

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FORMAÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO - SIMULAÇÃO
NUMÉRICA DOS MODELOS DE *ZELDOVICH* EXTENDIDO E DE
PROMPT NO_x

RENATO BEZERRA LEÃO

SÃO PAULO

2001

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE FORMATURA

FORMAÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO - SIMULAÇÃO
NUMÉRICA DOS MODELOS DE *ZELDOVICH* EXTENDIDO E DE
PROMPT NO_x

RENATO BEZERRA LEÃO

ORIENTADOR:
PROF. DR. EURYALE JORGE GODOY DE JESUS ZERBINI

COORDENADOR:
PROF. DR. ALBERTO HERNANDEZ NETO

2001

“É melhor viajar com esperança do que chegar”

Velho ditado

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer o Prof. Dr. Euryale Zerbini não só pelas idéias e ajudas sugeridas sobre o presente trabalho mas também pelo constante incentivo profissional durante os anos em que estivemos na Escola.

Gostaria também de agradecer o Prof. Dr. Clemente Greco pela motivação e incentivo aos assuntos relacionados aos fenômenos de combustão.

Agradeço todos os meus colegas da turma de 97, em especial, Rodrigo de Sousa Borges e George Gabriel Szegö, pelas sugestões sempre oportunas e pelas longas conversas sobre temas pertinentes ao tema deste trabalho durante sua elaboração.

Por último gostaria de agradecer aos meus pais Luiz Bezerra Leão e Ana Maria dos Santos Leão pela infinita paciência durante os anos de minha graduação e por terem me dado a oportunidade de trilhar este caminho que tantas satisfações já me deu e ainda tantas dará.

SUMÁRIO

As reações de combustão que envolvem altas temperaturas podem formar algumas substâncias muito nocivas ao homem. Destacam-se dentro destas substâncias os óxidos de nitrogênio. Estes óxidos são poluentes atmosféricos muito perigosos, pois são reagentes que possibilitam a formação de ácidos de nitrogênio que compõem a conhecida *chuva ácida*. Isto ocorre devido ao alto poder de reação entre estes óxidos e o vapor de água que está contido na atmosfera. O controle da formação destes óxidos de nitrogênio em processos de combustão tem sido motivo de várias pesquisas em todo o mundo. As restrições impostas pelos órgãos ambientais no sentido de controlar a emissão destes poluentes obrigam o surgimento de novas tecnologias que façam com que as reações de combustão destes processos formem uma menor quantidade deste poluentes. Os aspectos cinético-químicos que regem a formação destas substâncias são muito complexos, portanto não possuem um único modelo conhecido e consagrado que possa ser estudado. Isto permite que novos modelos sejam constantemente propostos a fim de obter-se um melhor conhecimento de todos os aspectos que envolvem estas emissões. Um parâmetro muito importante que influencia de maneira direta a formação destes óxidos é a temperatura. O modelo mais consagrado para representação da influência da temperatura nas taxas de formação dos óxidos de nitrogênio é o Modelo de *Zeldovich*. Um segundo modelo que representa a formação destes óxidos é o *Prompt Nox*. Este modelo representa a formação destes óxidos de nitrogênio para condições de combustão que possuem uma alta relação combustível-ar. No presente trabalho, tentou-se representar as condições típicas do processo de combustão de metano, através dos perfis de temperatura de chama, a fim de tornar possível uma análise de como as variações destes perfis influenciam nas concentrações das diversas substâncias que estão envolvidas neste processo. Além das variações de temperatura foi estudado como as relações combustível-ar podem influenciar na formação de monóxido de nitrogênio.

ÍNDICE

RESUMO	4
INTRODUÇÃO	7
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
MODELAGEM PRELIMINAR: <i>ZELDOVICH EXTENDIDO</i>	14
RESULTADOS DA MODELAGEM PRELIMINAR	19
MODELO COMPLETO: <i>ZELDOVICH E PROMPT NO_x</i>	26
RESULTADOS E CONCLUSÕES DO MODELO COMPLETO	31
COMENTÁRIOS FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	36
BIBLIOGRAFIA	37

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho consiste na determinação das taxas de variação da concentração de monóxido de nitrogênio na reação de combustão de metano. Os parâmetros escolhidos para este estudo foram: temperatura e relação combustível-ar. A análise da influência da temperatura teve como base o *Modelo de Zeldovich Extendido* de formação de monóxido de nitrogênio – que a partir deste ponto será referenciado como NOx. Este modelo de *Zeldovich* consiste das três equações que são apresentadas a seguir:

SISTEMA DE ZELDOVICH EXTENDIDO



A influência da temperatura está contida nas constantes de equilíbrio de cada reação. Na literatura existem muitos modelos propostos para as constantes de equilíbrio de cada uma das reações, baseado em teorias ou em trabalhos experimentais. Os modelos utilizados neste trabalho foram retirados de *Gardiner* [1].

A partir do momento que as 6 constantes de equilíbrio foram obtidas, uma vez que deve ser levada em conta a reação em ambos sentidos (formação e consumo de NO), foi possível determinar o sistema de equações diferenciais que representa o comportamento dinâmico do processo.

Já a influência da relação combustível-ar foi estudada através do modelo de formação do *Prompt NOx* – NOx imediato – proposto por *De Soete* [6]. Esta parcela dos óxidos de nitrogênio formados durante a reação de combustão é consequência da reação dos fragmentos de hidrocarbonetos com o nitrogênio molecular. Para condições normais de combustão, ou seja, relações combustível-ar próximas da estequiométrica a

contribuição desta parcela de NOx é pequena. Em geral, possui uma pequena influência da temperatura e um tempo de vida de apenas alguns microsegundos. A contribuição deste mecanismo para a emissão total de NOx passa a ser significativa em sistemas que possuem chamas com mistura combustível-ar muito rica, como por exemplo, em sistemas de combustão de vários estágios. Porém, com os índices de emissão de NOx sendo continuamente reduzidos a parcela de formação do *Prompt NOx* começa a ser significativa no total emitido. A equação diferencial que representa o modelo de formação de *Prompt NOx* proposto por *De Soete* é dada por:

$$\frac{d[NO_{pt}]}{dt} = kr \times [O_2]^b \times [N_2] \times [Fuel] \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (1.4)$$

Deve-se lembrar que o combustível estudado é metano : CH₄ e que, pela equação acima, nota-se que é necessário saber as taxas de variação da concentração de metano ao longo do tempo de simulação. Para isso, foi utilizado um modelo simplificado que representa a cinética de combustão do metano.

A fim de isolar a influência de cada uma das parcela de formação de NOx durante o processo de combustão, foram feitos dois estudos. Para o caso de *Zeldovich*, as condições impostas ao sistema foram representadas por curvas de temperatura através de um modelo de escoamento plugado. Foram estudados três perfis diferentes de temperatura. Estas curvas de temperatura têm como objetivo reproduzir as condições presentes dentro de uma chama.

Já para o caso do NOx formado devido ao excesso de hidrocarbonetos não queimados – *Prompt NOx* – foram estudados três situações de relação combustível-ar: estequiométrica (1 mol de metano para 2 mols de O₂), 2 para 1 (combustível-ar) e 5 para 1. Estes casos voltarão a ser abordados no decorrer do trabalho.

A solução do sistema de equações diferenciais permitiu a obtenção das concentrações instantâneas de cada componente constituinte dos modelos. Desta forma, foi possível analisar os parâmetros de equilíbrio para cada reação e cada componente – contantes de tempo do sistema e os valores de concentrações em pontos de equilíbrios locais.

Como principal conclusão, pode-se citar que as concentrações de monóxido de nitrogênio variam muito com o aumento da temperatura. Tanto para valores altos absolutos de temperatura, quanto para altas taxas de variação. Nestes situações de altas temperaturas o sistema tende a se deslocar para o lado direito, ou seja, na direção das reações diretas. Favorecendo, assim, a formação de NO. Para a influência da relação combustível-ar concluiu-se que é muito importante manter esta relação baixa. Através dos gráficos poderá notar-se que o aumento da formação de *Prompt NOx* aumenta logaritmicamente com o aumento da relação combustível-ar.

Nota-se pelos resultados alcançados que os tempos de equilíbrio para cada uma das reações são bastantes diferentes, isto é, os patamares de concentração dos elementos das reações encontram-se em instantes de tempo diferentes. Esta conclusão é muito importante no que diz respeito aos aspectos tecnológicos de combustão. Esta tarefa de encontrar condições ideais de combustão para cada aplicação é um problema muito sério na indústria moderna.

INTRODUÇÃO

Atualmente um dos assuntos mais discutidos em congressos mundiais é a questão ambiental. O aumento dos índices de emissão de poluentes e os impactos ambientais que estas emissões têm causado chegaram a alguns níveis alarmantes. Estabelecer os limites das taxas de emissão para o caso de poluentes atmosféricos é uma tarefa muito difícil, uma vez que estas emissões estão envolvidas com processos fundamentais para o ser humano.

Dentro destes processos fundamentais podemos citar em especial os processos de combustão. As aplicações industriais que envolvem reações de combustão são muitas, e algumas delas contribuem muito para a emissão de poluentes atmosféricos. Os processos de geração de vapor, reações de combustão em caldeiras, e as reações de combustão em fornos de cimento, são algumas das principais aplicações de reações de combustão industrial.

Os gases de combustão destes processos possuem uma composição muito heterogênea, variando de acordo com a aplicação e os combustíveis utilizados. São nesses gases de combustão que encontramos os óxidos de nitrogênio. Em geral, estes óxidos são formados em reações que envolvem altas temperaturas, devido ao deslocamento das equações de equilíbrio que regem este fenômeno. Porém como será mostrado neste trabalho, existem outros mecanismos de formação destes óxidos que praticamente não possuem nenhuma relação com a temperatura e ainda são pouco conhecidos nos campos industriais.

As fontes de nitrogênio, principal reagente deste processo de formação, são os combustíveis e o ar de atmosférico. Neste trabalho enfocou-se os aspectos cinéticos das reações de formação de nitrogênio. Apesar do gás nitrogênio N_2 ser um gás bastante estável, em altas temperaturas pode acontecer a reação de decomposição deste gás.

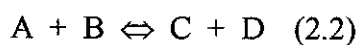
Este gás nitrogênio pode reagir com o oxigênio, presente nos combustíveis e no ar, formando assim o monóxido de nitrogênio. Porém existem mecanismo de formação deste óxido que têm como início a reação de hidrocarbonetos não queimados com o nitrogênio molecular formando um composto intermediário que dará origem ao monóxido de nitrogênio posteriormente.

Os modelos escolhidos neste trabalho foram os que abordam a influência da temperatura e da relação combustível-ar que determina o processo de combustão. Deve-se ressaltar que existem muitos outros modelos que avaliam outras influências na formação deste óxido, porém todos em fase de avaliação e desenvolvimento.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Em uma reação química genérica, da forma apresentada em 2.2, com constantes de equilíbrio definidas como *kida* – a constante de equilíbrio da reação na direção dos produtos; e *kvolta* – a constante de equilíbrio da reação na direção dos reagentes, a taxa de variação da concentração do componente C pode ser dada por:

$$\frac{d[C]}{dt} = kida \times [A] \times [B] - kvolta \times [C] \times [D] \quad (2.1)$$



Deve-se observar que este é apenas um dos modelos que pode representar a taxa de variação da concentração de um dos constituintes da reação química, porém para os objetivos deste trabalho os resultados obtidos são bastantes satisfatórios. De maneira análoga, podemos escrever quatro equações diferenciais, para cada um dos elementos envolvidos na mesma reação apresentada.

Uma hipótese que está sendo levada em conta nesta modelagem é a de que a taxa média de formação de uma substância é igual a taxa instantânea de formação da mesma. A influência desta aproximação será melhor discutida ao longo do trabalho.

As constantes de equilíbrio apresentam diversos modelos propostos e como o escopo do trabalho não é um estudo profundo do ponto de vista cinético-químico, foi utilizado a seguinte expressão para representar as constantes de equilíbrio de uma reação do tipo de 2.1:

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{-E}{R \times T}\right) \quad (2.3)$$

Os principais parâmetros envolvidos em 2.3:

E : parâmetro relativo à energia de ativação da reação;

R : constante universal;

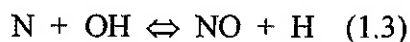
T : temperatura da reação; e

K_0 : constante particular de cada reação.

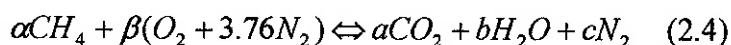
O que deve ser notado é que esta constante de equilíbrio é função exclusiva da temperatura, uma vez que todos os outros parâmetros são invariantes para uma reação conhecida. Portanto estes modelos adequam-se muito bem aos propósitos do estudo da formação de NOx do modelo de *Zeldovich*. Curvas de temperatura foram impostas ao sistema variando assim, os valores das constantes de equilíbrio instantaneamente.

O modelo de *Zeldovich*, consiste de três equações da forma da equação 2.2 e pode ser representado por:

SISTEMA DE ZELDOVICH EXTENDIDO



Porém para a análise das taxas de formação de NOx resultante do modelo do *Prompt NOx* devemos determinar a dinâmica da reação de combustão do metano, que de maneira geral para o caso de combustão completa pode ser representada por:



Algumas observações devem ser feitas sobre a equação 2.4. A primeira é que não necessariamente o nitrogênio é inerte, ou seja, não temos que $c = 3.76$. O gás nitrogênio que encontra-se nos produtos da reação de combustão do metano é o reagente para a formação de NOx do modelo de *Zeldovich*. Assim não podemos analisar esta equação de maneira isolada, necessitando que todos os mecanismos sejam acoplados para realizar um balanço completo de massa. Em seguida é apresentado o modelo que representa a taxa de variação da concentração de gás metano, nota-se que este modelo é uma modificação da equação geral 2.1:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -k_{\text{COMB}} \times [\text{CH}_4]^m \times [\text{O}_2]^n \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (2.5)$$

Este modelo foi utilizado por possuir a vantagem de ter como variáveis somente os reagentes da equação, isto é, é uma função explícita da concentração de metano e da concentração de gás oxigênio. Os valores numéricos das constantes utilizadas serão melhor explicados no próximo capítulo deste trabalho.

Por último apresentaremos a equação diferencial que representa o comportamento da concentração de NOx proveniente do modelo *Prompt NOx* de *De Soete*[6]. Segue a equação diferencial:

$$\frac{d[\text{NOpt}]}{dt} = kr \times [\text{O}_2]^B \times [\text{N}_2] \times [\text{Fuel}] \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (1.4)$$

Uma observação que deve ser feita é que devido ao fato do modelo de *Prompt NOx* ser função da concentração do gás oxigênio, deve-se considerar que não há o consumo completo deste gás na reação de combustão representada por 2.4. A concentração de gás oxigênio que será utilizada como reagente nas equações de *Zeldovich* – 1.1, 1.2 e 1.3 – e na equação 1.4 do modelo *Prompt NOx* será o oxigênio que não reagiu no processo de combustão, ou seja, a concentração de oxigênio inicial menos a concentração de oxigênio que reagiu com o gás metano.

Podemos representar o modelo cinético utilizado neste trabalho através da seguinte figura:

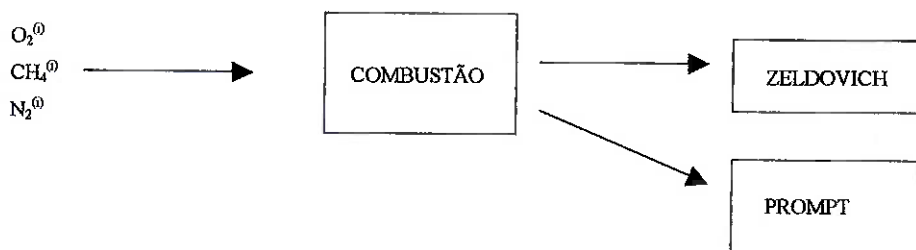


Figura 1. Modelo físico simplificado

Dentro de um mesmo intervalo de tempo, existe uma sequência que está sendo levada em conta: primeiro integra-se a reação de combustão obtendo assim as novas concentrações de combustível(metano) e de gás oxigênio(O₂). Até este ponto o gás nitrogênio está sendo considerado inerte. Com os produtos de combustão, ou seja, estas novas concentrações destas substâncias, atualiza-se o vetor de estados e faz-se a integração das outras equações que regem os outros fenômenos envolvidos no processo. Esta aproximação foi feita para a obtenção de maior representatividade possível do fenômeno, uma vez que o objetivo desta análise está enfocado nos gases de combustão e não no processo de cinética de combustão do metano especificamente.

A partir deste ponto já é possível a determinação do vetor de estados da simulação:

$$\{x_i\} = \{ [O], [N_2], [NO_Z], [N], [O_2], [OH], [H], [CH_4], [NO_{PT}] \} \quad (2.6)$$

Neste vetor de estados cada variável x_i representa uma incógnita, que neste caso é a concentração instantânea das nove substâncias envolvidas no fenômeno. Por uma questão didática foram separados as concentrações de NO_x provenientes de cada um dos modelos estudados. Logo, as principais incógnitas são x_3 e x_9 , respectivamente o monóxido de nitrogênio formado pelo mecanismo de *Zeldovich* e o formado pelo mecanismo de *De Soete*. É possível agora escrever o sistema de equações diferenciais completo do modelo:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= k_{1\text{volta}} \times [x_3] \times [x_4] - k_{1\text{ida}} \times [x_1] \times [x_2] + k_{2\text{ida}} \times [x_4] \times [x_5] - k_{2\text{volta}} \times [x_3] \times [x_1] \\ \dot{x}_2 &= k_{1\text{volta}} \times [x_3] \times [x_4] - k_{1\text{ida}} \times [x_1] \times [x_2] \\ \dot{x}_3 &= k_{1\text{ida}} \times [x_1] \times [x_2] - k_{1\text{volta}} \times [x_3] \times [x_4] + k_{2\text{ida}} \times [x_4] \times [x_5] - k_{2\text{volta}} \times [x_3] \times [x_1] + k_{3\text{ida}} \times [x_4] \times [x_6] - k_{3\text{volta}} \times [x_3] \times [x_7] \\ \dot{x}_4 &= k_{1\text{ida}} \times [x_1] \times [x_2] - k_{1\text{volta}} \times [x_3] \times [x_4] + k_{2\text{volta}} \times [x_3] \times [x_1] - k_{2\text{ida}} \times [x_4] \times [x_5] + k_{3\text{volta}} \times [x_3] \times [x_7] - k_{3\text{ida}} \times [x_4] \times [x_6] \\ \dot{x}_6 &= k_{3\text{volta}} \times [x_3] \times [x_7] - k_{3\text{ida}} \times [x_4] \times [x_6] \\ \dot{x}_7 &= k_{3\text{ida}} \times [x_4] \times [x_6] - k_{3\text{volta}} \times [x_3] \times [x_7] \\ \dot{x}_8 &= -(k_{\text{comb}} \times [x_8]^m \times [x_5]^n) \\ \dot{x}_9 &= -(k_{PT} \times [x_8] \times [x_2] \times [x_5]^b) \\ \dot{x}_5 &= 2 \times \dot{x}_8 \end{aligned}$$

Este sistema de eq. diferenciais é extremamente não linear, pois apresenta muitos termos cruzados, o que causa algumas complicações do ponto de vista do

método numérico empregado para a integração deste sistema. Através destas equações é possível notar que trata-se de um problema do valor inicial, ou seja, a partir das concentrações iniciais de cada componente calcula-se as concentrações nos instantes seguintes através da integração do sistema. Estas concentrações iniciais apresentam um nível de sensibilidade muito alto – variações nas condições iniciais apresentam variações significativas nas condições finais do problema.

Uma outra particularidade de sistemas que representam equações de cinética química é os baixos intervalos de tempo característicos para as reações atingirem seus respectivos pontos de equilíbrio. Os resultados obtidos refletem estas hipóteses, onde as escalas de tempo envolvidas apresentam valores muito pequenos.

A análise das sensibilidades do sistema e os tempos de processamento computacional fizeram com que o método de integração numérica utilizado neste problema fosse o de *Euler Predictor Corrector*. Este método pode ser representado pelas seguintes relações:

$$\{y\}_{i+1}^0 = \{y\}_i + h \times f(x_i, y_i) \quad (2.7)$$

$$\{y\}_{i+1} = \{y\}_i + h \times 0.5 \times \left[f(x_i, y_i) + f(x_i, y_{i+1}^0) \right] \quad (2.8)$$

Onde y é a variável dependente, concentrações das substâncias, e x é a variável independente, que neste caso é o tempo. O passo de tempo é dado por h . Por último $f(x_i, y_i)$ é o valor da função, sistema de equações, no ponto (x_i, y_i) .

Uma vez determinado o sistema de equações diferenciais representativo do modelo e o método de integração a ser utilizado, serão analisados os valores numéricos e as condições de simulação.

MODELAGEM PRELIMINAR: ZELDOVICH EXTENDIDO

Conforme discutido no item anterior, a única variável nas equações das constantes de equilíbrio das reações é a temperatura. Assim pode-se rearranjar as equações destas constantes, de forma a obter:

$$k = A \times \exp\left(\frac{-\theta}{T}\right) \quad (3.1)$$

Onde A e θ são constantes a serem determinadas.

Para o modelo de *Zeldovich Extendido* estas constantes foram obtidas de *Gardiner*[1] e são apresentadas na tabela a seguir:

CONSTANTES	A [cm ³ /mol.s]	θ [K]
k_{1ida}	1.8E11	38370
k_{1volta}	3.8E10	425
k_{2ida}	1.8E7	4680
k_{2volta}	3.8E6	20820
k_{3ida}	7.1E10	450
k_{3volta}	1.7E11	24560

Tabela 1 : Valores numéricos das constantes de equilíbrio

Estes valores são clássicos e são adotados na maioria das simulações que envolvem a simulação de formação de monóxido de nitrogênio através do modelo de *Zeldovich Extendido*.

Com os valores numéricos considerados, as equações diferenciais que representam este modelo têm como única variável a temperatura.

A fim de isolar-se a influência desta parcela foram estudados casos em que só o sistema de *Zeldovich* foi resolvido, modelo representado pelas equações 1.1, 1.2 e 1.3. A maneira escolhida para estudar o fenômeno foi o modelo *plug-flow*. Este modelo considera que a velocidade de difusão de espécies químicas através de uma fronteira suficientemente grande é muito menor do que a velocidade de reação dentro deste domínio. Isto é, para uma dada concentração de espécies dentro de um volume ao longo

de um escoamento, não há transferência destas espécies através da fronteira deste volume. Uma representação deste modelo segue na figura:

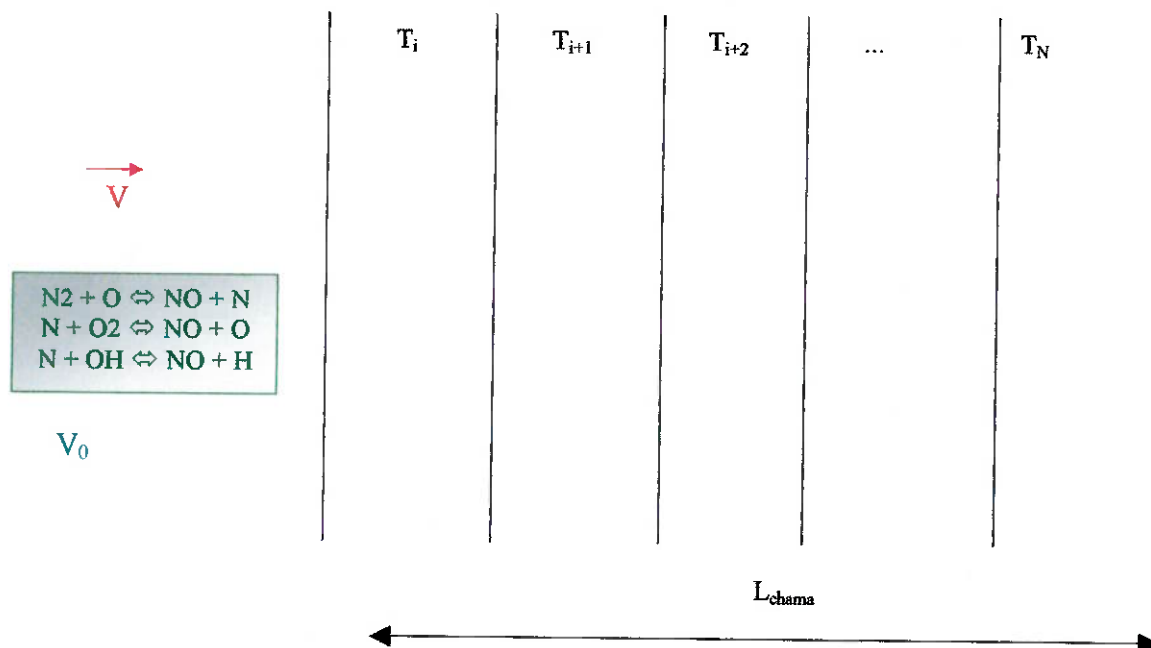


Figura 2: O escoamento plugado – *plug flow*

A hipótese de escoamento plugado é razoável quando as constantes de equilíbrio químico do escoamento estudado implicam em constantes de tempo deste sistema muito pequenas. Para escoamentos reativos que envolvem fenômenos de combustão é quase necessário para efeito de avaliações numéricas a adoção desta hipótese. Deve-se notar que para o caso específico do problema estudado, a análise será unidimensional.

Considera-se um volume inicial V_0 , conforme indicado na figura 1, deslocando-se através de um campo de temperaturas com uma velocidade constante V . Neste volume devem ser conhecidas as concentrações das substâncias envolvidas no modelo. Este volume irá se deslocar ao longo de todo o comprimento de chama, submetendo-se às variações de temperatura impostas pelo meio. Deve-se adotar como hipótese complementar que toda a vazão volumétrica das substâncias produtos de combustão se comportam de maneira idêntica. Desta forma o estudo de um pequeno volume, pode ser extrapolada para a avaliação do escoamento como um todo.

Como os valores das constantes de tempo do sistema de *Zeldovich* são muito pequenas o tempo de simulação total foi considerado como sendo de $1s$. Um exemplo

ilustrativo: considera-se um comprimento de chama de $7m$ ao longo do qual a velocidade de escoamento é de aproximadamente $7m/s$, assim obtem-se que o tempo de simulação englobará o escoamento ao longo de toda chama. Para aplicações de combustão que utilizam gases como principal combustível esta relação mostrou-se muito representativa.

Por último, deve-se determinar o campo de temperatura a que este escoamento será submetido. Através da cinética de combustão é possível determinar os valores da temperatura ao longo deste escoamento. Porém como os objetivos deste trabalho não englobam uma análise minuciosa do processo de combustão em si, foi arbitrado um perfil de temperatura. Este perfil foi baseado em algumas situações bastante particulares que serão descritas a seguir. Deve-se lembrar que para o caso da parcela de formação de NO_x referente ao modelo de *Prompt NO_x* fez-se necessária uma estimativa da taxa de variação da concentração de metano, conforme explicado no capítulo anterior do trabalho.

Os perfis de temperatura escolhidos para o estudo da parcela de formação de NO_x de *Zeldovich* foram: um perfil de temperatura medido em uma caldeira ao longo de $7m$ de chama, um perfil teórico considerando que a temperatura máxima obtida é a temperatura adiabática de chama do metano e um perfil considerando a chama com taxas de variação de temperaturas mais acentuadas. A figura a seguir mostra os três perfis de temperatura estudados:

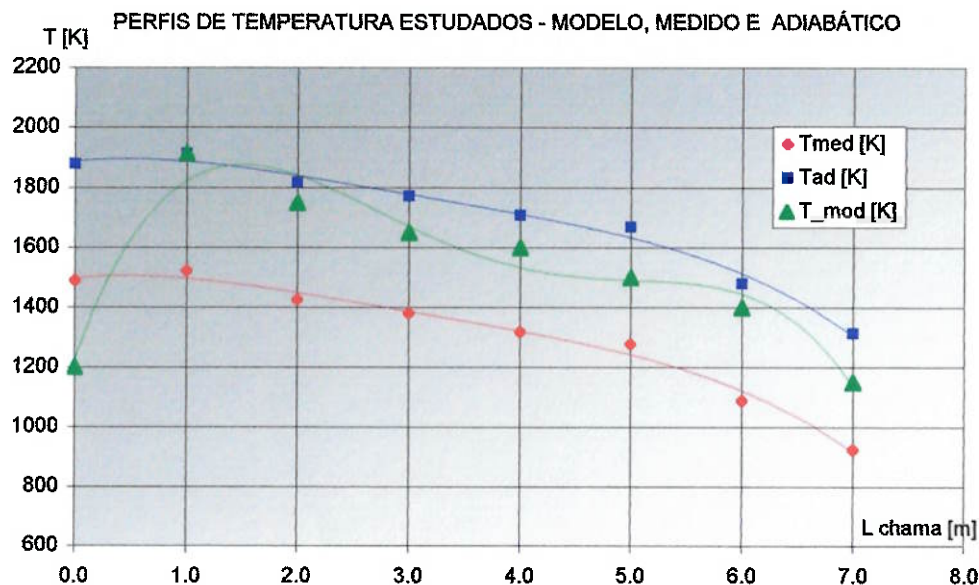


Gráfico 1 : Os perfis temperatura impostos – modelo teórico, modelo adiabático e valores medidos

Para completar as condições necessárias a simulação do modelo de *Zeldovich* resta as condições iniciais dos componentes químicos envolvidos no fenômeno. A tabela a seguir apresenta as concentrações iniciais das substâncias:

SUBSTÂNCIA	CONC. [kmol/m ³]
O	3.01E-6
N ₂	8.87E-3
NO	0.00
N	0.00
O ₂	3.05E-4
OH	1.20E-5
H	1.20E-6

Tabela 2 : Concentrações iniciais das substâncias

Estas condições iniciais mostradas na *Tabela 2* são ilustrativas, uma vez que para a modelagem completa foi feito um estudo mais aprofundado das condições de combustão. Este estudo será apresentado mais a frente neste trabalho, quando forem abordados os parâmetros do modelo completo: *Zeldovich + Prompt NOx*.

Quanto aos aspectos numéricos que envolvem este modelo preliminar, deve-se ter atenção no intervalo de tempo de integração (passo). Conforme já mencionado, sistemas que representam modelos que envolvem cinética química possuem algumas não-linearidades que dificultam a convergência dos resultados. Por isso o intervalo de tempo de integração escolhido deve ser suficientemente pequeno para que possa captar todos os fenômenos que ocorrem neste intervalo. A ordem de grandeza do passo de integração deve ser de *ns*.

Os resultados obtidos para esta modelagem preliminar são apresentados no capítulo a seguir. O objetivo desta etapa é de validar o modelo de *Zeldovich Extendido*.

RESULTADOS DA MODELAGEM PRELIMINAR

O primeiro resultado apresentado refere-se à simulação do sistema para o perfil de temperatura medido. São apresentados dois gráficos: as variações globais das substâncias ao longo da chama e no primeiro metro de chama:

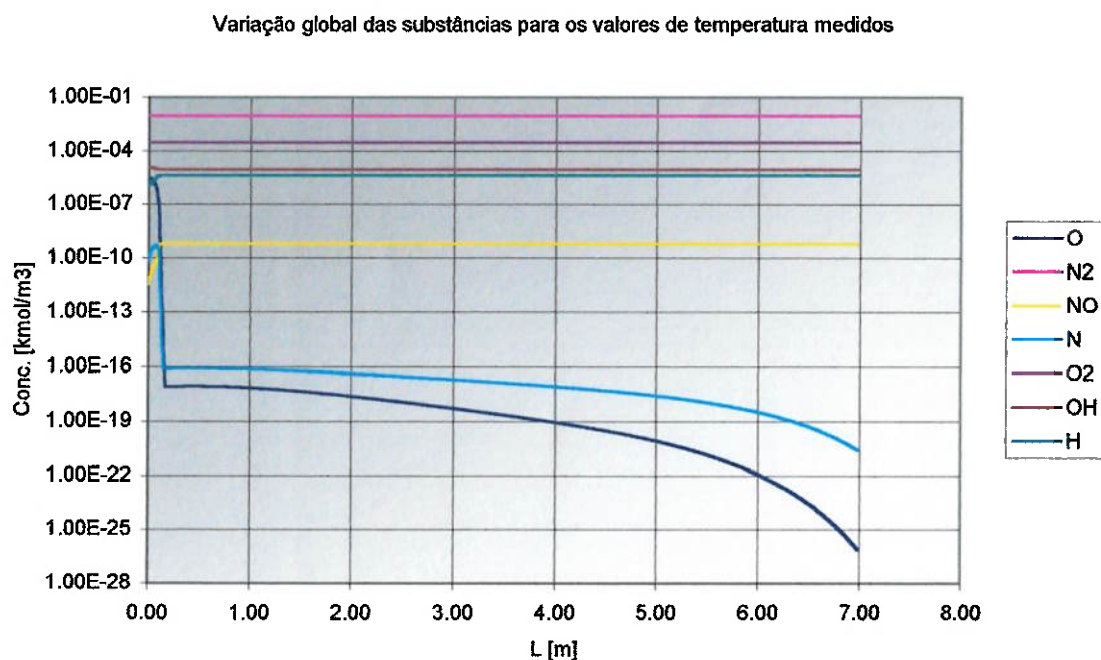


Gráfico 2 : Variação global ao longo da chama para perfil de temperatura medido

Neste gráfico é possível notar o momento em que as substâncias *N* e *O* entram em equilíbrio. Isto ocorre por volta do comprimento de chama de $0.1m$. Apesar de ser uma variação mais sutil, também é possível notar o ponto de equilíbrio de *NO*, porém será feita uma análise em separado desta substância ao longo dos resultados apresentados. Este gráfico mostra o conceito de ponto de equilíbrio local – a substância *N* atinge um patamar de equilíbrio local no trecho de aproximadamente $0.2m$ e no final da chama, por volta dos $6.5m$, já se encaminha para um outro patamar. Além disso, nota-se que mesmo com uma escala de concentração logarítmica algumas substâncias apresentam variações de concentração imperceptíveis.

Variação das substâncias no primeiro metro de chama para os valores de temperatura medidos

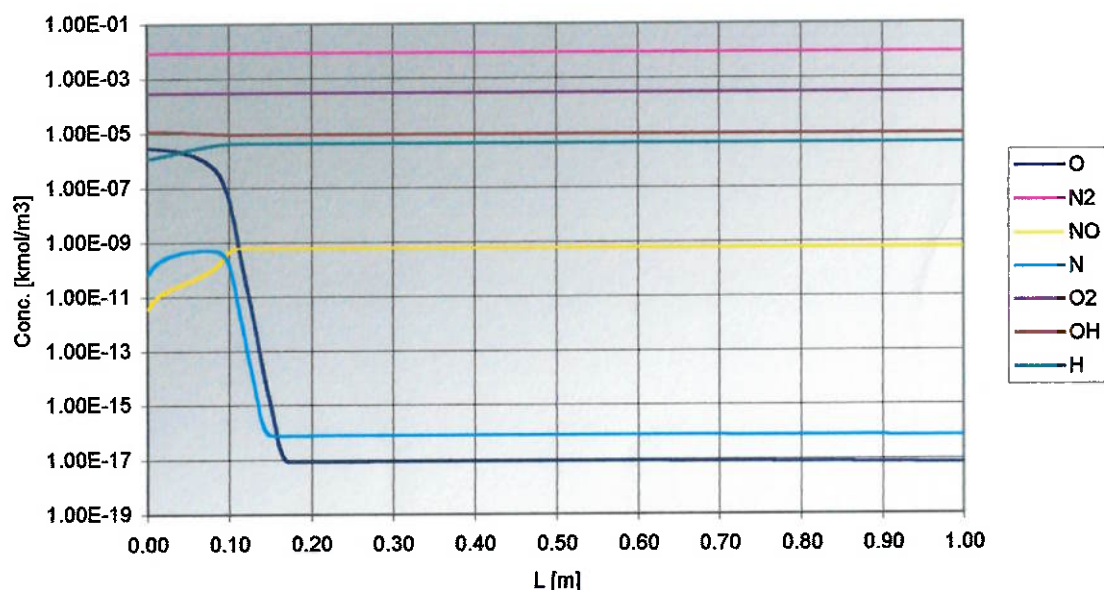


Gráfico 3 : Variação global ao longo do primeiro metro de chama para o perfil de temperatura medido

Neste gráfico pode-se observar melhor as variações comentadas anteriormente. As grandes alterações de concentração para o caso estudado ocorrem até o de 0.2 m de chama, isto equivale a um tempo de residência de aproximadamente 0.15s. Este resultado mostra como as reações importantes para formação de NOx provenientes do efeito da temperatura ocorrem muito rápido.

Seguem gráficos análogos para o perfil de temperatura adiabático. Deve-se lembrar que este perfil é um modelo simplificado, que supõe que a reação atingiu a sua temperatura adiabática de chama e não houve perdas, na forma de transferência de calor para o meio. Esta hipótese não é muito razoável para casos onde a queima ocorre com excesso de ar. Porém dará uma idéia de como o sistema se comportaria nesta situação de combustão “ideal”.

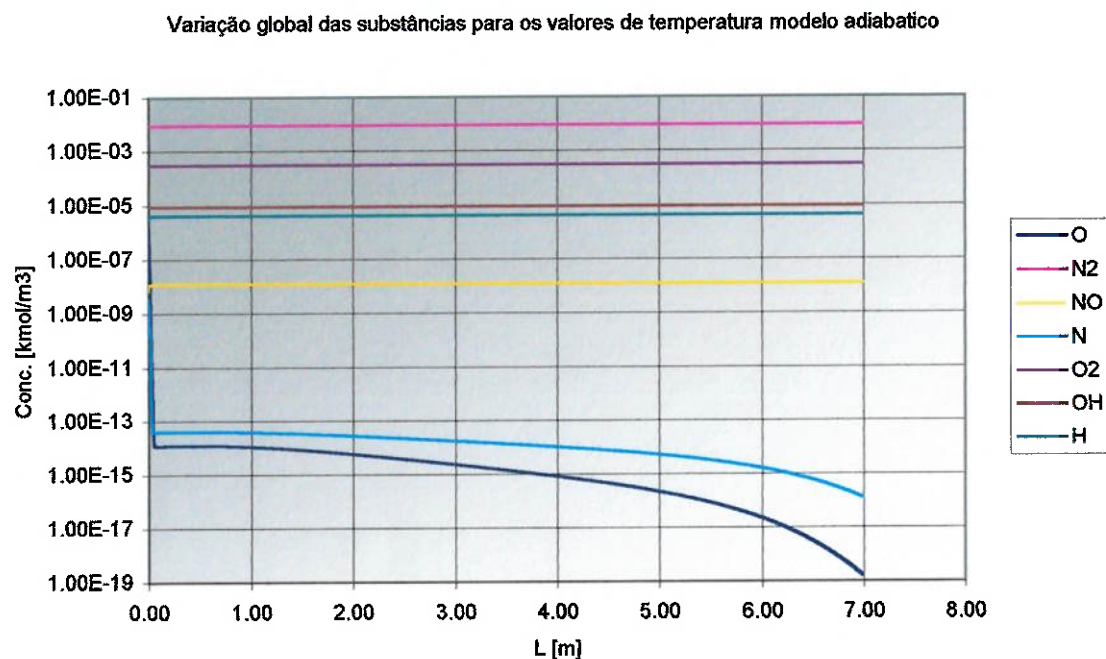


Gráfico 4 : Variação global ao longo da chama para perfil de temperatura adiabático

Neste gráfico observa-se que os pontos de equilíbrios locais discutidos anteriormente deslocaram para um ponto mais próximo do queimador, ou seja, para um comprimento menor de chama. É muito alta a taxa de variação das concentrações das seguintes substâncias ao longo do trecho de até $0.3m$ de chama: N , O e mais sutilmente NO . Novamente é possível perceber que as duas primeiras estão em pontos de equilíbrio locais, uma vez que as taxas de variação destas substâncias nos trechos finais da chama ainda são notadas no gráfico. Segue o gráfico para o primeiro metro de chama para o mesmo perfil de temperatura.

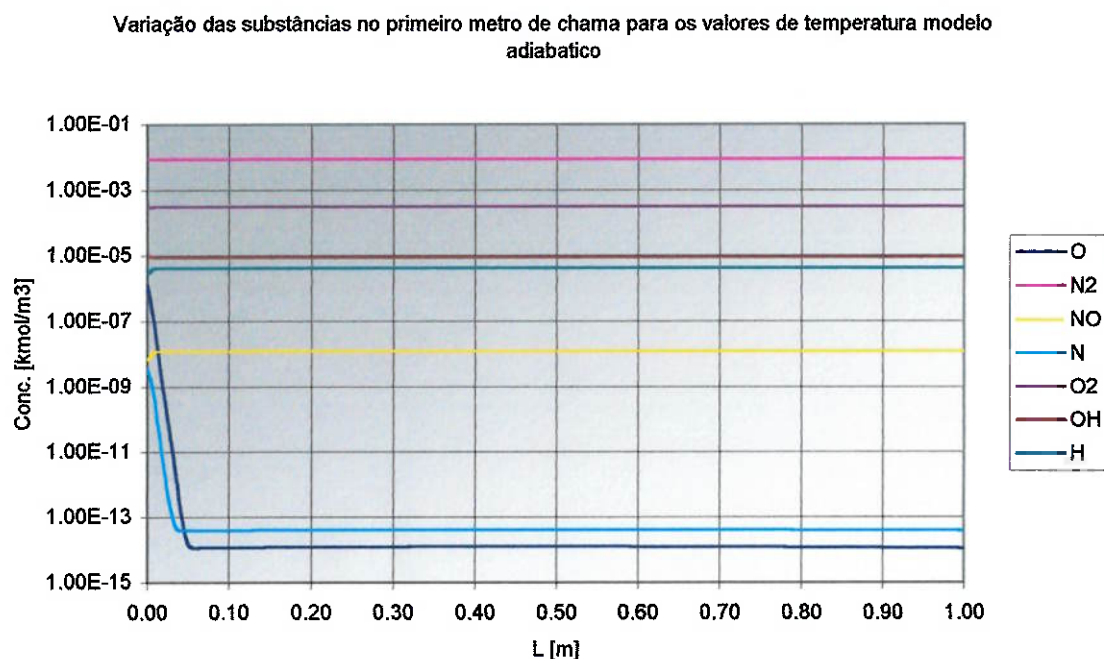


Gráfico 5 : Variação global ao longo do primeiro metro de chama para o perfil de temperatura adiabático

A primeira mudança significativa que o modelo adiabático acrescentou aos resultados foi o valor da concentração das substâncias envolvidas no processo. Nota-se através da escala do gráfico que os valores são maiores para *N* e *O*, em comparação com o mesmo trecho para o perfil de temperatura medido. Assim como para o monóxido de nitrogênio, apesar da variação ser discreta, os valores das concentrações são mais altos. Como última observação, verifica-se que ao término do primeiro metro de queimador praticamente todas as taxas de variação das substâncias do sistema são nulas, ou seja, só existem patamares neste ponto. Para este caso, portanto, todas as variações que deveriam ocorrer para o perfil de temperatura adiabático ocorrem ao longo do primeiro metro de chama. É neste trecho que temos as maiores taxas de variação de concentração. O monóxido de carbono possui constantes de tempo ainda menores, concluindo-se assim que as variações significativas nas concentrações desta substância ocorrem bem próximas ao queimador. Serão apresentados agora os gráficos referentes ao último perfil de temperatura ensaiado – o modelo que apresenta variações acentuadas de temperatura:

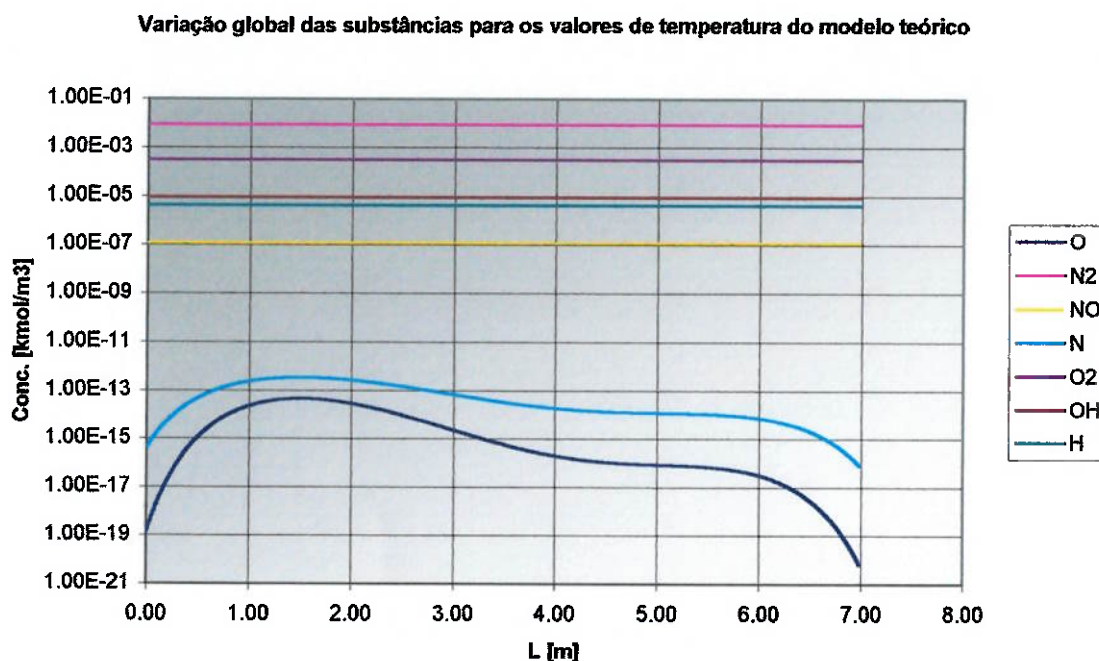


Gráfico 6 : Variação global ao longo da chama para perfil de temperatura teórico

Este modelo tem como objetivo analisar a influência da taxa de variação do perfil de temperatura no sistema de *Zeldovich*. Verifica-se claramente que os perfis das curvas de concentração se alteraram bastante. O patamar de equilíbrio de NO_x é o mais alto, entre todos os casos estudados. As curvas de variação de concentração de N e O , também sofreram forte influência da alta taxa de variação imposta ao perfil de temperatura no primeiro trecho da chama – até os 1.5m aproximadamente. Neste caso nenhuma destas duas substâncias alcançou um ponto de equilíbrio. Novamente pode-se perceber que para algumas substâncias, este tipo de condição estudada neste primeiro modelo, não altera os valores das concentrações. Portanto, algumas das reações de *Zeldovich* podem não estar ocorrendo com a mesma ordem de velocidade que as outras. Isto se deve, principalmente, as diferenças nas ordens de grandeza dos valores das constantes de equilíbrio de cada reação. A seguir será apresentado o gráfico referente ao primeiro metro de chama deste perfil de temperatura teórico. É neste intervalo que ocorre a maior taxa de variação nos valores das temperaturas.

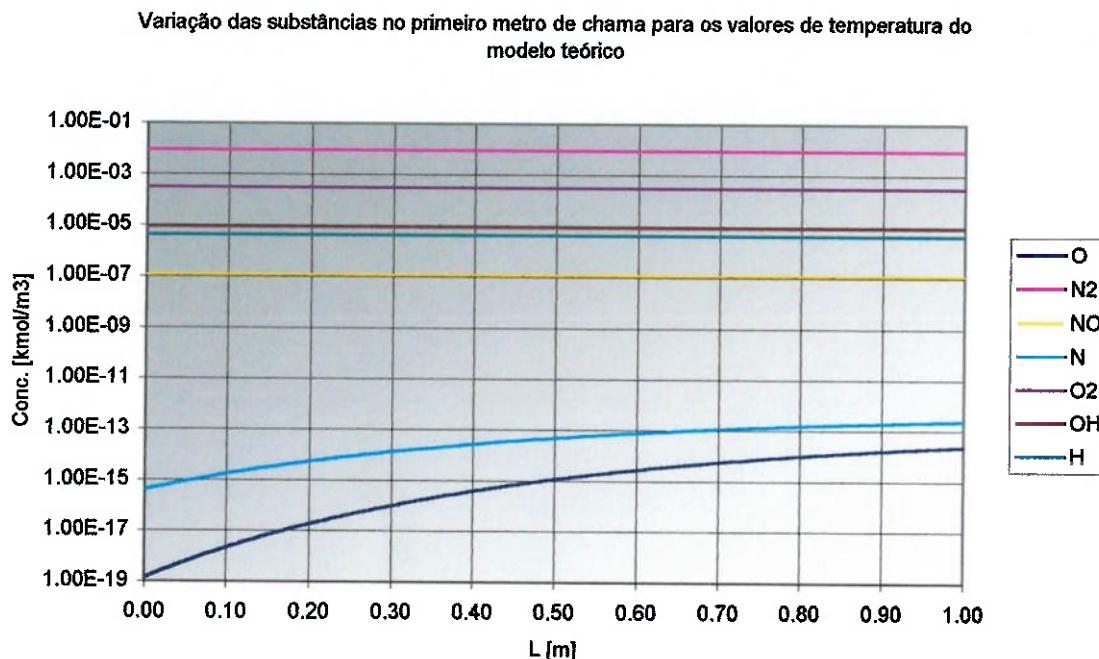


Gráfico 7 : Variação global ao longo do primeiro metro de chama para o perfil de temperatura teórico

Ao contrário dos casos anteriores, verifica-se que a alta taxa de variação na temperatura, fez com que houvesse uma tendência a formação de *N* e de *O* para este trecho da chama. Isto mostra a influência da maneira como é controlada a combustão. Existem implicações tecnológicas muito importantes decorrentes deste fenômeno. O projeto de um queimador adequado é muito importante nas taxas de reação destas substâncias. A forma do queimador e as relações de ar de combustão determinam o perfil de temperatura, que por sua vez é fundamental no controle do processo de formação de algumas substâncias. Apesar da escala prejudicar é possível verificar que este aumento de concentração de *N* contribui muito para a formação de *NO*, o que não é desejável. Assim deve-se evitar que perfis muito acentuados de temperatura sejam obtidas na chama. Não só o valor absoluto da temperatura, como também a sua taxa de variação, determinam os valores das concentrações ao longo da chama. A seguir será apresentado o gráfico referentes ao monóxido de nitrogênio, para se verificar de maneira específica o comportamento desta substância para os casos que estão sendo discutidos neste trabalho. Este gráfico mostrará no trecho do primeiro metro de chama para todos os casos estudados, a variação da concentração de monóxido de nitrogênio.

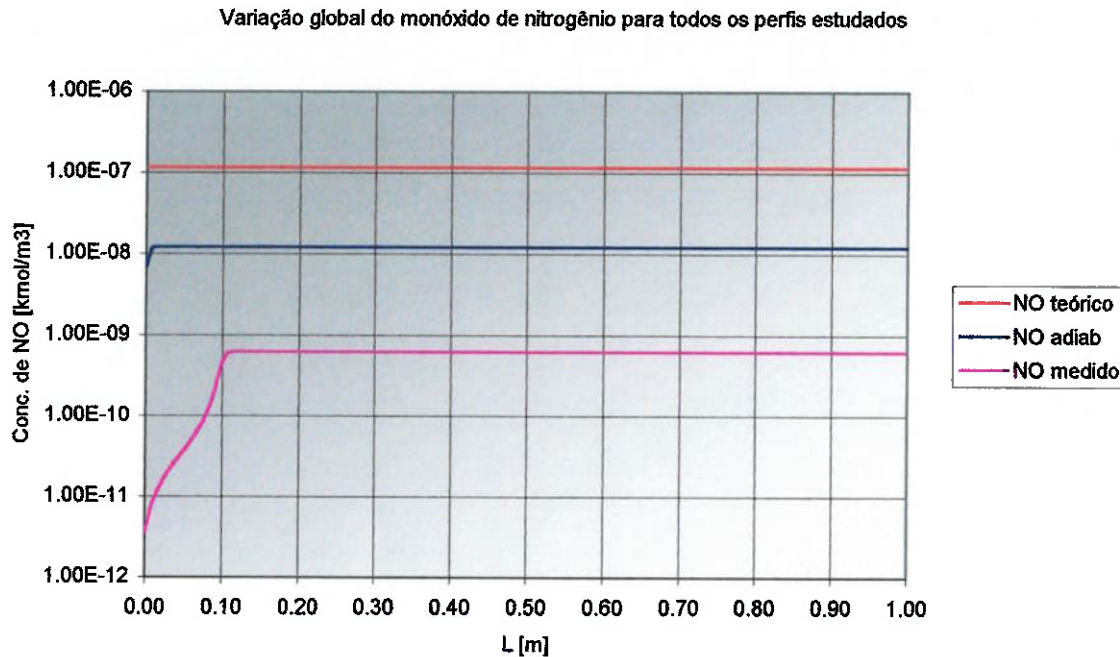


Gráfico 8 : Variação da concentração de NO ao longo do primeiro metro de chama – todos os casos

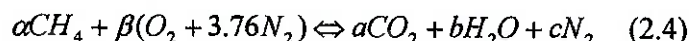
Neste gráfico nota-se que mesmo se for levado em consideração uma única substância, as variações nas concentrações ainda são logarítmicas. Para o perfil de temperatura medido é possível verificar que as taxas de formação são menores assim como a velocidade de formação deste óxido de nitrogênio. Para o modelo teórico mesmo durante o início da chama, as concentrações já são maiores, não sendo notável o instante de alcance de equilíbrio local. Este gráfico enfatiza e deixa claro os aspectos tecnológicos discutidos nos gráficos anteriores: o perfil de temperatura da chama é determinante no estudo da variação das concentrações das substâncias do modelo de *Zeldovich*, sob dois aspectos: valores absolutos e taxas de variação.

MODELO COMPLETO: ZELDOVICH E PROMPT NO_x

Os objetivos referentes a esta primeira etapa do trabalho foram alcançados. Foram realizadas simulações que resultaram nas variações das concentrações das substâncias que constituem o modelo de *Zeldovich*, parametrizando este estudo através da temperatura de reação. Os resultados obtidos estão coerentes com os resultados previstos pela teoria. Com isso, pode-se concluir que o modelo numérico empregado e o modelo cinético, assim como as hipóteses adotadas ao longo do trabalho são bastante razoáveis para a continuação do mesmo.

A partir deste ponto será inserido o modelo de *Prompt NO_x*. De acordo com o que já foi discutido no início deste trabalho, este modelo representa a influência da relação combustível-ar na formação de monóxido de nitrogênio. O que remete à primeira etapa desta modelagem: um estudo da cinética de combustão do metano.

A reação de combustão completa do metano é descrita por:



Deve-se notar que esta é uma situação ideal. Na realidade serão estudados casos onde há excesso de combustível, assim deve-se acrescentar no lado direito da equação hidrocarbonetos que não participaram da reação de combustão. O estudo paramétrico que será feito está centrado na relação β/α . Esta relação será a condição inicial do problema.

A equação que representa o modelo de *Prompt NO_x* é mostrada a seguir:

$$\frac{d[NO_{pt}]}{dt} = kr \times [O_2]^b \times [N_2] \times [Fuel] \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (1.4)$$

Logo, torna-se necessário conhecer as concentrações instantâneas de combustível, no caso metano, e de oxigênio. A taxa de variação da concentração de oxigênio não será dada pela equação de *Zeldovich* – 1.2. A taxa de variação deste gás será determinada pela dinâmica da combustão, pois este implica num consumo muito

maior de oxigênio do que o modelo de *Zeldovich*. A utilização deste último como referência para o consumo de O_2 tornaria este modelo ruim. Já para o gás N_2 , a equação diferencial que representa a taxa de variação será dada pela equação do modelo de *Zeldovich 1.1*.

A taxa de variação de metano na reação de combustão será representada pela seguinte equação:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_{\text{COMB}} \times [CH_4]^m \times [O_2]^n \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (2.5)$$

Primeiro serão determinados os parâmetros constantes da equação. Seguindo o que foi empregado por *Turns*[3], estes valores são:

- $m = 0.3$
- $n = 1.3$
- $-E_a/R = 24358$
- $k_{\text{comb}} = 1.3E+8$

Logo, temos que a taxa de variação de concentração de metano na reação de combustão tem como parâmetros as concentrações iniciais de metano e oxigênio.

Conforme explicado anteriormente, também faz-se necessária a modelagem da taxa de variação da concentração de O_2 , decorrente do processo de combustão. Aqui será empregada uma hipótese muito forte: a taxa de variação da concentração de O_2 é igual a duas vezes a taxa de variação da concentração de metano. Esta hipótese é razoável para condições de combustão próximas a da estequiométrica. Como o estudo paramétrico da relação combustível-ar ficará em torno desta região, esta relação entre as taxas de variação das concentrações foi considerada como sendo constante para todos os casos.

Analisando a equação 1.4, serão escritos os parâmetros constantes desta equação. Estes valores foram propostos por *De Soete*[6]:

- $k_R = 3.97e+5$
- $-E_a/R = 25000$

De acordo com o discussão sobre a cinética da combustão, também já foram propostos os modelos para as taxas de variação das concentrações de O_2 e de CH_4 . Como o modelo para taxa de variação da concentração de N_2 também já foi determinado – o modelo de *Zeldovich* – resta apenas a determinação do parâmetro B , que é o expoente da concentração de gás oxigênio.

Este parâmetro que representará a influência da relação da concentração de oxigênio e de combustível no processo de queima. Não existem muitos modelos propostos para uma avaliação deste parâmetro, portanto o que será utilizado neste trabalho é um dos únicos existentes na literatura: o modelo proposto por *De Soete* consiste das seguintes condições:

- $X_{O_2} < 0.0041 \Rightarrow B = 1.0$
- $X_{O_2} > 0.0041$ e $X_{O_2} < 0.0111 \Rightarrow B = -3.95 - \ln(X_{O_2})$
- $X_{O_2} > 0.0111$ e $X_{O_2} < 0.03 \Rightarrow B = -0.35 - \ln(X_{O_2})$
- $X_{O_2} > 0.03 \Rightarrow B = 0.0$

Com este parâmetro determinado, passa-se a última etapa da modelagem: a determinação das condições iniciais de combustão. Para isto será feita uma análise de estequiometria da reação de combustão do metano.

Para conseguir uma boa representatividade dos números utilizados neste trabalho foi utilizado como referência as condições de combustão de uma turbina a gás estacionária de baixas emissões de aproximadamente $4000kW$. A vazão de ar de combustão desta turbina é de $20kg/s$. Este valor implicará em uma condição de vazão de combustível de aproximadamente $1.2kg/s$. No *anexo 1* deste trabalho estes cálculos podem ser vistos com melhor detalhe. Como os modelos apresentam estas condições em termos de concentrações molares, na condição estequiométrica, obtem-se que as concentrações iniciais de cada um dos componentes presentes nesta modelagem são:

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO
O	0.080
N_2	2.370
NO_2	0.000
N	0.000
O_2	0.630
OH	0.005

H	0.005
CH ₄	0.310
NO _{PT}	0.000

Tabela 3: Concentrações iniciais dos componentes do sistema

Um modelo proposto por *Turns*[3] diz que a parcela de oxigênio dissociado do gás é aproximadamente :

$$[O] \approx A \times \sqrt{[O_2]} \quad (4.1)$$

Esta aproximação não é empírica, porém uma demonstração rigorosa foge do escopo do presente trabalho. Assim, como condição inicial esta proposta foi adotada. O gás nitrogênio foi considerado como não dissociado na condição inicial, portanto a concentração de *N* é nula. Com relação às parcelas de *H* e *OH* foram feitas aproximações considerando que as condições iniciais destas substâncias estão uma ordem de grandeza abaixo das concentrações dos elementos principais: *O*₂ e *CH*₄. Esta hipótese é baseada em dados experimentais e também não possui grande influência no trabalho, uma vez que o elemento hidrogênio é secundário no sistema.

Para todos os casos simulados foram mantidas estas condições iniciais, com exceção das concentrações de metano e do gás oxigênio, uma vez que o objetivo desta etapa da modelagem é o de obter a influência da relação de concentração destes dois constituintes deste sistema.

Os valores que serão estudados de relação combustível-ar serão três:

- relação estequiométrica => 1:2
- excesso de combustível 1 => 2:1
- excesso de combustível 2 => 5:1

Para cada condição da relação combustível-ar serão estudados dois perfis de temperatura. Como a influência da temperatura já foi estudada isoladamente para o modelo de *Zeldovich* através de perfis de temperatura teóricos, neste modelo completo serão utilizados dois perfis de temperatura mais típicos de sistemas de combustão.

Como os dois modelos serão estudados de maneira concomitante, serão considerados os perfis de temperatura de acordo com o modelo de escoamento plugado discutido anteriormente. Estes perfis são apresentados no gráfico a seguir:

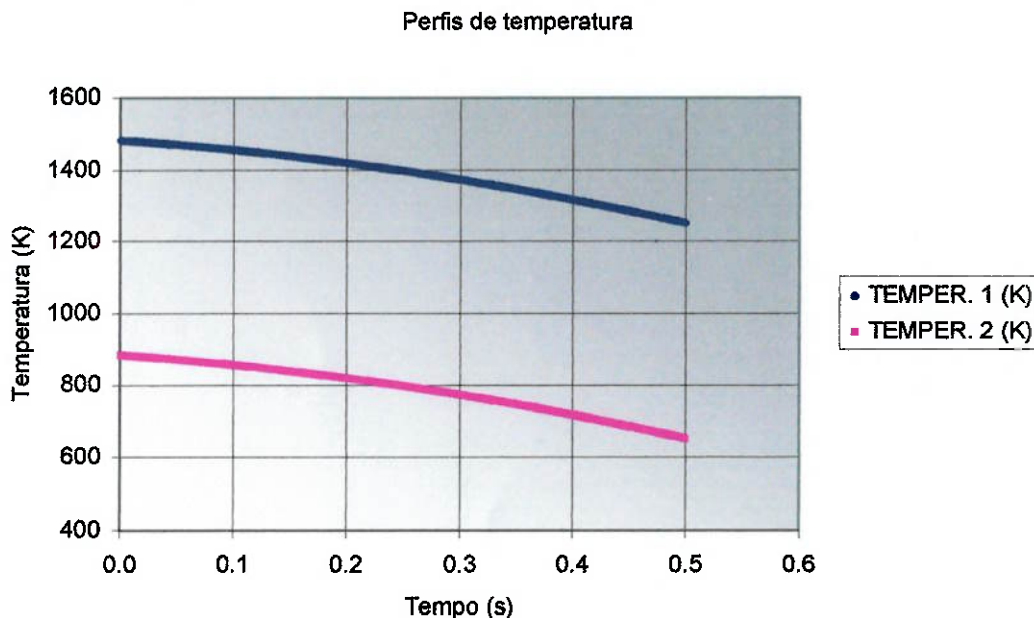


Gráfico 9 : Perfis de temperatura estudados para o modelo completo

No caso de aplicações industriais, os estudos de cinética química devem ser feitos baseados no tempo de residência dos elementos dentro de uma determinada condição, por isso nesta etapa da modelagem completa foi utilizado como parâmetro independente o tempo. Os resultados podem ser interpretados de maneira análoga ao que foi apresentado na primeira etapa deste trabalho.

O modelo completo agora consiste de nove equações diferenciais e serão estudadas seis situações: três condições diferentes de relação combustível-ar para dois perfis de temperatura diferentes. Os resultados desta etapa são apresentados no próximo capítulo do trabalho.

O resultado para a segunda condição de relação combustível-ar estudada: 2:1, será apresentado a seguir. Esta relação implica num razoável excesso de combustível. Segue o resultado:

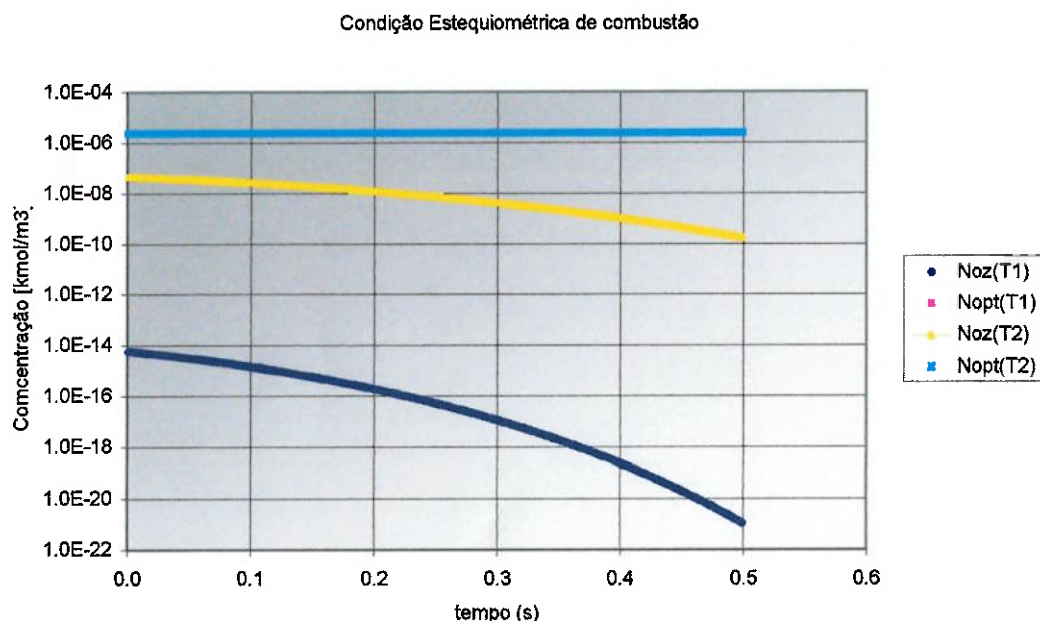


Gráfico 11: Resultados do modelo completo para relação combustível-ar : 2:1

Neste resultado já começa a passar a ser importante a parcela de NO_x formado pelo excesso de combustível. Nota-se que o valor já é superior a $1ppm$. Isto já é um problema: as legislações sobre os limites de emissão de óxidos de nitrogênio, trabalham nesta ordem de tolerância. Para o caso do perfil de temperatura mais elevado, pode-se ter problemas com os índices, já que a parcela de NO_x térmico é significativa se somada ao NO_x do modelo de *Prompt NOx*. As quedas de temperatura ainda são bastante acentuadas para a indústria moderna. Deve-se atentar para a influência da temperatura sobre o modelo de *Zeldovich*. Quanto às constantes de tempo do sistema, novamente temos que o modelo de *Prompt NOx* é praticamente invariante quanto à temperatura. Os pequenos intervalos de tempo que representam a formação deste óxido devido à combustão incompleta serão discutidos mais a frente neste trabalho.

Será apresentado a seguir o gráfico com o resultado da simulação para o modelo completo, como condição de relação combustível-ar de 5:1. Segue o resultado:

RESULTADOS E CONCLUSÕES DO MODELO COMPLETO

A primeira condição estudada foi a de combustão estequiométrica. O gráfico com o resultado da simulação é apresentado abaixo:

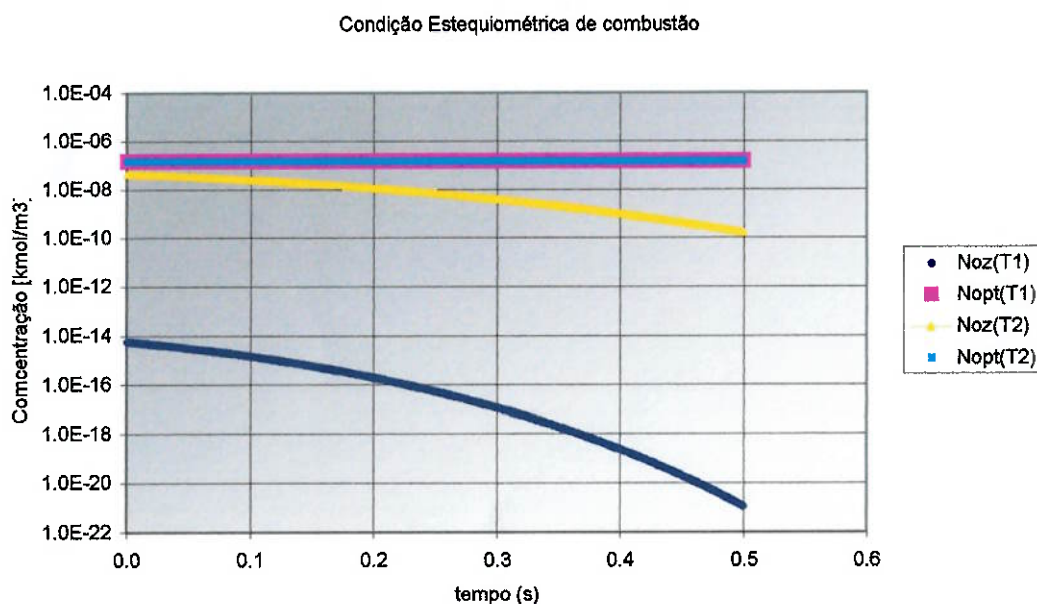


Gráfico 10: Resultados do modelo completo para condição estequiométrica

Este primeiro resultado mostra-se muito coerente com o que está previsto pela teoria. O monóxido de carbono proveniente do modelo de *Prompt NOx* é praticamente invariante com a temperatura e o modelo de *Zeldovich* é extremamente sensível a esta. A primeira conclusão que pode ser tirada é que para o perfil de temperatura menor temos que praticamente todo o monóxido de nitrogênio formado é consequência de uma relação combustível-ar muito elevada. O monóxido de nitrogênio térmico, como também é conhecido o monóxido de *Zeldovich*, é praticamente nulo – aprox. 10^{-21} . Porém o proveniente do modelo de *Prompt NOx* já está quase na ordem de parte por milhão – 10^{-6} . Neste gráfico nota-se porque a parcela de monóxido de nitrogênio é conhecida como *Prompt NOx*, pois para efeitos de sistemas de combustão a formação é quase instantânea. Sobre os perfis das curvas da parcela de *NOx térmico* são decrescentes devido ao perfil de temperatura. Este resultado era o esperado, tanto pela teoria como pela primeira etapa do trabalho.

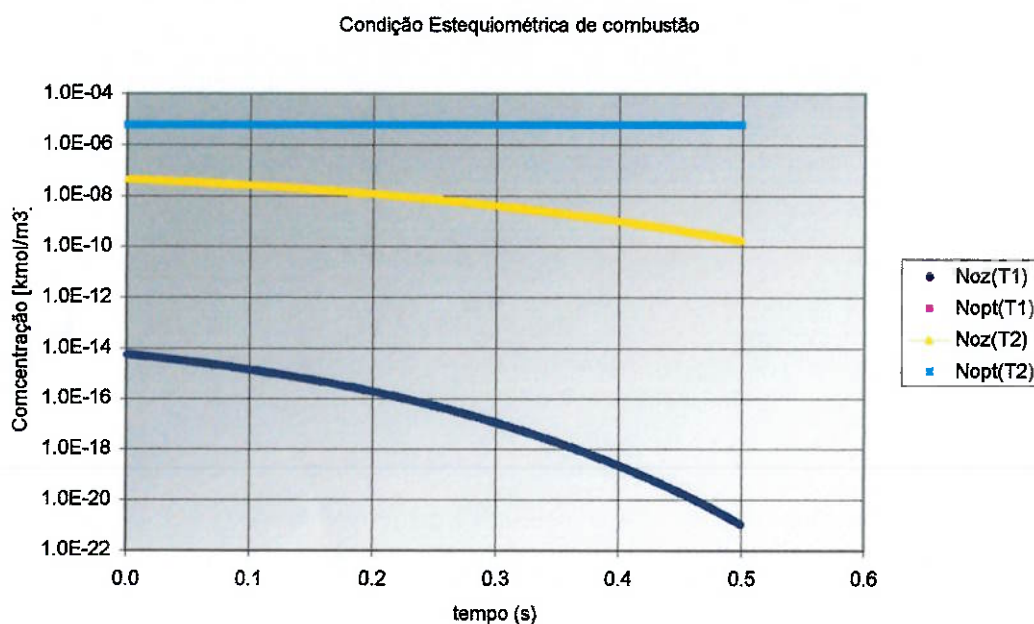
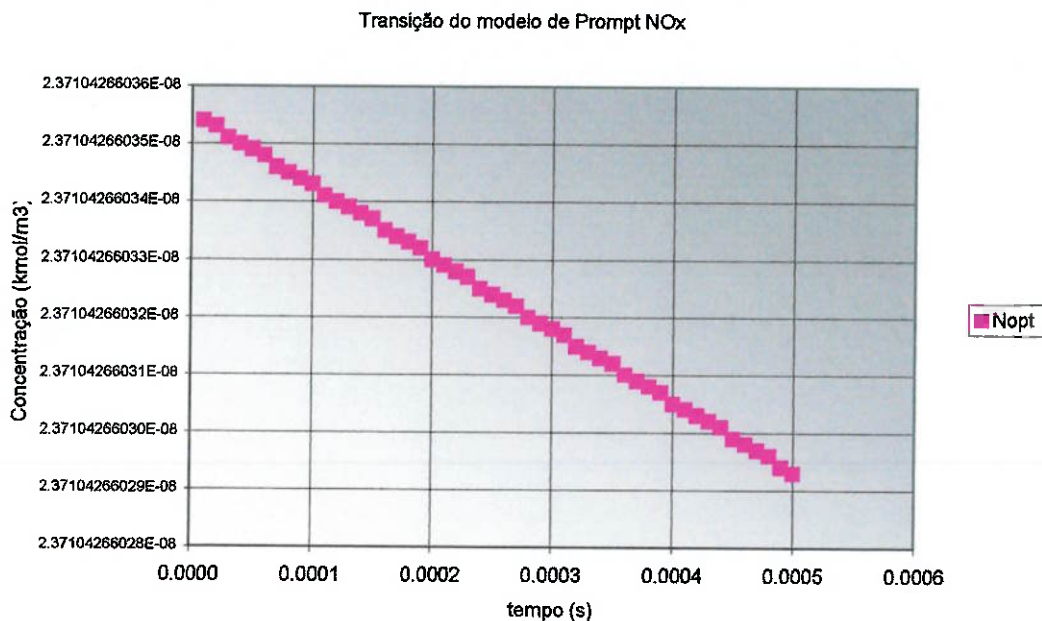


Gráfico 12: Resultado do modelo completo para relação combustível-ar: 5:1

Este é um caso problemático. Não há condições de operar um queimador com este excesso de combustível, devido a questões tecnológicas para este tipo de queima. Uma solução para isto é chamada combustão em multi-estágios. Porém, além de todos os problemas tecnológicos para a implantação do sistema, haveria uma grande emissão de NO_x . Nota-se que a ordem de grandeza já encontra-se em aproximadamente $20ppm$. Os órgãos ambientais não daria liberação para a operação de um sistema com um índice de emissão tão elevado. Além do fato de que existem outros mecanismos de formação de NO_x que não estão sendo considerados neste trabalho, como por exemplo, a formação de NO_x devido ao nitrogênio presente no combustível – *Fuel NO_x*. Para combustíveis líquidos, como os óleos combustíveis, esta parcela é significativa.

A parcel de *Prompt NO_x* deve ser encarada como uma constante que deve ser acrescentada às outras parcelas consideradas. Pelos resultados apresentados neste trabalho é possível notar que é uma invariante para várias condições estudadas e portanto é uma parcela que irá sempre se somar ao todo. Será apresentado um gráfico a seguir para mostrar o intervalo de tempo do transiente desta parcela. Segue o gráfico com o resultado e uma tabela ilustrativa com os valores obtidos:

Gráfico 13: Modelo de *Prompt NOx* : transiente

Este gráfico justifica de maneira muito clara o que o nome *Prompt NOx* quer dizer. A ordem de grandeza dos intervalos de tempo de equilíbrio para este modelo é de *0.0001s*. Ainda assim, as variações são muito sutis. Para aplicações de engenharia estas variações serão sempre consideradas instantâneas, pois trata-se de intervalos de tempo que não são controláveis através de sistemas mecânicos. Segue a tabela com os valores numéricos apresentados no gráfico:

TEMPO (s)	Conc. de NOx [kmol/m ³]
1.0E-05	2.3710426603540E-08
2.0E-05	2.3710426603530E-08
3.0E-05	2.3710426603510E-08
4.0E-05	2.3710426603500E-08
5.0E-05	2.3710426603490E-08
6.0E-05	2.3710426603480E-08
7.0E-05	2.3710426603460E-08
8.0E-05	2.3710426603450E-08
9.0E-05	2.3710426603440E-08
1.0E-04	2.3710426603430E-08
1.1E-04	2.3710426603410E-08
1.2E-04	2.3710426603400E-08
1.3E-04	2.3710426603390E-08
1.4E-04	2.3710426603380E-08
1.5E-04	2.3710426603370E-08

Tabela 4: Valores numéricos da concentração de *Prompt NOx*

Dentro das tolerâncias computacionais e dos erros decorrentes do método de integração utilizado, não pode-se afirmar que estes valores realmente são corretos. Como as variações são muito sutis, pode acontecer de haver erros de truncamento ou com a precisão utilizada para as variáveis.

A conclusão mais importante que pode-se tirar desta modelagem é a independência entre os mecanismos de formação de óxidos de nitrogênio. Neste trabalho foram analisados dois dos mecanismos mais importantes de formação de NO_x . Atualmente, existem aproximadamente 5 modelos de mecanismos de formação de NO_x propostos pelo meio científico. Este tema ainda está em aberto, onde continuam aparecendo muitos trabalhos e modelos propostos.

Por último, deve-se fazer um comentário acerca da diferença entre taxa média de formação e taxa instantânea de formação de uma certa substância. Uma equação diferencial representa a taxa instantânea de formação de uma certa substância e este modelo é o que foi utilizado ao longo deste trabalho. Porém ao longo do intervalo de tempo de integração – passo – este valor foi considerado constante, portanto uma taxa média ao longo do intervalo. Esta hipótese é tão melhor quanto menor for o intervalo de integração. Porém para intervalos maiores, não pode-se afirmar diretamente que a taxa instantânea é a taxa média. Para aplicações que necessitam de um intervalo de integração maior, esta extrapolação pode ser feita através de uma ferramenta estatística chamada função densidade-probabilidade – *PDF*. Existem outras ferramentas que podem fazer esta aproximação, mas a utilização de uma *PDF* é o mais comum. Porém deve-se ter em mente o custo computacional que a implementação de tal ferramenta irá acarretar. No presente trabalho, por ter-se utilizado passo de integração razoavelmente pequenos, não fez-se necessária a implementação desta ferramenta.

COMENTÁRIOS FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

Os mecanismos mais conhecidos de formação de óxidos de nitrogênio são: *NOx* térmico ou de *Zeldovich*, o *Prompt NOx* e o *Fuel NOx*. Portanto a inserção do mecanismo de formação de monóxido de nitrogênio devido à presença deste elemento no combustível é uma etapa importante para a finalização deste trabalho. Este mecanismo é mais importante nas aplicações que se utilizam de óleos combustíveis, como no caso estudado neste trabalho o combustível era metano, a inserção deste mecanismo não traria mudanças significativas para os resultados encontrados.

Por último, poderia ser inserido uma rotina paralela para o cálculo do perfil de temperatura ao longo da chama. Como neste caso o sistema estudado neste trabalho não é complexo, trata-se de um modelo de cinética de combustão de gases, é bastante simples a implementação de uma rotina paralela para o cálculo da temperatura ao longo da chama. Porém existe um custo computacional significativo, uma vez que além da integração numérica de um sistema não linear de 9 equações diferenciais, ainda seria inserido um cálculo extra de temperatura. A inserção deste cálculo já fugiria do escopo deste trabalho além de acarretar este custo computacional significativo. Porém pode-se pensar em maneiras simplificadas para o cálculo deste perfil de temperatura para continuidade do modelo. O cálculo explícito deste perfil daria uma grande versatilidade ao modelo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gardiner, William C., *Combustion Chemistry*. EUA: Springer-Verlag, 1984.
- [2] Chapra, Steven C., Canale, Raymond P., *Numerical Methods for Engineers*. EUA: McGraw-Hill, 1998.
- [3] Turns, Stephen R., *An Introduction to Combustion*. EUA: McGraw-Hill, 1996.
- [4] Van Wylen, Gordon et al., *Fundamentals of classical Thermodynamics*. EUA: Wiley & Sons, 1993.
- [5] Serway, Raymond, *Physics for Scientists and Engineers*. EUA: Sanders College Publishing, 1993.
- [6] De Soete, G., *Overall Reactions Rates of No and N Formation from Fuel Nitrogen*. EUA: 15th Symposium on Combustion, 1974.
- [7] Kloeppner, G. et al., *On the simplified modeling of NO formation in technical combustion process*. Journal of Energy Resources Technology, June 1995. Vol.117, pg 161.

ANEXO 1

PARÂMETROS QUÍMICOS E CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

```

PROGRAM MONOX

REAL*8 TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_C
OMB REAL*8 TEMPO,REAGE_O2,B
REAL*8 X_ANT,X_DEP,X_MED,DERIV_PRED,DERIV_CORRECTOR

COMMON X_ANT(15),X_DEP(15),X_MED(15),DERIV_PRED(15),DERIV_CORRECTOR(15)
COMMON TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,TEMPO,REAGE_O2,B
COMMON K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_COMB

OPEN(UNIT=12,FILE="c:\pessoais\renato\poli\esteq.txt",STATUS="replace")
CALL ENTRADAS

PASSO = 1.0E-7
TEMPO = 1.0
MAXCONT = TEMPOTOT/PASSO

DO WHILE (TEMPO.LT.MAXCONT)

    CALL GRAVA_DADOS

    !INTEGRACAO

    CALL INTEGRA

    TEMPO = TEMPO + 1.0

    !ROTINA QUE CALCULA O EXPOENTE DA CONCENTRACAO DE O2 NO MODELO DE PROMPT
    CALL CALCULAB

END DO

END PROGRAM

SUBROUTINE CALCULAB

REAL*8 TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_C
)MB REAL*8 TEMPO,REAGE_O2,B
REAL*8 X_ANT,X_DEP,X_MED,DERIV_PRED,DERIV_CORRECTOR

COMMON X_ANT(15),X_DEP(15),X_MED(15),DERIV_PRED(15),DERIV_CORRECTOR(15)
COMMON TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,TEMPO,REAGE_O2,B
COMMON K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_COMB

REAL*8 SOMA, FRACAO

!CALCULO DA SOMA DOS MOLS

SOMA = X_ANT(2) + X_ANT(5) + X_ANT(8)    !N2 + O2 + CH4
FRACAO = X_ANT(5)/SOMA

IF (FRACAO.LT.0.0041) THEN
    B = 1.0
END IF

IF ((FRACAO.GT.0.0041).AND.(FRACAO.LT.0.0111)) THEN
    B = -3.95 - 0.9*DLOG(FRACAO)
END IF

IF ((FRACAO.GT.0.0111).AND.(FRACAO.LT.0.03)) THEN
    B = -0.35 - DLOG(FRACAO)
END IF

IF (FRACAO.GT.0.03) THEN
    B = 0.0
END IF

END SUBROUTINE

SUBROUTINE INTEGRA

REAL*8 TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_C
)B

```

```

REAL*8 TEMPO, REAGE_O2, B
REAL*8 X_ANT, X_DEP, X_MED, DERIV_PRED, DERIV_CORRECTOR

COMMON X_ANT(15), X_DEP(15), X_MED(15), DERIV_PRED(15), DERIV_CORRECTOR(15)
COMMON TEMPERATURA, PASSO, TEMPOTOT, MAXCONT, TEMPO, REAGE_O2, B
COMMON K1IDA, K1VOLTA, K2IDA, K2VOLTA, K3IDA, K3VOLTA, KR_PT, K_COMB

```

```

INTEGER I

```

```

!FAZENDO O PREDICTOR

```

```

CALL PREDICTOR

```

```

DO I=1,9
  X_MED(I) = X_ANT(I) + PASSO*DERIV_PRED(I)
END DO

```

```

!FAZENDO O CORRECTOR

```

```

CALL CORRECTOR

```

```

!INTEGRACAO COMPLETA

```

```

DO I=1,9
  X_DEP(I) = X_MED(I) + PASSO*0.5*(DERIV_PRED(I)+DERIV_CORRECTOR(I))
END DO

```

```

REAGE_O2 = X_DEP(5) - X_MED(5)

```

```

END SUBROUTINE

```

```

SUBROUTINE GRAVA_DADOS

```

```

REAL*8 TEMPERATURA, PASSO, TEMPOTOT, MAXCONT, K1IDA, K1VOLTA, K2IDA, K2VOLTA, K3IDA, K3VOLTA, KR_PT, K_C

```

```

REAL*8 TEMPO, REAGE_O2, B
REAL*8 X_ANT, X_DEP, X_MED, DERIV_PRED, DERIV_CORRECTOR

```

```

COMMON X_ANT(15), X_DEP(15), X_MED(15), DERIV_PRED(15), DERIV_CORRECTOR(15)
COMMON TEMPERATURA, PASSO, TEMPOTOT, MAXCONT, TEMPO, REAGE_O2, B
COMMON K1IDA, K1VOLTA, K2IDA, K2VOLTA, K3IDA, K3VOLTA, KR_PT, K_COMB

```

```

REAL*8 AUX

```

```

!GRAVANDO OS DADOS COLETADOS EM UM ARQUIVO LOG

```

```

AUX = AMOD(TEMPO, 10000.0)

```

```

IF (AUX.EQ.0.0) THEN
  20  FORMAT(F8.6, T15, E9.3, T30, E13.6, T50, E9.3, T70, E9.3)
  PRINT 20, TEMPO*PASSO, X_DEP(3), X_DEP(9), X_DEP(5), X_DEP(8)
  PRINT *, "-----"
  30  FORMAT(F10.6, T15, E13.7, T35, E19.13, T57, E13.7, T77, E13.7, T93, F7.2)
  WRITE(12, FMT=30) PASSO*TEMPO, X_DEP(3), X_DEP(9), X_DEP(5), X_DEP(8), TEMPERATURA
END IF

```

```

END SUBROUTINE

```

```

SUBROUTINE ENTRADAS

```

```

REAL*8 TEMPERATURA, PASSO, TEMPOTOT, MAXCONT, K1IDA, K1VOLTA, K2IDA, K2VOLTA, K3IDA, K3VOLTA, KR_PT, K_C

```

```

REAL*8 TEMPO, REAGE_O2, B
REAL*8 X_ANT, X_DEP, X_MED, DERIV_PRED, DERIV_CORRECTOR

```

```

COMMON X_ANT(15), X_DEP(15), X_MED(15), DERIV_PRED(15), DERIV_CORRECTOR(15)
COMMON TEMPERATURA, PASSO, TEMPOTOT, MAXCONT, TEMPO, REAGE_O2, B
COMMON K1IDA, K1VOLTA, K2IDA, K2VOLTA, K3IDA, K3VOLTA, KR_PT, K_COMB

```

```

INTEGER CONT

```

```

!INICIALIZANDO OS VETORES DE CONCENTRACAO INICIAL

```

```

PRINT *, "PROGRESSO DA SIMULACAO: FORMACAO DE MONOXIDO DE NITROGENIO"
PRINT *, "MODELO DE ZELDOVICH EXTENDIDO"
PRINT *, "ALUNO : RENATO BEZERRA LEO"

```

!VALORES INICIAIS DAS SUBSTANCIAIS (EM KMOL/M3) :

```
X_ANT(1)= 0.08      !1. OXIGENIO MONOATOMICO - O:
X_ANT(2)= 2.37      !2. NITROGENIO DIATOMICO - N2:
X_ANT(3)= 0.00      !3. MONOXIDO DE NITROGENIO - NO2:
X_ANT(4)= 0.00      !4. NITROGENIO MONOATOMICO - N:
X_ANT(5)= 0.63      !5. OXIGENIO DIATOMICO - O2:
X_ANT(6)= 0.005     !6. HIDROXILA - OH:
X_ANT(7)= 0.005     !7. HIDROGENIO MONOATOMICO - H:
X_ANT(8)= 0.31      !8. METANO - CH4:
X_ANT(9)= 0.00      !9. NITROGENIO - PROMPT - NOPT:
```

```
DO CONT=1,15
  X_DEP(CONT) = 0.0
  X_MED(CONT) = 1.0
END DO
```

!ESTIMATIVA DO TEMPO DE SIMULACAO EM SEGUNDOS

TEMPOTOT = 0.5

END SUBROUTINE

SUBROUTINE CALCULAK

REAL*8 TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_C

REAL*8 TEMPO,REAGE_O2,B

REAL*8 X_ANT,X_DEP,X_MED,DERIV_PRED,DERIV_CORRECTOR

COMMON X_ANT(15),X_DEP(15),X_MED(15),DERIV_PRED(15),DERIV_CORRECTOR(15)

COMMON TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,TEMPO,REAGE_O2,B

COMMON K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_COMB

!PERFIL PARABOLICO DE TEMPERATURA

TEMPERATURA=(-477.86*((PASSO*TEMPO)*(PASSO*TEMPO))-(222.14*(PASSO*TEMPO)))+(1382.9)

!CALCULO DOS K'S EM M3/KMOL.S

```
K1IDA = 1.8E+11*EXP(-38370.0/TEMPERATURA)
K1VOLTA = 3.8E+10*EXP(-425.0/TEMPERATURA)
K2IDA = 1.8E+7*EXP(-4680.0/TEMPERATURA)
K2VOLTA = 3.8E+6*EXP(-20820.0/TEMPERATURA)
K3IDA = 7.1E+10*EXP(-450.0/TEMPERATURA)
K3VOLTA = 1.7E+11*EXP(-24560.0/TEMPERATURA)
KR_PT = 3.97+5*EXP(-25000/TEMPERATURA)
K_COMB = 1.3E+8*EXP(-24358/TEMPERATURA)
```

END SUBROUTINE

SUBROUTINE PREDICTOR

REAL*8 TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_C

REAL*8 TEMPO,REAGE_O2,B

REAL*8 X_ANT,X_DEP,X_MED,DERIV_PRED,DERIV_CORRECTOR

COMMON X_ANT(15),X_DEP(15),X_MED(15),DERIV_PRED(15),DERIV_CORRECTOR(15)

COMMON TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,TEMPO,REAGE_O2,B

COMMON K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_COMB

!NESTA SUB-ROTINA A VARIABEL REAGE_O2 REPRESENTA A QUANTIDADE DE O2 QUE EH GERADA PELO PROCES
!DE COMBUSTAO. SENDO ASSIM , EH ESTA QUANTIDADE DE QUE SERA CONSIDERADA NO CALCULO DA CINETIC
!DE NOX DE ZELDOVICH E DO MODELO DE PROMPT

CALL CALCULAK

DERIV_PRED(1) = (K1VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(4))-(K1IDA*X_ANT(1)*X_ANT(2))+(K2IDA*X_ANT(4)*X_ANT(5)
-(K2VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(1))

DERIV_PRED(2) = (K1VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(4))-(K1IDA*X_ANT(1)*X_ANT(2))

```

DERIV_PRED(3) = (K1IDA*X_ANT(1)*X_ANT(2))-(K1VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(4))+(K2IDA*X_ANT(4)*REAGE_O
2)-(K2VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(1))+(K3IDA*X_ANT(4)*X_ANT(6))-(K3VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(7))
DERIV_PRED(4) = (K1IDA*X_ANT(1)*X_ANT(2))-(K1VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(4))+(K2VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT
(1))-(K2IDA*X_ANT(4)*REAGE_O2)+(K3VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(7))-(K3IDA*X_ANT(4)*X_ANT(6))
DERIV_PRED(6) = (K3VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(7))-(K3IDA*X_ANT(6)*X_ANT(4))
DERIV_PRED(7) = (K3IDA*X_ANT(4)*X_ANT(6))-(K3VOLTA*X_ANT(3)*X_ANT(7))
DERIV_PRED(8) = (K_COMB*(X_ANT(8)**(-0.3))*(X_ANT(5)**(1.3)))
DERIV_PRED(9) = KR_PT*(REAGE_O2**B)*X_ANT(2)*X_ANT(8)
DERIV_PRED(5) = 2.0*DERIV_PRED(8)

```

END SUBROUTINE

SUBROUTINE CORRECTOR

```

REAL*8 TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_C
MB
REAL*8 TEMPO,REAGE_O2,B
REAL*8 X_ANT,X_DEP,X_MED,DERIV_PRED,DERIV_CORRECTOR

COMMON X_ANT(15),X_DEP(15),X_MED(15),DERIV_PRED(15),DERIV_CORRECTOR(15)
COMMON TEMPERATURA,PASSO,TEMPOTOT,MAXCONT,TEMPO,REAGE_O2,B
COMMON K1IDA,K1VOLTA,K2IDA,K2VOLTA,K3IDA,K3VOLTA,KR_PT,K_COMB

```

```

!NESTA SUB-ROTINA A VARIÁVEL REAGE_O2 REPRESENTA A QUANTIDADE DE O2 QUE É GERADA PELO PROCES
SO
!DE COMBUSTÃO. SENDO ASSIM, É ESTA QUANTIDADE DE QUE SERÁ CONSIDERADA NO CÁLCULO DA CINÉTIC
A
!DE NOX DE ZELDOVICH E DO MODELO DE PROMPT

```

CALL CALCULAK

```

DERIV_CORRECTOR(1) = (K1VOLTA*X_MED(3)*X_MED(4))-(K1IDA*X_MED(1)*X_MED(2))+(K2IDA*X_MED(4)*X_
MED(5))-(K2VOLTA*X_MED(3)*X_MED(1))
DERIV_CORRECTOR(2) = (K1VOLTA*X_MED(3)*X_MED(4))-(K1IDA*X_MED(1)*X_MED(2))
DERIV_CORRECTOR(3) = (K1IDA*X_MED(1)*X_MED(2))-(K1VOLTA*X_MED(3)*X_MED(4))+(K2IDA*X_MED(4)*RE
AGE_O2)-(K2VOLTA*X_MED(3)*X_MED(1))+(K3IDA*X_MED(4)*X_MED(6))-(K3VOLTA*X_MED(3)*X_MED(7))
DERIV_CORRECTOR(4) = (K1IDA*X_MED(1)*X_MED(2))-(K1VOLTA*X_MED(3)*X_MED(4))+(K2VOLTA*X_MED(3)*
MED(1))-(K2IDA*X_MED(4)*REAGE_O2)+(K3VOLTA*X_MED(3)*X_MED(7))-(K3IDA*X_MED(4)*X_MED(6))
DERIV_CORRECTOR(6) = (K3VOLTA*X_MED(3)*X_MED(7))-(K3IDA*X_MED(6)*X_MED(4))
DERIV_CORRECTOR(7) = (K3IDA*X_MED(4)*X_MED(6))-(K3VOLTA*X_MED(3)*X_MED(7))
DERIV_CORRECTOR(8) = (K_COMB*(X_MED(8)**(-0.3))*(X_MED(5)**(1.3)))
DERIV_CORRECTOR(9) = KR_PT*(REAGE_O2**B)*X_MED(2)*X_MED(8)
DERIV_CORRECTOR(5) = 2.0*DERIV_PRED(8)

```

END SUBROUTINE

ANEXO 2

CÓDIGO FONTE EM *FORTRAN*

CÁLCULO DA COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA DE METANO

AUTOR: RENATO BEZERRA LEÃO

MASSA MOLAR DO AR	28.85
MASSA MOLAR DO O ₂	32.00
MASSA MOLAR DO N ₂	28.00
MASSA MOLAR DO METANO	16.00

VAZÃO MÁSSICA DE AR	20.00 kg/s	(*)
VAZÃO MOLAR DE AR	0.69 kmol/s	
VAZÃO MOLAR ESTEQ DE COMBUSTÍVEL	0.35 kmols/s	
VAZÃO MÁSSICA DE COMBUSTÍVEL	1.30 kg/s	

(*) Este valor foi retirado de condição de operação de uma turbina a gás de 4000 kW