repository/TR_CFD_10_142.pdf)
- Blanquart, G., Pepiot-Desjardins, P., & Pitsch, H. (2009). Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combustion and Flame*, 156(3).

<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.12.007>

Blint, R. (1986). The relationship of the laminar flame width to flame speed. *Combustion Science and Technology*, 49(1–2), 79–92. <https://doi.org/10.1080/00102208608923903>

Borghi, R. (1985). ON THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF TURBULENT PREMIXED FLAMES. In *Recent Adv in the Aerosp Sci*. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4298-4\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4298-4_7)

Bosschaart, K. J., & De Goey, L. P. H. (2004). The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method. *Combustion and Flame*, 136(3). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.10.005>

Boyce, M. P. (2006). Gas Turbine Engineering Handbook. In *Gas Turbine Engineering Handbook*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7846-9.X5000-7>

Brequigny, P., Uesaka, H., Sliti, Z., Segawa, D., Foucher, F., & Dayma, G. (2019). Uncertainty in measuring laminar burning velocity from expanding methane-air flames at low pressures. *11th Mediterranean Combustion Symposium, June*, 16–20. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02163518>

Bridgewater, A. V. (1991). *Review of Thermochemical Biomass Conversion*. Energy Technology Support Unit. <https://books.google.com.br/books?id=NzncHAAACAAJ>

British Gas. (2014). Combustion Engineering and Gas Utilisation. In *Combustion Engineering and Gas Utilisation*. <https://doi.org/10.4324/9781315024714>

British Petroleum. (2020a). BP Energy Outlook 2020. In *BP Energy Outlook 2020 Edition*. BP. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2020.pdf>

British Petroleum. (2020b). Statistical Review of World Energy - Global. *British Petroleum*.

- Brun, K., & Kurz, R. (2019). *Introduction to Gas Turbine Theory*. Solar Turbines Incorporated. <https://books.google.com.br/books?id=N-WmwwEACAAJ>
- Bublitz, C., & Bortoli, Á. L. de. (2016). TÉCNICAS MATEMÁTICAS NA REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS COM ILUSTRAÇÃO PARA CHAMAS DO METANO. *Ciência e Natura*, 38(1). <https://doi.org/10.5902/2179460x20078>
- Burcat, A., & Branko, R. (2005). Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. *Technical Report, ANL-05/20*(September), ANL-05/20 TAE 960.
- Burke, E. M., Güthe, F., & Monaghan, R. F. D. (2016). A comparison of turbulent flame speed correlations for hydrocarbon fuels at elevated pressures. *Proceedings of the ASME Turbo Expo, 4B-2016*(June). <https://doi.org/10.1115/GT2016-57804>
- Cailler, M., Darabiha, N., Veynante, D., & Fiorina, B. (2017). Building-up virtual optimized mechanism for flame modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1). <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.028>
- Caputo, P. D. (2009). *Utilização De Syngas Em Substituição a Combustíveis Gasosos Em Processos Siderúrgicos* [Unesp]. <http://hdl.handle.net/11449/99821>
- Casagrande, C. M. (2010). *Avaliação dos parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial, forno de soleira aquecida e box test*. [Universidade Federal de Ouro Preto]. <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2642>
- Cavaliere, P. (2016). Ironmaking and steelmaking processes: Greenhouse emissions, control, and reduction. In P. Cavaliere (Ed.), *Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39529-6>
- Chacon, R., Melo, A., Lima, E., Paredes, M., & Alberton, A. L. (2015). Reforma a Vapor De Gás Natural : a Que Distância Estamos Da Cinética Ótima Em Reatores Industriais? *Anais Do Congresso Brasileiro de Engenharia Química.*, 4. <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/reforma-a-vapor-de-gas-natural--a-que-distancia-estamos-da-cinetica-otima-em-reatores-industriais->



- Chase, M. W. (1998). NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Ed. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998, Monograph 9(Part I and Part II). In *Journal of Physical and Chemical Reference Data: Vol. Monograph* (p. Part I&II).
- Chen, C. C. (2011). A study on estimating flammability limits in oxygen. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(17), 10283–10291. <https://doi.org/10.1021/ie102373g>
- Chen, Z., Dai, P., & Chen, S. (2012). A model for the laminar flame speed of binary fuel blends and its application to methane/hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13), 10390–10396. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.015>
- Chirila, F., Oancea, D., Razus, D., & Ionescu, N. (1995). Pressure and Temperature Dependence of Normal Burning Velocity for Propylene-Air Mixtures from Pressure Time Curves in a Spherical Vessel. *Revue Roumaine de Chimie*, 40, 101–109.
- CIDAUT. (2018). *Feasibility of the natural gas substitution by the different syngas sources* (Issue 723803). <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5b364fd68&appId=PPGMS#:~:text=The feasibility study for the,of burner for gas mixture>
- Collazzo, G. C. (2013). *Gaseificação de carvões nacionais com vapor de água visando a produção de gás de síntese*. <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/122892>
- Coronado Rodríguez, C. J. (2007). Análise técnica econômica de um gaseificador de biomassa de 100 kg/h para acionamento de um motor de combustão interna [Universidade Estadual Paulista]. In *Aleph*. <http://hdl.handle.net/11449/99293>
- Cox, J. D., Wagman, D. D., & Medvedev, V. A. (1989). *CODATA - Key Values for Thermodynamics, aus der Reihe: CODATA, Series on Thermodynamic Properties*. (pp. 21–27; 158–159). <http://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.19900940121>
- Cuervo-Piñera, V., Cifrián-Riesgo, D., Nguyen, P. D., Battaglia, V., Fantuzzi, M., Della

- Rocca, A., Ageno, M., Rensgard, A., Wang, C., Niska, J., Ekman, T., Rein, C., & Adler, W. (2017). Blast Furnace Gas Based Combustion Systems in Steel Reheating Furnaces. *Energy Procedia*, 120, 357–364. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.215>
- Dahlquist, E. (2013). Technologies for Converting Biomass to Useful Energy. In Erik Dahlquist (Ed.), *Technologies for Converting Biomass to Useful Energy: Combustion, Gasification, Pyrolysis, Torrefaction and Fermentation*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b14561>
- Damkohler, G. (1940). The Effect of Turbulence on the Flame Velocity in Gas Mixture. *Z. Elektrochem*, 46(11), 601–625.
- Davidson, T. A. (1993). A simple and accurate method for calculating viscosity of gaseous mixtures. *United States Department of the Interior - Bureau of Mines*, 1–12.
- Davis, S. G., Law, C. K., & Wang, H. (1999). Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames. *Combustion and Flame*, 119(4). [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00070-X)
- Davis, S. G., Wang, H., Breinsky, K., & Law, C. K. (1996). Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air flames. *Symposium (International) on Combustion*, 26(1). [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80316-X](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80316-X)
- Di Sarli, V., & Di Benedetto, A. (2007). Laminar burning velocity of hydrogen-methane/air premixed flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(5), 637–646. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.016>
- Dincer, I. (2018). Comprehensive Energy Systems. In *Comprehensive Energy Systems*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/c2015-1-01045-6>
- Dong, C., Zhou, Q., Zhao, Q., Zhang, Y., Xu, T., & Hui, S. (2009). Experimental study on the laminar flame speed of hydrogen/carbon monoxide/air mixtures. *Fuel*, 88(10), 1858–1863. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.04.024>
- Driscoll, D., Richard, G., Tomer, B., Nichols, C., Huckaby, D., Eggenpieler, G.,

- McMillian, M., Richardson, S., Ontko, J., & Worstell, T. (2007). *LNG Interchangeability/Gas Quality: Results of the National Energy Technology Laboratory's Research for the FERC on Natural Gas Quality and Interchangeability* (Issue June). <https://doi.org/10.1.1.120.8518>
- Dugger, G. L. (1950). *Effect of Initial Mixture Temperature on Flame Speeds and Blow-Off Limits of Propane - Air Flames*. 21. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc55721/>
- Dugger, G. L. (1952). *Effect of Initial Mixture Temperature on Flame Speed of Methane-Air, Propane-Air and Ethylene-Air Mixtures*.
- Dugger, G. L., & Graab, D. (1953). *FLAME VELOCITIES OF PROPANE- AND ETHYLENE-OXYGEN-NITROGEN*. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc59593/>
- Dugger, G. L., & Simon, D. M. (1953). Prediction of flame velocities of hydrocarbon flames. *Symposium (International) on Combustion*, 4(1). [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(53\)80044-5](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(53)80044-5)
- Dunn-Rankin, D., & Therkelsen, P. (2016). *Lean Combustion: Technology and Control: Second Edition*. In *Lean Combustion: Technology and Control: Second Edition*.
- E. E. Mallard, & H. L. Chatelier. (1883). Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs. *Annales Des Mines*, 8(4), 274–377. [https://patrimoine.mines-paristech.fr/document/Annales\\_Mines\\_1883\\_S08\\_04#?c=0&m=0&s=0&cv=2&z=-163.8889%2C-401.8889%2C3277.7778%2C3277.7778](https://patrimoine.mines-paristech.fr/document/Annales_Mines_1883_S08_04#?c=0&m=0&s=0&cv=2&z=-163.8889%2C-401.8889%2C3277.7778%2C3277.7778)
- Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., & Sokona, Y. (2014). *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*. [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc\\_wg3\\_ar5\\_full.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc_wg3_ar5_full.pdf)
- Egolfopoulos, F. N., Zhu, D. L., & Law, C. K. (1991). Experimental and numerical determination of laminar flame speeds: Mixtures of C2-hydrocarbons with oxygen and nitrogen. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1). [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80293-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80293-6)

- Ertem, M. E., & Gürgen, S. (2006). Energy balance analysis for Erdemir blast furnace number one. *Applied Thermal Engineering*, 26(11–12). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.10.044>
- Evans, M. W. (1952). Current theoretical concepts of steady-state flame propagation. *Chemical Reviews*, 51(3), 363–429. <https://doi.org/10.1021/cr60160a001>
- F. Fiock, E., & F. Marvin, C. (2002). The Measurement of Flame Speeds. *Chemical Reviews*, 21(3), 367–387. <https://doi.org/10.1021/cr60070a002>
- Ferreira, E. L. (2015). *Análise do Comportamento da Combustão do Gás do Alto Forno - BFG em uma Câmara de Combustão de Turbina a Gás* [Universidade Federal de Itajubá]. <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/237>
- Fiock, E. F., & Marvin, C. F. (1937). The Measurement of Flame Speeds. *Chemical Reviews*, 21(3), 367–387. <https://doi.org/10.1021/cr60070a002>
- Fiock, F., & King, K. (1935). *The Effect of Water Vapor on Flame Velocity in Equivalent Carbon Monoxide and Oxygen Mixtures*. [https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc66187/m2/1/high\\_res\\_d/19930091604.pdf](https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc66187/m2/1/high_res_d/19930091604.pdf)
- Friedman, R., & Burke, E. (1954). Measurement of temperature distribution in a low-pressure flat flame. *The Journal of Chemical Physics*, 22(5). <https://doi.org/10.1063/1.1740197>
- Ganesh, A. (2010). Overview of Gaseous Fuels. In *Handbook of Combustion* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1002/9783527628148.hoc040>
- García-Oliver, J. M., García, A., de la Morena, J., & Monsalve-Serrano, J. (2019). Teaching combustion thermochemistry with an interactive Matlab application. *Computer Applications in Engineering Education*, 27(3), 642–652. <https://doi.org/10.1002/cae.22104>
- Garcia, R. (2002). *Combustíveis e combustão industrial* (1st ed.). Interciência.
- Gardiner Jr., W. (1984). Combustion Chemistry. In *Combustion Chemistry* (1st ed.). Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0186-8>

- Gaydon, A. G. (1974). *The Spectroscopy of Flames*. Springer Netherlands.  
<https://doi.org/10.1007/978-94-009-5720-6>
- Gibbs, G. J., Calcote, H. F., & Calcote, H. F. (1959). Effect of Molecular Structure on Burning Velocity. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 4(3).  
<https://doi.org/10.1021/je60003a011>
- Giurcan, V., Movileanu, C., Musuc, A. M., & Mitu, M. (2021). Laminar burning velocity of biogas-containing mixtures. A literature review. In *Processes* (Vol. 9, Issue 6).  
<https://doi.org/10.3390/pr9060996>
- Glassman, I., & Yetter, R. A. (2008). Combustion Ed. 4 Glassman. In *Journal of Experimental Psychology: General* (Vol. 136, Issue 1).
- Glassman, I., Yetter, R. A., & Glumac, N. G. (2015). *Combustion*. Academic Press.  
<https://doi.org/10.1016/C2011-0-05402-9>
- Gordon, S., & McBride, B. J. (1994). Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium. *NASA Reference Publication 1311, NASA-RP-1311*, 1–2.
- Green, D. D. W., & Southard, D. M. Z. (2019). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th Edition. In *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th Edition*.
- Harsha, P. T., Edelman, R. B., & France, D. H. (1980). *Performance modeling of advanced gas burner systems-catalogue of existing interchangeability methods. Final report on phase II*.
- Heiker, M., Kraume, M., Mertins, A., Wawer, T., & Rosenberger, S. (2021). Biogas Plants in Renewable Energy Systems—A Systematic Review of Modeling Approaches of Biogas Production. *Applied Sciences*, 11(8), 3361.  
<https://doi.org/10.3390/app11083361>
- Heimel, S. (1957). *Effect of Initial Mixture-Temperature on Burning Velocity of Hydrogen-Air Mixtures with Preheating and Simulated Pre-burning* (Issue October 1957). National Advisory Committee for Aeronautics.  
[https://books.google.com.br/books?id=Z\\_\\_6SgAACAAJ](https://books.google.com.br/books?id=Z__6SgAACAAJ)
- Herning, F., & Zipperer, L. (1936). Calculation of the viscosity of technical gas mixtures

from the viscosity of the individual gases. *Das Gas- Und Wasserfach*, 79, 49–54, 69–73.

Higgins, N. (2018). *Solar and Wind Power Could Ignite a Hydrogen Energy Comeback*. *Scientific American* 322. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0220-36>

Higman, C., & Burgt, M. van der. (2008). *Gasification*. 435.

Homann, Q. (2019). *Hydrogen as a Clean Alternative in the Iron and Steel Industry*. Fuel Cell and Hydrogen Energy Association. <https://www.fchea.org/in-transition/2019/11/25/hydrogen-in-the-iron-and-steel-industry>

Hu, X., Bai, F., Yu, C., & Yan, F. (2020). Experimental Study of the Laminar Flame Speeds of the CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Mixture and Kinetic Simulation in Oxygen-Enriched Air Condition. *ACS Omega*, 5(51), 33372–33379. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05212>

IEA. (2019a). The Future of Hydrogen. *The Future of Hydrogen*, June. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>

IEA. (2019b). *World Energy Outlook 2019*. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>

IEA. (2020). *Outlook for biogas and biomethane. Prospects for organic growth. World Energy Outlook Special Report*. 93.

IEA. (2021a). Global EV Data Explorer. In *IEA*. <https://www.iea.org/articles/global-ev-data-explorer>

IEA. (2021b). *Global Hydrogen Review 2021*. [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/)

IENT. (2020). *CFD Simulation of syngas/natural gas co- combustion* (Issue 723803). <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5b98bc0bb&appId=PPGMS>

ISO 6976. (2016). *Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition* (Vol. 3). <https://www.iso.org/standard/55842.html>

- Jarosinski, J., Kono, M., & Tsue, M. (2009). Flammability Limits. *Combustion Phenomena*, 1–10. <https://doi.org/10.1201/9780849384097.ch3>
- Jarosinski, J., & Veyssiere, B. (2009). Combustion phenomena: Selected mechanisms of flame formation, propagation and extinction. In *Combustion Phenomena: Selected Mechanisms of Flame Formation, Propagation and Extinction*.
- Jha, P., & Massa, L. (2014). Teaching thermo-chemical equilibrium using a matlab algorithm. *Computers in Education Journal*, 5(3), 93–103.
- Jithin, E. V., Dinesh, K., Mohammad, A., & Velamati, R. K. (2019). Laminar burning velocity of n-butane/Hydrogen/Air mixtures at elevated temperatures. *Energy*, 176, 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.002>
- Jomaas, G., Zheng, X. L., Zhu, D. L., & Law, C. K. (2005). Experimental determination of counterflow ignition temperatures and laminar flame speeds of C2–C3 hydrocarbons at atmospheric and elevated pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.228>
- Jones, W. P., & Lindstedt, R. P. (1988). Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, 73(3), 233–249. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(88\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(88)90021-1)
- José Arthur Gonçalves da Silva Teixeira. (2020). *Desenvolvimento de modelagem matemática e observador experimental para cálculo em tempo real das características de funcionamento de compressores radiais de turbocompressores automotivos*. <http://hdl.handle.net/1843/34599>
- Kang, Y., Lu, T., Lu, X., Gou, X., Huang, X., Peng, S., Ji, X., Zhou, Y., & Song, Y. (2016). On predicting the length, width, and volume of the jet diffusion flame. *Applied Thermal Engineering*, 94, 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.006>
- Karlovitz, B., Denniston, D. W., & Wells, F. E. (1951). Investigation of Turbulent Flames. *The Journal of Chemical Physics*, 19(5), 541–547. <https://doi.org/10.1063/1.1748289>

- Kee, R., Grcar, J., Smooke, M., Miller, J., & Meeks, E. (1985). PREMIX : A FORTRAN Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional. *SANDIA National Laboratories ...*, April.
- Kee, R. J., Rupley, F. M., & Miller, J. A. (1989). CHEMKIN-II: A FORTRAN CHEMICAL KINETICS PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GAS-PHASE CHEMICAL KINETICS. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).
- Kempka, A. (2008). *Auto-redução do ferro-esponja. Uma nova técnica para o aumento de sua qualidade* [Universidade Federal do Rio Grande do Sul]. <http://hdl.handle.net/10183/13864>
- Kern, W., Petzsch, M., Esposito, A., & Júnior, H. R. S. (2017). Modern Coke Oven Gas Treatment Technology At a New Coke Making Plant in Brazil. *ABM Proceesings*, 842–850. <https://doi.org/10.5151/2594-357x-27097>
- Kirkpatrick, A. T. (2020). Internal Combustion Engines. In *Energy Conversion, Second Edition*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119454564>
- Kirubakaran, V., & Bhatt, D. (2021). Study of flow field inside a can combustor for micro gas turbine engine under nonreacting flow conditions. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 13, 1–12. <https://doi.org/10.1590/jatm.v13.1185>
- Klein, S., & Nellis, G. (2011). *Thermodynamics* (C. Press (ed.); 1st ed.). <https://www.cambridge.org/br/academic/subjects/engineering/thermal-fluids-engineering/thermodynamics?format=HB&isbn=9780521195706>
- Konnov, A. A., Dyakov, I. V., & De Ruyck, J. (2003). Measurement of adiabatic burning velocity in ethane–oxygen–nitrogen and in ethane–oxygen–argon mixtures. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 27(4), 379–384. [https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(02\)00242-X](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(02)00242-X)
- Konnov, A. A., Mohammad, A., Kishore, V. R., Kim, N. Il, Prathap, C., & Kumar, S. (2018). A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 197–267. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.003>



- Koonaphapdeelert, S., Aggarangsi, P., & Moran, J. (2020). *Biomethane*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8307-6>
- Krejci, M. C., Mathieu, O., Vissotski, A. J., Ravi, S., Sikes, T. G., Petersen, E. L., Kérmonès, A., Metcalfe, W., & Curran, H. J. (2013). Laminar Flame Speed and Ignition Delay Time Data for the Kinetic Modeling of Hydrogen and Syngas Fuel Blends. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 135(2). <https://doi.org/10.1115/1.4007737>
- Kumar, K., Mittal, G., Sung, C., & Law, C. (2008). An experimental investigation of ethylene/O<sub>2</sub>/diluent mixtures: Laminar flame speeds with preheat and ignition delays at high pressures. *Combustion and Flame*, 153(3), 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.11.012>
- Kuo, K. K. (2005). *Principles of Combustion* (2nd ed.). Wiley. <https://www.wiley.com/en-us/Principles+of+Combustion%2C+2nd+Edition-p-9780471046899>
- Lasdon, L. S., Fox, R. L., & Ratner, M. W. (1974). Nonlinear optimization using the generalized reduced gradient method. *Revue Française d'automatique, Informatique, Recherche Opérationnelle. Recherche Opérationnelle*, 8(V3), 73–103. <https://doi.org/10.1051/ro/197408V300731>
- Law, C. K. (2006). Combustion physics. In *Combustion Physics* (Vol. 9780521870). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511754517>
- Law, C. K. (2007). Combustion at a crossroads: Status and prospects. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1), 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.124>
- Lefebvre, A. H., & Reid, R. (1966). The influence of turbulence on the structure and propagation of enclosed flames. In *Combustion and Flame* (Vol. 10, Issue 4). [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(66\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(66)90043-5)
- Lewis, B., & Elbe, G. von. (1961). *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-12402-6>

- Lewis, B., & von Elbe, G. (1934). Determination of the Speed of Flames and the Temperature Distribution in a Spherical Bomb from Time-Pressure Explosion Records. *The Journal of Chemical Physics*, 2(5), 283–290. <https://doi.org/10.1063/1.1749464>
- Lewis, B., & von Elbe, G. (1937). Theory of Flame Propagation. *Chemical Reviews*, 21(2), 347–358. <https://doi.org/10.1021/cr60069a011>
- Liberman, M. A. (1984). Combustion Chemistry. In W. C. Gardiner (Ed.), *Introduction to Physics and Chemistry of Combustion*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0186-8>
- Lieuwen, T., Yang, V., & Yetter, R. (2009). Synthesis gas combustion: Fundamentals and applications. In *Synthesis Gas Combustion: Fundamentals and Applications*.
- Linnett, J. W., & Hoare, M. F. (1948). Burning velocities in ethylene-air-nitrogen mixtures. *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, 3(1), 195–204. [https://doi.org/10.1016/S1062-2896\(49\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S1062-2896(49)80026-2)
- Lipatnikov, A. (2012). Fundamentals of Premixed Turbulent Combustion. In *Fundamentals of Premixed Turbulent Combustion*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12973>
- Lora, E. E. S., & Nascimento, M. A. R. (2004). *GERAÇÃO TERMELÉTRICA - Planejamento, Projeto e Operação - 2 Volumes*. Interciencia. <https://www.editorainterciencia.com.br/index.asp?pg=prodDetalhado.asp&idprod=102>
- Lowry, W., de Vries, J., Krejci, M., Petersen, E., Serinyel, Z., Metcalfe, W., Curran, H., & Bourque, G. (2011). Laminar Flame Speed Measurements and Modeling of Pure Alkanes and Alkane Blends at Elevated Pressures. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 133(9), 1–9. <https://doi.org/10.1115/1.4002809>
- Lu, T., Ju, Y., & Law, C. K. (2001). Complex CSP for chemistry reduction and analysis. *Combustion and Flame*, 126(1–2), 1445–1455. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00252-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00252-8)

- Lu, T., & Law, C. K. (2005). A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1), 1333–1341. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.145>
- Lund, C. M. (1978). *HCT - A General Computer Program for Calculating Time-Dependent Phenomena Involving One-Dimensional Hydrodynamics, Transport, and Detailed Chemical Kinetics* (Issue URCL-52504). Lawrence Livermore Laboratory, University of California. <https://books.google.com.br/books?id=FLfgAAAAMAAJ>
- Ma, X. (2017). Natural gas and energy revolution: A case study of Sichuan–Chongqing gas province. *Natural Gas Industry B*, 4(2), 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2017.07.014>
- Machado, G. B. (2012). *Metodologias para Desenvolvimento de Combustíveis e Determinação da Velocidade de Propagação de Chama em Motores de Ignição por Centelha*. PUC-Rio.
- Manton, J., von Elbe, G., & Lewis, B. (1953). Burning-velocity measurements in a spherical vessel with central ignition. *Symposium (International) on Combustion*, 4(1), 358–363. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(53\)80048-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(53)80048-2)
- Mariano, J. B. (2001). Impactos Ambientais do Refino de Petróleo [UFRJ]. In *Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro*. <http://antigo.ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/jbmariano.pdf>
- Marinov, N. M., Westbrook, C. K., & Pitz, W. J. (1996). Detailed and Global Chemical Kinetics Model for Hydrogen. *Transport Phenomena in Combustion*, 1(3), 118. <https://www.osti.gov/biblio/90098>
- Mason, E. A., & Monchick, L. (1962). Transport Properties of Polar-Gas Mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 36(10), 2746–2757. <https://doi.org/10.1063/1.1732363>
- Mathur, S., Tondon, P. K., & Saxena, S. C. (1967). Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary mixtures of rare gases. *Molecular Physics*, 12(6), 569–579. <https://doi.org/10.1080/00268976700100731>

- Mayrhofer, M., Koller, M., Seemann, P., Prieler, R., & Hochenauer, C. (2021). Assessment of natural gas/hydrogen blends as an alternative fuel for industrial heat treatment furnaces. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(41), 21672–21686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.228>
- Maznoy, A., Pichugin, N., Yakovlev, I., Fursenko, R., Petrov, D., & Shy, S. (Steven). (2021). Fuel interchangeability for lean premixed combustion in cylindrical radiant burner operated in the internal combustion mode. *Applied Thermal Engineering*, 186(March), 115997. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115997>
- Mcbride, B., Gordon, S., & Reno, M. (1993). Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. *Nasa Technical Memorandum*, 4513(NASA-TM-4513), 98. [http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19940013151\\_1994013151.pdf](http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19940013151_1994013151.pdf)
- McDonald, G. E. (1954). *Effect of Water on Carbon Monoxide-Oxygen Flame Velocity*. [https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc60213/?q=McDonald%2C G. E.](https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc60213/?q=McDonald%2C%20G.%20E.)
- Mellor, A. M. (1990). Design of modern turbine combustors. *Combustion Treatise*, 557. <http://books.google.com/books?id=DtBSAAAAMAAJ&pgis=1>
- Metcalfe, W. K., Burke, S. M., Ahmed, S. S., & Curran, H. J. (2013). A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C 1 – C 2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, 45(10), 638–675. <https://doi.org/10.1002/kin.20802>
- Meyers, R. A. (2002). Encyclopedia of physical science and technology. In *Choice Reviews Online* (Vol. 39, Issue 07). <https://doi.org/10.5860/choice.39-3718>
- Mishra, D. P. (2003). Effects of initial temperature on the structure of laminar CH<sub>4</sub>–air premixed flames☆. *Fuel*, 82(12), 1471–1475. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00059-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00059-0)
- Mitu, M., Razus, D., Giurcan, V., & Oancea, D. (2014). Experimental and Numerical Study of Laminar Burning Velocity of Ethane–Air Mixtures of Variable Initial Composition, Temperature and Pressure. *Energy & Fuels*, 28(3), 2179–2188.

<https://doi.org/10.1021/ef402197y>

- Mitu, M., Razus, D., Giurcan, V., & Oancea, D. (2015). Normal burning velocity and propagation speed of ethane–air: Pressure and temperature dependence. *Fuel*, *147*, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.026>
- Mukhopadhyay, A., & Sen, S. (2019). Fundamentals of Combustion Engineering. In *Fundamentals of Combustion Engineering*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429158216>
- Németh, E., Seligmann, B. J., Hockings, K., Oakley, J., O'Brien, C., Hangos, K. M., & Cameron, I. T. (2011). Generating cause-implication graphs for process systems via blended hazard identification methods. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 29, pp. 1070–1074). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53711-9.50214-5>
- NETL. (2015). *Gasification introduction*. U.S. Department of Energy; National Energy Technology Laboratory. <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/syngas-composition>
- Neto, J. C. Bosch. (2012). *SIMULAÇÃO DE EMISSÕES DE MISTURAS GASOLINA / ETANOL EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA* [Universidade Federal de Minas Gerais]. <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-92FFZP>
- NFPA. (2010). *NFPA 86: Standard for Ovens and Furnaces, 2011 Edition*.
- Olikara, C., & Borman, G. L. (1975, February 1). A computer program for calculating properties of equilibrium combustion products with some applications to I.C. engines. *SAE Technical Papers*. <https://doi.org/10.4271/750468>
- Orbegoso, E. M. M., Da Silva, L. F. F., & Novgorodcev, A. R. (2011). On the predictability of chemical kinetics for the description of the combustion of simple fuels. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, *33*(4), 492–505. <https://doi.org/10.1590/S1678-58782011000400013>
- Patel, D., & Agelin-Chaab, M. (2021). DNS for Turbulent Premixed Combustion. In *Direct Numerical Simulations - An Introduction and Applications*. IntechOpen.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.90632>

- Patinõ, M. A. M. (2017). *Medição da Velocidade de Chama Laminar de Misturas de Gás Natural e Ar em Reator de Volume Constante* [Unicamp]. <https://orcid.org/0000-0001-6173-2369>
- Paykani, A. (2021). Comparative Study on Chemical Kinetics Mechanisms for Methane-Based Fuel Mixtures under Engine-Relevant Conditions. *Energies*, 14(10), 2834. <https://doi.org/10.3390/en14102834>
- Pera, H. (1966). *Geradores de Vapor*. Escola Politécnica Universidade do Rio de Janeiro.
- Pessoa, I. Q., Miranda, L. L., Fullin, Jr., B., Rodrigues, H. de C., Manella, R., & Lins, V. de F. C. (2011). Substituição De Gás Liquefeito De Petróleo Por Gás Natural Em Uma Siderúrgica : Um Estudo De. *32o Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades*, 144–157. <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/21515816>
- Peters, N. (2000). Turbulent Combustion. In *Turbulent Combustion*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511612701>
- Petrobras. (2019). *Gás Liquefeito de Petróleo - Informações Técnicas* (p. 6). Petrobras.
- Petrobras. (2021). *Preços e Vendas Combustíveis*. <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/composicao-de-precos-de-venda-ao-consumidor/gas-liquefeito-de-petroleo-glp/>
- Piñera, V. C. P., Riesgo, D. C., Battaglia, V., Fantuzzi, M., Rocca, A. Della, Ageno, M., Rensgard, A., Wang, C., Niska, J., Ekman, T., Rein, C., & Nguyen, P.-D. (2018). *High Efficiency Low NOX BFG Based Combustion Systems in Steel Reheating Furnaces: Vol. EUR 28909*. European Commission. <https://doi.org/10.2777/165777>
- Pinto, D. V. (2017). Análise comparativa do desempenho de turbocompressores veiculares com câmara de combustão tubular na microgeração de energia. In

*Tesis maestria.* <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/3253>

Pio, G., & Salzano, E. (2018a). Laminar burning velocity of multi-component gaseous mixtures. *Chemical Engineering Transactions*, 67, 1–6. <https://doi.org/10.3303/CET1867001>

Pio, G., & Salzano, E. (2018b). Laminar Burning Velocity of Multi-Component Gaseous Mixtures. *Chemical Engineering Transactions*, 67, 1–6. <https://doi.org/10.3303/CET1867001>

Poinsot, T., & Denis, V. (2005). *Theoretical and Numerical Combustion* (Vol. 3). Edwards. [https://www.researchgate.net/publication/248068931\\_Theoretical\\_and\\_Numerical\\_Combustion/citation/download](https://www.researchgate.net/publication/248068931_Theoretical_and_Numerical_Combustion/citation/download)

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (John P. (2001). *The properties of gases and liquids*.

Prince, J. C., Treviño, C., & Williams, F. A. (2017). A reduced reaction mechanism for the combustion of n-butane. *Combustion and Flame*, 175, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.06.033>

Prince, J. C., & Williams, F. A. (2012). Short chemical-kinetic mechanisms for low-temperature ignition of propane and ethane. *Combustion and Flame*, 159(7), 2336–2344. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2012.02.012>

Pulga, L., Bianchi, G. M., Falfari, S., & Forte, C. (2020). A machine learning methodology for improving the accuracy of laminar flame simulations with reduced chemical kinetics mechanisms. *Combustion and Flame*, 216, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.02.021>

Ragland, K. W., & Bryden, K. M. (2011). Combustion Engineering (Second Edition). In *Technology and Culture* (Vol. 2).

Raleigh, W. F. (2008). *Premix Burners - Technology Advancement & Engineering Challenge*. [https://www.asge-national.org/wp-content/uploads/2017/09/Premix\\_Burners.pdf](https://www.asge-national.org/wp-content/uploads/2017/09/Premix_Burners.pdf)

- Rallis, C. J., Garforth, A. M., & Steinz, J. A. (1965). Laminar burning velocity of acetylene-air mixtures by the constant volume method: Dependence on mixture composition, pressure and temperature. *Combustion and Flame*, 9(4), 345–356. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(65\)90023-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(65)90023-4)
- Ranzi, E., Frassoldati, A., Stagni, A., Pelucchi, M., Cuoci, A., & Faravelli, T. (2014). Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, 46(9), 512–542. <https://doi.org/10.1002/kin.20867>
- Rapagnà, S., Jand, N., Kiennemann, A., & Foscolo, P. U. (2000). Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy*, 19(3), 187–197. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00031-3)
- Ravi, S., Sikes, T. G., Morones, A., Keesee, C. L., & Petersen, E. L. (2015). Comparative study on the laminar flame speed enhancement of methane with ethane and ethylene addition. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1), 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.130>
- Reed, R. J. (2016). *North American combustion handbook: a basic reference on the art and science of industrial heating with gaseous and liquid fuels (3<sup>a</sup>)*. <http://books.google.com/books?id=IFxLAAAAMAAJ&pgis=1>
- Rightley, M. L., & Williams, F. A. (1997). Burning velocities of CO flames. *Combustion and Flame*, 110(3), 285–297. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00081-3)
- Rodrigues, M., Walter, A., & Faaij, A. (2003). Co-firing of natural gas and biomass gas in biomass integrated gasification/combined cycle systems. *Energy*, 28(11), 1115–1131. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00087-2](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00087-2)
- Rodríguez, O. R. S. (2019). *Metodologias de caracterização de falhas no compressor centrífugo de turbocompressores automotivos [UFMG]*. <http://hdl.handle.net/1843/30170>
- Rodriguez, S. (2019). Applied Computational Fluid Dynamics and Turbulence Modeling. In *Applied Computational Fluid Dynamics and Turbulence Modeling*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-28691-0>



- Rokni, E., Moghaddas, A., Askari, O., & Metghalchi, H. (2014, June 30). Measurement of Laminar Burning Speeds and Investigation of Flame Stability of Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)/Air Mixtures. *Volume 2: Economic, Environmental, and Policy Aspects of Alternate Energy; Fuels and Infrastructure, Biofuels and Energy Storage; High Performance Buildings; Solar Buildings, Including Solar Climate Control/Heating/Cooling; Sustainable Cities and Communit.* <https://doi.org/10.1115/ES2014-6448>
- Rolls Royce. (1996). Rolls Royce - The Jet Engine. In *The Jet Engine*.
- Saeed, K., & Stone, R. (2007). Laminar burning velocities of propene-air mixtures at elevated temperatures and pressures. *Journal of the Energy Institute*, 80(2), 73–82. <https://doi.org/10.1179/174602207X186916>
- Saleh, F. A., & Ibrahim, S. Y. (2016). *Effect of Oxygen Enrichment Upon Laminar Burning Velocity of ( Butane – O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> ) Mixture*. 20(04), 155–163. <https://www.iasj.net/iasj/download/fb29d00e16cc801c>
- Schilling, O. (2010). *Turbulence: Fundamentals: Theory, Simulation, Experiment*. Springer New York. <https://books.google.com.br/books?id=YMyWSwAACAAJ>
- Schmid, H. P., Habisreuther, P., & Leuckel, W. (1998). A model for calculating heat release in premixed turbulent flames. *Combustion and Flame*, 113(1–2), 79–91. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00193-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00193-4)
- Schneider, T., Müller, D., & Karl, J. (2020). A review of thermochemical biomass conversion combined with Stirling engines for the small-scale cogeneration of heat and power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134(March), 110288. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110288>
- Scholte, T. G., & Vaags, P. B. (1959a). Burning velocities of mixtures of hydrogen, carbon monoxide and methane with air. *Combustion and Flame*, 3, 511–524. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(59\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(59)90057-4)
- Scholte, T. G., & Vaags, P. B. (1959b). The burning velocity of hydrogen-air mixtures and mixtures of some hydrocarbons with air. *Combustion and Flame*, 3(C), 495–501. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(59\)90055-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(59)90055-0)

- Scholte, T. G., & Vaags, P. B. (1959c). The influence of small quantities of hydrogen and hydrogen compounds on the burning velocity of carbon monoxide-air flames. *Combustion and Flame*, 3(C), 503–510. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(59\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(59)90056-2)
- Segeler, G. C. (1956). *Gas Engineers Handbook*. Industrial Press.
- Selle, L., Poinot, T., & Ferret, B. (2011). Experimental and numerical study of the accuracy of flame-speed measurements for methane/air combustion in a slot burner. *Combustion and Flame*, 158(1), 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.08.003>
- Semenov, N. N. (1942). Thermal theory of combustion and explosion. In *National Advisory Committee for Aeronautics -- Technical Memorandums*. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc63887/>
- Sempionato, G. H. (2015). *Estudo De Chama Pré-Misturada Estratificada Usando Modelo De Enrugamento De Superfície De Chama Com Limite De Extinção*. <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KKDSN8%3E>
- Sharma, S. P., & Mohan, C. (1984). *Fuels and Combustion*. Tata McGraw-Hill. <https://books.google.com.br/books?id=kvISPQAACAAJ>
- Sher, E., & Ozdor, N. (1992). Laminar burning velocities of n-butane/air mixtures enriched with hydrogen. *Combustion and Flame*, 89(2), 214–220. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(92\)90029-O](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90029-O)
- Silva, T. da, & Delgado, F. (2018). *Leapfrogging Do Gás Natural Na Transição Energética: Mais Renováveis, Mais Tecnologias E Mais Stranded Assets*. [https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/coluna\\_opiniao\\_-\\_leapfrogging.pdf](https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/coluna_opiniao_-_leapfrogging.pdf)
- Sirjean, B., Dames, E., Sheen, D. A., You, X. Q., Sung, C., Holley, A. T., Egolfopoulos, F. N., Wang, H., Vasu, S. S., & Davidson, D. F. (2009). A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane oxidation. *JetSurF Version, 1*, 2009.
- Smith, G. P. (2018). *GRI-Mech 3.0*. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

- Souza, V. P. de. (2011). *Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxidação, estruturais e catalíticas* [Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxidação, estruturais e catalíticas]. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/3908>
- Spalding, D. B. (1979). Combustion and mass transfer. In *Endeavour* (Vol. 4, Issue 2). Pergamon. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(80\)90153-2](https://doi.org/10.1016/0160-9327(80)90153-2)
- Speight, J. G. (2019). Handbook of industrial hydrocarbon processes. In *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-06314-6>
- Swaminathan, N., & Bray, K. N. C. (2011). Turbulent premixed flames. In N. Swaminathan & K. Bray (Eds.), *Turbulent Premixed Flames*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511975226>
- Tanford, C., & Pease, R. N. (1947). Equilibrium atom and free radical concentrations in carbon monoxide flames and correlation with burning velocities. *The Journal of Chemical Physics*, 15(7), 431–433. <https://doi.org/10.1063/1.1746558>
- Thring, M. W. (1952). *The Science of Flames and Furnaces*. John Wiley & Sons inc. <https://books.google.com.br/books?id=21ZuOZ1KvjUC>
- Törnbohm J. (2015). *System Analysis for Implementing Preheated Blast Furnace Gas and Oxyfuel Combustion in a Steel Reheating Furnace at SSAB EMEA, Oxelösund*. 118. <http://ltu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1016688&dswid=-4384>
- Treek, L. Van, Roth, N., Seidel, L., & Mauss, F. (2017). *Laminar burning velocities of rich ethylene / air flames* (Issue October). [https://www.researchgate.net/publication/320802733\\_Laminar\\_burning\\_velocities\\_of\\_rich\\_ethylene\\_air\\_flames](https://www.researchgate.net/publication/320802733_Laminar_burning_velocities_of_rich_ethylene_air_flames)
- Trinks, W., Mawhinney, M. H., Shannon, R. A., Reed, R. J., & Garvey, J. R. (2003). *Industrial Furnaces* (6th ed.). John Wiley & Sons. <https://www.wiley.com/en->

us/Industrial+Furnaces%2C+6th+Edition-p-9780471387060

- Turetta, L. F., Costa, E. F. J., & Costa, A. O. S. da. (2017). Estudo Da Influência Do Excesso De Ar Na Composição De Saída De Fornalha Siderúrgica Real Empregando Conceitos Termodinâmicos E Modelagem Matemática. *Engevista*, 19(1), 109. <https://doi.org/10.22409/engevista.v19i1.804>
- Turns, S. (2012). *An Introduction To Combustion: Concepts And Applications* (3<sup>o</sup>edition). Mc GrawHill.
- Turns, S. (2014). *Introdução à Combustão - Conceitos e aplicações*.
- Vagelopoulos, C. M., & Egolfopoulos, F. N. (1994). Laminar flame speeds and extinction strain rates of mixtures of carbon monoxide with hydrogen, methane, and air. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1), 1317–1323. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80773-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80773-3)
- Venson, G. G. (2007). Desenvolvimento de um Banco de Ensaio e da Metodologia Experimental para o Levantamento das Características Operacionais de Turbocompressores Utilizando Gás Quente. In *Tesis maestria*.
- Vieira, P. G. C. G. H. (2005). *Gás natural: benefícios ambientais no Estado da Bahia*. [http://www.bahiasgas.com.br/download/livro\\_gas\\_natural.pdf](http://www.bahiasgas.com.br/download/livro_gas_natural.pdf)
- Walter, G., Wang, H., Kanz, A., Kolbasseff, A., Xu, X., Haidn, O., & Slavinskaya, N. (2020). Experimental error assessment of laminar flame speed measurements for digital chemical kinetics databases. *Fuel*, 266, 117012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117012>
- Wang, H., You, X., Joshi, A. V., Davis, S. G., Laskin, A., Egolfopoulos, F., & Law, C. K. (2007). USC Mech version II. High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Compounds. *Combustion Kinetics Laboratory, University of Southern California, Los Angeles, CA, Accessed Aug, 2, 96*. [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm%0Ahttps://scholar.google.fr/scholar?hl=en&q=+USC+Mech+Version+II.+High-Temperature+Combustion+Reaction+Model+of+H2%2FCO%2FC1-C4+Compounds&btnG=&as\\_sdt=1%2C5&as\\_sdtp=#0](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm%0Ahttps://scholar.google.fr/scholar?hl=en&q=+USC+Mech+Version+II.+High-Temperature+Combustion+Reaction+Model+of+H2%2FCO%2FC1-C4+Compounds&btnG=&as_sdt=1%2C5&as_sdtp=#0)

- Wang, S., Wang, Z., He, Y., Han, X., Sun, Z., Zhu, Y., & Costa, M. (2020). Laminar burning velocities of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and oxygen-enriched CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> flames at elevated pressures measured using the heat flux method. *Fuel*, 259, 116152. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116152>
- Warnatz, J., Bockhorn, H., Möser, A., & Wenz, H. W. (1982). Experimental investigations and computational simulation of acetylene-oxygen flames from near stoichiometric to sooting conditions. *Symposium (International) on Combustion*, 19(1), 197–209. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(82\)80190-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(82)80190-2)
- Warnatz, Jü. (1981). Concentration-, Pressure-, and Temperature-Dependence of the Flame Velocity in Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Mixtures. *Combustion Science and Technology*, 26(5–6), 203–213. <https://doi.org/10.1080/00102208108946961>
- Warnatz, Jürgen. (1981). The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1), 369–384. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80042-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80042-2)
- Way, R. J. B. (1976). Methods for Determination of Composition and Thermodynamic Properties of Combustion Products for Internal Combustion Engine Calculations. *Inst Mech Eng (Lond) Proc*, 190(60), 686–697. [https://doi.org/10.1243/pime\\_proc\\_1976\\_190\\_073\\_02](https://doi.org/10.1243/pime_proc_1976_190_073_02)
- Weaver, E. R. (1951). Formulas and graphs for representing the interchangeability of fuel gases. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 46(3), 213. <https://doi.org/10.6028/jres.046.027>
- Westbrook, C. K., & Dryer, F. L. (1981). Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames. *Combustion Science and Technology*, 27(1–2), 31–43. <https://doi.org/10.1080/00102208108946970>
- Williams, F. A. (1986). Asymptotic methods in turbulent combustion. *AIAA Journal*, 24(6), 867–875. <https://doi.org/10.2514/3.9361>
- Wohl, K., Shore, L., Von Rosenberg, H., & Weil, C. W. (1953). The burning velocity of turbulent flames. *Symposium (International) on Combustion*, 4(1), 620–635. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(53\)80083-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(53)80083-4)

- Wu, Y. (2017). *Experimental investigation of laminar flame speeds of kerosene fuel and second generation biofuels in elevated conditions of pressure and preheat temperature* [Normandie Université]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01430861>
- Yan, Z., Hitt, J. L., Turner, J. A., & Mallouk, T. E. (2020). Renewable electricity storage using electrolysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(23), 12558–12563. <https://doi.org/10.1073/pnas.1821686116>
- Yetter, R. A., Dryer, F. L., & Rabitz, H. (1988). Complications of one-step kinetics for moist CO oxidation. *Symposium (International) on Combustion*, 21(1), 749–760. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(88\)80307-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80307-2)
- Zabetakis, M. G. (1965). Flammability characteristics of combustible gases and vapors. *Bureau of Mines Bulletin*, 627.
- Zeldovich, Y. (1980). Flame propagation in a substance reacting at initial temperature. *Combustion and Flame*, 39(3), 219–224. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(80\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0010-2180(80)90019-X)
- Zeldowitsch, J. B., & Frank-Kamenetzki, D. A. (1988a). A Theory of Thermal Propagation of Flame. In *Dynamics of Curved Fronts* (pp. 131–140). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50015-0>
- Zeldowitsch, J. B., & Frank-Kamenetzki, D. A. (1988b). A Theory of Thermal Propagation of Flame. In *Dynamics of Curved Fronts* (pp. 131–140). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50015-0>
- Zettervall, N., Fureby, C., & Nilsson, E. J. K. (2021). Evaluation of Chemical Kinetic Mechanisms for Methane Combustion: A Review from a CFD Perspective. *Fuels*, 2(2), 210–240. <https://doi.org/10.3390/fuels2020013>
- Zhang, Y., & Liu, Y. (2017). Numerical simulation of hydrogen combustion: Global reaction model and validation. *Frontiers in Energy Research*, 5(NOV). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00031>
- Zhao, Z., Kazakov, A., Li, J., & Dryer, F. L. (2004). The initial temperature and N<sub>2</sub>

dilution effect on the laminar flame speed of propane/air. *Combustion Science and Technology*, 176(10), 1705–1723. <https://doi.org/10.1080/00102200490487553>

Zhou, M., & Donald Gauthier, J. E. (1999). A new method for adiabatic flame temperature estimations of hydrocarbon fuels. *Fuel*, 78(4), 471–478. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00093-3)

## APÊNDICE A

Main code:

```

clc
close all
clear all

global BasededadosGRILimpo

opts = spreadsheetImportOptions("NumVariables", 51);
opts.Sheet = "Sheet1";
opts.DataRange = "A2:AY56";

opts.VariableNames = ["Elemnt", "Tmin", "Tmax", "a1U", "a2U", "a3U", "a4U",
"a5U", "b1U", "b2U", "a1L", "a2L", "a3L", "a4L", "a5L", "b1L", "b2L",
"H0F", "WeaverS", "VelocidadeLaminar", "AGA_Fi", "AGA_Ti", "C", "H", "S",
"O", "N", "AR", "Usado", "val", "vbl", "vcl", "vdl", "vau", "vbu", "vcu",
"vdu", "cal", "cbl", "ccl", "cdl", "cau", "cbu", "ccu",
"cdu", "Aenerg", "Beta", "Eenerg", "m", "n", "o"];
opts.VariableTypes = ["string", "double", "double", "double", "double",
"double", "double", "double", "double", "double", "double", "double",
"double", "double", "double", "double", "double", "double", "double",
"double", "double", "double", "double", "double", "double", "double",
"double", "double", "categorical", "double", "double", "double", "double",
"double", "double", "double", "double", "double", "double", "double",
"double", "double", "double", "double", "double",
"double", "double", "double", "double", "double", "double"];
opts = setvaropts(opts, "Elemnt", "WhitespaceRule", "preserve");
opts = setvaropts(opts, ["Elemnt", "Usado"], "EmptyFieldRule", "auto");

%%% COLOCAR ENDEREÇO DA PASTA AQUI %%%%%%%%%%
BasededadosGRILimpo = readtable("ENTRAR COM ENDEREÇO DA BASE DE CONSTANTES
TERMODINAMICAS E DOS MECANISMOS GLOBAIS AQUI" , opts, "UseExcel", false);
%%% COLOCAR ENDEREÇO DA PASTA AQUI %%%%%%%%%%
clear opts
%%% Variavel Global
R = 8.314472; %%%% J/MOL*K
P=101325; %%% 1 Atm em Pascal N/M²
p=1; %%% ( em Bar)
Tcold=298.15; %%% temperatura padrão em K
Tcomb=298.15;
Toxi=298.15;
O2Vol=0; %% % de enriquecimento de O2
est=1;
Mar=28.965; %% Massa Referencia do Ar
%%% Densidade relativa norma 6976:2016
%%% Drelativ=Massa do combustive /Massa do ar (Mar)
%%% Mar=28,96546 Kg/Kmol
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Variavies
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Fuel.Element= Vetor com codigo das especies do combustivel
%%% FuelVol = Vetor com as especies que compoem o combustivel
%%% F = Matriz com elementos de cada especie quimica do combustivel
%%% Fc = Matriz com elementos de cada especie * seu Volume no combustivel

```



```

%%%% Eltot = Vetor com soma dos elementos na ordem de (C,H,O,N)
%%%% MFuelT = Massa de cada componente do combustível ja na proporção
%%%% MFuelTT = Massa total do combustível
%%%%
%%%%
%%%% Mel = Massa dos elementos (C,H,O,N)
%%%% Mprod = Massa dos produtos de combustão
%%%% Massa dos elementos utilizados
%%% C , H , O , N %%%
Mel = [12.01100,1.00794,15.9994,14.00674];
V0=R*Tcold/P;
x=1;
Iterac=0;
PrimEl=0;
UltEl=0;
Planilha="Gas Testado";
opts = spreadsheetImportOptions("NumVariables", 3);
    opts.Sheet = Planilha;
opts.DataRange = "A2:C3000";
opts.VariableNames = ["Elementos", "Volumes", "Temperaturas"];
opts.VariableTypes = ["string", "double", "double"];
opts = setvaropts(opts, "Elementos", "WhitespaceRule", "preserve");
opts = setvaropts(opts, "Elementos", "EmptyFieldRule", "auto");
opts = setvaropts(opts, "Volumes", "TreatAsMissing", "0");
opts = setvaropts(opts, "Temperaturas", "TreatAsMissing", "0");

Entrada = readtable("ENTRAR COM ENDEREÇO DO ARQUIVO DE ENTRADA ",opts,
"UseExcel", false);
clear opts
opts = spreadsheetImportOptions("NumVariables", 3);
    opts.Sheet = Planilha;
opts.DataRange = "E2:G3000";
opts.VariableNames = ["Toxi", "Est", "O2Vol"];
opts.VariableTypes = ["double", "double",
"double","double","double","double","double","double"];
Parametros = readtable("ENTRAR COM ENDEREÇO DO ARQUIVO DE ENTRADA ", opts,
"UseExcel", false);
clear opts
inicio=0;
AuxElementos(:)=transpose(string(Entrada.Elementos))
while true
PrimEl=UltEl+1;
for x=PrimEl:length(AuxElementos(:))
    if AuxElementos(x)~=""
        PrimEl=x;
        break
    end
    if x==length(AuxElementos(:))
        return
    end
end
end

for x=PrimEl:length(AuxElementos(:))
    if AuxElementos(x)=="
        UltEl=x-1;
        break
    end
end
end
Fuel.Element(:)=AuxElementos(1,PrimEl:UltEl);
FuelVol(:)= transpose(Entrada.Volumes(PrimEl:UltEl,1));

```

```

Fuel.Element=upper(Fuel.Element);
FuelVol=FuelVol(~isnan(FuelVol));
Temp.comb (:)=transpose(Entrada.Temperaturas(PrimEl:UltEl,1));
Temp.comb =Temp.comb(~isnan(Temp.comb));
Toxi=Parametros.Toxi(PrimEl);
est=Parametros.Est(PrimEl);
O2Vol=Parametros.O2Vol(PrimEl);
Pot_Max_Ref=Parametros.Pot_Max_Ref(PrimEl); %% Watt
Press_Max_Ref=Parametros.Press_Max_Ref(PrimEl); %% ATM
Pot_Min_Ref=Parametros.Pot_Min_Ref(PrimEl); %% Watt
Press_Min_Ref=Parametros.Press_Min_Ref(PrimEl); %% ATM
Dim_Ori=Parametros.D_Ori(PrimEl); %% mm
%
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Fim das entradas
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Matriz de combustiveis F - composição em C , H , O ,N %%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
elements={'C','H','O','N'};
NelF = numel(elements);
NspF = numel(Fuel.Element);
F=zeros(NelF,NspF);
for i = 1:NelF
    for j = 1:NspF
        ip=strfind(Fuel.Element{j},elements{i});
        if ~isempty(ip)
            ip1 = ip-1+ regexp(Fuel.Element{j}(ip:min(ip+2,end)),'\d');
            coe=str2num(Fuel.Element{j}(ip1));
            if ~isempty(coe)&& ip1(1)-ip <=1
                F(i,j) = coe; %% matriz de elementos Especies na linha e componentes
na coluna (será que da pra por mais coisa aqui ... )
            else
                F(i,j)=1;
            end
        end
    end
end
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Fim das Matriz de composição
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Matriz de Massas do Combustível
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clear coe
clear NelF
clear i
clear j
for a=1:NspF
    if isnan(FuelVol(a))==1
        Fc(:,a)=0;
    else
        if isempty(FuelVol(a))==1

```

```

    Fc(:,a)=0;
    else
    Fc(:,a)=F(:,a)*FuelVol(a)/100;
    end
    end
end
x1=size(F);
x=x1(1,1);
for a=1:x
    Eltot(a)=sum(Fc(a,:));
end
MFuelT=sum(Eltot(:));
MFuel=Mel*F;
for M=1:length(FuelVol)
    MFuelT(M)=MFuel(M)*FuelVol(M)/100;
end
MFuelTT=sum(MFuelT(:));
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Fim das Matriz de Massa do Combustível
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Massa de Combustível definido e vetor de componentes
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Massa total = MFuelTT
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Massa de cada especie = MFuelT
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Eltot - Total de cada Elemento na ordem C , H , O ,N (Já é
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% uma formula minima )
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clear NspF
Carb=Eltot(1);    %% Total de carbono no combustível
Hidr=Eltot(2);    %% Total de hidrogenio no combustível
Oxig=Eltot(3);    %% Total de oxigenio no combustível
Nitr=Eltot(4);    %% Total de nitrogenio no combustível

W_E(:)=Mel.*Eltot; %% Peso de cada elemento do combustível

Omeg=0.21008/((0.21008*O2Vol)+(1-O2Vol)); %% A proporção de N2 e O2 do ar
ja esta aqui

fiTeroico=(Carb+Hidr/4-Oxig/2)/0.21008;

fi=(Carb+Hidr/4-Oxig/2)/Omeg; %Calculo razão ar combustível
W_T=(MFuelTT+(est*fi*(W_E(2)*Omeg+(1-Omeg)*W_E(3)))); % Calculo de massa
total dos Reagentes
W_F=MFuelTT/W_T; %% % de massa
representada pelo combustível
W_O=(W_E(2)*Omeg*fi*est)/W_T; %% % de massa
representado pelo oxigenio
W_N=(W_E(3)*((1-Omeg)*fi*est))/W_T; %% % de massa
representado pelo nitrogenio
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Matrix de Reagentes
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Oxidante={'O2','N2'};
Nel = numel(elements);
Nsp = numel(Oxidante);
Reag=zeros(Nel,Nsp);
for i = 1:Nel

```

```

for j = 1:Nspp
    ip=strfind(Oxidante{j},elements{i});
    if ~isempty(ip)
        ip1 = ip-1+ regexp(Oxidante{j}(ip:min(ip+2,end)), '\d');
        coe=str2num(Oxidante{j}(ip1));
        if ~isempty(coe) && ip1(1)-ip <=1
            Reag(i,j) = coe ;%% matriz de elementos Especies na linha e componentes
na coluna.
        else
            Reag(i,j)=1;
        end
    end
end
end
end
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Temperatura média do combustível %%%%%%%%%
N_esp_comb=size(Fuel.Element);
N_esp_comb=N_esp_comb(1,2);
Comb_Especies=[Fuel.Element];
Comb_Massa_Molecular=[sum(F.*transpose(Mel))];
Comb_Massa=[MFuelT];
Comb_Mols=[FuelVol/100];
AuxTempComb=ones(1,N_esp_comb);
Comb_Temp=[AuxTempComb.*Temp.comb];
Tmix_aux1=0;
Tmix_aux2=0;
aux1=size(Comb_Especies);
aux1=aux1(1,2);
for a=1:aux1
    [cp,h,s,g,L,V,Aenerg,Eenerg]=prop_term_ALL(Comb_Temp(a),Comb_Especies(a));
    Tmix_aux1=Tmix_aux1+cp/Comb_Massa_Molecular(a)*1000*Comb_Massa(a)*Comb_Temp
(a);
    Tmix_aux2=Tmix_aux2+cp/Comb_Massa_Molecular(a)*1000*Comb_Massa(a);
end
Tcomb=Tmix_aux1/Tmix_aux2;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Temperatura média Reagentes %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% T(mix) =
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% (T1*M1*Cp1+T2*M2*Cp2+...+Tn*Mn*Cpn) / (M1*Cp1+M2*Cp2...+Mn*Cpn)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
N_esp_comb=size(Fuel.Element);
N_esp_comb=N_esp_comb(1,2);
Reagente_Especies=[Fuel.Element,Oxidante];
Reagente_Massa_Molecular=[sum(F.*transpose(Mel)),sum(Reag.*transpose(Mel))]
;
Reagente_Massa=[MFuelT , fi*Omeg*est*Mel(3)*2,fi*(1-Omeg)*est*Mel(4)*2];
Reagente_Mols=[FuelVol/100,fi*Omeg*est,fi*(1-Omeg)*est];
AuxTempComb=ones(1,N_esp_comb);
AuxTempOxi=ones(1,2);

Reagentes_Temp=[AuxTempComb.*Temp.comb,AuxTempOxi*Toxi];
Tmix_aux1=0;
Tmix_aux2=0;
aux1=size(Reagente_Especies);
aux1=aux1(1,2);
for a=1:aux1
    [cp,h,s,g,L,V,Aenerg,Eenerg]=prop_term_ALL(Reagentes_Temp(a),Reagente_Espec
ies(a));
    Tmix_aux1=Tmix_aux1+cp/Reagente_Massa_Molecular(a)*1000*Reagente_Massa(a)*R
eagentes_Temp(a);
    Tmix_aux2=Tmix_aux2+cp/Reagente_Massa_Molecular(a)*1000*Reagente_Massa(a);
end

```

```

TempMedReag=Tmix_aux1/Tmix_aux2;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Temperatura adiabatica de chama do
combustível %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Tig <<<< Tad %%% logo usar Tad do combustível não da mistura %%%%
%%% Importante para ajustar os Inertes %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Formula_Ncombustiveis _ O2 _ N2 _ H2O _ CO2 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%      O2      N2      H2O      CO2
%          0          0          0          1
%          0          0          2          0
%          2          0          1          2
%          0          2          0          0
Formula_Nao_Combustiveis=[0,0,0,1;0,0,2,0;2,0,1,2;0,2,0,0];
aux1=size(Fuel.Element);
aux1=aux1(1,2);
Inertes=0;
cont_ativo=1;
cont_inert=1;
for x=1:aux1
    if
sum(F(:,x)==Formula_Nao_Combustiveis(:,1))==4|sum(F(:,x)==Formula_Nao_Combu
stiveis(:,2))==4|sum(F(:,x)==Formula_Nao_Combustiveis(:,3))==4|sum(F(:,x)==
Formula_Nao_Combustiveis(:,4))==4
        Inertes(cont_inert)=FuelVol(x);
        cont_inert=cont_inert+1;
    else
        Comb_Ativo_E.Element(cont_ativo)=Fuel.Element(x);
        Comb_Ativo(:,cont_ativo)=F(:,x);
        Comb_Ativo_Vol(cont_ativo)=FuelVol(x);
        cont_ativo=cont_ativo+1;
    end
end
for x=1:cont_ativo-1
    Aux(x)=Comb_Ativo_Vol(x)/sum(Comb_Ativo_Vol(:));
end
Comb_Ativo_Vol=Aux;
Matrix_Eltot_Ativo=Comb_Ativo(:,:).*Comb_Ativo_Vol;
Massa_Ativo=sum(Matrix_Eltot_Ativo.*Mel(:));
for x=1:4
Eltot_Ativo(x)=sum(Matrix_Eltot_Ativo(x,:));
end
fi_ativ=(Eltot_Ativo(1)+Eltot_Ativo(2)/4-Eltot_Ativo(3)/2)/Omeg;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Temperatura adiabatica de chama de cada
combustível %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
TempAd_Ativ=
Tflame_F(Tcomb,Toxi,Tcold,p,Massa_Ativo,fi_ativ,Omeg,est,Mel,Comb_Ativo_E,E
ltot_Ativo,Comb_Ativo);
TempAd= Tflame_F(Tcomb,Toxi,Tcold,p,MFuelT,fi,Omeg,est,Mel,Fuel,Eltot,F);
if est<1
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    %%%%%%%%% Reação irá ocorrer apenas na segunda metade de frente de chama
    %%%%%%%%% Desenvolvimento de Spalding e Turns %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    %%%%%%%%% logo a temperatura média dessa região será 3/4 de Tad

TempCalcEq=(1/2*(1/2*(TempAd+TempMedReag)+TempAd));
    teq=TempCalcEq/1000;
    Keq=exp((2.743-1.761/teq-1.611/teq^2+0.2803/teq^3));
    d1=2*fi*Omeg*(1-est);    %%% Testar
    a1=1-Keq;
    b1=Hidr/2+(Carb*Keq-d1*(1-Keq));
    c1=-Carb*d1*Keq;
%%CO%%

```

```

        ProdMols(5) = (-b1 + (b1^2 - 4*a1*c1)^(1/2)) / (2*a1);
%%CO2%%
        ProdMols(1) = Carb - ProdMols(5);
%%H2O%%
        ProdMols(2) = Hidr/2 - (2*(fi*Omeg)*(1-est)) + ProdMols(5);
%%N2%%
        ProdMols(3) = (1-Omeg)*fi*est + Nitr;
%%O2%%
        ProdMols(4) = 0;
%%H2%%
        ProdMols(6) = d1 - ProdMols(5);
else
%%CO2%%
ProdMols(1) = Carb; %% CO2 - C do combustível = produto
%%H2O%%
ProdMols(2) = Hidr/2; %% H2O - 1H do combustível = 2 H do produto
%%N2%%
ProdMols(3) = (1-Omeg)*fi*est + Nitr; %% N2 - Razão de promoção de
enriquecimento (1-Omega) * razão Ar Combustível * excesso de ar "est" +
Nitrogenio no combustível
%%O2%%
ProdMols(4) = fi*est*Omeg - (Carb + Hidr/4) + Oxig/2; %% O2 -

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Matrix de produtos %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

prod = {'CO2', 'H2O', 'N2', 'O2', 'CO', 'H2'};

Nel = numel(elements);
Nspp = numel(prod);
Prod = zeros(Nel, Nspp);
for i = 1:Nel
    for j = 1:Nspp
        ip = strfind(prod{j}, elements{i});
        if ~isempty(ip)
            ip1 = ip - 1 + regexp(prod{j}(ip:min(ip+2, end)), '\d');
            coe = str2num(prod{j}(ip1));
            if ~isempty(coe) && ip1(1) - ip <= 1
                Prod(i, j) = coe; %% matriz de elementos Especies na linha e componentes
na coluna.
            else
                Prod(i, j) = 1;
            end
        end
    end
end
end
MProd = Mel * Prod;
for x = 1:4
    MProd(:, x) = ProdMols(x) .* MProd(:, x);
end
Espessura = 0;
[VelLeChat, ProrpSL, Espessura] = VelocidadeLeChatelie(F, FuelVol, Fuel.Element, e
st, O2Vol, TempMedReag, TempAd_Ativ, Eltot);
end

```

## Função VelocidadeLeChatelie:

```

function
[Velocidade,Proporcao,Espessura]=VelocidadeLeChatelie(F,FuelVol,Fuel,est,O2
Vol,TempMedReag,TempAd,Eltot)
%%% Entradas , Composição do combustível , Volumes de cada especie;
%%% Estequiometria (empobrecimento);
%%% Enriquecimento de Oxigenio;
%%% Temperatura média dos Reagentes;
%%% Temperatura Adaibatica de Chama;
%%% metodo de le Chatelier ( Turns Cap 8 )
global BasededadosGRILimpo
FuelVol=FuelVol/100;
Mel = [12.01100,1.00794,15.9994,14.00674];
R = 8.314472;
P=101325;
O2Cont=0;
T1=(1/2*(1/2*(TempAd+TempMedReag)+TempAd));
Inertes=0;
Omeg=0.21008/((0.21008*O2Vol)+(1-O2Vol));
AuxInertes=0;
aux1=size(F);
aux1=aux1(1,2);
Fv=F.*FuelVol;
InertVol=0;
for x=1:aux1
    if sum(F(:,x))==2 && F(3,x)==2 %%% Oxigenio contido no combustível
        O2Cont=O2Cont+FuelVol(x);
        AuxInertes=AuxInertes+1;
        Inertes(AuxInertes)=x;
        InertVol=InertVol+FuelVol(x);
    else
        if sum(F(:,x))==2 & F(4,x)==2 %%% N2 no combustível -> (Inerte)
            AuxInertes=AuxInertes+1;
            Inertes(AuxInertes)=x;
            InertVol=InertVol+FuelVol(x);
        else
            if sum(F(:,x))==3 & F(1,x)==1 & F(3,x)==2 %%% CO2 no
combustível -> (Inerte)
                AuxInertes=AuxInertes+1;
                Inertes(AuxInertes)=x;
                InertVol=InertVol+FuelVol(x);
            else
                if sum(F(:,x))==3 & F(2,x)==2 & F(3,x)==1 %%% H2O no
combustível -> (Inerte)
                    Massa_H2OF(x)=FuelVol(x)*(Mel(2)*2+Mel(3));
                    AuxInertes=AuxInertes+1;
                    InertVol=InertVol+FuelVol(x);
                    Inertes(AuxInertes)=x;
                else
                    Fi(x)=(F(1,x)+(F(2,x)/4)-(F(3,x)/2))/Omeg*est;
                    FiTeori(x)=(F(1,x)+(F(2,x)/4)-(F(3,x)/2))/Omeg;
                    FuelVolAtv(x)=FuelVol(x);
                    Massa_H2OF(x)=0;
                end
            end
        end
    end
end
end
end
end

```







```

end
end
end
aux1=size(F);
aux1=aux1(1,2);
%%% Calculo das frações massicas de cada um
for x=1:aux1
    if ismember(x,Inertes)>0
    else
        %%%% Massa total dos reagentes da reação da especie X
        MO2(x)*Mel(3)*2*O2Cont;
        Mtot(x)=Fmass(x)+Armass(x)+MO2(x);

        if Fuel(x)=='H2'
            %%%%%%%%%%%
            %%% Se hidrogenio
            %%%%%%%%%%%
            Yf(x)=((Fmass(x))+Massa_H2(x))/Mtot(x)/2;
            Yo2(x)=((MO2Ar(x)+MO2(x))/Mtot(x)+(Massa_O2(x))/Mtot(x))/2;
            Yinertes(x)=(Massa_Inertes*(Fi(x)/Soma_Fi))/Mtot(x);
        else
            %%%%%%%%%%%
            %%%%%%%%%%%
            %%% Se Hidrocarboneto
            %%%%%%%%%%%
            Yf(x)=(Fmass(x))/Mtot(x)/2;
            Yo2(x)=((MO2Ar(x)+MO2(x))/Mtot(x)+(Massa_O2(x))/Mtot(x))/2;
            Yinertes(x)=(Massa_Inertes*(Fi(x)/Soma_Fi))/Mtot(x);
        end
    end
    if Fuel(x)=='CO'
        % %%%% Massa total dos reagentes %%%%
        Yf(x)=((Fmass(x))+Massa_CO(x))/Mtot(x)/2;
        Yo2(x)=((MO2Ar(x)+MO2(x))/Mtot(x)+(Massa_O2(x))/Mtot(x))/2;
        Yinertes(x)=(Massa_Inertes*(Fi(x)/Soma_Fi))/Mtot(x);
    end
end
aux1=size(F);
aux1=aux1(1,2);

for x=1:aux1
    if ismember(x,Inertes)>0;
    else
        %%% K_g= -Aexp(-Ea/Ru*T) %%%
        %%% Conversão de unidade %%%
        Element=Fuel(x);
        %%% Busca n e Mm , Aenenr e Eenerg %%%
        Aux=size(BasededadosGRILimpo);
        Aux=Aux(1,2);
        for X=1:Aux
            Pos1=BasededadosGRILimpo.Elemnt(X);
            if Element==Pos1
                Pos=X;
                break
            end
        end
        if isnan(BasededadosGRILimpo.Aenerg(Pos))==1
            Aenerg=0;
            Eenerg=0;
        else

```

```

Aenerg=BasededadosGRILimpo.Aenerg (Pos) ;
Beta=BasededadosGRILimpo.Beta (Pos) ;
Eenerg=BasededadosGRILimpo.Eenerg (Pos) ;
n=BasededadosGRILimpo.n (Pos) ;
m=BasededadosGRILimpo.m (Pos) ;
o=BasededadosGRILimpo.o (Pos) ;
end
    Ea=Eenerg;
    A=Aenerg;
    FuelVolAtv(x)=FuelVol(x)/(1-InertVol);
if Yinertes(x)==0
    Yinertes(x)=0.0000000000000001;
    Massa_Inertes=0;
end
    %%%%%%%%% Ajuste dos expoentes %%%%
    ExpAju=1-n-m-o;
    A=A*T1^Beta*1000^ExpAju;
    KG=A*exp(-Ea/T1);
    %%% Calculando Densidade %%%%
    DComb=((Yf(x)*Fmass(x))+(Yo2(x)*(Mel(3)*2))+((1-Yf(x)-
Yo2(x))*Mel(4)*2));
    DComb=(P/((R/DComb)*T1))/1000;
    DComb=DComb^(1-ExpAju);
    %%% Calculo taxa de formação
    TaxReac(x)=-KG*DComb*(Yf(x)/Fmass(x))^m*(Yo2(x)/(Mel(3)*2))^n;
    TaxReac(x)=TaxReac(x)*(FuelVol(x))/sum(FuelVol)*Fmass(x);
    end
end
    %%%%%%%%% Vetor com Taxas de Reação ja calculado. %%%%%%%%%
T2=1/2*(TempAd+TempMedReag);
aux1=size(F);
aux1=aux1(1,2);
Cond=0;
Cp=0;
%%%%%%%% Massa total da reação %%%%%%%%%
MtotT=sum(Eltot().*Mel());
PartedeO2=est*((Eltot(1)+Eltot(2)/4-Eltot(3)/2)/Omeg)*Omeg;
PartedeN2=est*(1-Omeg)*((Eltot(1)+Eltot(2)/4-Eltot(3)/2)/Omeg);
Partesdear=PartedeO2+PartedeN2;
TotalVol=Partesdear+1;

MtotT=MtotT+PartedeO2*Mel(3)*2+PartedeN2*Mel(4)*2;

DTotal=(P/((R/(MtotT/TotalVol))*TempMedReag))/1000;
MassaCombL=0;
aux1=size(F);
aux1=aux1(1,2);
PartesInert=0;
MassaInertL=0;
for x=1:aux1
    [cp,h,s,g,L,V,Aenerg,Eenerg]=prop_term_ALL(T2,Fuel(x));
    if ismember(x,Inertes)>0;
        cp=cp/(sum((transpose(F(:,x)).*Mel))*1000*FuelVol(x));
        Cp=Cp+cp;
        CondProd(x)=L*(FuelVol(x)/TotalVol);
        CondRazao(x)=(FuelVol(x)/TotalVol)/L;
        PartesInert(x)=FuelVol(x);
    else
        CondProd(x)=L*(FuelVol(x)/TotalVol);
    end
end

```

```

CondRazao(x)=(FuelVol(x)/TotalVol)/L;
cp=cp/sum((transpose(F(:,x)).*(Mel))*1000*FuelVol(x);
Cp=Cp+cp;
end
end
if sum(MassaCombL(:))==0;
else
CondFuel=sum(Cond(:))/sum(MassaCombL(:));
end
[cp,h,s,g,L,V,Aenerg,Eenerg]=prop_term_ALL(T2,"O2");
cp=cp/(sum([0,0,2,0].*(Mel))*1000*PartedeO2;
Cp=Cp+cp;
CondarProdAr(1)=L*(PartedeO2/TotalVol);
CondarRazaoAr(1)=(PartedeO2/TotalVol)/L;
[cp,h,s,g,L,V,Aenerg,Eenerg]=prop_term_ALL(T2,"N2");
cp=cp/(sum([0,0,0,2].*(Mel))*1000*PartedeN2;
Cp=Cp+cp;
CondarProdAr(2)=L*(PartedeN2/TotalVol);
CondarRazaoAr(2)=(PartedeN2/TotalVol)/L;
MassaN2L=((sum([0,0,0,2].*Mel))^(1/3))*PartedeN2;
CondTot=1/2*(sum(CondProd(:))+
sum(CondarProdAr(:))+(1/(sum(CondRazao(:))+sum(CondarRazaoAr(:)))));
PartesInert=sum(PartesInert(:));
Cp=Cp/(PartedeN2+PartedeO2+PartesInert);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Difusividade Térmica %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Dif=CondTot/(DTotal*Cp);
MassaO2=((sum([0,0,2,0].*Mel))*PartedeO2;
MassaN2=((sum([0,0,0,2].*Mel))*PartedeN2;
MtotT=sum(Eltot().*Mel());
ArFuelMassa=(Massa_Inertes+MassaO2+MassaN2)/MtotT;
Velocidade=((-2*Dif*(ArFuelMassa+1)*sum(TaxReac))/DTotal)^(1/2);
Espessura=(2*Dif)/Velocidade;
Proporcao=(-Dif*sum(TaxReac))^1/2;
end

```

### Função Perfgas:

```

function [dado]=perfgas(Prop,Temp,Sub)
Sub=upper(string(Sub));
global BasededadosGRILimpo
Aux=height(BasededadosGRILimpo);
Element=Sub;
Tin=Temp;
Pos=0;
R=8.31451;
for X=1:Aux
Pos1=BasededadosGRILimpo.Elemnt(X);
if Element==Pos1;
Pos=X;
break
end
end
Tmin=BasededadosGRILimpo.Tmin(Pos);
Tmax=BasededadosGRILimpo.Tmax(Pos);
if Tin>Tmax || Tin<Tmin
disp('Temperatura fora do alcance dos polinomios')

```

```

else
if Tin>=1000
a1=BasededadosGRILimpo.a1U(Pos);
a2=BasededadosGRILimpo.a2U(Pos);
a3=BasededadosGRILimpo.a3U(Pos);
a4=BasededadosGRILimpo.a4U(Pos);
a5=BasededadosGRILimpo.a5U(Pos);
b1=BasededadosGRILimpo.b1U(Pos);
b2=BasededadosGRILimpo.b2U(Pos);
else
a1=BasededadosGRILimpo.a1L(Pos);
a2=BasededadosGRILimpo.a2L(Pos);
a3=BasededadosGRILimpo.a3L(Pos);
a4=BasededadosGRILimpo.a4L(Pos);
a5=BasededadosGRILimpo.a5L(Pos);
b1=BasededadosGRILimpo.b1L(Pos);
b2=BasededadosGRILimpo.b2L(Pos);
end
end
cp=(a1+a2*Tin+a3*(Tin^2)+a4*(Tin^3)+a5*(Tin^4))*R;
h=(a1+a2*Tin/2+(a3*(Tin^2)/3)+(a4*(Tin^3)/4)+(a5*(Tin^4)/5)+b1/Tin)*(R*Tin)
;
s=(a1*log(Tin)+a2*Tin+a3*(Tin^2)/2+a4*(Tin^3)/3+a5*(Tin^4)/4+b2)*R;
g=h-s*Tin;
if Prop=='cp' ;
dado=cp;
end
if Prop=='h' ;
dado=h;
end
if Prop=='s' ;
dado=s;
end
if Prop=='g' ;
dado=g;
end
end
end

```

### Função Prop\_tem:

```

function [cp,h,s,g,L,V]=prop_term(Temp,Sub)
Sub=upper(string(Sub));
global BasededadosGRILimpo
Aux=height(BasededadosGRILimpo);
Element=Sub;
Tin=Temp;
Pos=0;
R=8.31451;
for X = 1:Aux
    Pos1=BasededadosGRILimpo.Elemnt(X);
    if Element==Pos1;
Pos=X;
end
end
Tmin=BasededadosGRILimpo.Tmin(Pos);
Tmax=BasededadosGRILimpo.Tmax(Pos);
if Tin>Tmax || Tin<Tmin
    disp('Temperatura fora do alcance dos polinomios')
else
if Tin>=1000

```

```

a1=BasededadosGRILimpo.a1U(Pos);
a2=BasededadosGRILimpo.a2U(Pos);
a3=BasededadosGRILimpo.a3U(Pos);
a4=BasededadosGRILimpo.a4U(Pos);
a5=BasededadosGRILimpo.a5U(Pos);
b1=BasededadosGRILimpo.b1U(Pos);
b2=BasededadosGRILimpo.b2U(Pos);
c1=BasededadosGRILimpo.cau(Pos);
c2=BasededadosGRILimpo.cbu(Pos);
c3=BasededadosGRILimpo.ccu(Pos);
c4=BasededadosGRILimpo.cdu(Pos);
v1=BasededadosGRILimpo.vau(Pos);
v2=BasededadosGRILimpo.vbu(Pos);
v3=BasededadosGRILimpo.vcu(Pos);
v4=BasededadosGRILimpo.vdu(Pos);
else
a1=BasededadosGRILimpo.a1L(Pos);
a2=BasededadosGRILimpo.a2L(Pos);
a3=BasededadosGRILimpo.a3L(Pos);
a4=BasededadosGRILimpo.a4L(Pos);
a5=BasededadosGRILimpo.a5L(Pos);
b1=BasededadosGRILimpo.b1L(Pos);
b2=BasededadosGRILimpo.b2L(Pos);
c1=BasededadosGRILimpo.cal(Pos);
c2=BasededadosGRILimpo.cbl(Pos);
c3=BasededadosGRILimpo.ccl(Pos);
c4=BasededadosGRILimpo.cdl(Pos);
v1=BasededadosGRILimpo.val(Pos);
v2=BasededadosGRILimpo.vbl(Pos);
v3=BasededadosGRILimpo.vcl(Pos);
v4=BasededadosGRILimpo.vdl(Pos);
end
end
cp=(a1+a2*Tin+a3*(Tin^2)+a4*(Tin^3)+a5*(Tin^4))*R;

h=(a1+a2*Tin/2+(a3*(Tin^2)/3)+(a4*(Tin^3)/4)+(a5*(Tin^4)/5)+b1/Tin)*(R*Tin)
;
s=(a1*log(Tin)+a2*Tin+a3*(Tin^2)/2+a4*(Tin^3)/3+a5*(Tin^4)/4+b2)*R;
g=h-s*Tin;
L=(exp(c1*log(Tin)+c2/Tin+c3/Tin^2+c4))*10^-4;
V=(exp(v1*log(Tin)+v2/Tin+v3/Tin^2+v4))*10^-7;

```

### Função Prop\_term\_all:

```

function [cp,h,s,g,L,V,Aenerg,Eenerg]=prop_term(Temp,Sub)
% Função que retorna propriedades termodinamicas
% Cp , H , S ,G (elergia livre de Gibbs) , Condutividade termica ,
Sub=upper(string(Sub));
global BasededadosGRILimpo
Aux=height(BasededadosGRILimpo);
Element=Sub;
Tin=Temp;

Pos=0;
R=8.31451;
for X = 1:Aux
    Pos1=BasededadosGRILimpo.Elemnt(X);

```

```

        if Element==Pos1;
Pos=X;
break
end
end
if isnan(BasededadosGRILimpo.Aenerg(Pos))==1
    Aenerg=0;
    Eenerg=0;
else
Aenerg=BasededadosGRILimpo.Aenerg(Pos);
Eenerg=BasededadosGRILimpo.Eenerg(Pos);
end
Tmin=BasededadosGRILimpo.Tmin(Pos);
Tmax=BasededadosGRILimpo.Tmax(Pos);
if Tin>Tmax || Tin<Tmin
    disp('Temperatura fora do alcance dos polinomios')
else
if Tin>=1000
a1=BasededadosGRILimpo.a1U(Pos);
a2=BasededadosGRILimpo.a2U(Pos);
a3=BasededadosGRILimpo.a3U(Pos);
a4=BasededadosGRILimpo.a4U(Pos);
a5=BasededadosGRILimpo.a5U(Pos);
b1=BasededadosGRILimpo.b1U(Pos);
b2=BasededadosGRILimpo.b2U(Pos);
c1=BasededadosGRILimpo.cau(Pos);
c2=BasededadosGRILimpo.cbu(Pos);
c3=BasededadosGRILimpo.ccu(Pos);
c4=BasededadosGRILimpo.cdu(Pos);
v1=BasededadosGRILimpo.vau(Pos);
v2=BasededadosGRILimpo.vbu(Pos);
v3=BasededadosGRILimpo.vcu(Pos);
v4=BasededadosGRILimpo.vdu(Pos);
else
a1=BasededadosGRILimpo.a1L(Pos);
a2=BasededadosGRILimpo.a2L(Pos);
a3=BasededadosGRILimpo.a3L(Pos);
a4=BasededadosGRILimpo.a4L(Pos);
a5=BasededadosGRILimpo.a5L(Pos);
b1=BasededadosGRILimpo.b1L(Pos);
b2=BasededadosGRILimpo.b2L(Pos);
c1=BasededadosGRILimpo.cal(Pos);
c2=BasededadosGRILimpo.cbl(Pos);
c3=BasededadosGRILimpo.ccl(Pos);
c4=BasededadosGRILimpo.cdl(Pos);
v1=BasededadosGRILimpo.val(Pos);
v2=BasededadosGRILimpo.vbl(Pos);
v3=BasededadosGRILimpo.vcl(Pos);
v4=BasededadosGRILimpo.vdl(Pos);
end
end
cp=(a1+a2*Tin+a3*(Tin^2)+a4*(Tin^3)+a5*(Tin^4))*R;

h=(a1+a2*Tin/2+(a3*(Tin^2)/3)+(a4*(Tin^3)/4)+(a5*(Tin^4)/5)+b1/Tin)*(R*Tin)
;
s=(a1*log(Tin)+a2*Tin+a3*(Tin^2)/2+a4*(Tin^3)/3+a5*(Tin^4)/4+b2)*R;
g=h-s*Tin;
L=(exp(c1*log(Tin)+c2/Tin+c3/Tin^2+c4))*10^-4;    %% Condutividade termica
"Lambda"
V=(exp(v1*log(Tin)+v2/Tin+v3/Tin^2+v4))*10^-7;    %% MicroPoise para Pa*s
%% Viscosidade

```

## Função Tflame\_F:

```

function
[T]=Tflame_F(Tcomb,Toxi,Tcold,p,MFuelT,fi,Omeg,est,Mel,Fuel,Eltot,F)
A=zeros(1,1);
for x=1:length(Eltot)
    A(x,1)=Eltot(x);
end
MFuelTT=sum(MFuelT(:));
p=1;
p0=1; %bar
elements={'c','h','o','n'};
species = {'fuel','o2','n2','co2','co','h2o','h','h2','o',...
    'oh','ho2','no','hno','n','no2'};
Nel = numel(elements);
Nsp = numel(species);
for i = 1:Nel
    for j = 2:Nsp    %% começa do segundo , a primeira coluna será populada
com o combustivel
        ip=strfind(species{j},elements{i});
        if ~isempty(ip)
            ip1 = ip-1+ regexp(species{j}(ip:min(ip+2,end)),'\d');
            coe=str2num(species{j}(ip1));
            if ~isempty(coe) && ip1(1)-ip <=1
                A(i,j) = coe ;%% matriz de elementos Especies na linha e componentes na
coluna (será que da pra por mais coisa aqui ... )
            else
                A(i,j)=1;
            end
        end
    end
end
end
Msp = Mel*A; % peso de cada uma das especies
W_T=(MFuelTT+(est*fi*(Msp(2)*Omeg+(1-Omeg)*Msp(3)))); %% Calculo de massa
total dos reagentes
W_F=MFuelTT/W_T; %% % de massa
representada pelo combustivel
W_O=(Msp(2)*Omeg*fi*est)/W_T; %% % de massa
representado pelo oxigenio
W_N=(Msp(3)*((1-Omeg)*fi*est))/W_T; %% % de massa
representado pelo nitrogenio
%system matrices
[U,S,V]=svd(A); %% matriz rotação (U) , escalar (S) , rotação (V)
S1 = V(:,Nel+1:end)'; %transposta de V sem as 4 primeiras colunas
S2 = A;
%RHS vectors
Sp = ones(size(S1,2),1)*log(p/p0);
V2 = W_F/Msp(1)*A(1:4,1)+[0;0;W_O/Mel(3);W_N/Mel(4)];
% mole-mass of reactants
eta0=[W_F,W_O,W_N]./Msp(1:3); %fração molar dos reagentes (1 - combustive ,
2 - oxigenio , 3 - nitrogenio)
%enthalpy do combustivel
H0=0;
%%Calcula fração massica % de cada componente do combustivel- Fração de W_T
%%de cada um dos componentes da mistura.
x=size(MFuelT);
x=x(1,2);
Ajus=zeros(1,x);

```



```

for b=1:x
    Ajus(b)=W_F/MFueLT*MFueLT(b)/MFueLTT;
end
%%% Calcula a entalpia inicial do combustível
x=size(MFueLT);
x=x(1,2);
for k=1:x
    if 0>Ajus(k)
        else
            H0=H0+ Ajus(k)*perfgas('h',Tcomb,Fuel.Element{k}); %entalpia dos
            reagentes pela sua massa (em Tcold)
        end
    end
    %%% Calcula a entalpia inicial do Ar
    for k=2:3
        H0=H0+ eta0(k)*perfgas('h',Toxi,species{k}); %entalpia dos reagentes
        pela sua massa (em Tcold)
    end
    %%% chute inicial
    Tguess=1000;cguess = -10*ones(Nel,1);
    %%% função solver
    [X,cv] =
    NewtonHP(S1,S2,V2,Msp,species,H0,Sp,F,Fuel,MFueLT,MFueLTT,[cguess;Tguess]);
    T=cv(end);
    Tc=T-298;

```

Função NewtonHP:

```

function
[X,cva]=NewtonHP(S1,S2,V2,Msp,species,H0,Sp,F,Fuel,MFueLT,MFueLTT,cguess)
Runi = 8.31447215; %KJ/Kmole
[L,K,R0]=svd(S1); %%% trasposta de V sem as 4 primeiras colunas
nc=size(S1,2); %%% numero de colunas de S1
nr=size(S1,1); %% numero de linhas de S1
nv=nc-nr; %% diferença de linhas para colunas
Nsp = numel(species); %% conta numero de especies
N0=-R0(:,1:nr)*inv(S1*R0(:,1:nr))*S1; %% R0 com as colunas de 1 até numero
de nr (inverso de S1*R0)*S1
R=R0(:,nr+1:end); %%% R=R0 de nr+1 até o final
Np= N0*Sp; %%% Np deve ser matriz de pressão , Sp é a coluna de pressão
nu = zeros(Nsp,1);
h = zeros(Nsp,1);
nu1= zeros(Nsp,1);
h1 = zeros(Nsp,1);
Z2=[ones(1,size(S2,2));S2-V2*Msp]; %%%z2 , linha de 1 pelo numero de
colunas de S2 (especies) [V2 se nao to errado é algo da fração massica de
cada componente]
Z2=Z2(1:nv,:);
b2=zeros(nv,1);
b2(1)=1;
Hi=(Msp*H0)';
cva = cguess;
iter=0;

x=size(F);
Tamanho=x(1,2);

while iter < 2000
    iter=iter+1;
    cv=cva(1:end-1);

```

```

T=cva(end);
%%gibbs Fuel
k=1;
nu(k)=0;
for Comb=1:Tamanho
    nu(k) =nu(k)+ perfgas('g',T,Fuel.Element{Comb})/(Runi*T)*MFuelT(Comb);
end
nu(k)=nu(k)/MFuelTT;
%%gibbs all others
for k = 2:Nsp;
    nu(k) = perfgas('g',T,species{k})/(Runi*T);
end
%%entalp Fuel
k=1;
h(k)=0;
for Comb=1:Tamanho
    h(k) =h(k)+ perfgas('h',T,Fuel.Element{Comb})*MFuelT(Comb);
end
h(k)=h(k)/MFuelTT;
%%entalp all others
for k = 2:Nsp;
    h(k) = perfgas('h',T,species{k});
end
Tp=T+.1;
%%gibbs Fuel
k=1;
nul(k)=0;
for Comb=1:Tamanho
    nul(k) =nul(k)+
perfgas('g',Tp,Fuel.Element{Comb})/(Runi*Tp)*MFuelT(Comb);
end
nul(k) =nul(k)/MFuelTT;
%%Gibbs all others
for k = 2:Nsp;
    nul(k) = perfgas('g',Tp,species{k})/(Runi*Tp);
end
%%entalp Fuel
k=1;
h1(k)=0;
for Comb=1:Tamanho
    h1(k) =h1(k)+ perfgas('h',Tp,Fuel.Element{Comb})*MFuelT(Comb);
end
h1(k) =h1(k)/MFuelTT;
%%entalp Others
for k = 2:Nsp;
    h1(k) = perfgas('h',Tp,species{k});
end
h1=(h1-h)*10;
nul=(nul-nu)*10;
X=min(max(exp(N0*nu+R*cv+Np),1d-18),1);
resid = [b2-Z2*X;-X'*(h-Hi)];
if norm(resid) < 1d-8;
    break;
end
J=[Z2*diag(X)*[R,N0*nul];(X'.*(h-Hi)')*R,X'*h1+(X.*(N0*nul))'*(h-Hi)];
cva = cva + min(max(J\resid,-10),10);
end
end

```

## APÊNDICE B

Coeficientes para faixa de temperaturas 200K – 1000K							
Espécie	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$b_1$	$b_2$
C2H2	4.1476E+00	5.9617E-03	-2.3729E-06	4.6741E-10	-3.6124E-14	2.5936E+04	-1.2303E+00
C2H4	2.0361E+00	1.4645E-02	-6.7108E-06	1.4722E-09	-1.2571E-13	4.9399E+03	1.0305E+01
C2H6	1.0719E+00	2.1685E-02	-1.0026E-05	2.2141E-09	-1.9000E-13	-1.1426E+04	1.5116E+01
C3H6	6.0387E+00	1.6296E-02	-5.8213E-06	9.3594E-10	-5.5860E-14	-7.4172E+02	-8.4383E+00
C3H8	7.5341E+00	1.8872E-02	-6.2718E-06	9.1476E-10	-4.7838E-14	-1.6468E+04	-1.7892E+01
C4H10	9.7699E+00	2.5500E-02	-9.1414E-06	1.4733E-09	-8.8080E-14	-2.1405E+04	-3.0033E+01
CH4	7.4851E-02	1.3391E-02	-5.7329E-06	1.2229E-09	-1.0182E-13	-9.4683E+03	1.8437E+01
CO	2.7152E+00	2.0625E-03	-9.9883E-07	2.3005E-10	-2.0365E-14	-1.4152E+04	7.8187E+00
CO2	3.8575E+00	4.4144E-03	-2.2148E-06	5.2349E-10	-4.7208E-14	-4.8759E+04	2.2716E+00
H	2.5000E+00	-2.3084E-11	1.6156E-14	-4.7352E-18	4.9820E-22	2.5474E+04	-4.4668E-01
H2	3.3373E+00	-4.9402E-05	4.9946E-07	-1.7957E-10	2.0026E-14	-9.5016E+02	-3.2050E+00
H2O	3.0340E+00	2.1769E-03	-1.6407E-07	-9.7042E-11	1.6820E-14	-3.0004E+04	4.9668E+00
HNO	2.9793E+00	3.4944E-03	-7.8550E-07	5.7480E-11	-1.9336E-16	1.1751E+04	8.6064E+00
N	2.4159E+00	1.7489E-04	-1.1902E-07	3.0226E-11	-2.0361E-15	5.6134E+04	4.6496E+00
N2	2.9266E+00	1.4880E-03	-5.6848E-07	1.0097E-10	-6.7534E-15	-9.2280E+02	5.9805E+00
NO	3.2606E+00	1.1911E-03	-4.2917E-07	6.9458E-11	-4.0336E-15	9.9210E+03	6.3693E+00
NO2	4.8848E+00	2.1724E-03	-8.2807E-07	1.5748E-10	-1.0511E-14	2.3165E+03	-1.1742E-01
O	2.5694E+00	-8.5974E-05	4.1948E-08	-1.0018E-11	1.2283E-15	2.9218E+04	4.7843E+00
O2	3.2825E+00	1.4831E-03	-7.5797E-07	2.0947E-10	-2.1672E-14	-1.0885E+03	5.4532E+00
OH	3.0929E+00	5.4843E-04	1.2651E-07	-8.7946E-11	1.1741E-14	3.8587E+03	4.4767E+00
HO2	4.0172E+00	2.2398E-03	-6.3366E-07	1.1425E-10	-1.0791E-14	1.1186E+02	3.7851E+00

Coeficientes para faixa de temperaturas 1000K – 3000K							
Espécie	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$b_1$	$b_2$
C2H2	8.0868E-01	2.3362E-02	-3.5517E-05	2.8015E-08	-8.5007E-12	2.6429E+04	1.3940E+01
C2H4	3.9592E+00	-7.5705E-03	5.7099E-05	-6.9159E-08	2.6988E-11	5.0898E+03	4.0973E+00
C2H6	4.2914E+00	-5.5015E-03	5.9944E-05	-7.0847E-08	2.6869E-11	-1.1522E+04	2.6668E+00
C3H6	3.8346E+00	3.2908E-03	5.0523E-05	-6.6625E-08	2.6371E-11	7.8872E+02	7.5341E+00
C3H8	9.3355E-01	2.6425E-02	6.1060E-06	-2.1977E-08	9.5149E-12	-1.3959E+04	1.9202E+01
C4H10	4.4548E+00	8.2606E-03	8.2989E-05	-1.1465E-07	4.6457E-11	-1.8459E+04	4.9274E+00
CH4	5.1499E+00	-1.3671E-02	4.9180E-05	-4.8474E-08	1.6669E-11	-1.0247E+04	-4.6413E+00
CO	3.5795E+00	-6.1035E-04	1.0168E-06	9.0701E-10	-9.0442E-13	-1.4344E+04	3.5084E+00
CO2	2.3568E+00	8.9846E-03	-7.1236E-06	2.4592E-09	-1.4370E-13	-4.8372E+04	9.9011E+00
H	2.5000E+00	7.0533E-13	-1.9959E-15	2.3008E-18	-9.2773E-22	2.5474E+04	-4.4668E-01
H2	2.3443E+00	7.9805E-03	-1.9478E-05	2.0157E-08	-7.3761E-12	-9.1794E+02	6.8301E-01
H2O	4.1986E+00	-2.0364E-03	6.5204E-06	-5.4880E-09	1.7720E-12	-3.0294E+04	-8.4903E-01
HNO	4.5335E+00	-5.6696E-03	1.8473E-05	-1.7137E-08	5.5455E-12	1.1548E+04	1.7498E+00
N	2.5000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	5.6105E+04	4.1939E+00
N2	3.2987E+00	1.4082E-03	-3.9632E-06	5.6415E-09	-2.4449E-12	-1.0209E+03	3.9504E+00
NO	4.2185E+00	-4.6390E-03	1.1041E-05	-9.3361E-09	2.8036E-12	9.8446E+03	2.2808E+00
NO2	3.9440E+00	-1.5854E-03	1.6658E-05	-2.0475E-08	7.8351E-12	2.8966E+03	6.3120E+00
O	3.1683E+00	-3.2793E-03	6.6431E-06	-6.1281E-09	2.1127E-12	2.9122E+04	2.0519E+00
O2	3.7825E+00	-2.9967E-03	9.8473E-06	-9.6813E-09	3.2437E-12	-1.0639E+03	3.6577E+00
OH	3.9920E+00	-2.4013E-03	4.6179E-06	-3.8811E-09	1.3641E-12	3.6151E+03	-1.0393E-01
HO2	4.3018E+00	-4.7491E-03	2.1158E-05	-2.4276E-08	9.2923E-12	2.9481E+02	3.7167E+00

Coeficientes para faixa de temperaturas 200K – 1000K				
Espécie	$A_{\eta}$	$B_{\eta}$	$C_{\eta}$	$D_{\eta}$
C2H2	5.492E-01	-1.708E+02	7.213E+03	1.996E+00
C2H4	5.524E-01	-1.626E+02	6.473E+03	1.946E+00
C2H6	5.562E-01	-1.527E+02	5.605E+03	1.824E+00
C3H6	5.264E-01	-2.430E+02	1.449E+04	2.104E+00
C3H8	5.468E-01	-1.770E+02	7.786E+03	1.800E+00
C4H10	6.814E-01	-2.541E+02	2.232E+04	1.023E+00
CH4	5.739E-01	-9.854E+01	2.001E+03	1.754E+00
CO	6.044E-01	-4.363E+01	-8.844E+02	1.897E+00
CO2	5.433E-01	-1.882E+02	8.873E+03	2.450E+00
H	5.819E-01	4.694E+01	-6.876E+03	9.159E-01
H2	6.889E-01	4.873E+00	-5.957E+02	5.557E-01
H2O	7.839E-01	-3.826E+02	4.904E+04	8.522E-01
N2	6.044E-01	-4.363E+01	-8.844E+02	1.897E+00
O2	6.194E-01	-4.461E+01	-1.346E+03	1.960E+00

Coeficientes para faixa de temperaturas 1000K – 3000K				
Espécie	$A_{\eta}$	$B_{\eta}$	$C_{\eta}$	$D_{\eta}$
C2H2	6.534E-01	5.042E+01	-5.691E+04	1.119E+00
C2H4	6.539E-01	5.116E+01	-5.473E+04	1.093E+00
C2H6	6.542E-01	5.104E+01	-5.153E+04	1.001E+00
C3H6	6.424E-01	8.306E+00	-6.129E+04	1.126E+00
C3H8	6.529E-01	4.936E+01	-5.831E+04	9.067E-01
C4H10	6.007E-01	-2.347E+02	-1.906E+04	1.600E+00
CH4	6.507E-01	2.394E+01	-2.202E+04	1.124E+00
CO	6.506E-01	2.852E+01	-1.669E+04	1.522E+00
CO2	6.532E-01	5.174E+01	-6.283E+04	1.523E+00
H	5.163E-01	-1.461E+03	7.145E+05	2.156E+00
H2	7.050E-01	3.629E+01	-7.226E+03	4.192E-01
H2O	5.071E-01	-6.897E+02	8.746E+04	3.029E+00
N2	6.506E-01	2.852E+01	-1.669E+04	1.522E+00
O2	6.384E-01	-1.234E+00	-2.289E+04	1.806E+00

Coeficientes para faixa de temperaturas 200K – 1000K				
Espécie	$A_\lambda$	$B_\lambda$	$C_\lambda$	$D_\lambda$
C2H2	7.241E-01	-2.715E+02	1.111E+04	2.163E+00
C2H4	7.796E-01	-4.786E+02	3.215E+04	2.183E+00
C2H6	8.709E-01	-4.563E+02	3.177E+04	1.635E+00
C3H6	7.543E-01	-5.682E+02	3.971E+04	2.358E+00
C3H8	7.439E-01	-5.591E+02	3.629E+04	2.461E+00
C4H10	8.340E-01	-6.402E+02	4.915E+04	1.979E+00
CH4	1.177E+00	-1.742E+02	2.287E+04	-5.515E-01
CO	8.300E-01	5.914E+01	-9.864E+03	7.096E-01
CO2	5.373E-01	-4.993E+02	3.740E+04	3.290E+00
H	5.819E-01	4.694E+01	-6.876E+03	4.348E+00
H2	9.372E-01	1.901E+02	-1.970E+04	1.755E+00
H2O	1.554E+00	6.611E+01	5.570E+03	-3.926E+00
N2	9.431E-01	1.228E+02	-1.184E+04	-1.669E-02
O2	8.160E-01	-3.437E+01	2.279E+03	1.005E+00

Coeficientes para faixa de temperaturas 1000K – 3000K				
Espécie	$A_\lambda$	$B_\lambda$	$C_\lambda$	$D_\lambda$
C2H2	6.565E-01	-4.319E+02	2.433E+04	2.778E+00
C2H4	4.828E-01	-9.177E+02	1.153E+05	4.582E+00
C2H6	4.706E-01	-9.691E+02	1.091E+05	4.827E+00
C3H6	4.680E-01	-9.803E+02	1.203E+05	4.661E+00
C3H8	4.742E-01	-9.456E+02	1.065E+05	4.634E+00
C4H10	4.523E-01	-1.109E+03	1.164E+05	5.009E+00
CH4	4.921E-01	-9.160E+02	8.727E+04	4.849E+00
CO	6.503E-01	-1.510E+02	-1.672E+04	2.170E+00
CO2	6.607E-01	-1.274E+02	-8.158E+04	2.182E+00
H	5.163E-01	-1.461E+03	7.145E+05	5.588E+00
H2	7.437E-01	-5.494E+02	2.568E+05	3.555E+00
H2O	7.935E-01	-1.334E+03	3.786E+05	2.359E+00
N2	6.515E-01	-1.506E+02	-1.375E+04	2.180E+00
O2	8.081E-01	1.198E-01	-4.734E+04	9.519E-01