

**Thiago Fabricius Konopka**

**Estudo comparativo de modelos de cinética química  
detalhada de precursores de fuligem para  
combustão etileno/ar e metano/ar.**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre ao programa de Pós-  
graduação em Engenharia Mecânica do Centro Técnico  
Científico da PUC-Rio

Orientador: Prof. Luís Fernando Figueira da Silva

Rio de Janeiro  
Março de 2014



**Thiago Fabricius Konopka**

**Estudo comparativo de modelos de cinética detalhada  
de precursores de fuligem para combustão  
etileno/ar e metano/ar.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Luís Fernando Figueira da Silva**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Prof. Amir Antônio Martins Oliveira Jr.**

Universidade Federal de Santa Catarina

**Dr. Ricardo Serfaty**

Petróleo Brasileiro

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de Março de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

## Thiago Fabricius Konopka

Graduou-se em Engenharia Mecânica na Universidade Federal do Paraná – UFPR – em 2008. Desde 2010 trabalha na Petrobras.

### Ficha Catalográfica

Konopka, Thiago Fabricius

Estudo comparativo de modelos de cinética química detalhada de precursores de fuligem para combustão de etileno/ar e metano/ar / Thiago Fabricius Konopka ; orientador: Luís Fernando Figueira da Silva. – 2014.

122 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Precursores de fuligem. 3. Acetileno. 4. Benzeno. 5. Propargil. 6. Pireno. I. Silva, Luís Fernando Figueira da. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 621

Dedico esse trabalho aos meus pais, Gilberto (*in memoriam*) e Irene. Este é apenas uma singela homenagem a quem sempre me deu amor e carinho. Sempre me apoiaram ao longo da minha vida para perseguir meus sonhos, e que hoje compartilhamos juntos.

## Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Luís Fernando Figueira da Silva por sua dedicação e parceria que me guiaram ao longo dessa dissertação. Desejo poder contribuir à ciência e à engenharia com a mesma dedicação e entusiasmos. Espero que tenhamos muitas outras experiências ao longo dessa jornada.

A PUC-Rio, pela oportunidade oferecida e pelo auxílio concedido, sem os quais não seria possível a realização desse trabalho. Aos professores dessa instituição que me ensinaram valiosas lições e certamente contribuíram na realização desse trabalho. Também registro meu agradecimento à equipe do Laboratório de Combustão – Juan, César e Anthony - e a equipe administrativa dessa instituição.

A eterna gratidão a minha família, pela sua dedicação, amor e carinho que sempre tive. A educação que me forneceram e o incentivo de nunca desistir. Apesar da distância que nos separa sempre estaremos juntos. A minha namorada, Sindy Suzuki pelo amor, carinho e paciência ao longo desses dois anos, pois esse sem jamais teria chegado até aqui. Além de ter sido revisora desse trabalho por inúmeras vezes. Também gostaria de agradecer a todos os amigos.

Aos prezados membros do C7, que durante a minha graduação na UFPR participaram de uma etapa importante da minha vida, e que hoje estamos unidos por laços fraternos.

Da mesma forma, agradeço a todos meus professores, sem os quais minha caminhada até aqui não teria sido tão longa. Todos contribuíram para esse momento.

Por fim, agradeço ao Maurício de Freitas Costa, pois sem sua ajuda e sua percepção de desenvolvimento profissional, essa dissertação não teria sido realizada.

## Resumo

Konopka, Thiago Fabricius; Silva, Luís Fernando Figueira da. **Estudo comparativo de modelos de cinética química detalhada de precursores de fuligem para combustão etileno/ar e metano/ar.** Rio de Janeiro, 2014. 122p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Essa dissertação apresenta um estudo comparativo de quatro diferentes modelos de cinética química detalhada que envolvem as principais espécies químicas responsáveis pelo processo de formação e oxidação da fuligem, i.e., o oxigênio molecular, o radical hidroxila, o acetileno, o propargil, benzeno, fenil e pireno. Para este fim, considera-se a combustão de misturas de etileno/ar e metano/ar. Para analisar os modelos cinéticos são utilizados um reator perfeitamente misturado (PSR) e um reator parcialmente misturado (PaSR). No caso do reator perfeitamente misturado, um estudo sistemático da influência do tempo de residência e a riqueza da mistura sobre estas espécies químicas é apresentado. São discutidas as importantes discrepâncias obtidas, para o acetileno, o propargil, o benzeno, o fenil e o pireno, entre os modelos cinéticos analisados. As espécies oxidantes exibem menores discrepâncias dentre todas as espécies analisadas. No caso do reator parcialmente misturado, a razão entre o tempo de residência e o tempo de mistura é o parâmetro de análise. De modo geral, os resultados obtidos permitem avaliar o comportamento dos mecanismos cinéticos em uma situação representativa de combustão em escoamentos turbulentos.

## Palavras-chave

Precursos de Fuligem; Acetileno; Benzeno; Propargil; Pireno.

## Abstract

Konopka, Thiago Fabricius; Silva, Luís Fernando Figueira da (Advisor). **Comparative study of detailed chemical kinetic models of soot precursors for ethylene/air and methane/air combustion.** Rio de Janeiro, 2014. 122p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this dissertation a comparative study is presented of four different detailed kinetics models involving the main chemical species responsible for the soot formation and oxidation, i.e., the molecular oxygen, the hydroxyl, the acetylene, the propargyl, the benzene and the pyrene. To this purpose is considered the combustion of ethylene/air and methane/air. To analyze the kinetic models are used a perfect stirred reactor (PSR) and a partial stirred reactor (PaSR). In the case of a perfect stirred reactor a systematic study of the influence of the residence time and of the equivalence ratio on these chemical species is presented. Are discussed the important discrepancies obtained for acetylene, propargyl, benzene, phenyl and pyrene, between the kinetic models analyzed. The oxidizing species exhibit minor discrepancies only. In the case of the partially mixed reactor, the ratio between the residence time and the mixing time is the analysis parameter. Overall, the results obtained allow to evaluate the behavior of the kinetic mechanisms in situations representative of combustion in turbulent flows.

## Keywords

Soot Precursors; Acetylene; Propargyl; Benzene; Pyrene.

## Sumário

1 – Introdução	18
1.1 – Objetivos	20
1.2 - Estrutura da dissertação	20
2 - Revisão Bibliográfica	21
2.1 - Modelos de formação de fuligem	21
2.1.1 - Modelos Empíricos	22
2.1.2 - Modelos semi-empíricos	23
2.2 - Modelos de cinética química	30
2.2.1 - Modelo cinético de Wang e Frenklach (1997)	30
2.2.2 - Modelo de Appel e Frenklach (2000)	33
2.2.3 - Modelo de Blanquart et al. (2009)	36
2.2.4 - Modelo de Le Cong e Dagaut (2007)	41
2.2.5 - Modelo de D'Anna et al. (2010)	41
2.2.6 - Modelo cinético de Slavinskaya e Frank (2009)	43
2.3 - Sumário	45
2.4 - Considerações finais	46
3 - Metodologia	48
3.1 - Modelagem de um Reator Perfeitamente Misturado (PSR)	49
3.2 - Modelagem de um Reator Parcialmente Misturado (PaSR)	51
3.3 - Metodologia de análise dos resultados	52
3.4 - Considerações finais	56
4 - Resultados e discussão	57
4.1 – Considerações preliminares para estudos realizado com um reator perfeitamente misturado (PSR).	57
4.2 - Estudo da combustão do gás etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) em um reator perfeitamente misturado	57
4.2.1 - Considerações preliminares	57
4.2.2 – Análise das espécies químicas oxidantes	59
4.2.3 - Análise para o acetileno	63
4.2.4 - Análise para o propargil	69
4.2.5 - Análise para o benzeno	74

4.2.6 - Análise para o fenil	79
4.2.7 - Análise para o pireno	84
4.3 - Estudo da combustão do metano (CH <sub>4</sub> ) em um reator perfeitamente misturado (PSR)	86
4.3.1 - Considerações preliminares	86
4.3.2 - Análise das espécies oxidantes de fuligem	87
4.3.3 - Análise para o acetileno	92
4.3.4 - Análise para o propargil	96
4.3.5 - Análise para o benzeno	99
4.3.6 - Análise para o fenil	104
4.3.7 - Análise para o pireno	108
4.4 - Estudo da combustão do metano com ar em um reator parcialmente misturado (PaSR)	110
4.4.1 - Análise do perfil de temperatura	111
4.4.2 - Análise das espécies químicas	112
5 - Conclusões e Perspectivas	116
5.1 - Perspectivas	117
6 – Referências Bibliográficas	119

## Lista de Figuras

Figura 3.1 Taxa de produção do benzeno ( $A_1$ ) por diferentes reações elementares, quando é usado o modelo cinético de Appel et al. (2000) para o $\tau_R = 100$ ms e $\Phi = 2,2$ para combustão do etileno com ar.	55
Figura 4.2.1 - Temperatura em função do tempo de residência em um reator perfeitamente misturado para $\phi = 1,0; 1,5; 2,0$ e para os quatro mecanismos cinéticos em estudo.	58
Figura 4.2.2 - Fração molar do radical hidroxila e o perfil de temperatura $T$ (K) em função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	60
Figura 4.2.3 - Fração molar do gás oxigênio ( $O_2$ ) como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	62
Figura 4.2.4 - Fração molar do acetileno ( $C_2H_2$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	64
Figura 4.2.5 - Fração molar do propargil ( $C_3H_3$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	69
Figura 4.2.6 - Fração molar do benzeno ( $C_6H_6$ , $A_1$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	74
Figura 4.2.7 - Fração molar de fenil ( $C_6H_5$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	80
Figura 4.2.8 - Fração molar do Pireno ( $A_4$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b) e 1 ms (c). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	84
Figura 4.3.1 - Temperatura em função do tempo de residência em um reator perfeitamente misturado para $\phi = 1,0; 1,5; 2,0$ e para os quatro mecanismos cinéticos em estudo.	87
Figura 4.3.2 - Fração molar do radical hidroxila e o perfil de temperatura $T$ (K) em função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano. Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	88

Figura 4.3.3 - Fração molar do gás oxigênio (O <sub>2</sub> ) como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano. Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.	90
Figura 4.3.4 - Fração molar do acetileno como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.	92
Figura 4.3.5 - Fração molar do propargil como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.	96
Figura 4.3.6 - Fração molar do benzeno como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.	100
Figura 4.3.7 - Fração molar do fenil como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.	104
Figura 4.3.8 - Fração molar do Pireno em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a) e 10 ms (b).	108
Figura 4.4.1 - Variação da temperatura como função de $\xi$ para $\tau_R = 5$ ms e $\Phi = 1,5$ . Símbolos: PaSR, linhas : PSR .	111
Figura 4.4.2 - Evolução do fração molar média para o radical hidroxila (a), oxigênio molecular (b), acetileno (c), propargil (d) e benzeno (e) como função da razão dos tempo ( $\xi$ ) para $\tau_R = 5$ ms e $\Phi = 1,5$ .	113

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Mecanismo de crescimento seccional de espécies químicas para a fase de moléculas com alta massa molecular.	43
Tabela 3.1 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do pireno ( $A_4$ , $C_{16}H_{10}$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2009) (b) e Wang e Frenklach, (1997) (c) para combustão de metano com ar.	56
Tabela 4.2.1 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) et al. (2000) para fração molar do radical hidroxila (OH) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).	61
Tabela 4.2.2 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do gás oxigênio ( $O_2$ ) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).	63
Tabela 4.2.3 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do acetileno ( $C_2H_2$ ) para os modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).	65
Tabela 4.2.4 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do acetileno ( $C_2H_2$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).	68
Tabela 4.2.5 - Diferenças relativas (%) de fração molar ao modelo de Appel et al. (2000) para o propargil ( $C_3H_3$ ) para os modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).	70
Tabela 4.2.6- Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do propargil ( $C_3H_3$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).	73
Tabela 4.2.7 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para a fração molar de benzeno ( $A_1$ ) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).	75
Tabela 4.2.8 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do benzeno ( $A_1$ , $C_6H_6$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).	78

Tabela 4.2.9 - Diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para a fração molar de fenil ( $A_1$ ) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach, (1997) (a) Le Cong e Dagaut, (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).	82
Tabela 4.2.10 Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do fenil ( $A_1$ , $C_6H_5$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart el al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).	83
Tabela 4.2.11 - Diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para a fração molar de Pireno ( $A_4$ ) para os modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).	85
Tabela 4.2.12- Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do pireno ( $A_4$ , $C_{16}H_{10}$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart el al. (2005) (b) e Wang e Frenklach, (1997) (c).	86
Tabela 4.3.1 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do radical hidroxila (OH) de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).	89
Tabela 4.3.2 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do gás oxigênio ( $O_2$ ) para o modelo de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).	91
Tabela 4.3.3 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do acetileno para o modelo cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).	93
Tabela 4.3.4 Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do acetileno ( $C_2H_2$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart el al. (2009) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).	95
Tabela 4.3.5 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do propargil para o modelo de Wang e Frenklach, (1997) (a), Le Cong e Dagaut, (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).	97
Tabela 4.3.6- Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do propargil ( $C_3H_3$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart el al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).	98
Tabela 4.3.7 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do benzeno para o modelo de Wang e Frenklach, (1997) (a), Le Cong e Dagaut, (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).	101

Tabela 4.3.8 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do benzeno ( $A_1$ , $C_6H_6$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut, (2007) (c) e Wang e Frenklach, (1997) (d).	102
Tabela 4.3.9- Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do fenil para o modelo de Wang e Frenklach, (1997) (a), Le Cong e Dagaut, (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).	105
Tabela 4.3.10 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do fenil ( $A_1$ , $C_6H_5$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).	107
Tabela 4.3.11 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do pireno para o modelo de Wang e Frenklach, (1997) (a), e Blanquart et al. (2009) (b).	109
Tabela 4.3.12 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação $k(T)$ para a formação e destruição do pireno ( $A_4$ , $C_{16}H_{10}$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2009) (b) e Wang e Frenklach, (1997) (c).	109
Tabela 4.4.1 - Análise de $Y_i$ (%) para os modelos cinéticos de Apeel et al. (2000), Blanquart et al. (2005) e Wang e Frenklach (1997) para a temperatura (T), para o radical hidroxila (OH), para o oxigênio molecular ( $O_2$ ), para o acetileno ( $C_2H_2$ ), para o propargil ( $C_3H_3$ ) e o benzeno ( $A_1$ ).	112

## Lista de símbolos e nomenclaturas

### Nomenclatura

HACA	Reação de abstração de hidrogênio e adição de acetileno
IEM	<i>Interaction-by-Exchange-with-the-Mean</i> – iteração pela troca com a média
JSR	<i>Jet stirred reactor</i> – Reator de jato misturado
$M$	função fração mássica de fuligem
$N$	função densidade de fuligem
PAH	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i> - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
(PaSR)	Reator parcialmente misturado
PSR	Reator perfeitamente misturado
QRRK	Método Quântico de Rice-Ramsperger-Kassel
RRKM	Método Quântico de Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus

### Símbolos - Algarismos Gregos

$\beta_j$	coeficiente da temperatura para j-ésima reação elementar
$Y_i$	Razão entre as frações molares ou temperatura para as razões de tempo mistura.
$\eta$	parâmetro de eficiência de colisão
$\Phi$	riqueza da mistura
$\nu_{kj}$	coeficiente estequiométrico global
$\nu'_{kj}$	coeficiente estequiométrico da reação direta
$\nu''_{kj}$	coeficiente estequiométrico da reação reversa
$\mu, \mu'$	constantes empíricas do modelo de Arrhenius
$\xi$	Razão entre o tempo de residência $\tau_R$ e o tempo de mistura $\tau_m$
$\rho$	densidade da mistura. ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\rho_f$	densidade da fuligem ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\tau_m$	tempo de mistura (s)
$\tau_R$	tempo de residência (s)
$\dot{\omega}$	taxa de produção mássica

## Símbolos - Algarismos Romanos

$A_f$	área superficial da partícula de fuligem ( $m^2$ )
$A\alpha_i$	representação de espécies aromáticas para o modelo D'Anna et al. (2010)
$A_j$	constante pré-exponencial para j-ésima reação elementar
$a$	fator de escala da taxa de nucleação da fuligem
$a, l, m$ e $n$	constantes empíricas do modelo de Brookes e Moss (1999)
$b$	fator de escala da taxa de crescimento superficial da fuligem
$c$	constante do modelo de Kan et al. (1971)
$c_2$	primeiro fator de escala para o modelo de nucleação de PAH
$c_3$	segundo fator de escala para o modelo de nucleação de PAH
$c_5$	fator de escala da oxidação da fuligem para o OH
$c_6$	fator de escala da oxidação da fuligem para o $O_2$
$C_{Bf}$	concentração de combustíveis não queimados ( $kg\ m^{-3}$ )
$C_f$	concentração de fuligem ( $kg/m^3$ )
$C_O$	concentração de oxigênio atômico ( $kg\ m^{-3}$ )
$c_p$	calor específico a pressão constante ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )
$c_{p_{mix}}$	calor específico médio da mistura ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )
$D_f$	diâmetro da partícula de fuligem ( $m^2$ )
$E$	energia de ativação (kJ)
$h$	entalpia na saída do reator ( $J\ mol^{-1}$ )
$h_E$	entalpia espécie química na entrada do reator ( $J\ mol^{-1}$ )
$h_f^0$	entalpia de referência ( $J\ mol^{-1}$ )
$k_j^+(T)$	equação de Arrhenius
$\dot{m}$	vazão mássica ( $kg\ s^{-1}$ )
$M_C$	massa molecular do átomo de carbono ( $kg\ kmol^{-1}$ )
$m_{comb}$	massa do combustível (kg)
$m_f$	massa de fuligem (kg)
$M_P$	massa molar da fuligem ( $kg\ kmol^{-1}$ )
$N_A$	número de Avogadro ( $kmol^{-1}$ )
$n_p$	número de partículas

$P$	pressão (Pa)
$P_{O_2}$	pressão parcial de $O_2$ (Pa)
$P_{comb}$	pressão parcial do combustível (Pa)
$P_u$	pressão parcial do combustível não queimado (Pa)
$R$	constante universal dos gases ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )
$R\alpha_i$	representação de radicais aromáticos para o modelo D'Anna et al. (2010)
$r_j$	taxa global da j-ésima reação química elementar ( $s^{-1}m^{-3}$ )
$r_j^+$	taxa da reação direta ( $s^{-1}m^{-3}$ )
$r_j^-$	taxa da reação reversa ( $s^{-1}m^{-3}$ )
$T$	temperatura (K)
$t$	tempo (s)
$V$	volume do reator ( $m^3$ )
$V_u$	volume da zona de formação de fuligem ( $m^3$ )
$V_{NTP}$	volume ( $m^3$ ) do cilindro nas condições normais de temperatura e pressão
$W_i$	massa molar da i-ésima espécie química. ( $kg\ kmol^{-1}$ )
$X_i$	fração molar da i-ésima espécie química
$Y_i$	fração mássica i-ésima espécie química

## 1 Introdução

A formação de fuligem durante o processo de combustão influencia a transferência de calor por radiação, sendo através desse modo de transferência que equipamentos, como caldeiras e fornos industriais, transferem uma parte da sua energia do combustível para carga. Entretanto, a fuligem pode causar problemas nos equipamentos utilizados nesses processos e também ser prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente. Sob a denominação fuligem são usualmente classificadas partículas nanométricas compostas majoritariamente de carbono, com algum hidrogênio, produto da combustão incompleta de hidrocarbonetos com o ar.

O processo de combustão, utilizado em transporte, manufatura e geração de energia, é responsável por uma parcela expressiva da emissão de fuligem na atmosfera (Viloi et al., 1999). Assim, a fuligem formada durante o processo de combustão pode ser considerada um poluente. De fato, a presença de particulado muito fino na atmosfera vem se tornando alvo de preocupações cada vez maiores devido a problemas relacionados à saúde humana e a problemas climáticos (Viloi et al., 1999). Estudos epidemiológicos sugerem associação entre a exposição a partículas finas (diâmetro  $< 10 \mu\text{m}$ ) e o aumento da taxa de mortalidade. As doenças respiratórias são intimamente ligadas a partículas ultrafinas (diâmetro  $< 0,1 \mu\text{m}$ ), as quais são principalmente geradas por processos de combustão, e não que por outras fontes de geração de particulado como, por exemplo, a mineração e a atividade vulcânica (Schwartz, 1994).

Partículas que possuem carbono em sua composição representam metade da massa de partículas finas e ultrafinas presentes na atmosfera. Analisando o tamanho, a concentração e as propriedades ópticas das partículas de fuligem, infere-se que estas desempenham um papel importante no balanço radiativo da atmosfera, pois capturam a radiação solar incidente contribuindo para os efeitos de aquecimento global (Viloi et al., 1999).

A formação de fuligem tem grande impacto nas aplicações de engenharia, como motores a combustão interna, fornos industriais, turbinas à gás e demais aplicações que utilizam processos de combustão. A presença de fuligem eleva a transferência de calor por radiação, o que altera a distribuição de

temperatura nos equipamentos. Isso resulta em aumento de temperatura nas paredes das câmaras de combustão (Blacha et al., 2012). Além disso, partículas de fuligem podem danificar palhetas de turbogeradores e turbinas aeronáuticas e podem tornam aviões militares suscetíveis à detecção (Skeen et al., 2010).

Logo, o conhecimento dos processos e etapas para a formação de fuligem são cruciais para a redução das emissões, para mitigar os efeitos nefastos à saúde humana, ao balanço radiativo atmosférico e para auxiliar o projeto de equipamentos industriais.

A formação de fuligem vem sendo estudada por diversos grupos de pesquisa nas últimas décadas, entretanto, ainda não é um problema totalmente entendido devido à sua natureza multi-escalar e ao seu complexo mecanismo de formação. Uma das razões pela qual a formação de fuligem ainda não é um problema completamente superado é a má compreensão dos mecanismos cinéticos que formam os precursores de fuligem.

De fato, as espécies químicas envolvidas no processo de formação de fuligem exercem um papel fundamental para o entendimento desse mecanismo e para realizar a sua modelagem matemática. Em todas as etapas de formação de fuligem existem espécies químicas chaves. Algumas espécies químicas são as responsáveis pelo processo de nucleação, sendo geralmente as espécies aromáticas e poliaromáticas. O acetileno tem um papel importante na etapa de crescimento superficial. Além dessa etapa, em muitos modelos de formação de fuligem o acetileno também está presente na etapa de nucleação de fuligem. Já para a oxidação da fuligem, o oxigênio molecular e a hidroxila são as espécies químicas mais importantes. As etapas de formação da fuligem são discutidas mais profundamente no capítulo 2.

Os modelos de formação de fuligem e os mecanismos cinéticos detalhados têm um papel fundamental para a análise dos processos de combustão. O entendimento de como ocorrem os processos de formação de fuligem tem como principal objetivo a predição, o controle da formação e a melhoria das ferramentas computacionais.

## 1.1 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é realizar um estudo comparativo de modelos cinéticos químicos das principais espécies responsáveis pelo processo de formação e oxidação da fuligem em misturas de metano ( $\text{CH}_4$ ) e etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) com o ar. As razões para a escolha dessas espécies químicas serão detalhadas mais adiante. Para este fim, são comparadas as concentrações destas espécies químicas em um reator perfeitamente misturado (PSR) e um reator parcialmente misturado (PaSR). Nessa análise são analisados os efeitos do tempo de residência ( $\tau_R$ ) e da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) sobre as espécies químicas relevantes no processo formação de fuligem.

## 1.2 Estrutura da dissertação

Essa dissertação é apresentada em um total de cinco capítulos divididos da seguinte maneira:

Capítulo 1: introdução e o objetivo da dissertação.

Capítulo 2: apresenta o estado da arte dos modelos cinéticos usados para descrever o processo de formação de fuligem e a interação entre os modelos cinéticos com os modelos de formação de fuligem.

Capítulo 3: descreve a metodologia utilizada para modelar os dois tipos de reatores considerados, isto é, o reator perfeitamente misturado (PSR) e o reator parcialmente misturado (PaSR).

Capítulo 4: apresenta e discute resultados obtidos com os modelos cinéticos para as principais espécies químicas envolvidas no processo de formação e oxidação da fuligem, para misturas de metano ( $\text{CH}_4$ ) e etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) com ar, com ênfase na análise da influência do tempo de residência e da riqueza da mistura.

Capítulo 5: apresenta conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos modelos cinéticos utilizados para a previsão da formação de fuligem em combustão, assim como os modelos matemáticos utilizados para a modelagem das diversas etapas de produção e oxidação das partículas de fuligem. Primeiramente, serão apresentados os modelos matemáticos de formação de fuligem, para mostrar que a iteração entre estes e o processo de combustão é feita através de algumas espécies químicas, que são obtidas através dos modelos de cinética química detalhada.

### 2.1 Modelos de formação de fuligem

O objetivo principal dessa seção é recapitular os principais modelos de formação de fuligem encontrados na literatura. Geralmente, esses modelos são divididos em três tipos: Modelos empíricos, modelos semi-empíricos e modelos com cinética química detalhada de fuligem. Os modelos de cinética química detalhado são apresentados na seção 2.2. Sendo assim, nesta seção são apresentados apenas os modelos empíricos e semi empíricos. O foco é ilustrar como os modelos de cinética química interagem com os modelos de formação de fuligem.

O processo de formação de fuligem é um processo controlado por reações químicas, e estas não ocorrem em apenas um passo. Classicamente, a formação de fuligem é subdivida em quatro etapas principais: a nucleação, a aglomeração, o crescimento superficial e oxidação. Estas etapas serão discutidas com mais detalhes ao decorrer dessa seção.

### 2.1.1 Modelos Empíricos

Os modelos empíricos são modelos simples e de baixo custo computacional, sendo restritos a um tipo de combustível e para uma determinada faixa de condições de operações. Esses modelos tem forte ligação com as condições experimentais utilizadas para a sua calibração (Kennedy, 1997).

Foi proposto por Kan et al. (1971), para a modelagem de emissão de fuligem para motores a diesel, um modelo que determina o diâmetros das partículas de fuligem emitidas em várias condições de operação do motor, em diversas configurações de carga e velocidades. A taxa de formação das partículas de fuligem é modelada pela seguinte correlação:

$$\frac{dC_f}{dt} = c \frac{V_u}{V_{NTP}} P_u \Phi^n e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}, \quad (2.01)$$

onde  $C_f$  é a concentração de fuligem,  $c$  é uma constante do modelo,  $V_u$  é o volume da zona de formação de fuligem,  $V_{NTP}$  é o volume do cilindro nas condições normais de temperatura e pressão,  $P_u$  é a pressão parcial do combustível não queimado,  $T$  é a temperatura,  $t$  é o tempo,  $R$  a constante universal dos gases,  $E$  a energia de ativação e  $\Phi$  a riqueza da mistura. Como é possível analisar, a abordagem do modelo acima não pretende descrever os processos que ocorrem dentro do volume de controle, tendo como objetivo apenas quantificar as emissões de fuligem. Isso também pode ser notado no exemplo abaixo.

Eldman e Harsha (1978) apresentam um modelo que inclui separadamente uma dependência de primeira ordem para a concentração de

combustíveis não queimados  $C_{Bf}$  e a concentração de oxigênio atômico  $C_O$ . Por exemplo, para o querosene de aviação aplicado em turbinas a gás é dado por,

$$\frac{dC_f}{dt} = 4,4 \times 10^{17} C_{Bf} e^{\frac{-12100}{T}} - 3 \times 10^9 C_O e^{\frac{-7800}{T}}. \quad (2.02)$$

### 2.1.2 Modelos semi-empíricos

Os modelos semi-empíricos incluem uma descrição detalhada da cinética química de formação do acetileno e, por vezes, dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), mas simplificada para a fuligem. Para acoplar a fase gasosa dos modelos cinéticos e a fuligem, são introduzidos modelos matemáticos que utilizam como parâmetro algumas espécies químicas consideradas chaves para o processo de formação de fuligem (Blacha et al., 2012). Os modelos mais simplificados utilizam apenas o acetileno como espécie responsável pelo processo de formação de fuligem. Os modelos mais sofisticados utilizam espécies aromáticas, como o benzeno, fenil, naftaleno e até pireno.

Geralmente os modelos de formação de fuligem utilizam duas equações de conservação, uma para descrever a fração mássica de fuligem ( $M$ ) e a outra para escrever a densidade de número de partículas fuligem ( $N$ ) (Blacha et al., 2012).

$$\frac{DM}{Dt} = \left(\frac{dM}{dt}\right)_{Nuc} + \left(\frac{dM}{dt}\right)_{CS} + \left(\frac{dM}{dt}\right)_{ox}, \quad (2.03)$$

$$\frac{DN}{Dt} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{Nuc} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{Coag}, \quad (2.04)$$

onde o sub índice  $Nuc$  representa a parcela de nucleação da fuligem,  $CS$  a parcela de crescimento superficial da fuligem,  $Ox$  a parcela de oxidação da fuligem e  $Coag$  representa os efeito da coagulação das partículas de fuligem. Essas equações podem ter variações quanto a complexidade de suas parcelas.

Tao et al. (2005) apresentam um modelo de formação de fuligem simplificado, que é utilizado para prever a formação de fuligem em motores a diesel. É um modelo composto de uma equação para descrever o acoplamento entre a fase gasosa e a fuligem.

$$\frac{dm_f}{dt} = \frac{dm_f}{dt}_{form} - \frac{dm_f}{dt}_{ox}, \quad (2.05)$$

sendo consideradas apenas duas etapas, a formação da fuligem e a sua oxidação.

Neste equação  $m_f$  representa a massa de fuligem, sendo que a parcela de formação e oxidação da fuligem são modeladas pelas seguintes equações:

$$\left(\frac{dm_f}{dt}\right)_{form} = A_f m_{comb} P_{comb}^{0,5} e^{-E/RT}, \quad (2.06)$$

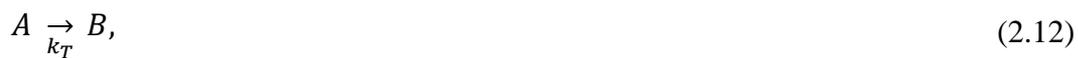
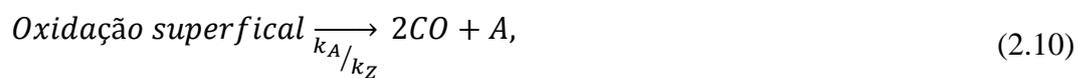
$$\left(\frac{dm_f}{dt}\right)_{ox} = \frac{6m_f}{\rho_f D_f} M_C \left[ \left(\frac{k_A P_{O_2}}{1 + k_Z P_{O_2}}\right) x_A + k_B m_{comb} (1 - x_A) \right], \quad (2.07)$$

$$x_A = \left(1 - \frac{k_T}{k_B P_{O_2}}\right)^{-1}. \quad (2.08)$$

onde  $D_f$  é o diâmetro da partícula de fuligem, neste caso considerada como tendo 25 nm,  $M_C$  é a massa molecular do átomo de carbono,  $A_f$  é a área superficial da

partícula de fuligem,  $m_{comb}$  é a massa do combustível,  $P_{O_2}$  é a pressão parcial de  $O_2$  e  $P_{comb}$  é a pressão parcial do combustível.

A oxidação da partícula de fuligem é modelada por quatro reações químicas, envolvendo duas reações com sítios ativados na superfície da partícula de fuligem, sendo que as reações que ocorrem no sítio A são as mais significativamente reativas do que as que ocorrem no sítio B.



as constantes  $k_A$ ,  $k_B$ ,  $k_T$  e  $k_Z$  são modeladas pelas seguintes equações de Arrhenius

$$k_A = 20e^{(-15100/T)}, \quad (2.13)$$

$$k_Z = 21,3e^{(2060/T)}, \quad (2.14)$$

$$k_B = 4,46 \times 10^{-3}e^{(-7640/T)}, \quad (2.15)$$

$$k_T = 1,51 \times 10^5e^{(-48800/T)}, \quad (2.16)$$

O modelo desenvolvido por Brookes e Moss (1999) descreve os termos chaves para a formação de fuligem. São modelados a nucleação, a coagulação, o crescimento superficial e a oxidação da partícula de fuligem. Nesse modelo estas partículas são consideradas como sendo esféricas. O acetileno é considerado como a espécie precursora da fuligem e, também, como responsável

pelo crescimento superficial da partícula de fuligem. A hidroxila (OH) é a única espécie responsável pelo processo de oxidação da fuligem.

A taxa de formação da densidade de fuligem é representada por:

$$\frac{dN}{dt} = N_A a \left( \frac{X_{C_2H_2} P}{RT} \right)^l e^{-21100/T} - \left( \frac{24RT}{\rho_{C_2H_2} N_A} \right)^{1/2} D_f^{1/2} N^2. \quad (2.17)$$

O primeiro termo do lado direito representa a função da nucleação da partícula de fuligem, como sendo função do acetileno e o segundo termo representa a parcela de coagulação da fuligem. Os termos de produção e oxidação da fração mássica de fuligem são:

$$\left( \frac{dM}{dt} \right)_p = [M_p a e^{-21100/T} + b e^{-12100/T}] \cdot \left[ (\pi N) \left( \frac{6M}{\rho_f} \right)^2 \right]^{n/3} \left( \frac{X_{C_2H_2} P}{RT} \right)^{l+m}, \quad (2.18)$$

onde  $a$  é um fator de escala da taxa de nucleação da fuligem,  $b$  é o fator de escala da taxa de crescimento superficial da fuligem,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\rho_f$  é a densidade da fuligem e  $P$  é a pressão. Nesse modelo  $a$ ,  $l$ ,  $m$  e  $n$  são constantes empíricas do modelo que dependem das condições de operação e tipo de combustível. A taxa de oxidação é dada por

$$\left( \frac{dM}{dt} \right)_{ox} = 4,2325 \frac{X_{OH} P}{RT} \sqrt{T} \left[ (\pi N) \left( \frac{6M}{\rho_f} \right)^2 \right]^{1/3}. \quad (2.19)$$

Weng et al. (2003) compilaram um modelo de formação e oxidação de fuligem com duas equações de transporte, as quais se encaixam no esquema geral descrito pelas equações (2.03) e (2.04). O modelo de Weng et al (2003) é mais complexo do que os anteriores, pois utiliza mais espécies químicas no processo de

nucleação e oxidação da fuligem do que o de Brookes e Moss (1999). Para a descrição da nucleação de fuligem é utilizado o modelo proposto por Hall et al. (1997) para chamas laminares de metano. Esse modelo considera reações de formação de espécies de dois e três anéis aromáticos em sua composição ( $C_{10}H_7$  e  $C_{14}H_{10}$ ) a partir do acetileno, do benzeno e do radical fenil, baseadas nas reações químicas:



$$\begin{aligned} \left(\frac{DN}{Dt}\right)_{Nuc} = & 8 \cdot \left\{ c_2 \frac{N_A}{M_P} \left[ \rho^2 \left( \frac{Y_{C_2H_2}}{W_{C_2H_2}} \right)^2 \frac{Y_{C_6H_5} W_{H_2}}{W_{C_6H_5} Y_{H_2}} \right] e^{\frac{-4378}{T}} + \right. \\ & \left. \cdot c_3 \frac{N_A}{M_P} \left[ \rho^2 \frac{Y_{C_2H_2}}{W_{C_2H_2}} \frac{Y_{C_6H_6} W_{H_2}}{W_{C_6H_6} Y_{H_2}} \right] e^{\frac{-6390}{T}} \right\}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde  $c_2$  é o primeiro fator de escala para o modelo de nucleação de PAH,  $c_3$  é o segundo fator de escala para o modelo de nucleação de PAH e  $M_P$  é a massa molar da fuligem.

Para a modelagem da coagulação leva-se em conta o fator de frequência de colisão definido por Puri et al. (1993), na qual as partículas de fuligem tem uma distribuição monodispersa e são esféricas:

$$\left(\frac{DN}{DT}\right)_{coag} = - \left[ \left( \frac{24RT}{\rho_f N_A} \right) \left( \frac{6MN^{11}}{\pi \rho_f} \right)^{1/3} \right]^{1/2} \quad (2.23)$$

No modelo de Wang et al. (2003) o crescimento superficial tem como espécie química responsável o acetileno, e é governado por dois fatores: a quantidade de acetileno disponível na chama e o número de sítios ativos na superfície da fuligem:

$$\left(\frac{DM}{Dt}\right)_{CS} = b \left(\rho \frac{Y_{C_2H_2}}{W_{C_2H_2}}\right) e^{\frac{-12100}{T}} \left[ (\pi N) \left(\frac{6M}{\rho_f}\right)^2 \right]^{1/3}, \quad (2.24)$$

A oxidação da fuligem é efetuado pelo radical hidroxila e pela molécula de oxigênio.

$$\left(\frac{DM}{Dt}\right)_{ox} = - \left( c_5 \eta \rho \frac{Y_{OH}}{W_{OH}} + c_6 \rho \frac{Y_{O_2}}{W_{O_2}} e^{\frac{-19778}{T}} \right) \sqrt{T} \left[ (\pi N) \left(\frac{6M}{\rho_f}\right)^2 \right]^{1/3}, \quad (2.25)$$

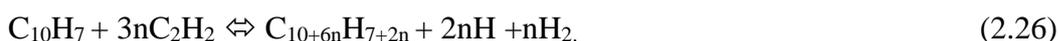
onde  $c_5$  é o fator de escala da oxidação da fuligem para o OH,  $c_6$  é o fator de escala da oxidação da fuligem para o O<sub>2</sub> e  $\eta$  é o parâmetro de eficiência de colisão, o qual se refere à colisão de um único átomo de carbono removido de uma molécula de fuligem. Em Weng et al. (2003) esse valor é de 0,13.

Appel et al. (2000) apresentam um modelo cinético que abrange a modelagem de PAH com até quatro anéis aromáticos (pireno) em sua composição. A nucleação da fuligem utiliza o pireno como espécie responsável por esse processo. As reações de crescimento superficial da fuligem são modeladas com reações de abstração de hidrogênio e adição de acetileno (HACA).

As reações de oxidação superficial da fuligem utilizam o oxigênio molecular e o radical hidroxila como espécies químicas responsáveis por esse processo. A evolução das partículas de fuligem durante as fases de nucleação,

coagulação, condensação de PAH, e reações superficiais é descrita pela equação de coagulação de Smoluchowski pelo método de momentos. A oxidação da fuligem prossegue através de reações superficiais em sítios ativados (Appel et al., 2000).

Smooke et al. (2005) propõem um modelo de formação de fuligem baseado em uma sequência de crescimento do naftalenil ( $C_{10}H_7$ ) para o pirenil ( $C_{16}H_9$ ), através de uma sequência de reações de abstração de hidrogênio e adição de acetileno. Esse caminho reacional é extrapolado para as demais reações de crescimento de PAH através da reação,



É assumido um estado de quase estacionário para as concentrações intermediárias dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. O crescimento das espécies aromáticas policíclicas através da reação (2.26), limitada apenas à fase de nucleação da fuligem, é limitada pelo valor máximo de  $n$  que, neste caso, é de 21. O crescimento superficial ocorre apenas por reações químicas superficiais com adição de acetileno. O modelo de oxidação da fuligem tem como base o OH e o  $O_2$ . O crescimento superficial e as taxas de oxidação são proporcionais a área superficial das partículas de fuligem, que nesse caso apresentam um formato esférico. A dinâmica das partículas de fuligem é modelada com métodos utilizados para descrição de aerossóis, os quais descrevem a coagulação dessas partículas, as reações químicas entre essas partículas e a conversão entre a fase gasosa e a fase sólida. A técnica empregada é baseada na repartição das partículas de fuligem pelo seu tamanho, aplicando o método seccional, e considerando que

cada uma destas secções apresenta uma equação de conservação e uma equação de Arrhenius para descrever as reações químicas de formação e oxidação.

## **2.2**

### **Modelos de cinética química**

Os modelos cinéticos apresentados nesse capítulo têm como foco a formação de elementos que influenciam o processo de formação de fuligem. São apresentadas com mais detalhes as principais espécies, reações químicas e as particularidades de cada um dos modelos cinéticos escolhidos. Mais adiante, no capítulo 4, são discutidos os resultados obtidos com quatro mecanismos cinéticos diferentes, aqueles para os quais é possível se dispor das constantes cinéticas e das propriedades termodinâmicas.

#### **2.2.1**

##### **Modelo cinético de Wang e Frenklach (1997)**

O primeiro mecanismo a ser apresentado nesta análise foi proposto por Wang e Frenklach (1997), o qual inclui um modelo de cinética química detalhada dos principais PAH responsáveis pela formação da fuligem. O desenvolvimento desse mecanismo foi feito com o auxílio de resultados experimentais obtidos em um tubo de choque, em diversas configurações de chamas difusivas de etileno e de acetileno em baixa pressão e a partir de resultados baseados em modelos de mecânica quântica. Os mecanismos reacionais para os PAH são testados pelos autores através de medição da fuligem em chamas laminares difusivas em regime permanente. Os combustíveis utilizados para o desenvolvimento do mecanismo cinético são o acetileno e etileno.

O mecanismo cinético de Wang e Frenklach (1997) é baseado em 527 reações químicas envolvendo 99 espécies químicas. Originalmente esse mecanismo havia sido concebido para descrever a combustão de espécies com até três átomos de carbonos em sua composição.

O mecanismo cinético, as propriedades termodinâmicas e de transporte para os sistemas químicos H/O, C<sub>1</sub>H<sub>x</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> são os mesmos que no

mecanismo de Frenklach et al. (1995). Entretanto modificações foram realizadas pelos autores visando melhor descrever as reações do acetileno e do etileno. A primeira destas mudanças transforma a reação  $T\text{-CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{OH}$  para  $T\text{-CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}$ , o que permite melhor prever a concentração do hidrogênio atômico em chamas de acetileno (Koshi et al., 1992). A segunda modificação é a atualização das taxas de reação de  $\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ , baseando-se em dados experimentais de Farhat et al. (1993). A terceira é baseada nas análises de QRRK – Quantum Rice-Ramsperger-Kassel - de Bozzelli e Dean (1993), onde são modificadas as taxas de reação para três caminhos da reação  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ , sendo eles:  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{O}$  e  $\text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$ .

Para melhor descrever o processo de formação e consumo de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) são adicionadas, por Wang e Frenklach (1997), as seguintes reações ao modelo:



Segundo Wang e Frenklach (1997), o propargil ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) é uma das principais espécies químicas responsáveis pelo processo de formação de espécies aromáticas. Sendo assim, para melhorar a predição da formação do propargil, são adicionadas ao modelo as seguintes reações químicas:



onde T-CH<sub>2</sub> e S-CH<sub>2</sub> são o metileno tripleto e o singleto, respectivamente.

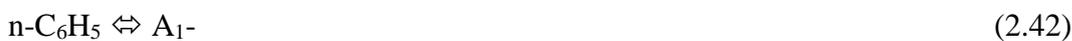
Segundo Wang e Frenklach (1997) a reação de combinação do propargil com ele mesmo é uma reação muito rápida, sendo predominante em relação aos demais caminhos reacionais para a formação do benzeno ( $A_1$ ) e fenil ( $A_1^-$ ).





Estas reações de combinação do propargil podem ser consideradas como sendo em uma única etapa, hipótese esta verificada em experimentos realizados em tubo de choque. Entretanto, Wang e Frenklach (1997) notam que existem muitas reações elementares que podem formar outras espécies como, por exemplo, o  $\text{C}_6\text{H}_6$  de cadeia linear.

Porém, as reações com o propargil não são os únicos canais de formação do benzeno e de fenil. São fundamentais nesse processo, e encontram-se no mecanismo, as reações:



Wang e Frenklach (1997) indicam que as reações (2.24) e (2.35) passam, preferencialmente, por um processo de isomerização transformando-se em  $\text{i-C}_4\text{H}_3$  e  $\text{i-C}_4\text{H}_5$  antes de formarem o benzeno.

Em relação à reação (2.37), Wang e Frenklach (1997) indicam que existem incertezas no cálculo das constantes reacionais, pois não são encontrados resultados concordantes nos cálculos realizados por métodos de física quântica. Além disso, há uma lacuna na investigação experimental das reações envolvendo o radical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ . Sendo assim, são utilizadas as constantes calculadas pelo

método RRKM – Método Quântico de Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus - realizados por Yu e Lim (1994).

No que diz respeito aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), o mecanismo cinético envolve reações até o pireno ( $C_{16}H_{10}$ , A<sub>4</sub>). Para determinar as reações de formação envolvendo os PAH, Wang e Frenklach (1997) realizam duas considerações. A primeira relaciona-se com a formação dessas espécies: apenas são consideradas como parte do mecanismo as reações de abstração do hidrogênio atômico e a adição do acetileno (HACA). A segunda consideração diz respeito à constituição das taxas de reação pois, para os PAH, não existiam muitos estudos em relação às taxas de formação, sendo assim, é assumido pelos autores, por semelhança entre as reações, os mesmos coeficientes de Arrhenius utilizados nas reações com o benzeno e com o fenil.

O mecanismo proposto por Wang e Frenklach (1997) é validado com experimentos encontrados na literatura. Este modelo cinético é validado para experimentos em chamas laminares difusivas. Para esses experimentos são utilizados, como combustíveis, o acetileno e o etileno. Mais detalhes sobre o arranjo experimental podem ser encontrados no trabalho. Os resultados mais expressivos são em relação a produção das espécies químicas relevantes e as espécies intermediárias do processo de formação fuligem. Em relação às espécies intermediárias são comparadas as seguintes espécies químicas:  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_3$ ,  $C_4H_2$ ,  $C_4H_3$ ,  $C_4H_4$ ,  $C_4H_5$ ,  $C_4H_6$  e  $C_6H_2$ . É relatado pelos autores que há uma boa predição para essas espécies químicas.

Analisando as espécies químicas aromáticas, nota-se que há uma formação de benzeno maior que nos experimentos. Os autores atribuem isso, principalmente, à reação  $C_3H_3 + C_3H_3 \rightleftharpoons A_1$ , para o qual há pouco conhecimento na literatura disponível (naquele momento). Apesar dessa maior predição, os autores assume de os resultados estão dentro de uma faixa aceitável. Para as espécies poliaromáticas analisadas, naftaleno, bifenil, 1,2 - dietinilbenzeno, nafitilacetileno, fenilacetileno, estireno e o pireno, tem uma boa predição em relação às condições analisadas.

### 2.2.2

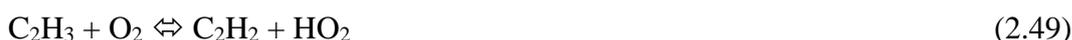
#### Modelo de Appel et al. (2000)

Appel et al. (2000) atualizaram o modelo de Wang e Frenklach (1997) visando melhor descrever o processo de formação de fuligem. Além de combinar desenvolvimentos em reações em fases gasosas e, mais especificamente, da química de aromáticos, são agregados ao mecanismo cinético original modelos de coagulação de partículas de fuligem, agregação das partículas de fuligem e submodelos de crescimento superficial.

A fim de validar esse desenvolvimento, o novo modelo é comparado com resultados experimentais existentes da formação de espécies aromáticas, frações volumétricas de fuligem, diâmetro das partículas de fuligem, em nove diferentes configurações de chamas laminares difusivas de etileno, etano e acetileno. Mais informações a respeito dos experimentos utilizados podem ser encontrados em Appel et al. (2000).

O processo de modificação e atualização dos modelos cinéticos corresponde à modificação e inclusão de 24 reações ao modelo, sendo 13 exclusivas para os PAH. Durante este processo de atualização, atenção especial é dada a duas espécies químicas, o acetileno e o pireno. Appel et al. (2000) indicam que a primeira espécie é a principal responsável pelo crescimento superficial das partículas de fuligem e formação dos PAH, enquanto que a segunda responde pela nucleação da fuligem.

As análises de sensibilidade e dos caminhos de reação realizadas por Appel et al. (2000) identificam que a oxidação do vinil ( $C_2H_3$ ) é importante para o mecanismo cinético de combustão de algumas espécies, como por exemplo, o etileno, pois é o primeiro radical intermediário crítico. Assim, são inseridas no mecanismo as três reações:



Os coeficientes de reação foram obtidos do método QRRK, baseando-se no estudo de Mebel et al. (1996).

Ao serem comparados os perfis de concentração do acetileno e do pireno obtidos em chama difusiva de acetileno, a concentração de acetileno e do pireno são maiores do que os valores experimentais (Appel et al, 2000). A fim de

aprimorar a previsão da concentração de acetileno são adicionadas as seguintes reações:



Para melhorar a predição do benzeno é realizada uma análise de sensibilidade dos caminhos reacionais, a qual indica, novamente, que a reação  $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{A}_1$  é o principal caminho de formação do benzeno. Além disso, essa reação é importante para a formação de várias outras espécies, como o naftaleno, o fenantreno e o pireno. Sem essa reação, toda a cadeia de formação das espécies formadoras de fuligem estaria prejudicada. Sendo assim, é proposta por Appel et al. (2000) a modificação da constante pré-exponencial reação de  $2,0 \times 10^{12}$  (Wang e Frenklach, 1997) para  $5,0 \times 10^{12}$ . Antes desta modificação, a fração molar de benzeno medida em uma chama de etileno havia sido subprevista por um fator 5 em relação aos resultados experimentais. Com as modificações apresentadas, o resultado numérico prevê a formação de benzeno como sendo de cerca de uma ordem de grandeza maior em relação aos resultados experimentais. Além disso, as frações molares de outras espécies aromáticas são modificadas. Antes das mudanças, as diferenças apresentadas pelos resultados experimentais indicam uma menor quantidade de naftaleno, fenantreno, e pireno por um fator 5, 30 e 120, respectivamente, em relação aos resultados numéricos. Após as modificações, esses mesmos fatores foram reduzidos para 3, 4 e 10. Sendo assim, Appel et al. (2000) constatam uma melhora na predição dessas espécies químicas.

Dadas as limitações associadas às medições experimentais do naftaleno, fenantreno, e pireno, Appel et al. (2000) consideram que os resultados obtidos pelo modelo proposto são aceitáveis em relação aos experimentos que serviram para a base de comparação.

Segundo Bittner e Howard (1981), as reações envolvendo vinilacetileno contribuem diretamente para a formação da maior parte do naftaleno e fenantreno, via reação de condensação dos anéis aromáticos. Isso acontece basicamente via a migração do hidrogênio atômico. As reações de condensação também são importantes para a formação do bifenil ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) através

da reação entre o benzeno ( $A_1$ ) e o fenil ( $A_1^-$ ). Considera-se que a migração do hidrogênio atômico ocorre em um lapso de tempo muito rápido, podendo ser aproximada por um processo instantâneo.

Frenklach (1985) indica que outra espécie que contribui para o crescimento das espécies aromáticas é o acenafteno ( $C_{12}H_{10}$ ). A adição dessa espécie ao mecanismo cinético contribui diretamente para a formação de espécies aromáticas. Isso ocorre pela migração de átomos de hidrogênio que promovem rotas de reações de abstração de hidrogênio atômico, as quais aceleram os passos de formação do acenafteno ( $C_{12}H_{10}$ ). Além disso, a partir destas reações abre-se a possibilidade de inclusão das reações de formação de espécies maiores, como o 4-fenantril ( $C_{14}H_9$ ), através da adição de acetileno ao acenafteno. Nota-se que o acetileno tem papel importante nas reações de formação do pireno, visto que a reação de adição do acetileno ao 4-fenantril é responsável diretamente pelo processo de formação dessa espécie química.

### 2.2.3 Modelo de Blanquart et al. (2009)

Blanquart et al. (2009) apresentam um modelo de cinética química elaborado para prever a combustão de uma ampla faixa de combustíveis (desde  $C_1$  até  $C_8$ ). Assim, destaca-se em relação aos demais modelos precedentes, que não são tão abrangentes. Dentre as espécies químicas consideradas, encontram-se algumas que têm um interesse especial para aplicações de engenharia, como o querosene para uso na aviação, diesel e gasolina em motores de automóvel, por exemplo. O modelo é ajustado para descrever a combustão de 12 espécies químicas diferentes. São testados o metano, o acetileno, o etano, o etileno, o propano, o propino, o propeno, o 1,3 butadieno, o benzeno, o tolueno, o n-heptano e o iso-octano. Esses ajustes são realizados com base em comparações com experimentos que medem o tempo de atraso de ignição, a velocidade de chama laminar e a formação de poluentes. Este é um mecanismo cinético com 1651 reações químicas envolvendo 149 espécies químicas.

A construção desse mecanismo cinético é baseada em diversos outros, sendo cada um deles é validado para diferentes espécies químicas. A cinética química dos combustíveis a base de hidrocarboneto depende fortemente da

química das moléculas dos hidrocarbonetos menores, mas apenas fracamente daquela das maiores cadeias carbônicas. Baseado nessa observação, Blanquart et al. (2009) constroem o mecanismo em vários estágios, cada um desses correspondendo a um dado tipo de hidrocarboneto. Primeiramente, são consideradas reações químicas para combustíveis com um e dois átomos de carbono, tais como o metano, etano e acetileno. Após essa etapa, são adicionados os mecanismos cinéticos para descrever a cinética química de hidrocarbonetos com três e quatro carbonos. Finalmente, são adicionadas as reações descrever a combustão das espécies aromáticas e dos grandes alcanos (iso-octano e n-heptano).

O mecanismo cinético usado para descrever a transformação química de combustíveis com até dois átomos de carbono tem como base o GRI-MECH versão 3.0. Além disso, são propostas modificações de algumas taxas de reação, para melhor prever a velocidade de queima para o acetileno e etileno (Wang, 2001) e o tempo de atraso de ignição do acetileno (Laskin e Wang, 1999). Sendo assim, são adicionadas as seguintes reações ao modelo GRI-MECH versão 3.0:



As espécies químicas envolvendo três ou quatro átomos de carbono em sua composição possuem um papel especial na formação de fuligem, pois agem como intermediários na formação dos PAH. A fim de melhor descrever as reações com três átomos de carbono em sua molécula Marinov et al. (1996) incluíram as reações de adição do metil ( $\text{CH}_3$ ) ao acetileno.





A reação do acetileno com o metileno ( $\text{CH}_2$ ) é uma rota importante para a formação de espécies com três átomos de carbono. É verificado por Blitz et al. (2000) e Yu et al. (2005) que essa reação leva a formação do ciclopropano ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), que posteriormente forma o aleno (A- $\text{C}_3\text{H}_4$ ) ou o propino (P- $\text{C}_3\text{H}_4$ ), que por fim vão se decompor em propargil ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ).

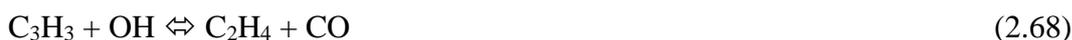
A conversão do  $\text{C}_3\text{H}_4$  e seus isômeros em propargil tem como principais reações:



A reação do radical propargil com o oxigênio molecular é calculada teoricamente por Hahn et al. (2001), e esta reação é a que mais consome o propargil:



As reações do propargil com outras espécies oxigenadas não são bem conhecidas, sendo que as taxas de reação correspondentes são estimadas através de reações similares com o acetileno e o etileno. As reações consideradas do propargil com a hidroxila são:



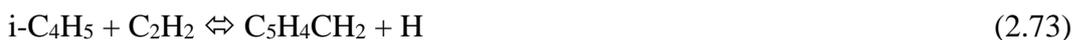
O mecanismo cinético para as espécies aromáticas é derivado do trabalho de (Zong e Bozzelli, 1997, 1998) de oxidação do ciclopentadieno e

benzeno. O trabalho de Oehlschlaeger et al. (2006) é a base usada para descrever a oxidação do tolueno.

O processo de formação do benzeno é dividido em duas etapas: A primeira corresponde às reações de adição de acetileno aos radicais  $C_4H_3$  e  $C_4H_5$ . Segundo Blanquart et al. (2009) essas reações são importantes para a formação de espécies aromáticas. As reações envolvendo o isômero  $n-C_4H_5$  podem formar dois tipos distintos de espécies químicas.



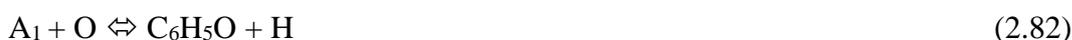
Já o outro isômero,  $i-C_4H_5$ , somente formará  $C_5H_4CH_2$ ,



A segunda etapa de formação do benzeno se dá pela combinação de dois radicais propargil ou pela reação entre um radical propargil e o radical alil ( $a-C_3H_5$ ). As principais reações responsáveis por esse processo são:



A oxidação do benzeno ocorre segundo as reações:



Para os hidrocarbonetos de cadeias maiores, o n-heptano e o iso-octano utilizam-se os mecanismos desenvolvidos por Curran et al., (1998) e Curran (2002) que, inicialmente possui 1651 reações envolvendo 149 espécies químicas. A partir desse mecanismo é utilizada uma técnica de redução de mecanismos cinéticos desenvolvida por Pepiot-Desjardins e Pitsch (2008). Sendo assim, para o caso da oxidação do n-heptano são adicionadas apenas 14 espécies e 84 reações e, para o caso do iso-octano, são acrescentadas outras 14 espécies e 73 reações.

São adotadas por Blanquart et al. (2009) diversas rotas para a descrição dos caminhos reacionais para formação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). O primeiro caminho clássico corresponde às reações de abstração de hidrogênio atômico e adição de acetileno (HACA). Os anéis aromáticos são formados com a adição sucessiva de duas moléculas de acetileno. O segundo caminho envolve as reações entre o propargil e moléculas aromáticas, como por exemplo a formação de naftaleno pela adição de um propargil ao radical benzil. O terceiro se dá através da combinação de um radical vinilacetileno com um radical aromático, seguido de uma reação de ciclização direta. O quarto e último caminho reacional combina duas moléculas de ciclopentadienil ( $C_5H_5^-$ ) para formar o naftaleno ( $C_5H_5^- + C_5H_5^- \rightleftharpoons C_{10}H_{10}$ ) ou ocorre pela reação de um ciclopentadieno ( $C_5H_5$ ) com o radical indenil para formar o fenantreno ( $C_{14}H_{10}$ ).

Em relação aos resultados obtidos no estudo comparativo entre os resultados numéricos e os experimentais, para os experimentos de tempo de atraso de ignição são testados todos os combustíveis supracitados e, para os experimentos de velocidade de chama laminar, não são reportadas medições para o iso-octano e para o n-heptano. Para todas as comparações citadas houve uma boa correlação entre os dados experimentais e os resultados numéricos.

Em relação às medições de espécies químicas intermediárias, são apenas comparadas as medições realizadas para o iso-octano e o n-heptano. São comparadas 10 espécies químicas distintas ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , *a*- $C_3H_4$ , *p*- $C_3H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_6$ ,  $A_1$ ). Os resultados das medições de fração molar variam em torno de 20% para as espécies químicas estudadas, com exceções para o  $C_4H_6$  para o iso-octano e o  $C_3H_6$  para o n-heptano.

#### 2.2.4 Modelo de Le Cong e Dagaut (2007)

O modelo desenvolvido por Le Cong e Dagaut (2007) é um modelo cinético para a combustão de combustíveis com até três átomos de carbono em sua constituição. É um modelo composto por 99 espécies químicas e 743 reações reversíveis. O processo de validação desse mecanismo é realizado pelos autores para a combustão de metano, gás de síntese (metano, hidrogênio e monóxido de carbono) e misturas entre esses dois combustíveis. Esse modelo não foi desenvolvido com o objetivo de prever a formação de fuligem e não inclui a cinética de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Dentre as espécies aromáticas de interesse para a formação de fuligem, apenas o fenil e o benzeno estão presentes. Outras espécies de interesse para a formação de fuligem que constam nesse mecanismo cinético são o acetileno e o propargil.

O modelo é testado e validado comparando-se os resultados com um reator do tipo “*jet stirred reactor*” (JSR) que opera em condições de baixo gradiente térmico e alta diluição, o que permite aproximar um reator perfeitamente misturado. Além das validações feitas em um JSR, esse modelo cinético é comparado com experimentos de atraso de tempo de ignição, velocidade de chama laminar e perfil de formação de poluentes encontrados na literatura. Os combustíveis utilizados nos experimentos têm variações de composição de metano com diluição de CO<sub>2</sub>, metano e hidrogênio com ou sem diluição de CO<sub>2</sub> e gás de síntese. Os resultados obtidos com esse modelo cinético tem uma boa predição em comparação aos resultados experimentais. As análises de caminhos reacionais e de sensibilidade são realizadas apenas no que tange às espécies que influenciam diretamente a oxidação do metano.

#### 2.2.5 Modelo de D’Anna et al. (2010)

Os quatro mecanismos apresentados acima são modelos cinéticos detalhados que abrangem até a formação de espécies com um determinado número de anéis aromáticos em sua composição. No máximo alcançam a formação do pireno, que possui quatro anéis aromáticos em sua estrutura.

D'Anna et al. (2010) propõem uma abordagem diferente do processo de formação de fuligem. Este mecanismo cinético prevê a formação de espécies químicas tanto em fase gasosa quanto na fase sólida em chamas difusivas laminares. O modelo cinético envolve oxidação e a pirólise do combustível, e inclui a formação de espécies aromáticas e, também, nucleação de partículas sólidas, seu crescimento via reações superficiais, coagulação dessas partículas e, finalmente, sua oxidação. O método seccional é usado para dividir em faixas a fase sólida, em função da massa molar das partículas. Para cada uma dessas faixas são escritas equações para a coalescência, o crescimento superficial e a oxidação. Além disso, o modelo faz distinção entre as estruturas, baseadas no seu estado de agregação: única molécula com alta massa molecular; grupo de moléculas e agregado de grupo de moléculas. Cada secção é caracterizada pela média da massa molecular e números de átomos de carbono e hidrogênio. Ao todo, são definidas 25 secções. A tabela 2.1 mostra as reações das fases de moléculas com alta massa molecular. Nesta tabela  $R\alpha_i$  e  $A\alpha_i$  representam o radical e a espécie químicas aromáticas e o sub índice  $i$  representa, o número de átomos de carbono,  $n_c$  é a média do número de carbonos e  $H/C$  é a razão entre a número de hidrogênios e de carbonos da molécula. Esse modelo é comparado pelos autores com resultados experimentais de chamas pré-misturadas de etileno na pressão atmosférica.

A cinética química para  $C_1$  e  $C_2$  no mecanismo cinético de D'Anna et al. (2010) tem como referência o mecanismo GRI-MECH versão 3.0, mas são incorporados modificações propostas por Miller e Melius (1992). A formação do benzeno e do radical fenil ocorre por dois caminhos distintos. O primeiro envolve a reação de adição de acetileno ( $C_2H_2$ ) ao  $n-C_4H_3$  e  $n-C_4H_5$ . No caminho, ocorre a formação do fenil e, no segundo, a formação de benzeno e de hidrogênio atômico. A segunda rota de formação é pela reação de combinação de duas moléculas de propargil gerando fenil e hidrogênio atômico ou benzeno. Nesse caso, a reação evolui mediante uma série de passos de recombinação até a formação do benzeno, fenil e fulveno.

A formação da naftaleno (o primeiro PAH considerado nesse modelo) é efetuada por três rotas distintas. A primeira passa pelo processo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno (HACA) a partir de um radical fenil. A segunda

rota se dá pela combinação de dois radicais ciclopentadienil e a terceira através da combinação de um radical benzil com um propargil.

Tabela 2.1 - Mecanismo de crescimento seccional de espécies químicas para a fase de moléculas com alta massa molecular.

	<b>Reação química</b>	<b>Equação de Arrhenius</b>
<b>RX1</b>	$A\alpha_i + H \leftrightarrow R\alpha_i + H_2$	$8,85E13 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-16000/RT) \cdot n_c^{2/3} \cdot H/C$
<b>RX2</b>	$A\alpha_i + OH \leftrightarrow R\alpha_i + H_2O$	$8,85E13 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-4650/RT) \cdot n_c^{2/3} \cdot H/C$
<b>RX3</b>	$A\alpha_i \leftrightarrow R\alpha_i + H$	$6,00E14 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-113,1/RT) \cdot n_c \cdot H/C$
<b>RX4</b>	$R\alpha_i + R\alpha_i \rightarrow A\alpha_i$	$8,00E12 \cdot T^{0,5} \cdot n_c^{1/6}$
<b>RX5</b>	$R\alpha_i + C_2H_2 \rightarrow A\alpha_i$	$3,00E06 \cdot T^{1,787} \cdot \exp(-3262/RT) \cdot n_c^{0,616}$
<b>RX6</b>	$R\alpha_i + A\alpha_i \rightarrow A\alpha_i + H$	$2,00E13 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-150000/RT) \cdot n_c^{1/6}$
<b>RX7</b>	$A\alpha_i + OH \rightarrow A\alpha_i + HCO$	$3,00E12 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-10600/RT) \cdot n_c^{0,623}$
<b>RX8</b>	$R\alpha_i + O_2 \rightarrow R\alpha_i + 2CO$	$4,30E11 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-8000/RT) \cdot n_c^{2/3}$
<b>RX9</b>	$R\alpha_i + H \rightarrow A\alpha_i + H_2$	$8,85E13 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-10000/RT) \cdot n_c^{2/3} \cdot H/C$
<b>RX10</b>	$A\alpha_i + H \rightarrow A\alpha_i + H + H_2$	$6,00E14 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-25000/RT) \cdot n_c \cdot H/C$

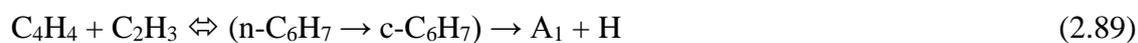
Para a formação das grandes estruturas aromáticas, as reações de abstração de hidrogênio atômico e adição de acetileno são os principais caminhos reacionais. Estas reações governam até a formação do pireno, que possui quatro anéis aromáticos em sua estrutura. A formação de PAH se dá pelo processo de adição de radicais aromáticos a moléculas aromáticas. São incluídas reações de oxidação e pirólise de benzeno e espécies com até quatro anéis aromáticos. Assim, é constituído um mecanismo de 120 espécies químicas e 460 reações.

## 2.2.6

### Modelo cinético de Slavinskaya e Frank (2009)

O modelo proposto por Slavinskaya e Frank (2009) descreve a formação de PAH com até cinco anéis aromáticos em sua composição. É um mecanismo cinético composto por 93 espécies químicas e 729 reações. É um modelo validado para combustão de metano e etileno através de medição de velocidade de chama laminar e medição de espécies intermediárias. A construção desse mecanismo é feita pelo agrupamento de três submecanismos.

O primeiro submecanismo, responsável pela cinética química de C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>, é baseado em Hughes et al. (2001) com a atualização de algumas reações a partir de Zsély et al (2005), Baulch et al. (2005), Baulch et al. (1994) e Hunter et al. (1994). Estas modificações são realizadas em particular nas reações envolvendo o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, espécies importantes para formação de PAH. O segundo submecanismo descreve a combustão para espécies químicas na faixa C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, entre as quais situam-se espécies importantes para a predição da formação de PAH, como C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> e o C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> (Slavinskaya e Frank, 2009). O terceiro submecanismo cobre desde a formação dos primeiros anéis aromáticos até a formação de espécies com cinco anéis aromáticos em sua composição. Primeiramente ocorre a formação do benzeno e do fenil, quem tem como preferência as seguintes rotas de formação (Slavinskaya e Frank, 2009):



A formação dos PAH envolve quatro rotas preferenciais. A primeira se dá pelo mecanismo de abstração de hidrogênio atômico e adição de acetileno (HACA). A segunda através da substituição de um radical metil pela adição de um acetileno. A terceira rota de formação se dá pela reação de combinação de dois radicais ciclopentadienil para a formação de A<sub>2</sub>. O quarto caminho envolve as reações entre radicais aromáticos com as moléculas, os quais são o CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> e as moléculas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>,

$C_6H_2$  que são usadas como bloco de construção para a formação dos PAH (Slavinskaya e Frank, 2009).

O mecanismo apresenta uma boa correlação quando comparado com dados experimentais de velocidade de chama laminar, tanto para os resultados obtidos para o metano quanto para os obtidos para o etileno. Quanto à predição de espécies químicas, são realizadas comparações de diversas espécies químicas, desde espécies químicas como o CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> passando por espécies aromáticas como o benzeno (A<sub>1</sub>) e a fenilacetileno (A<sub>1</sub>C<sub>2</sub>H) chegando até espécies com cinco anéis aromáticos em sua composição. As comparações são realizadas para ambos combustíveis analisados.

Em relação à análise das espécies químicas, para a combustão com metano e ar, há uma boa predição, considerando as incertezas associadas às medições e a espécie química em análise. Isso pode ser afirmado, pois este mecanismo cinético prevê com uma boa exatidão os caminhos reacionais e a formação desse tipo de hidrocarboneto para ambos combustíveis analisados (Slavinskaya e Frank 2009).

Entretanto, a cinética química dos PAH não afeta significativamente a cinética química dessas espécies. Nota-se que, não houve uma boa predição para as maiores espécies químicas que possuem mais de dois anéis aromáticos em sua composição.

### **2.3** **Sumário**

Nesta seção foi apresentado um breve resumo dos modelos cinéticos apresentados.

Modelo de Wang e Frenklach (1997): Mecanismo cinético composto por 527 reações químicas envolvendo 99 espécies químicas. O modelo cinético foi validado para experimentos de chama difusiva laminar para combustão com acetileno e etileno. Em relação aos experimentos, nota-se que a predição das espécies químicas relevantes ao processo de formação de fuligem encontra-se dentro de uma faixa aceitável.

O Modelo de Appel et al. (2000) é uma atualização do modelo de Wang e Frenklach (1997). É um mecanismo cinético composto por 531 reações químicas envolvendo 99 espécies químicas. Em relação ao modelo de Wang e

Frenklach (1997) há uma melhora significativa predição de espécies aromáticas como o benzeno, naftaleno, o fenantreno e o pireno. Este mecanismo foi validado para combustão com nove diferentes configurações de chamas laminares difusivas de etileno, etano e acetileno.

O Modelo de Blanquart et al. (2009) é um modelo composto por 1651 reações químicas que envolvem 149 espécies químicas. Este modelo é validado para doze tipos distintos de combustíveis através de experimentos de atraso de ignição, velocidade de chama laminar e medição de espécies química intermediárias. Há uma boa predição para as principais espécies químicas, sendo que a concentração da maioria das espécies analisadas fica em torno de 20%, aos condições experimentos de referência.

O modelo de Le Cong e Dagaut (2007) é um modelo composto por 743 reações químicas envolvendo 99 espécies químicas. É um modelo que possui modelagem para espécies químicas de interesse para modelos de formação de fuligem.

O modelo de D'Anna et al. (2010) é um modelo cinético que propõem a abordagem da formação de fuligem através de um mecanismo cinético detalhado de formação de fuligem, prevendo a formação de moléculas com um grande numero de átomos de carbono em sua composição. Utiliza o método seccional para modelar o crescimento dessas partículas. É um mecanismo com 460 reações químicas envolvendo 120 espécies químicas.

O Modelo cinético de Slavinskaya e Frank (2009) é um modelo cinético composto por 729 reações químicas envolvendo 93 espécies químicas. É um mecanismo cinético que possui modelagem até espécies químicas envolvendo 5 cinco anéis aromáticos em sua composição desenvolvido para combustão de metano e etano.

## **2.4**

### **Considerações finais**

No estudo que é apresentado no capítulo 4, são considerados os mecanismos cinéticos de Appel et al. (2000), Blanquart et al. (2009), Wang e Frenklach (1997) e Le Cong e Dagaut (2007). Esta escolha se deve tanto pela sua abrangência, em termos de combustíveis cobertos e precursores de fuligem

produzidos, quanto pela disponibilidade em livre acesso dos modelos cinéticos. Apesar de terem sido obtidos os arquivos cinéticos para o modelo de Slavinskaya e Frank (2009) não foi possível a sua utilização, pois não foi possível obter solução numérica. O que impossibilitou a apresentação de resultados para o modelo de D'Anna et al. (2010) é um problema de formatação dos arquivos de entrada. Muitas espécies químicas apresentam uma estrutura muito complexa com moléculas com grande número de átomos de carbono e hidrogênio. Isso torna os arquivos de entrada incompatíveis com a formatação de entrada dos arquivos de dados utilizados pelo CHEMKIN.

Mesmo que o modelos de Le Cong e Dagaut (2007) não tenham sido ser elaborado especificamente para a formação de fuligem, este será avaliado pois possui espécies químicas como o acetileno, benzeno e fenil que podem ser utilizados como entrada para modelos de formação de fuligem.

### 3 Metodologia

Nesse capítulo são apresentados os modelos matemáticos dos reatores utilizados nas análises comparativas entre os modelos de cinética química detalhada. Para esse fim, são apresentadas as formulações para um reator perfeitamente misturado (PSR) e para um reator parcialmente misturado (PaSR). Também são apresentados os métodos de análise dos resultados obtidos. Estes reatores foram escolhidos por se tratarem de modelos matemáticos simples de processos de combustão turbulenta. Espera-se, assim, que os resultados deste estudo comparativo possam trazer informações relevantes para a combustão em situações mais complexas.

Cabe ressaltar que a imensa maioria dos estudos encontrados na literatura envolvem chamas laminares, nas quais o processo de transporte molecular pode exercer um efeito atenuante nas discrepâncias esperadas nas taxas de reações.

Nesse estudo são apresentados os resultados comparativos obtidos com os modelos cinéticos selecionados. Os parâmetros de comparação são as frações molares, no interior dos reatores, das espécies relevantes para os modelos de formação de fuligem, isto é, aquelas que desempenham um papel importante na etapa de formação e de oxidação da fuligem. Em relação aos oxidantes da fuligem, o oxigênio molecular ( $O_2$ ) e o radical hidroxila (OH) são as espécies químicas predominantes nessa etapa (Kennedy, 1997). Dentre as espécies precursoras são analisados: o benzeno ( $C_6H_6$ ), o fenil ( $C_6H_5$ ) e o pireno ( $C_{16}H_{10}$ ). O acetileno ( $C_2H_2$ ), cujo comportamento é estudado de duas formas nos modelos de formação de fuligem. Na primeira é o responsável diretamente pela formação de fuligem. Na segunda forma, pelo processo do crescimento superficial de fuligem, que ocorre após a fase de nucleação e é concomitante com a fase de coagulação das partículas de fuligem (Blacha et al., 2012). Geralmente modelos globais de formação de fuligem relacionam os diferentes processos diretamente à concentração de acetileno (Kennedy, 1997). Dentre as espécies intermediárias no processo de formação das espécies precursoras de fuligem o propargil ( $C_3H_3$ ) exerce um papel importante, pois este é o principal radical responsável pelo processo de formação de espécies aromáticas. Por exemplo, se a reação de

combinação do propargil -  $C_3H_3 + C_3H_3 \leftrightarrow C_6H_6$  – não é corretamente considerada em um modelo cinético, ocorrem previsões errôneas da concentração das espécies aromáticas em mais de uma ordem de grandeza (Blanquart et al., 2005).

São analisadas a combustão do ar com dois combustíveis distintos, o etileno ( $C_2H_4$ ) e o metano ( $CH_4$ ), sempre na pressão atmosférica e temperatura de entrada de 300 K. A riqueza da mistura é variada em uma faixa que vai de um valor mínimo, escolhido de forma arbitrária,  $\Phi = 0,6$ , até um valor máximo em que ainda ocorra reação no reator. A riqueza  $\Phi = 5$  garante esta condição em todas as simulações. Entretanto o foco do estudo encontra-se na região de mistura rica, pois é onde ocorre a formação de fuligem (Blacha et al., 2012).

### 3.1

#### Modelagem de um Reator Perfeitamente Misturado (PSR)

O reator perfeitamente misturado é um reator de fluxo contínuo ideal onde é assumido que ocorre mistura instantânea entre os reagentes e a mistura presente no reator. Assim, no interior do reator há uma mistura homogênea cuja composição é controlada pela competição entre a transformação química e o tempo de residência ( $\tau_R$ ),

$$\tau_R = \frac{\rho V}{\dot{m}}, \quad (3.1)$$

onde  $\dot{m}$  é a vazão mássica que atravessa o reator,  $\rho$  é a densidade da mistura e  $V$  é o volume do reator.

A modelagem de um reator perfeitamente misturado pode ser feita utilizando-se as equações de conservação de massa das espécies químicas, da energia e da equação de estado dos gases perfeitos.

No que diz respeito à conservação da massa, é empregada a hipótese de que a massa não é criada nem destruída no interior do reator, e as fronteiras do sistema são impermeáveis

$$\frac{d\rho V}{dt} = \dot{m}_E - \dot{m}_S, \quad (3.2)$$

onde  $\dot{m}_E$  é o fluxo de massa que entra no reator,  $\dot{m}_S$  é o fluxo de massa que sai do reator. Admitindo da hipótese de que o reator encontra-se em regime permanente,

$$\dot{m}_E = \dot{m}_S = \dot{m} \quad (3.3)$$

Em regime permanente a equação da conservação da massa das espécies químicas é

$$\frac{\dot{m}}{\rho V} (Y_{i,E} - Y_i) + \frac{\dot{\omega}_i W_i}{\rho} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, I \quad (3.4)$$

onde  $Y_i$  é a fração mássica da  $i$ -ésima espécie química,  $\dot{\omega}_i$  é a sua taxa de formação mássica e  $W_i$  é a massa molar da  $i$ -ésima espécie química. O número de espécies químicas é  $I$ .

A relação entre a fração mássica e fração molar segue a seguinte conversão:

$$Y_i = \frac{X_i W_i}{\sum_j^N X_j W_j}, \quad (3.5)$$

onde  $X_i$  é a fração molar da  $i$ -ésima espécie química.

Para a conservação da energia em regime permanente são assumidas as hipóteses de que o volume do reator é constante, negligencia-se variações de energia cinética e potencial, não ocorre trabalho em suas fronteiras, o sistema se encontra em regime permanente e é adiabático,

$$\frac{\dot{m}}{\rho V} \sum_{i=1}^I Y_{i,E} (h_{i,E} - h_i) - \sum_{i=1}^I \frac{h_i \dot{\omega}_i W_i}{\rho} = 0, \quad (3.6)$$

onde  $h_{i,E}$  é a entalpia padrão da  $i$ -ésima espécie química na entrada do reator,  $h_i$  é a entalpia da  $i$ -ésima espécie química na saída do reator, definida por,

$$h_i(T) = h_{f,i}^0 + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT, \quad (3.7)$$

onde  $h_{f,i}^0$  é a entalpia de referência,  $c_{p,i}$  é o calor específico a pressão constante da  $i$ -ésima espécie química.

Para completar as equações para um reator perfeitamente misturado, a equação do estado é definida por,

$$P = \rho RT \sum_{i=1}^i \frac{Y_i}{W_i}, \quad (3.8)$$

onde  $P$  é a pressão e  $R$  é a constante universal dos gases.

O reator perfeitamente misturado tem como parâmetros de entrada o valores de  $P$ ,  $T_E$ ,  $Y_{i,E}$  e  $\tau_R$ .

### 3.2

#### Modelagem de um Reator Parcialmente Misturado (PaSR)

Em um reator parcialmente misturado, o processo de mistura entre os reagentes e os gases no interior do reator não ocorre instantaneamente. Como consequência, a composição destes gases não é única. Este modelo de reator permite uma simplificação da interação entre a combustão, turbulência e mistura tal como ela ocorre em sistemas reais (Correa, 1993). Uma modelagem possível desse tipo de reator utiliza a técnica de Monte-Carlo, proposta inicialmente por Pope (1981), no qual o sistema reativo é descrito por um sistema de ( $n_p$ ) partículas estocásticas cada qual com sua composição e temperatura, as quais são consideradas adiabáticas e a pressão constante.

O tratamento matemático que permite compreender como o sistema de partículas estocásticas representa a função densidade de probabilidade completa das propriedades do reator foi desenvolvido por Pope (1981). Apresentar os detalhes de sua derivação encontra-se fora do escopo do presente trabalho.

As equações governantes em um PaSR são a equação da conservação da massa, a equação da conservação de massa das espécies químicas, a equação da conservação da energia e a equação de estado Eq. (3.8).

A equação de conservação de massa das espécies químicas para cada uma das  $j$ -ésima partícula estocástica é dada por,

$$\frac{dY_i^{(j)}}{dt} = -\frac{C_\phi(Y_i - \langle Y_i \rangle)^{(j)}}{\tau_m} + \frac{\dot{\omega}_i^{(j)}W_i}{\rho}, \quad j = 1, 2 \dots n_p, \quad (3.9)$$

onde  $\tau_m$  é o tempo de mistura, parâmetro para esse tipo de reator. Nota-se que o primeiro termo após a igualdade representa o processo de mistura dos gases no reator. Nesta equação foi empregado o modelo de IEM – *Interaction-by-Exchange-with-the-Mean* – iteração pela troca com a média. O tempo de residência,  $\tau_R$ , não aparece de modo explícito, mas através da escolha de  $\dot{m}$  e  $V$ .

O operador de média  $\langle a \rangle$ , sendo  $a$  uma propriedade qualquer do sistema, é definido por:

$$\langle a \rangle = \frac{1}{n_p} \sum_j^{n_p} a_i. \quad (3.10)$$

A equação a equação da conservação da energia é dada por:

$$c_{P_{mix}} \frac{dT^{(j)}}{dt} = \frac{dh_i^{(j)}}{dt} - \sum_{j=1}^{n_p} h_i^{(j)} \frac{dY_i^{(j)}}{dt}, \quad j = 1, 2 \dots, n_p, \quad (3.11)$$

onde  $c_{P_{mix}}$  é o calor específico médio da mistura.

O reator parcialmente misturado tem como parâmetros de entrada de  $P$ ,  $T_E$ ,  $Y_{i,E}$ ,  $\tau_R$  e  $\tau_m$ .

### 3.3 Metodologia de análise dos resultados

Os resultados obtidos com os dois tipos de reatores têm como objetivo identificar as diferenças relativas entre os quatro modelos cinéticos químicos

escolhidos. Em particular, são analisadas as principais espécies químicas responsáveis pelo processo de formação e oxidação da fuligem, as quais são as espécies químicas de interesse nesse estudo, ou seja o oxigênio molecular ( $O_2$ ), o radical hidroxila ( $OH$ ), o acetileno ( $C_2H_2$ ), o propargil ( $C_3H_3$ ), o benzeno ( $C_6H_6$ ,  $A_1$ ), o fenil ( $C_6H_5$ ,  $A_{1-}$ ) e o pireno ( $C_{16}H_{10}$ ,  $A_4$ ).

No caso de um reator perfeitamente misturado, primeiramente, para todas as espécies químicas analisadas, são traçados gráficos da fração molar das espécies químicas em função da riqueza da mistura para os quatro modelos cinéticos e para quatro tempos de residências distintos. Com isso, é possível realizar uma análise sistemática de tendência da fração molar de cada uma das espécies químicas como função do tempo de residência e da riqueza da mistura. Além disso, é realizada uma análise quantitativa das diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para valores específicos de  $\Phi$  e  $\tau_R$ . Neste trabalho  $\tau_R$  é variado de 0,1 a 100 ms em uma razão de 10 entre cada valor. A escolha dos valores de  $\Phi$  será especificada quando da apresentação dos resultados.

A fim de identificar as origens das diferenças obtidas entre os mecanismos cinéticos, faz-se uma análise da taxa de produção de cada reação envolvida na formação das espécies químicas estudadas, isto é,

$$\dot{\omega}_k = \sum_{j=1}^{n_r} \nu_{kj} r_j, \quad (3.12)$$

onde  $\nu_{kj}$  é o coeficiente estequiométrico global dado por,

$$\nu_{kj} = \nu''_{kj} - \nu'_{kj}, \quad (3.13)$$

$\nu''_{kj}$  é o coeficiente estequiométrico da reação reversa e  $\nu'_{kj}$  é o coeficiente estequiométrico da reação direta. A taxa global da j-ésima reação química elementar é dada por,

$$r_j = r_j^+ - r_j^-, \quad (3.14)$$

onde  $r_j^+$  é a taxa da reação direta e  $r_j^-$  é a taxa da reação reversa, dadas por:

$$r_j^+ = k_j^+ \prod_{i=1}^{n_s} C_i^{v_{kj}^+}, \quad (3.15)$$

$$r_j^- = k_j^- \prod_{i=1}^{n_s} C_i^{v_{kj}^-}, \quad (3.16)$$

$k_j^+$  e  $k_j^-$  são as constantes de reação para a  $j$ -ésima reação direta e reversa, respectivamente, descritas pela relação de Arrhenius

$$k_j(T) = A_j T^{\beta_j} e^{-E_j/RT}, \quad (3.17)$$

onde  $A_j$  é o fator pré-exponencial para  $j$ -ésima reação elementar e  $\beta_j$  é o expoente da temperatura correspondente.

Com a análise da taxa de produção, é possível identificar as principais rotas e espécies químicas envolvidas na formação das espécies de interesse. A fim de ilustrar como é feita esta análise de taxa de produção, a figura 3.1 apresenta os resultados obtidos para a contribuição de cada reação elementar para a taxa de formação do benzeno ( $A_1$ ), no caso da combustão de etileno com o ar, quando empregado o modelo de Appel et al. (2000), para o  $\tau_R = 100$  ms,  $\Phi = 2,2$ ,  $P = 1$  atm. Nessa figura as reações são apresentadas em ordem decrescente de importância. Os valores da taxa de formação são representados pelas barras horizontais na direção preferencial de formação dessa espécie química.

Para cada condição estudada, isto é, para dados valores de  $\tau_R$ ,  $\Phi$ ,  $P$  e  $T_E$ , e para cada um dos mecanismos cinéticos, são elaborados gráficos similares ao da figura 3.1.

A partir destes gráficos, a fim de obter uma medida global das reações que controlam o processo de formação de uma espécie química de interesse, é realizado o seguinte procedimento.

1. As cinco reações elementares mais importantes, em termos de sua contribuição para a formação da espécie considerada, são identificadas.
2. Se uma reação aparece uma vez dentre estas cinco, esta é considerada “relevante” e, logo, sua presença é anotada.

3. Uma tabela é construída com o conjunto de reações “relevantes” para cada mecanismo cinético estudado.

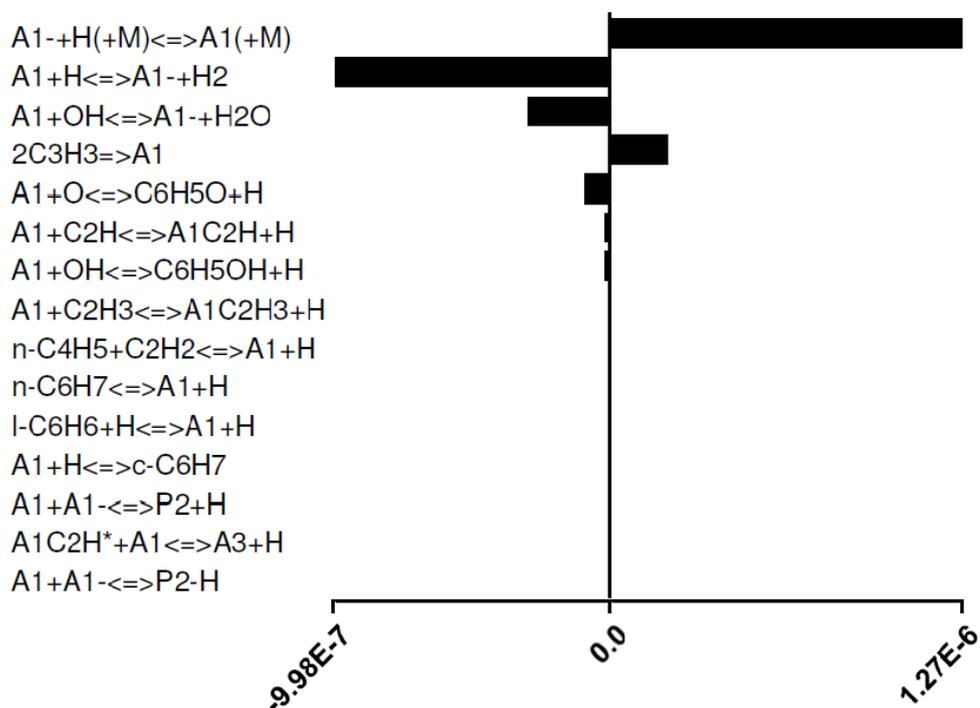


Figura 3.1 Taxa de produção (kmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) do benzeno (A<sub>1</sub>) por diferentes reações elementares, quando é usado o modelo cinético de Appel et al. (2000) para o  $\tau_R = 100$  ms e  $\Phi = 2,2$  para combustão do etileno com ar.

Esta análise não é clássica, pois não atribui ordem de importância às reações, mas identifica o subconjunto daquelas que mais influenciam o processo de formação da espécie estudada. Um exemplo de resultado desta análise de relevância pode ser encontrado na tabela 3.1, onde esta metodologia é aplicada para o pireno (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, A<sub>4</sub>) para a combustão com metano. O “x” nesta tabela representa a relevância ou não dessa reação para o modelo cinético em análise. Nesta tabela comparativa são reportadas as constantes reacionais de Arrhenius ( $k(T)$ ) na temperatura de referência de 2000 K.

O objetivo da análise utilizando o PaSR é identificar como a turbulência influencia a fração molar das espécies químicas analisadas. O parâmetro chave neste tipo de reator é a razão entre o tempo de residência e o tempo de mistura, dado por,

$$\xi = \frac{\tau_R}{\tau_{mix}}. \quad (3.18)$$

Sendo assim, são traçados gráficos para temperatura e espécies químicas como função de  $\xi$ . As análises de taxa de produção não são realizadas para o PaSR, pois estas já foram realizadas para o PSR.

Tabela 3.1 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação  $k(T)$  para a formação e destruição do pireno ( $A_4$ ,  $C_{16}H_{10}$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2009) (b) e Wang e Frenklach, (1997) (c) para combustão de metano com ar.

Item	Reações químicas	Relevância			k(T)		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
1	$A_4 + H \rightleftharpoons A_4$	x	x	x	1,0E+14	1,5E+15	1,0E+14
2	$A_4 + H \rightleftharpoons A_4 + H_2$	x	x	x	9,6E+13	2,8E+14	9,6E+13
3	$A_3^{-4} + C_2H_2 \rightleftharpoons A_4 + H$	x	x	x	1,8E+13	6,7E+12	9,2E+12
4	$A_4 + OH \rightleftharpoons A_3^{-4} + CH_2CO$	x		x	6,9E+12	-	6,9E+12
5	$A_4 + OH \rightleftharpoons A_4 + H_2O$	x	x	x	7,1E+12	1,4E+13	7,1E+12
6	$A_4 + O \rightleftharpoons A_3^{-4} + HCCO$	x		x	1,7E+13	-	1,7E+13

### 3.4

#### Considerações finais

Os modelos de reatores simples (PSR e PaSR) que são usados para estudar o comportamento dos mecanismos cinéticos escolhidos na Capítulo 2 encontram-se implementados na software Chemkim PRO. Uma vez que é de acesso restrito a metodologia de solução empregada para resolver as equações governantes, esta não pode ser descrita.

## 4 Resultados e discussão

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos para o estudo da combustão de misturas de metano/ar e etileno/ar em um reator perfeitamente misturado e para a combustão de metano/ar em um reator parcialmente misturado.

### 4.1 Considerações preliminares para estudos realizado com um reator perfeitamente misturado (PSR).

Esse capítulo trata do estudo das principais espécies químicas envolvidas no processo de formação de fuligem. Para esse fim, é considerado num primeiro momento, um reator perfeitamente misturado. São comparados diferentes modelos de cinética química desenvolvidos para prever a formação de precursores da fuligem a fim de examinar a influência do tempo de residência ( $\tau_R$ ) e da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) sobre a concentração destes precursores.

No que diz respeito ao tempo de residência, a faixa de estudo abrange os extremos de funcionamento do reator. Ao ser considerado um tempo de residência longo, o reator tende ao estado de equilíbrio termodinâmico, onde a composição dos gases de mistura não depende da cinética química. No outro extremo, o tempo de residência é pequeno, próximo daquele em que ocorre a extinção do reator e longe do estado de equilíbrio termodinâmico. Neste caso, a cinética química controla a formação das espécies químicas.

### 4.2 Estudo da combustão do gás etileno ( $C_2H_4$ ) em um reator perfeitamente misturado

#### 4.2.1 Considerações preliminares

Nessa etapa do estudo, as espécies químicas envolvidas no processo de formação de fuligem são estudadas para a combustão do etileno ( $C_2H_4$ ) com ar. Quatro diferentes modelos cinéticos são estudados em função do tempo de residência no reator -  $\tau_R$  - e da riqueza da mistura -  $\Phi$ .

A fim de ilustrar o comportamento, clássico, da mistura de gases queimados no interior do PSR, figura 4.2.1 apresenta a evolução da temperatura no reator como função do tempo de residência para três diferentes riquezas de mistura e para os quatro modelos cinéticos analisados. Quando a temperatura é analisada, presume-se que o estado de equilíbrio termodinâmico é alcançado pois a variação da temperatura com o tempo de residência tende a zero. No outro extremo tem-se o tempo característico de extinção do reator que caracteriza-se pelo fim das reações químicas e da liberação de energia no reator, o qual é sensível à riqueza da mistura. Nota-se que para os quatro mecanismos cinéticos analisados e os três valores distintos de  $\Phi$  o tempo característico de extinção de temperatura ocorre para temperaturas entre 1600 e 1900 K. Isso indica que todos os mecanismos cinéticos são elaborados para descrever combustão em altas temperaturas.

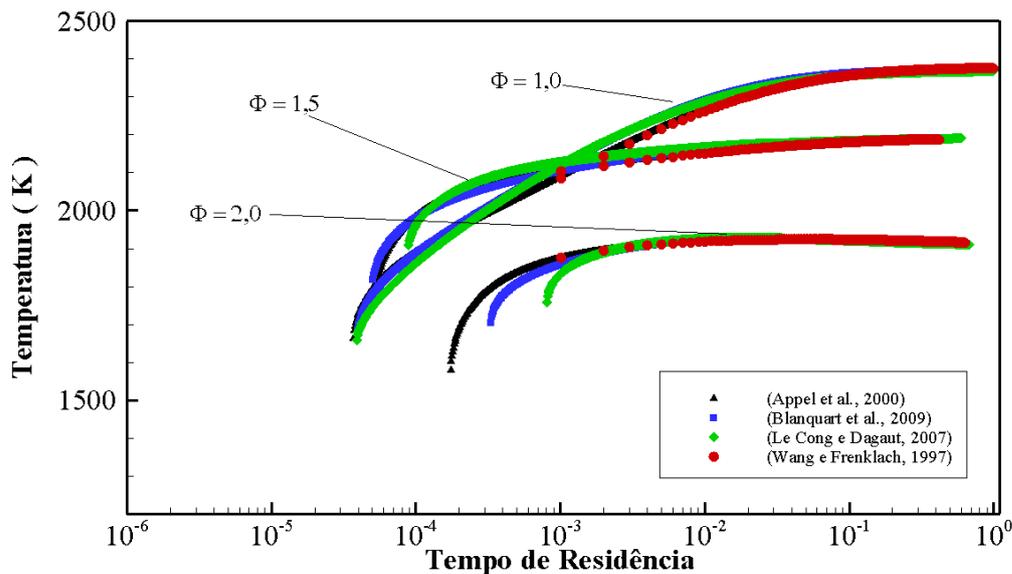


Figura 4.2.1 - Temperatura em função do tempo de residência em um reator perfeitamente misturado para  $\phi = 1,0; 1,5; 2,0$  e para os quatro mecanismos cinéticos em estudo.

Para realizar o estudo em função do tempo de  $\tau_R$  e  $\Phi$  são escolhidos os tempos de residência 100, 10, 1 e 0,1 ms. Não são escolhidos tempos de residência maiores que 100 ms pois não foi possível obter solução numérica para qualquer um dos quatro modelos cinéticos. O interesse de avaliar maiores tempos de residência poderia garantir que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, cujos

resultados de cálculo também são apresentados juntamente com o tempo de residência de 100 ms para todas as espécies químicas analisadas.

#### 4.2.2

#### **Análise das espécies químicas oxidantes e a temperatura**

Nessa seção são analisados os comportamentos do oxigênio molecular ( $O_2$ ) e o radical hidroxila (OH), pois são as principais espécies químicas responsáveis pela oxidação das partículas de fuligem. Além disso, também é analisado o comportamento da temperatura no reator.

A figura 4.2.2 apresenta a variação da fração molar do radical hidroxila (OH) e da temperatura como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms. Nas figuras abaixo, utilizadas no estudo da formação das espécies oxidantes, a fração molar mínima é delimitada em 0,1 ppm. A evolução da temperatura em função de  $\Phi$  é clássica, e apresenta um máximo de 2380 K para  $\Phi \approx 1,1$  no tempo de residência de 100 ms. Os limites de funcionamento do PSR com a riqueza são reduzidos à medida que  $\tau_R$  diminui, isto é, para  $\tau_R = 0,1$  ms,  $(\Phi_{\min}, \Phi_{\max}) = (0,63, 1,84)$ , já para  $\tau_R = 100$  ms combustão ocorre em toda a faixa de  $\Phi$  analisada, i.e.,  $(0,6, 5,0)$ .

Analisado inicialmente a temperatura no equilíbrio termodinâmico e o PSR, nota-se que para valores de  $\Phi < 2$  e para o tempo de residência de 100 ms há um bom acordo entre valores obtidos. À medida que  $\Phi$  aumenta as diferenças entre os dois resultados tendem a ficarem maiores, o que sugere que no PSR o equilíbrio químico não foi atingido. Cabe ressaltar que no PSR é superior à obtida no equilíbrio termodinâmico. O que não era esperado à luz da figura 4.2.1. Examinando-se a fração molar de OH é possível notar uma clara diferença de entre os resultados obtidos para o PSR e o equilíbrio termodinâmico, sendo a discrepância de até uma ordem de grandeza. Com isso pode-se concluir que o equilíbrio termodinâmico não é alcançado para o tempo de residência de 100 ms para toda a faixa de riqueza de mistura. No âmbito do presente estudo não foi possível determinar a origem desta discrepância, que, como será visto, é observada em todas as situações estudadas. Não foram observadas influência da composição e nem da temperatura inicial sobre o resultado calculado no PSR.

Na figura 4.2.2, observa-se que para o tempo de residência de 1 ms e  $\Phi > 2$  nota-se que as reações químicas cessam para os modelos de Le Cong e

Dagaut (2007) e Blanquart et al. (2005). Isso ocorre pois não há mais condições para que ocorra combustão nesse reator para as condições temperaturas e de tempos de residência impostas. Pode-se se dizer que esse é um comportamento típico de modelos de cinética química para combustão em alta temperatura. O mesmo não ocorre para os outros dois mecanismos, o que pode levar a dúvidas nos resultados apresentados para  $\Phi > 2$  para os modelos cinéticos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997).

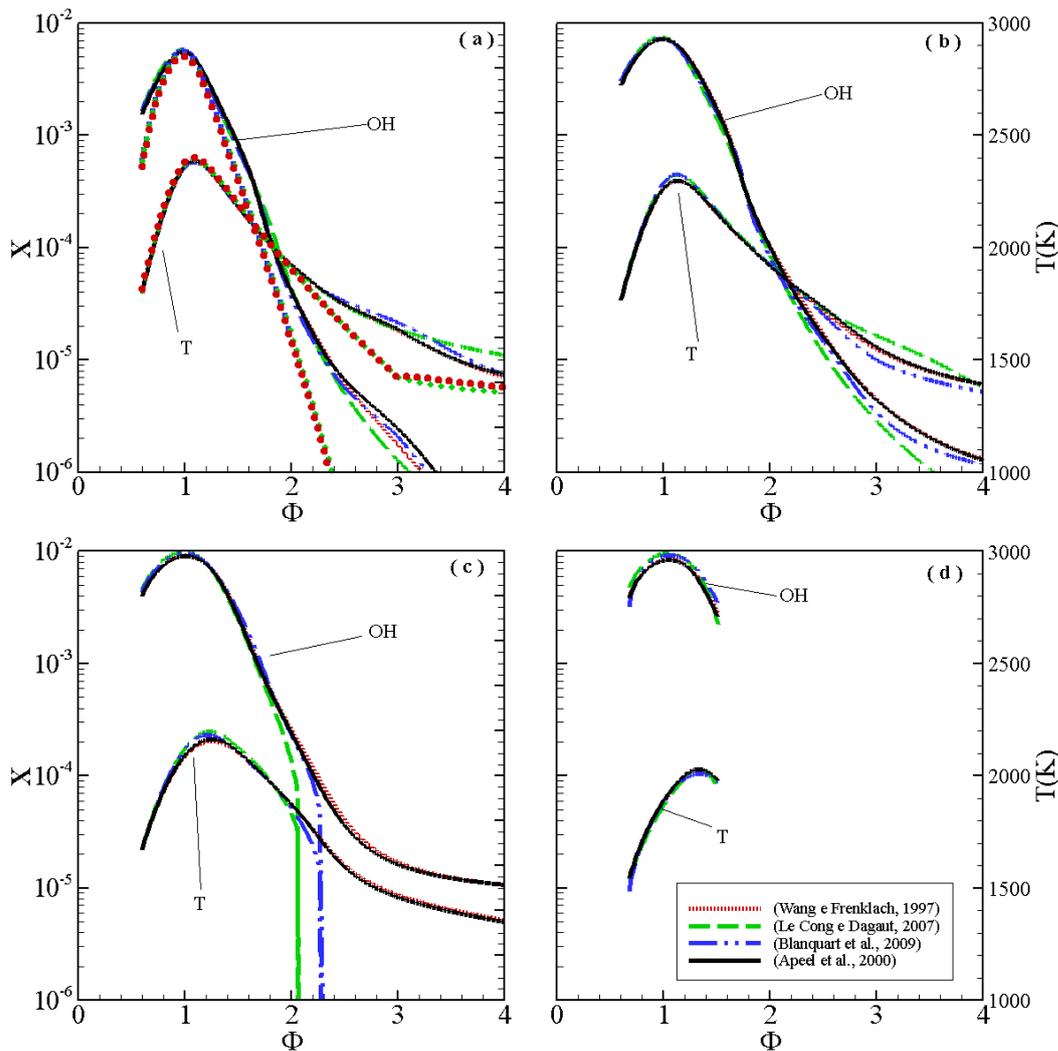


Figura 4.2.2 - Fração molar do radical hidroxila e o perfil de temperatura T (K) em função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

A riqueza para a qual é obtida a fração molar máxima varia em uma pequena faixa de valores à medida que o tempo de residência diminui, sendo de  $\Phi = 0,99$  para  $\tau_R = 100$  ms,  $\Phi = 1,05$  e para  $\tau_R = 0,1$  ms. Além disso, o valor máximo da fração molar aumenta (valor médio entre os modelos) de  $5,7 \times 10^{-2}$  para  $8,9 \times 10^{-2}$  quando o  $\tau_R$  diminui de 100 para 0,1 ms.

De fato, na figura 4.2.2 os perfis de fração molar do radical hidroxila mostram uma tendência de concordância entre os modelos cinéticos, não sendo observadas grandes discrepâncias entre os modelos nas regiões próximas à máxima fração molar dessa espécie química. As divergências são acentuadas à medida que a mistura fica mais rica. Esta discrepância existente entre os modelos para  $\Phi > 2$  pode ser relevante para modificações das taxas de oxidação da fuligem. As discrepâncias observadas para  $\Phi > 2$  estão possivelmente relacionadas à formulação dos modelos cinéticos, pois também é verificado comportamento discrepante para o perfil de evolução da temperatura em função da riqueza da mistura.

A fim de quantificar as discrepâncias observadas, são analisadas as diferenças relativas obtidas da máxima fração molar, para os tempo de residência de 100 e 10 ms. É tomada como base de comparação os valores percentuais de fração molar obtidos com o modelo de Appel et al. (2000). As diferenças relativas apresentadas na tabela 4.2.1 para o modelo de Wang e Frenklach, (1997) são as menores dentre os modelos cinéticos, de 1% para o tempo de residência de 0,1 ms, e de 0,2% para o tempo de residência de 100 ms para as riquezas de mistura próximas ao ponto estequiométrico. Isso indica a pouca influência que exercem as atualizações realizadas no modelo de Appel et al. (2000) sobre esta espécie para os valores baixos de  $\Phi$ . Para valores de  $\Phi = 2,40$  as diferenças acentuam-se, entretanto o valor máximo é de 8,5%. Com isso é possível concluir que as atualizações sofridas não alteram significativamente o estado de final dos gases.

Tabela 4.2.1 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do radical hidroxila (OH) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b), e Blanquart et al. (2005) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
0,1	1,05	1,0%	15%	10%
1	1,01	0,7%	8,9%	5,8%
10	0,99	0,7%	4,4%	1,3%
	2,40	8,5%	-26%	-10%
100	0,99	0,2%	4,9%	5,0%
	2,40	2,1%	-17%	-13%

Para os modelos de Le Cong e Dagaut, (2007) e Blanquart et al. (2005), observa-se na tabela 4.2.1 uma tendência de aumento da discrepância em relação ao modelo de Appel et al. (2000) à medida que o tempo de residência é

reduzido, indicando que a cinética química passa a influenciar os mecanismos cinéticos de formas distintas.

A próxima espécie oxidante a ser analisada é o gás oxigênio ( $O_2$ ). A figura 4.2.3 apresenta a evolução da fração molar do  $O_2$  como função da riqueza da mistura para os tempo de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms.

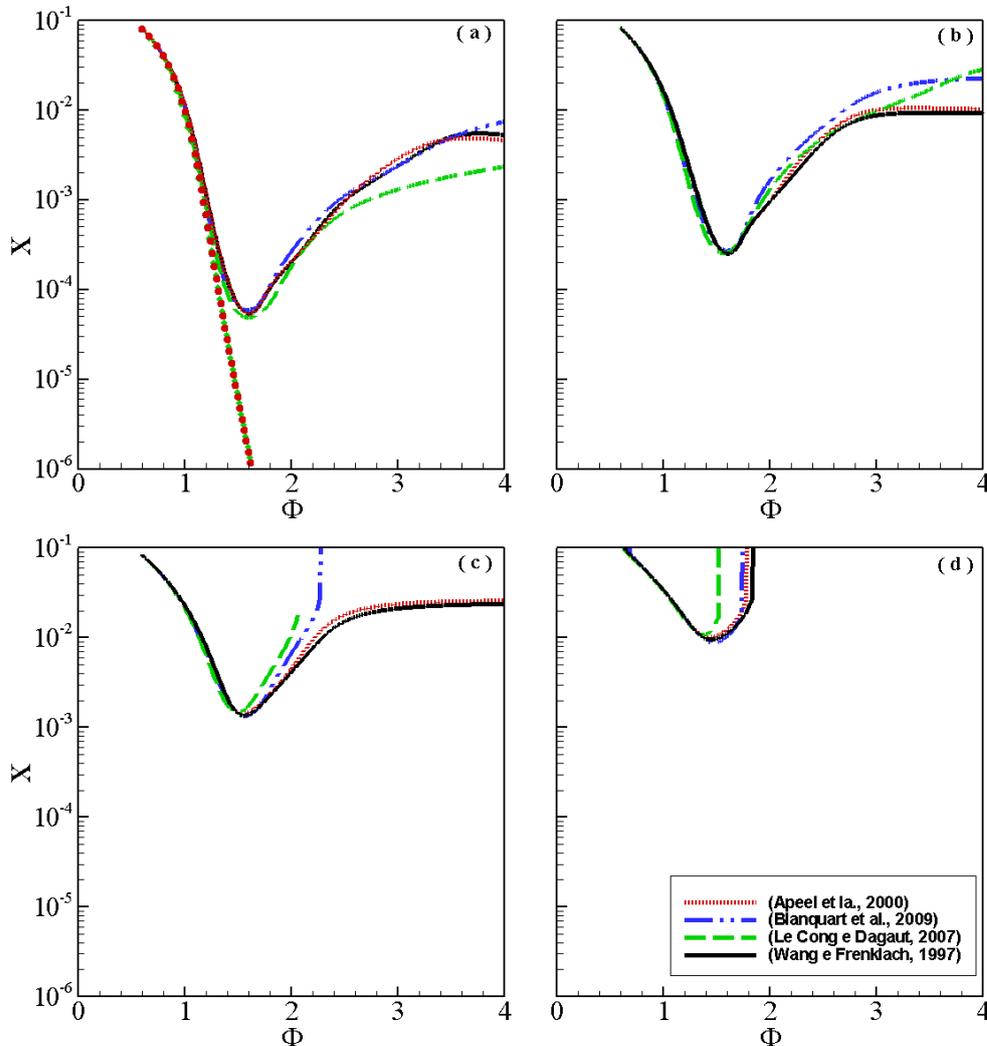


Figura 4.2.3 - Fração molar do gás oxigênio ( $O_2$ ) como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

Para os quatro tempos de residência a fração molar do  $O_2$  segue uma tendência muito próxima para os quatro mecanismos cinéticos, até o ponto de mínimo valor de fração molar, o qual ocorre para  $\Phi \approx 1,5$ . Para valores de  $\Phi > 1,50$  as diferenças entre os modelos cinéticos, se tornam mais aparentes. Entretanto ao serem comparados aos resultados obtidos no equilíbrio químico, nota-se que há uma diferença nítida de tendência à medida que os valores de  $\Phi > 1,5$ . Novamente, não foi encontrada a razão pela qual é observado este

comportamento discrepante, com valores que diferem em várias ordens de grandeza entre o PSR e o equilíbrio.

O aumento da concentração de  $O_2$  com a riqueza da mistura (para misturas ricas) parece estar associado à queda da temperatura dos gases no reator, o que favorece o aparecimento de espécies estáveis como esta. Com o aumento do tempo de residência há também um aumento da fração molar mínima de  $O_2$ , de aproximadamente  $5 \times 10^{-5}$ , para o  $\tau_R = 100$  ms, para  $1,2 \times 10^{-2}$ , para  $\tau_R = 0,1$  ms.

Para quantificar a influência do tempo de residência nos valores de  $O_2$ , são analisadas as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para o valor de mínima fração molar desta espécie para todos os tempos de residência e, também, para  $\Phi = 3,0$  para os tempos de residência de 100 e 10 ms. Os resultados desta análise são apresentados na tabela 4.2.2. Nesta tabela, observa-se que  $\Phi = 1,5$  as discrepâncias são inferiores a 8,0% em relação ao modelo de Wang e Frenklach (1997). Para o modelo de Blanquart et al. (2005) essas diferenças são mais significativas, podendo chegar a -37%. O modelo de Le Cong e Dagaut (2007) apresenta, de modo geral as maiores diferenças relativas aos demais modelos. Para o modelo de Wang e Frenklach (1997) são encontradas as menores dentre os modelos cinéticos, de 1% para o tempo de residência de 0,1 ms, e de 0,2% para o tempo de residência de 100 ms. Isso indica a pouca influência das atualizações realizada no modelo de Appel et al. (2000) sobre esta espécie.

Tabela 4.2.2 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do gás oxigênio ( $O_2$ ) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
0,1	1,50	8,0%	-37%	16%
1	1,50	1,9%	0,6%	1,4%
10	1,5	-1,0%	13%	1,0%
	3,00	13,2%	3,7%	-56,4%
100	1,5	-4,7%	18%	2,0%
	3,00	-20%	45%	0,9%

### 4.2.3

#### Análise para o acetileno

A figura 4.2.4 apresenta a evolução da fração molar do acetileno ( $C_2H_2$ ) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms.

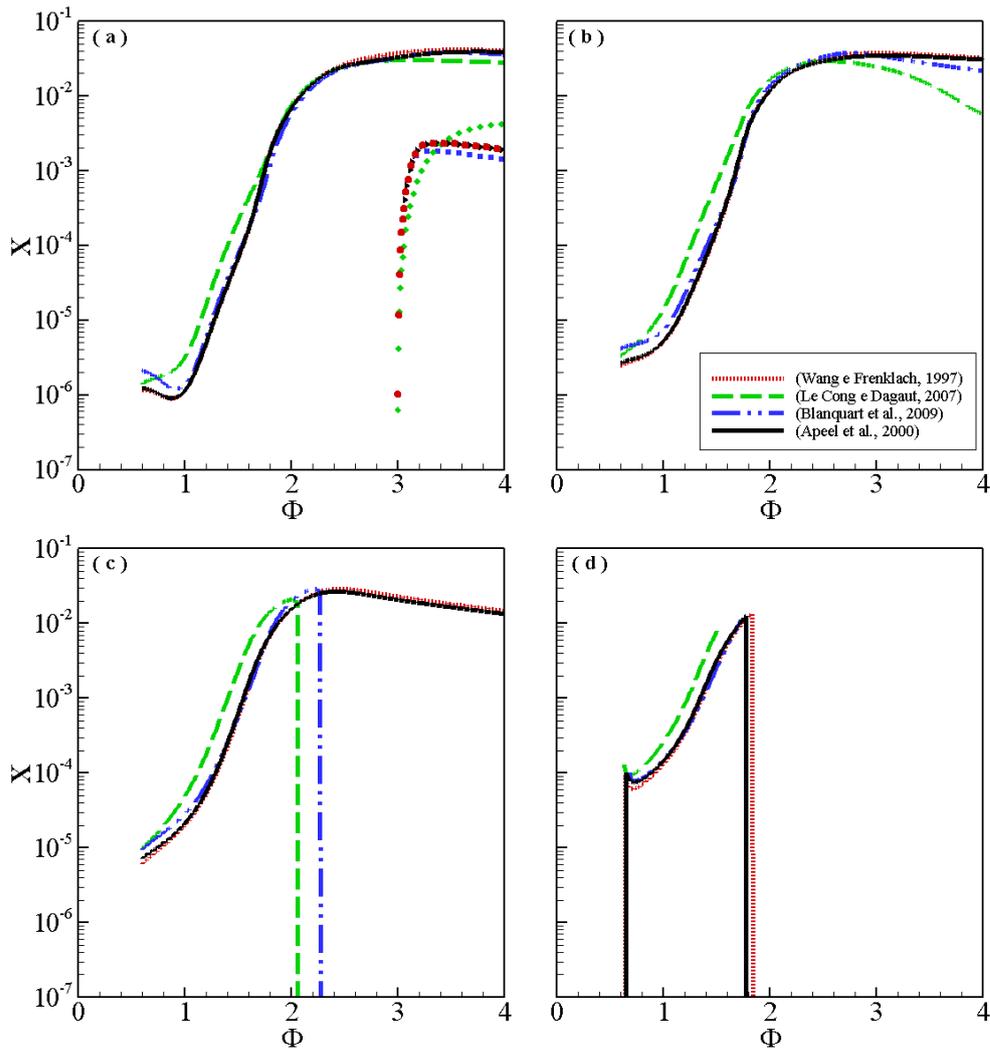


Figura 4.2.4 - Fração molar do acetileno em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

Contrariamente às espécies oxidantes ( $O_2$  e  $OH$ ), o acetileno não exibe extremo facilmente discernível como função da riqueza da mistura. A figura 4.2.4 mostra uma tendência geral de grandes valores para  $\Phi > 2$ , com valores máximos que são reduzidos à medida que  $\tau_R$  diminui. Outro aspecto que fica evidente quando da comparação com o equilíbrio termodinâmico, é que há uma diferença acentuada entre os resultados, indicando que equilíbrio termodinâmico não foi atingido no PSR. Para  $\Phi < 3$  a fração molar de acetileno, no equilíbrio, pode ser considerada desprezível o que não é o caso no PSR. Entre os modelos cinéticos, nota-se que o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) apresenta uma tendência distinta em relação aos demais modelos, indicando uma diferença na concepção desse modelo. Essa é uma tendência também observada para os resultados apresentados com o PSR, que serão discutidos logo a seguir.

Na figura 4.2.4 pode ser observado que a fração molar dessa espécie no PSR varia significativamente com a escolha do modelo cinético. Em particular, quanto mais rica é a mistura e menor é o tempo de residência, menores são as discrepâncias observadas. Também é evidente a grande discrepância entre os resultados obtidos com o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) e os demais. Para quantificar a influência do tempo de residência sobre os resultados obtidos, são apresentadas na tabela 4.2.3 as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000). Para essa espécie química, são escolhidos três valores distintos de riqueza para os tempos de residência de 100 e 10 ms e um apenas para os tempos de residência de 1 e 0,1 ms. Esses valores foram escolhidos para estudar, a seguir, os caminhos reacionais em diferentes partes do perfil de fração molar. O primeiro, para  $\Phi = 1,4$ , representa a fase aumento da concentração de acetileno com a riqueza. O segundo ponto,  $\Phi = 2,4$ , é onde a curva de frações molares passa por um ponto máximo. E o terceiro, para  $\Phi = 3,6$  é onde a evolução da fração molar exibe uma tendência de estabilização.

Tabela 4.2.3 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do acetileno ( $C_2H_2$ ) para os modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\phi$	(a)	(b)	(c)
0,1	1,4	-13	151	-20
	1,4	-11	283	3,9
1	1,4	-5,9	352	35
	2,4	6,9	5	13
10	3,6	5,9	-64	-22
	1,4	-2,0	238	22
100	2,4	3,9	-0,34	-7,0
	3,6	3,9	-99	-28

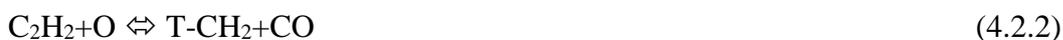
A tabela 4.2.3 mostra que, para o modelo de Wang e Frenklach, (1997), as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) são mais acentuadas do que para as espécies oxidantes, sendo obtidos valores máximos de -11% e -13% para os tempos de residência de 1 e 0,1 ms, respectivamente. Nota-se que, nessa faixa de tempos de residência, a cinética química é determinante. Essas discrepâncias podem ser explicadas pelo processo de atualização associado à evolução destes mecanismos, pois a formulação química de formação de acetileno foi alterada, tal como indicado no capítulo 2. Além disso, é notável redução das diferenças relativas entre esses dois mecanismos à medida que o

tempo de residência aumenta, indicando que o estado de equilíbrio termodinâmico para o acetileno é muito semelhante.

Na tabela 4.2.3 é possível constatar que, para o modelo de Blanquart et al. (2005), há uma tendência de discrepância mais acentuada na faixa de  $\Phi$  em análise, isto é, as diferenças relativas alcançam 35%. Para os maiores tempos de residência as diferenças relativas variam de -28% até 22%, o que indica que o estado final não é o mesmo para o acetileno para os modelos cinéticos de Appel et al. (2000) e Blanquart et al. (2005). O modelo de Le Cong e Dagaut, (2007) é o que apresenta as maiores diferenças relativas dentre os modelos analisados, os quais podem chegar a mais de 200%, para  $\Phi = 1,4$ , em quase todos os tempos de residência. Isto evidencia as diferenças no estado final e na formulação do modelo cinético em relação aos demais modelos cinéticos.

Na tabela 4.2.4 é apresentado um resumo das principais reações químicas responsáveis pelo processo de formação do acetileno. Essas reações são obtidas, a partir da análise de taxa de reação, para os tempos de residência e riquezas de mistura utilizada para a análise das diferenças relativas de fração molar. A metodologia de construção desta tabela encontra-se detalhada no capítulo 3.

Analisando-se a tabela 4.2.4 são selecionadas as três reações principais, em ordem de importância, para cada um dos mecanismos cinéticos, isto é, para o modelo de Appel et al. (2000), Blanquart et al. (2005), Wang e Frenklach (1997),



e para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007):



Os caminhos reacionais os modelos de Wang e Frenklach (1997), Blanquart et al. (2005) e Appel et al. (2000) são coincidentes para as principais reações, pois as três reações (4.2.1), (4.2.2) e (4.2.3) figuram entre as mais importantes. Já para o modelo de Le Cong e Dagaut, (2007) a reação (4.2.6) aparece como diferença entre os demais modelos.

Ao serem analisadas as constantes de Arrhenius,  $k(T)$ , observa-se que os modelos de Appel et al. (2000) e de Wang e Frenklach (1997) não exibem diferenças para as reações (4.2.1), (4.2.2) e (4.2.3). As diferenças são mais significativas nos demais modelos. Ao serem comparadas as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000), o modelo de Blanquart et al. (2005) é caracterizado por valores de  $k(T)$  de 47, 1,2 e 79 vezes maiores do que o modelo de Appel et al. (2000) para as reações (4.2.1), (4.2.2) e (4.2.3), respectivamente. Em relação ao modelo de Le Cong e Dagaut (2007), o fator multiplicador de  $k(T)$  em relação ao modelo de Appel et al. (2000) é 0,43, 0,2 e 0,26 para as mesmas reações.

As demais reações apresentadas na tabela 4.2.4 mantêm as mesmas tendências. Entre o modelo de Wang e Frenklach (1997) e Appel et al. (2000) das 15 reações comuns entre os dois modelos 11 possuem os mesmos valores de  $k(T)$ . Para os modelos de Blanquart e Le Cong e Dagaut, (2007), são comuns ao modelo de Appel et al. (2000) 2 e 3 reações, respectivamente. Ao serem analisadas as escolhas das reações utilizadas entre os modelos para descrever a cinética do acetileno, é observada a coincidência entre os modelos de Appel et al. (2000), Wang e Frenklach (1997) e Blanquart et al. (2005), não sendo coincidentes apenas duas e três reações, respectivamente. O modelo de Le Cong e Dagaut (2007) é o que apresenta mais reações diferentes em relação aos demais, em um total de cinco.

Tabela 4.2.4 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação k(T) para a formação e destruição do acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).

Item	Reações químicas	Relevância				k (T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H(+M) ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (+M)	x	x		x	4,8E+12	2,3E+14	2,1E+12	4,8E+12
2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O ⇌ T-CH <sub>2</sub> +CO	x	x		x	3,6E+13	4,5E+13	7,3E+12	3,6E+13
3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O ⇌ HCCO+H	x	x	x	x	3,6E+13	2,9E+15	9,6E+12	3,6E+13
4	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	x	x		x	4,0E+13	3,0E+13	3,0E+13	3,0E+13
5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +OH ⇌ CH <sub>2</sub> CO+H	x	x	x	x	1,7E+11	8,7E+11	1,7E+11	1,7E+11
6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H	x			x	4,0E+13	-	8,1E+12	2,0E+13
7	A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> HB*+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ⇌ A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	x				1,8E+13	-	-	1,8E+13
8	A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> HA*+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ⇌ A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	x				1,8E+13	-	-	1,8E+13
9	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +OH ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	x				2,0E+13	5,0E+12	3,0E+13	5,0E+12
10	I-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> +H ⇌ 2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	x	x	x		5,6E+14	5,6E+14	5,2E+12	5,6E+14
11	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +OH ⇌ C <sub>2</sub> H+H <sub>2</sub> O		x			5,8E+13	1,1E+13	-	5,8E+13
12	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +OH ⇌ HCCOH+H		x			8,8E+12	4,5E+12	8,8E+12	8,8E+12
13	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +OH ⇌ CH <sub>3</sub> +CO				x	8,7E+09	2,8E+11	8,7E+09	1,4E+10
14	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>				x	-	2,8E+11	1,0E+12	2,6E+11
15	P-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>				x	2,5E+11	7,1E+13	2,0E+12	2,5E+11
16	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+M) ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> (+M)			x		1,1E+12	1,1E+12	2,5E+15	1,1E+12
17	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +OH ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +HCO			x		6,8E+13	1,0E+13	5,0E+13	-
18	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ⇌ HCCO+OH			x		-	-	2,9E+12	-
19	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ⇌ C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> +H			x		3,0E+12	-	1,5E+12	1,1E+04
20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> ⇌ A-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>			x		-	9,1E+13	1,0E+11	-

#### 4.2.4 Análise para o propargil

A figura 4.2.5 apresenta a evolução da fração molar do propargil ( $C_3H_3$ ) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms. Como observado anteriormente, os resultados obtidos para o equilíbrio termodinâmico, mostrados juntamente com a figura 4.2.5(a), são muito diferentes dos observados para o tempo de residência de 100 ms. Assim, o estado final do propargil no PSR não é próximo do equilíbrio.

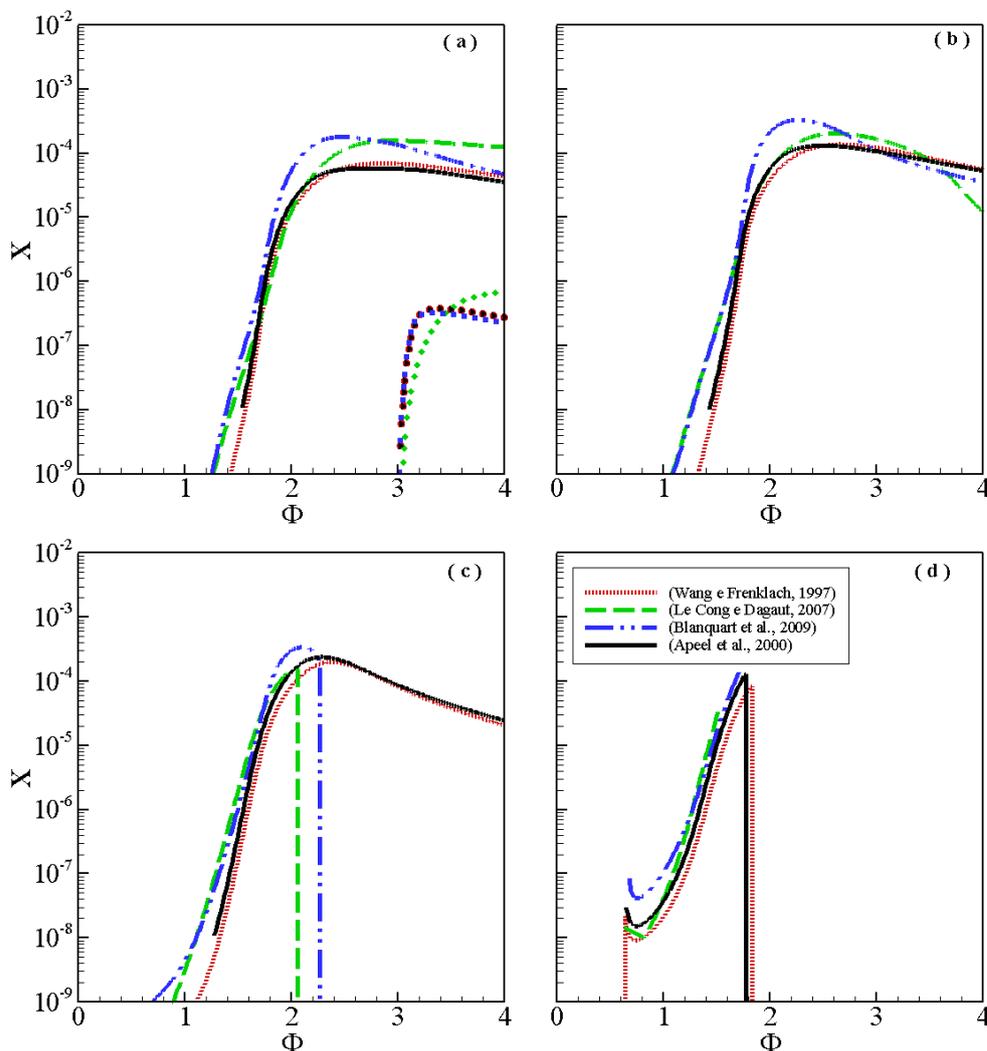


Figura 4.2.5 - Fração molar do propargil ( $C_3H_3$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

Para os resultados obtidos no PSR é observado que a fração molar dessa espécie aumenta de quatro ordens de grandeza quando  $\Phi$  passa de 1,5 a 2. Para  $\Phi > 2$  há uma tendência de decréscimo suave com a riqueza da mistura. Os

valores máximos de fração molar do propargil aumentam quando  $\tau_R$  diminui, entretanto este aumento é o menos importante do que o obtido para as espécies químicas oxidantes.

A evolução da fração molar de propargil é semelhante para os modelos de Wang e Frenklach (1997) e Appel et al. (2000), entretanto, as diferenças relativas entre estes são maiores do que as obtidas para o acetileno. Também são perceptíveis na tabela 4.2.5 maiores diferenças relativas obtidas para os modelos de Blanquart et al. (2005) e Le Cong e Dagaut (2007) do que as observadas para o acetileno.

Para quantificar a influência do tempo de residência e da riqueza da mistura sobre os resultados obtidos, são reportadas na tabela 4.2.5 as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000), para os quatros diferentes tempos de residência diferentes. Para este fim, são escolhidos três valores de riqueza distintos para os tempos de residência de 100 e 10 ms e apenas um para os tempos de residência de 1 e 0,1 ms. Esses valores foram escolhidos para, em seguida, avaliar os caminhos reacionais em diferentes partes da curva de fração molar. O primeiro valor representa a fase de aumento da fração molar de propargil com a riqueza. O segundo valor de riqueza escolhido corresponde ao ponto de máxima fração molar do  $C_3H_3$ . E o terceiro valor escolhido é representativo ao decréscimo suave da evolução da fração molar de propargil. Além da análise das diferenças relativas, são determinados os caminhos reacionais correspondentes a estes valores de  $\Phi$ . Isto permite identificar as diferenças de caminhos reacionais, e também, comparar os valores das constantes reacionais para cada um dos modelos cinéticos.

Tabela 4.2.5 - Diferenças relativas (%) de fração molar ao modelo de Appel et al. (2000) para o propargil ( $C_3H_3$ ) para os modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\phi$	(a)	(b)	(c)
<b>0,1</b>	1,4	-58	178	81
	<b>1</b>	-46	58	127
<b>10</b>	1,8	-39	-0,5	224
	2,2	-23	15	197
	3,6	10	-17	-27
<b>100</b>	1,8	-36	-59	129
	2,6	12	131	201
	3,6	19	209	56

Tal como mostra à tabela 4.2.5, as diferenças relativas de fração molar de propargil são muito superiores às encontradas para o acetileno. Isto indica que as diferenças nas formulações entre os modelos cinéticos tendem a ser mais relevantes para o propargil. Blanquart et al. (2009) indicam que não existem muitos estudos a respeito da cinética do propargil, ou seja, ainda há muita incerteza a respeito da cinética dessa espécie.

Na tabela 4.2.5 é possível verificar que para  $\phi = 1,8$ , as diferenças relativas do modelo de Wang e Frenklach (1997) são de -36% e -39%, correspondentes aos tempos de residência de 100 e 10 ms, respectivamente. Estas diferenças relativas indicam que estes modelos cinéticos não tem o mesmo estado final, apesar de ser uma atualização do outro. Em relação aos modelos de Blanquart et al. (2005) e de Le Cong e Dagaut, (2007), as diferenças observadas são ainda maiores, atingindo 201% e 209%, respectivamente. Isto é característico das diferenças significativas que existem na formulação da cinética química destes mecanismos como discutido abaixo.

Na tabela 4.2.6 é apresentado um resumo das principais reações químicas responsáveis pelo processo de formação do propargil. Essas reações são obtidas a partir da análise de taxa de reação para os tempos de residência e riquezas de mistura utilizados na análise das diferenças relativas. Novamente, a comparação da taxa de reação  $k(T)$  é feita para a temperatura de 2000 K.

Da análise de taxa de reação mostrada na tabela 4.2.6, depreende-se que as duas reações mais importantes para cada um dos modelos cinéticos. Para os modelos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997):



para o modelo de Blanquart et al. (2005):



para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007):



Assim, nota-se que as reações mais importantes para os mecanismos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) e Appel et al. (2000) são as mesmas. Ao analisar os valores de  $k(T)$  que, para a reação 4.2.8, o valor da constante reacional é duas vezes maior para o modelo de Appel et al. (2000), o que poderia explicar a maior parte da discrepância observada na tabela 4.2.5.

Em relação à comparação entre os modelos cinéticos, a tabela 4.2.6 mostra que, para o propargil, há uma disparidade entre as reações químicas utilizadas pelos modelos cinéticos de famílias diferentes, pois muitas reações químicas não são comuns a esses modelos. De fato, em relação às constantes de Arrhenius, observa-se que todo apenas dez valores de  $k(T)$  são idênticos a pelo menos dois modelos. Isso evidencia, ainda mais, a discrepância entre os modelos reacionais preconizados pelos diferentes autores.

Como o propargil é uma espécie importante para a formação de hidrocarbonetos aromáticos, os resultados aqui apresentados indicam que a escolha do mecanismo cinético pode exercer um importante impacto na formação destas espécies. Como consequência, é esperada, igualmente, uma influência significativa nos resultados obtidos com os modelos de formação de fuligem.

Tabela 4.2.6 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação  $k(T)$  para a formação e destruição do propargil ( $C_3H_3$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach, (1997) (d).

Item	Reações químicas	Relevância				k (T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	$C_3H_3+OH \Leftrightarrow C_2H_3+HCO$				x	4,00E+13	-	-	4,00E+13
2	$C_2H_2+CH_2 \Leftrightarrow C_3H_3+H$				x	1,61E+13	-	8,06E+12	8,06E+12
3	$C_3H_3+OH \Leftrightarrow C_3H_2+H_2O$	x		x	x	2,00E+13	3,27E+12	2,00E+13	5,00E+12
4	$C_2H_2+S-CH_2 \Leftrightarrow C_3H_3+H$	x			x	4,00E+13	1,90E+04	2,00E+13	8,06E+12
5	$CH_3+C_2H \Leftrightarrow C_3H_3+H$	x			x	2,41E+13	2,41E+13	0,00E+00	2,41E+13
6	$2C_3H_3 \Leftrightarrow A_1$	x	x		x	5,00E+11	9,87E+12	4,00E+12	2,00E+12
7	$C_3H_3+O_2 \Leftrightarrow CH_2CO+HCO$	x	x	x	x	2,52E+10	6,35E+10	2,52E+10	2,53E+10
8	$AC_3H_4+H \Leftrightarrow C_3H_3+H_2$	x	x	x	x	6,84E+13	1,43E+14	1,37E+14	4,06E+13
9	$C_3H_3+CH_3(+M) \Leftrightarrow C_4H_{612}(+M)$	x			x	1,50E+13	-	-	1,50E+12
10	$C_3H_3+H \Leftrightarrow P-C_3H_4$		x			3,00E+13	7,44E+12	-	-
11	$P-C_3H_4+H \Leftrightarrow C_3H_3+H_2$		x	x		1,37E+14	4,92E+13	1,37E+14	9,14E+11
12	$C_3H_3+H \Leftrightarrow A-C_3H_4$		x			-	7,44E+12	-	-
13	$C_3H_3+H \Leftrightarrow C_3H_2+H_2$		x			-	2,56E+13	-	4,06E+13
14	$C_3H_3+O \Leftrightarrow C_3H_2O+H$		x			-	6,95E+13	-	-
15	$C_3H_3+OH \Leftrightarrow HCCO+CH_3$			x		-	-	5,00E+12	-
16	$C_3H_3+CH_3 \Leftrightarrow C_4H_6$			x		-	-	-	3,33E+12
17	$C_3H_3+HCCO \Leftrightarrow C_4H_4+CO$			x		-	-	2,30E+13	-
18	$C_3H_3+O \Leftrightarrow C_2H+CH_2O$			x		2,00E+13	-	4,62E+13	2,00E+13
19	$C_3H_3+O \Leftrightarrow C_2H_2+CO+H$			x		-	-	4,62E+13	-
20	$C_2H_2+HCCO \Leftrightarrow C_3H_3+CO$				x	8,35E+10	8,35E+10	8,35E+10	8,35E+10
21	$C_3H_3+OH \Leftrightarrow C_2H_3+HCO$	x			x	4,00E+13	-	-	4,00E+13

### 4.2.5 Análise para o benzeno

A figura 4.2.6 apresenta a evolução da fração molar do benzeno ( $C_6H_6$ , também notado como  $A_1$ ) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms. Esta espécie química apresenta um valor máximo de fração molar que diminui com  $\tau_R$ . Também são reportados na figura 4.2.6 (a) os valores do equilíbrio que, novamente, não são iguais ao do estado final no PSR para  $\tau_R = 100$  ms.

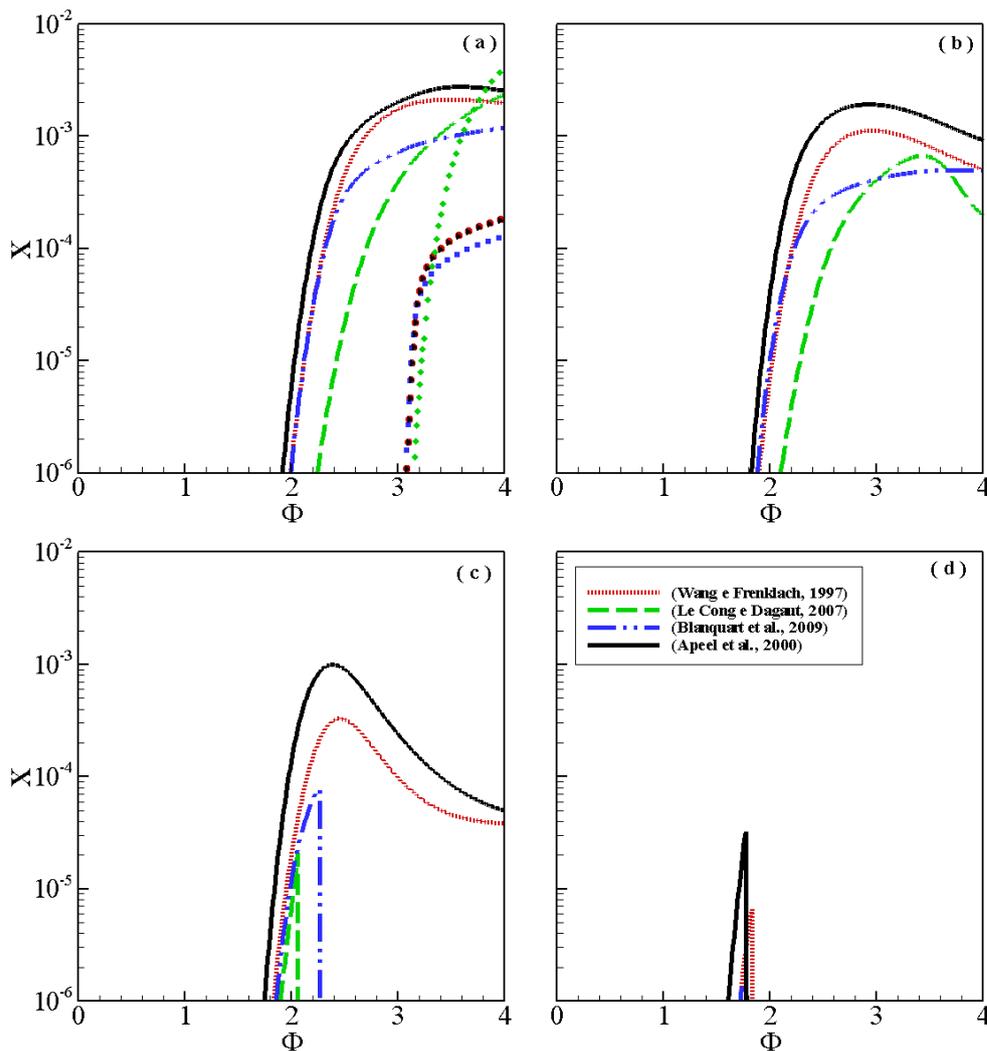


Figura 4.2.6- Fração molar do benzeno ( $C_6H_6$ ,  $A_1$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

Para os resultados obtidos para o equilíbrio, o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) apresenta uma divergência significativa de tendência em relação aos demais modelos cinéticos, indicando que o estado de equilíbrio termodinâmico para esse modelo é distinto em relação aos demais. Também pode

ser uma notada uma pequena diferença entre os resultados do modelo de Blanquart et al. (2005) em relação aos outros dois modelos cinéticos. Isso não é significativo, pois essas diferenças são pequenas.

A figura 4.2.6 mostra que a riqueza da mistura para a qual ocorre o máximo de  $A_1$  no PSR também diminui com  $\tau_R$ , passando de  $\Phi \approx 3,5$ , para  $\tau_R = 100$  ms, para  $\Phi \approx 2,3$ , para  $\tau_R = 1$  ms. A discrepância entre os resultados obtidos com os quatro modelos cinéticos é ainda maior do que a diferença apresentada para as demais espécies químicas estudadas até aqui.

Para quantificar a influência do tempo de residência e da riqueza da mistura sobre os resultados obtidos são consideradas, na tabela 4.2.7, as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000). São novamente escolhidos três valores de riqueza para a análise com os tempos de residência de 100 e 10 ms e um único valor para os tempos de residência de 1 e 0,1 ms. É utilizado o mesmo critério utilizado para o propargil para a escolha dos valores de  $\Phi$  na curva de evolução da fração molar do benzeno, tomando-se para isto os resultados do mecanismo de Appel et al. (2000).

Na tabela 4.2.7 optou-se, ao invés de reportar diferenças relativas em porcentagem como no caso para as espécies precedentes, por mostrar as discrepâncias em termos de um fator multiplicativo em relação ao modelo de Appel et al. (2000). Assim é possível ter uma melhor noção da ordem de grandeza das discrepâncias, visto que essas são bem maiores do que as apresentadas até o momento. Assim, na tabela 4.2.7 observa-se que as diferenças relativas podem atingir valores até duas ordens de grandeza para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007), para  $\tau_R = 100$  ms. Isso indica que, para cinética química do benzeno, não há coincidência entre os caminhos e constantes reacionais destes dois modelos.

Tabela 4.2.7- Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para a fração molar de benzeno ( $A_1$ ) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\phi$	(a)	(b)	(c)
<b>0,1</b>	1,7	12	-	20
<b>1</b>	1,9	7,6	29	13
<b>10</b>	2,2	4,2	100	4,7
	2,8	1,8	7,5	5,2
<b>100</b>	3,5	1,8	2,2	2,9
	2,2	3,9	231	3,9
	2,8	1,2	9,3	2,8
	3,5	1,3	2,2	2,8

Para o modelo de Wang e Frenklach (1997), as diferenças relativas de fração molar em relação ao modelo de Appel et al. (2000) são mais relevantes do que as observadas para as espécies químicas precedentes, indicando que as atualizações realizadas tanto alteram a cinética química quanto o estado de equilíbrio termodinâmico. A menor diferença relativa ao modelo de Appel et al. (2000) é um fator de 1,2, para  $\phi = 2,8$  e  $\tau_R = 100$  ms.

Uma análise comparativa similar pode ser feita para o modelo de Blanquart et al. (2005), para o qual as diferenças relativas de fração molar, para o tempo de residência de 100 ms são de 2,8 e 3,9 vezes. Com a redução do tempo de residência as diferenças relativas podem chegar até 20 vezes, o que enfatiza ainda mais a diferença entre estes mecanismos cinéticos.

Para determinar as origens dessas discrepâncias, o resultado do estudo dos caminhos reacionais é apresentado na tabela 4.2.8. Nesta tabela são resumidas as principais reações químicas para cada um dos modelos cinéticos apresentados. Nota-se que as reações não se encontram em ordem de importância para todos os mecanismos cinéticos. As três principais reações para cada um dos mecanismos cinéticos para os modelos de Appel et al. (2000), Wang e Frenklach (1997) são:



para o modelo de Blanquart et al. (2005):



para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007):



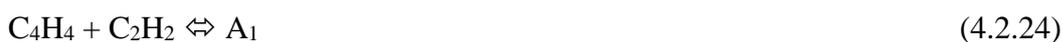
As reações mais importantes para o modelo de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997) estão relacionadas à abstração e à adição de hidrogênio

atômico, que envolvem a formação de benzeno a partir do radical fenil. A primeira reação química mais importante para a formação do benzeno a partir hidrocarbonetos menores é a reação 4.2.15, a qual é indicada por (Blanquart et al. 2005), (Appel et al., (2000), (Kennedy, 1997), entre outros, como sendo a mais importante para a formação do benzeno.

O modelo de Blanquart et al. (2005) apresenta caminhos reacionais muito parecidos com os modelos Apeel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997), visto que as reações de abstração e adição de hidrogênio atômico figuram entre as mais importantes e que a reação de recombinação do propargil (4.2.17) é a principal formadora de benzeno a partir dos hidrocarbonetos de cadeias menores. Ainda assim, figuram entre os cinco mais importantes reações para formação do benzeno, como determinado por Blanquart et al. (2009), as seguintes reações:



No caso do o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) as reações de abstração e adição de hidrogênio atômico também tem um papel importante na formação de benzeno. As reações de formação de benzeno a partir de espécie menores são:



A diferença mais significativa do modelo de Le Cong e Dagaut (2007) em relação aos demais mecanismos é a ausência das reações com o propargil, como etapa importante para a formação de benzeno. Nota-se que esta reação está presente no mecanismo cinético e tem o valor de  $k(T)$  em uma faixa similar à dos demais modelos cinéticos, conforme pode ser constatado na tabela 4.2.8. Isto pode indicar que são os caminhos reacionais que levam ao  $\text{C}_3\text{H}_3$  no mecanismo de Le Cong e Dagaut (2007) estão em falta.

Tabela 4.2.8 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação k(T) para a formação e destruição do benzeno (A<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).

Item	Reações químicas	Relevância				k(T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	A <sub>1</sub> +H ⇌ A <sub>1</sub> +H <sub>2</sub>	x	x	x	x	6,90E+13	8,50E+13	6,90E+13	6,90E+13
2	A <sub>1</sub> +H(+M) ⇌ A <sub>1</sub> (+M)	x	-	-	x	1,00E+14	-	-	1,00E+14
3	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ⇌ A <sub>1</sub>	x	x	-	x	5,00E+12	1,10E+14	4,00E+12	2,00E+12
4	A <sub>1</sub> +OH ⇌ A <sub>1</sub> +H <sub>2</sub> O	x	x	x	x	4,60E+12	1,40E+13	1,50E+13	6,90E+13
5	A <sub>1</sub> +OH ⇌ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH+H	x	-	x	x	5,60E+12	-	1,20E+13	1,50E+13
6	A <sub>1</sub> +O ⇌ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O+H	x	-	x	-	1,50E+13	7,70E+12	1,90E+13	5,60E+12
7	A <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> H ⇌ A <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H+H	x	-	-	x	5,00E+13	-	-	5,00E+13
8	A <sub>1</sub> ⇌ A <sub>1</sub> +H	-	x	x	-	-	2,10E+16	2,20E+14	-
9	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ⇌ A <sub>1</sub>	-	x	-	-	-	3,30E+13	-	-
10	A <sub>1</sub> +CH <sub>4</sub> ⇌ A <sub>1</sub> +CH <sub>3</sub>	-	x	-	-	-	8,30E+11	-	-
11	A <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> +H ⇌ A <sub>1</sub> +CH <sub>3</sub>	-	x	-	-	-	1,30E+14	-	-
12	A-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ⇌ A <sub>1</sub> +H <sub>2</sub>	-	x	-	-	-	1,50E+14	-	-
13	A <sub>1</sub> ⇌ C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	x	-	-	-	1,10E+12	-
14	n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ⇌ A <sub>1</sub> +H	-	-	x	-	6,20E+11	4,50E+12	4,10E+12	6,20E+11
15	A <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ⇌ A <sub>1</sub> +CPD	-	-	x	-	-	-	1,00E+11	-

Analisando as reações e os valores de  $k(T)$  na tabela 4.2.8, pode ser constatada uma clara distinção entre os quatro mecanismos cinéticos. O valor de  $k(T)$  para a reação 1 dessa tabela é diferente apenas para o modelo de Blanquart et al. (2005), sendo esta de 20% em relação ao modelos de Appel et al. (2000). Para a reação 3 -  $C_3H_3 + C_3H_3 \rightleftharpoons A_1$  - as diferenças são mais significativas, sendo de 22 vezes maior para o modelo de Blanquart et al. (2005) e 2,5 e 1,25 vezes menores para o modelo de Wang e Frenklach (1997) e Le Cong e Dagaut (2007), respectivamente. Cabe lembrar que o benzeno é usualmente tomado como uma espécie química precursora de fuligem em alguns modelos cinéticos (Blanquart et al., 2009) e tem um papel intermediário importante na formação dos PAHs como visto no Capítulo 2. Na análise desenvolvida acima, observa-se claramente que as diferenças da fração molar dessa espécie calculadas pelos diferentes modelos cinéticos podem chegar a duas ordens de grandeza. Acredita-se que essa discrepância poderia influenciar os modelos de formação de fuligem, assim como a formação espécies químicas com maior número de anéis aromáticos em sua composição.

#### 4.2.6 Análise para o fenil

A figura 4.2.7 apresenta a evolução da fração molar do fenil ( $C_6H_5$ , também representado como  $A_1$ .) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms. Para o fenil as diferenças de fração molar entre os mecanismos cinéticos são ainda mais importantes do que as obtidas para o benzeno, levando as maiores diferenças relativas maiores. Essa figura mostra que a discrepância entre os modelos aumenta com a redução do tempo de residência. Além disto, os diferentes mecanismos apresentam tendências contraditórias como a redução de  $\tau_R$ : Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997) indicam um aumento da fração molar máxima de  $A_1$ -, enquanto que Le Cong e Dagaut (2007) e Blanquart et al. (2005) levam a um decréscimo desta quantia. Ademais, para,  $\tau_R = 0,1$  ms praticamente não há formação de fenil com o modelo de Le Cong e Dagaut, (2007) e, para o modelo de Blanquart et al. (2005), fenil é obtido em uma pequena faixa  $\Phi$ .

Essa figura também mostra que, tal como notado para o benzeno, o equilíbrio não é atingido para o fenil, e o estado equilíbrio termodinâmico para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) é muito deferente dos demais.

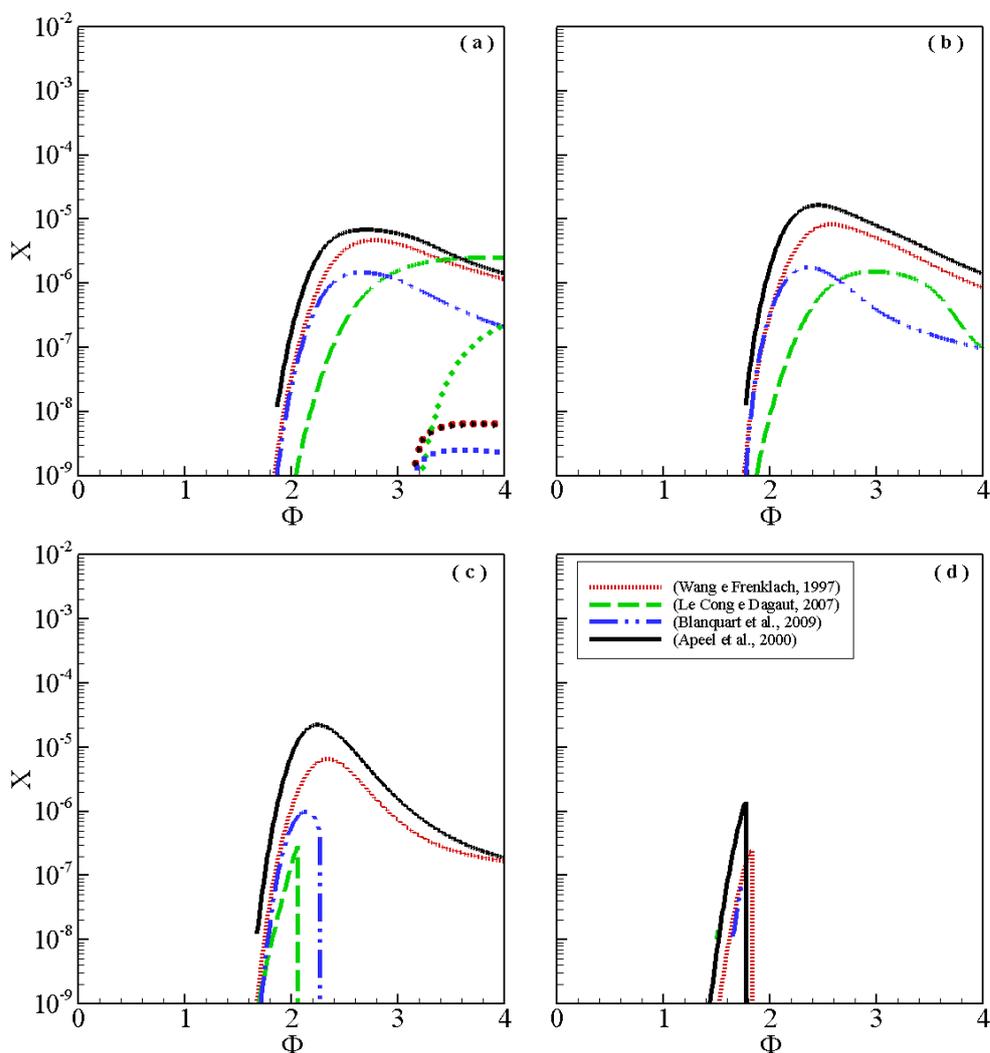


Figura 4.2.7 - Fração molar de fenil ( $C_6H_5$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

Para quantificar as diferenças obtidas nos quatro tempos de residência e diferentes valores da riqueza da mistura, são apresentadas na tabela 4.2.9 as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000). Nesta tabela as diferenças são apresentadas sob a forma de um fator multiplicativo, como realizado para o benzeno.

Analisando os modelos de Wang e Frenklach, (1997) e Blanquart et al. (2005), a medida que o tempo de residência aumenta as diferenças relativas crescem entre esses modelos e o modelo de Appel et al. (2000). Como pode ser observado na tabela 4.2.9, essas diferenças situam-se na mesma ordem de

grandeza, isto é, as diferenças relativas podem chegar até uma ordem de grandeza para tempo de residência de 0,1 ms. O estado de equilíbrio final no PSR não é comum para nenhum dos quatro modelos, visto que para  $\tau_R = 100$  ms a menor diferença relativa ainda é de 1,2. Para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) as diferenças relativas são muito maiores do que as apresentadas para os demais modelos cinéticos, uma vez que há diferenças na concentração de fenil de mais duas ordens de grandeza para os tempos de residência de 100 e 10 ms.

Para identificar a origem das diferenças observadas nas frações molares é realizada a análise de caminhos reacionais e da taxa de reação. Assim, na tabela 4.2.10, são dispostas as principais reações identificadas para a formação do fenil. A partir da análise da taxa de reação, pode-se identificar que as principais reações, por ordem de importância para os modelos cinéticos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997) são:



Blanquart et al. (2005):



Le Cong e Dagaut (2007):



Em todos os mecanismos estudados a formação do fenil tem como principal caminho reacional a abstração de hidrogênio atômico do benzeno. Sendo assim, a cinética química que leva a formação do benzeno tem um papel fundamental para a formação do fenil. Nota-se, também, que apenas para o modelo de Blanquart et al. (2005) uma reação partindo de outra espécie química figura entre as duas reações mais importantes para a formação do fenil.

Tabela 4.2.9 - Diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para a fração molar de fenil ( $A_1$ ) em relação aos modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\phi$	(a)	(b)	(c)
<b>0,1</b>	1,7	10,9	-	15
<b>1</b>	1,9	7,5	61,2	13
	2,2	3,9	107	7,4
<b>10</b>	2,6	1,8	15	12
	3,5	1,6	3,9	20
	2,2	3,7	146	5,8
<b>100</b>	2,6	1,6	15,3	4,6
	3,5	1,4	1,2	6,3

Além disso, pode ser verificado na tabela 4.2.10 que há uma diferença substancial quanto às reações que compõem os modelos cinéticos, isto é, que poucas são as reações comuns aos modelos de diferentes origens. Na tabela 4.2.10 é ainda possível observar as diferenças entre os valores de  $k(T)$ . Para a reação 1, a mais importante para os quatro modelos cinéticos, a diferença relativa entre modelos é de 21% sendo maior para o modelo de Blanquart et al. (2005) em relação aos demais. As outras reações comuns aos quatro modelos cinéticos também apresentam diferenças em suas taxas de reação ( $k(T)$ ), de até uma ordem de grandeza como, por exemplo, para as reações 4 e 6 da tabela 4.2.10 para o modelo cinético de Blanquart et al. (2005).

Tabela 4.2.10 Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação  $k(T)$  para a formação e destruição do fenil ( $A_{1-}$ ,  $C_6H_5$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d)

Item	Reações químicas	Relevância				k(T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	$A_{1-} + H \rightleftharpoons A_{1-} + H_2$	x	x	x	x	2,8E+11	2,0E+14	9,6E+13	9,6E+13
2	$A_{1-} + H(+M) \rightleftharpoons A_{1-} (+M)$	x			x	1,0E+14	-	-	1,0E+14
3	$c-C_6H_4 + H \rightleftharpoons A_{1-}$	x			x	3,3E+14	-	-	6,6E+17
4	$A_{1-} + OH \rightleftharpoons A_{1-} + H_2O$	x	x	x	x	7,1E+12	3,6E+13	1,6E+13	7,1E+12
5	$n-C_6H_5 \rightleftharpoons A_{1-}$	x			x				
6	$A_{1-} + O_2 \rightleftharpoons C_6H_5O + O$	x	x	x	x	1,3E+12	1,5E+13	4,0E+12	1,3E+12
7	$A_{1-} + C_2H_4 \rightleftharpoons A_{1-}C_2H_3 + H$	x			x	1,7E+12	-	-	1,7E+12
8	$A_{1-} + C_2H_2 \rightleftharpoons n-A_{1-}C_2H_2$	x			x	8,8E+11	1,6E+13	-	8,8E+11
9	$A_{1-} + C_2H_2 \rightleftharpoons A_{1-}C_2H + H$	x			x	5,0E+13	-	-	5,0E+13
10	$A_{1-} (+M) \rightleftharpoons O-C_6H_4 + H(+M)$		x			-	4,6E+12	-	-
11	$A_{1-} \rightleftharpoons A_{1-} + H$		x	x		-	2,1E+16	2,2E+14	-
13	$A_{1-}CH_3 \rightleftharpoons A_{1-} + CH_3$		x			-	4,4E+14	-	-
14	$A_{1-} + O_2 \rightleftharpoons OC_6H_4O + H$		x			-	1,7E+13	-	-
15	$A_{1-} + CH_4 \rightleftharpoons A_{1-} + CH_3$		x			-	3,5E+12	-	-
16	$2C_3H_3 \rightleftharpoons A_{1-} + H$		x			5,0E+12	6,8E+13	-	-
17	$A_{1-} + C_2H_5 \rightleftharpoons A_{1-} + C_2H_6$			x		-	-	2,6E+11	-
18	$A_{1-} + C_5H_5 \rightleftharpoons A_{1-} + CPD$			x		-	-	1,0E+11	-

### 4.2.7 Análise para o pireno

A figura 4.2.8 apresenta a evolução da fração molar do pireno ( $C_{16}H_{10}$ , também notado como  $A_4$ ) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10 e 1 ms. Para o tempo de residência de 0,1 ms não é observada a formação dessa espécie química. Além disto, o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) não inclui a modelagem cinética química para anéis aromáticos maiores que o benzeno. Os resultados obtidos mostram que a máxima concentração de pireno decresce com a diminuição de  $\tau_R$ , e que a posição deste máximo desloca-se de riquezas próximas a 3 para 2,2 quando  $\tau_R$  passa de 100 para 1 ms.

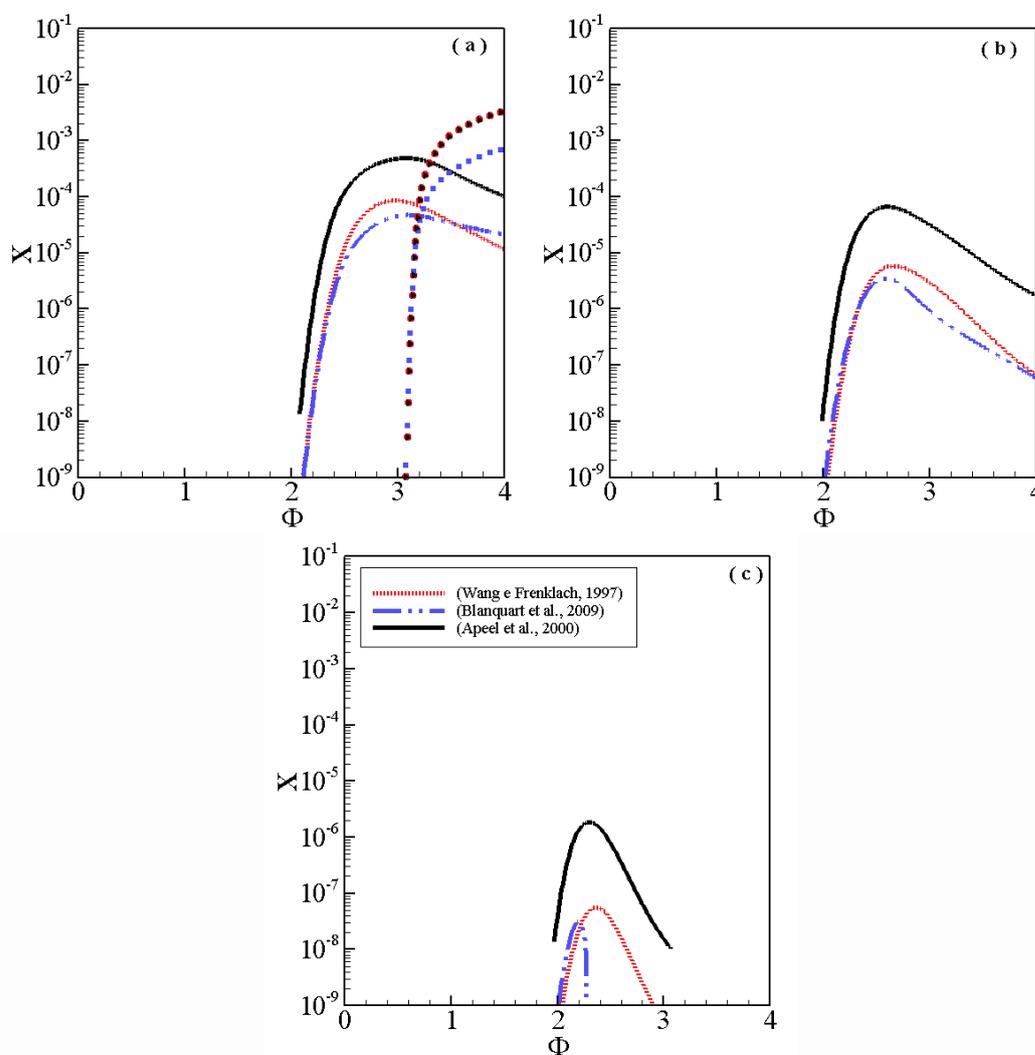


Figura 4.2.8- Fração molar do Pireno ( $A_4$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b) e 1 ms (c). Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

Para o pireno são encontradas as diferenças relativas mais acentuadas entre todas as espécies químicas apresentadas nesse estudo. Também é verificada a tendência de aumento das discrepâncias entre os modelos cinéticos à medida que o tempo de residência diminui o que indica a existência de uma forte influência das taxas de reação

Para quantificar as diferenças para os três tempos de residência e para os diferentes valores da riqueza da mistura sobre os resultados obtidos, são mostradas na tabela 4.2.11 as diferenças relativas em relação ao modelo de Appel et al. (2000) para os modelos de Wang e Frenklach (1997) e Blanquart et al. (2005). Nota-se que as diferenças relativas são geralmente superiores a uma ordem de grandeza toda faixa de  $\Phi$  estudada, podendo chegar até duas ordens de grandeza, o que pode ser verificado para o modelo de Wang e Frenklach (1997) no tempo de residência de 1 ms.

Tabela 4.2.11 - Diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para a fração molar de Pireno ( $A_4$ ) para os modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a) Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2005) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\phi$	(a)	(b)
<b>1</b>	2,1	102	37
	2,2	49	35
<b>10</b>	2,6	12	19
	3,5	16	32
<b>100</b>	2,4	16	24
	3,0	5,6	11
	3,5	7,8	8,2

A tabela 4.2.12 apresenta um resumo das principais reações obtidas através da análise de caminho reacional realizados para os mesmos valores de  $\Phi$  e  $\tau_R$  que acima. Observa-se que há uma grande congruência entre todos os modelos cinéticos, pois os caminhos reacionais exibem poucas diferenças. Ainda assim, existem diferenças de valor das constantes de Arrhenius entre os modelos, o que leva a valores distintos de  $k(T)$ .

O processo de atualização do modelo de Wang e Frenklach (1997) para o modelo de Appel et al. (2000) incluiu apenas modificações nas constantes reacionais para a reação 3 da tabela 4.2.12. Em relação ao modelo de Blanquart et al. (2005) os valores de  $k(T)$  são diferentes para todas as reações, sendo que a maior diferença é para a reação 1, 15 vezes maior para o modelo de Blanquart et

al. (2005) para a temperatura de 2000 K. Os valores de  $k(T)$  para demais reações encontram-se na mesma ordem de grandeza do modelo de Appel et al. (2000).

Apesar dos modelos cinéticos apresentarem poucas diferenças entre as reações químicas e as taxas de reação para a formação do pireno, as diferenças de frações molares entre os mecanismo é grande, como visto acima. Isso indica que as discrepâncias observadas tem origem na previsão da fração molar de espécies químicas que precedem o  $A_4$  como o  $C_2H_2$ ,  $C_3H_3$  e o  $A_1$ .

Tabela 4.2.12- Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação  $k(T)$  para a formação e destruição do pireno ( $A_4$ ,  $C_{16}H_{10}$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b) e Wang e Frenklach, (1997) (c).

Item	Reações químicas	Relevância			k(T)		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
1	$A_4 + H \rightleftharpoons A_4$	x	x	x	1,0E+14	1,5E+15	1,0E+14
2	$A_4 + H \rightleftharpoons A_4 + H_2$	x	x	x	9,6E+13	2,8E+14	9,6E+13
3	$A_3^{-4} + C_2H_2 \rightleftharpoons A_4 + H$	x	x	x	1,8E+13	6,7E+12	9,2E+12
4	$A_4 + OH \rightleftharpoons A_3^{-4} + CH_2CO$	x		x	6,9E+12	-	6,9E+12
5	$A_4 + OH \rightleftharpoons A_4 + H_2O$	x	x	x	7,1E+12	1,4E+13	7,1E+12
6	$A_4 + O \rightleftharpoons A_3^{-4} + HCCO$	x		x	1,7E+13	-	1,7E+13

### 4.3

#### Estudo da combustão do metano ( $CH_4$ ) em um reator perfeitamente misturado (PSR)

##### 4.3.1

##### Considerações preliminares

Nessa etapa do estudo, as espécies químicas envolvidas no processo de formação de fuligem são estudadas a partir da combustão do metano com o ar. Quatro diferentes modelos cinéticos são estudados variando o  $\tau_R$ , e  $\Phi$ , para a pressão atmosférica no reator e para temperatura de entrada de 300 K.

Os valores de  $\Phi$  são escolhidos a fim de cobrir toda a faixa de operação do PSR, que para o metano essa faixa é compreendida em [0,6 , 5]. No que diz respeito ao tempo de residência, a faixa de variação estudada abrange dois extremos de funcionamento do reator, conforme a metodologia aplicada ao estudo da combustão do etileno. Na figura 4.3.1 é apresentada a evolução da temperatura no reator como função do tempo de residência para três diferentes riquezas de mistura e para os quatro modelos cinéticos analisados. O estado de equilíbrio

termodinâmico parece ser atingido para  $\tau_R > 0,10$  s. No outro extremo, o tempo característico de extinção do reator é sensível à riqueza de mistura e caracteriza-se pelo fim das reações químicas e da liberação de energia no reator.

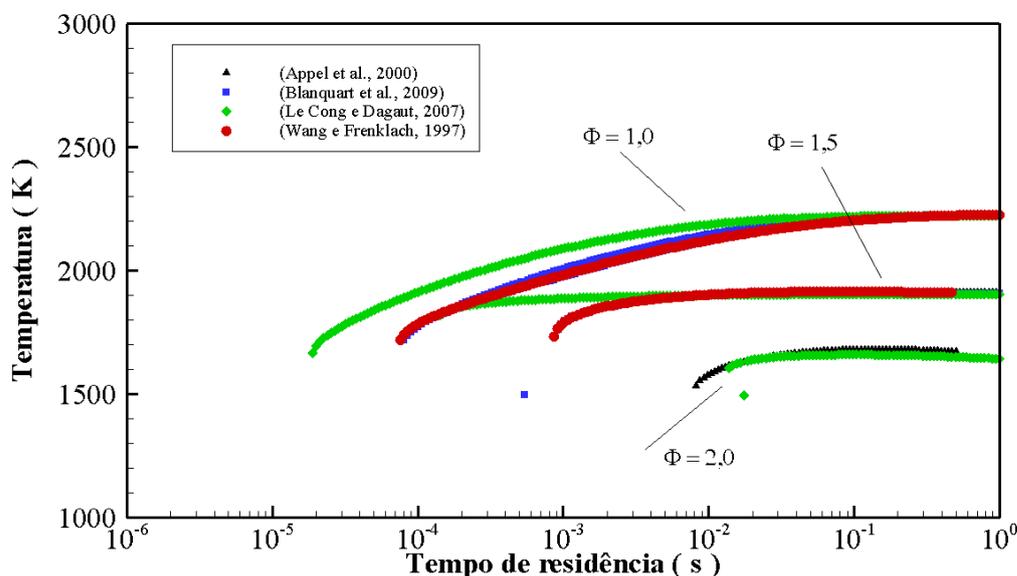


Figura 4.3.1 - Temperatura em função do tempo de residência em um reator perfeitamente misturado para  $\phi = 1,0; 1,5; 2,0$  e para os quatro mecanismos cinéticos em estudo.

### 4.3.2 Análise das espécies oxidantes de fuligem

A figura 4.3.2 apresenta a variação da fração molar do radical hidroxila (OH) e a temperatura no reator como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms. A evolução da temperatura como função de  $\Phi$  apresenta um máximo de 2220 K para  $\Phi \approx 1,08$  no tempo de residência de 100 ms para os quatro mecanismos cinéticos. Os limites de funcionamento do PSR em função de  $\Phi$  são reduzidos à medida que  $\tau_R$  diminui de  $\tau_R = 100$  ms (0,6 , 2,8) passando para (0,8 , 1,20) em  $\tau_R = 0,1$  ms. A fração molar máxima de OH varia em uma faixa muito estreita em função do  $\tau_R$ , sendo aproximadamente  $3,9 \times 10^{-3}$  para  $\tau_R$  de 100 ms e  $7,5 \times 10^{-3}$  para  $\tau_R$  de 1 ms.

Analisando os resultados obtidos para o equilíbrio termodinâmico, nota-se tendência análoga à apresentada nos resultados obtidos para o etileno. No que diz respeito à temperatura nota-se divergência similar à observada na análise anterior, isto é, a temperatura de combustão no PSR é mais alta que a observada no equilíbrio termodinâmico, o que não foi possível ser explicado. Analisando-se a hidroxila no equilíbrio termodinâmico, nota-se que as diferenças em relação aos



As diferenças aqui observadas são menores que as obtidas para a combustão com etileno, sendo que ambas podem ser consideradas baixas.

Tabela 4.3.1- Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do radical hidroxila (OH) de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
<b>0,1</b>	1,05	-0,1%	-27%	-10%
<b>1</b>	1,05	0,0%	-9,2%	-1,7%
<b>10</b>	1,05	0,0%	-2,0%	5,6%
	1,60	-0,7%	-58%	-1,4%
<b>100</b>	1,05	0,0%	-1,2%	4,4%
	1,60	-0,4%	-72%	-3,8%

Para o modelo de Blanquart et al. (2009) observa-se, na tabela 4.3.1, uma tendência de aumento da discrepância em relação ao modelo de Appel et al. (2000) à medida que o tempo de residência é reduzido, indicando que a cinética química passa a influenciar os mecanismos cinéticos de formas distintas. Também pode ser constatado um aumento da discrepância a medida que os valores de  $\Phi$  aumentam. O modelo de Le Cong e Dagaut (2007) apresenta o comportamento mais destoante dos demais modelos, como pode ser observado na tabela 4.3.1. As diferenças relativas aumentam significativamente em função de  $\tau_R$ , passando de 1,2 para 27% para os tempos de residência de 100 ms e 0,1 ms, respectivamente. Além disso, o aumento de  $\Phi$  acentua ainda mais as diferenças relativas aos demais modelos, que podem chegar a 72%.

Comparando-se com os resultados obtidos para o etileno na seção 4.4.2, o modelo de Blanquart et al. (2009), pode ser constatado que as diferenças relativas são similares às aqui. O mesmo não ocorre para o modelo de Le Cong e Dagaut, (2007), pois para o metano as diferenças relativas entre os modelos são mais pronunciadas do que as obtidas para a combustão de etileno.

Uma situação anômala foi observada para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) no tempo de residência de 100 ms e quando  $\Phi > 2,3$ . Nesta faixa de riqueza ocorrem variações abruptas na temperatura no reator, que levam à combustão instável no reator em baixas temperaturas (abaixo de 1500 K). Isso se deve ao fato desse mecanismo cinético ser desenvolvido para combustão em altas temperaturas. Com isso, à medida que a temperatura de combustão é reduzida o mecanismo passa a não se comportar corretamente, com isso essas discrepâncias

aparecem. Sendo assim, para valores de  $\Phi > 2,3$  os resultados do mecanismo cinético de Le Cong e Dagaut, (2007) devem ser desconsiderados.

A figura 4.3.3 apresenta a variação da fração molar do oxigênio molecular ( $O_2$ ) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms.

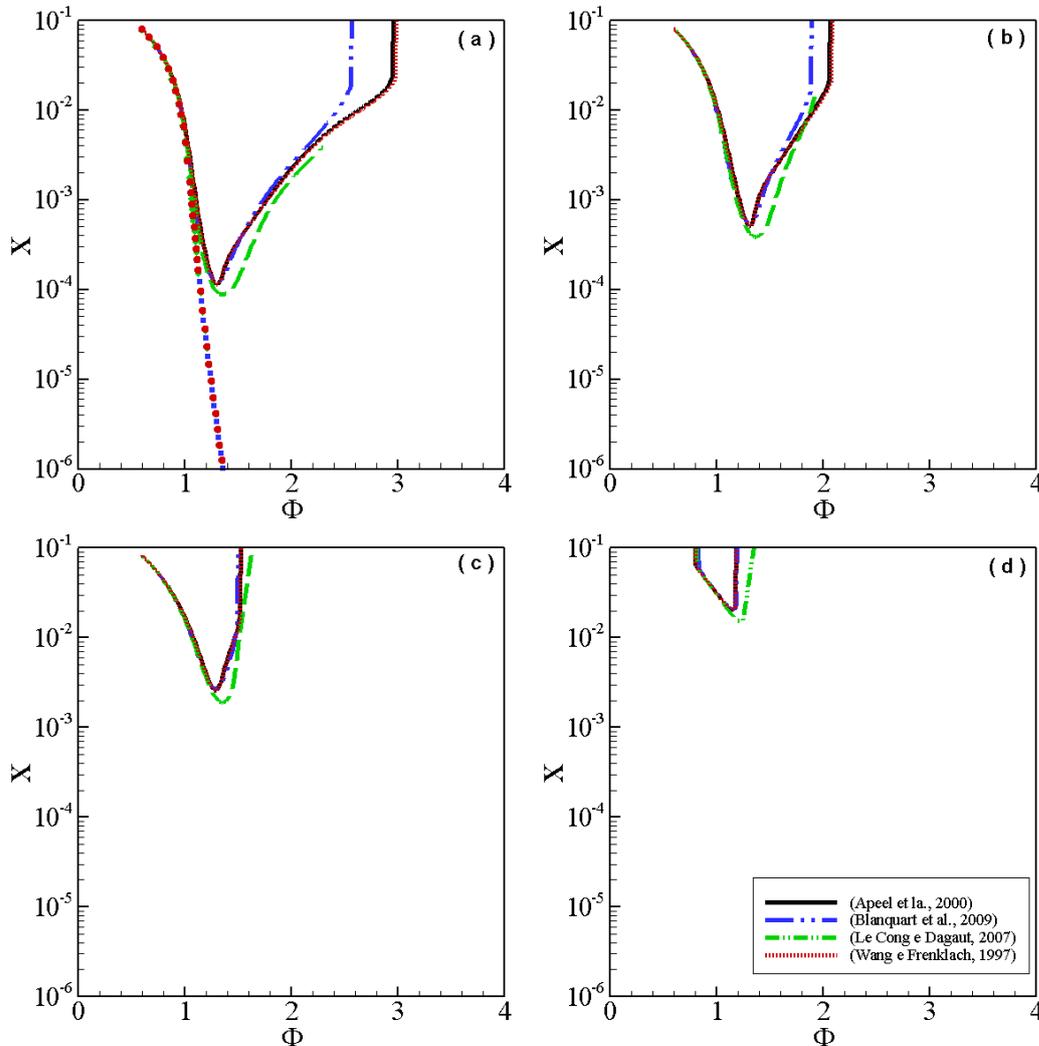


Figura 4.3.3 - Fração molar do gás oxigênio ( $O_2$ ) como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano. Linhas: PSR; Símbolos: Equilíbrio químico.

Essa figura mostra que para os quatro tempos de residência, a fração molar do  $O_2$  segue uma tendência muito próxima para os quatro mecanismo cinéticos até o ponto de mínimo valor de fração molar, sendo esse valor de 1,3 para o  $\tau_R$  de 100 ms e 1,15 para  $\tau_R$  de 10 ms, respectivamente. Além disso, com o aumento do tempo de residência há um aumento da fração molar mínima de  $O_2$  sendo de aproximadamente  $1,1 \times 10^{-4}$  para o  $\tau_R = 100$  ms para  $9,5 \times 10^{-3}$  para  $\tau_R =$

0,1 ms. Em seguida, a fração molar de oxigênio aumenta com a riqueza, tal como observado na combustão do etileno com ar.

Analisando os resultados obtidos para o equilíbrio termodinâmico, nota-se claramente que, à medida que os valores de  $\Phi$  aumentam, a fração molar de  $O_2$  tende a zero. Essa tendência é muito diferente da obtidas no PSR, onde a partir de  $\Phi \approx 1,2$  ocorre aumento da concentração de  $O_2$ . Novamente, não foi encontrada explicação para esta discrepância significativa.

Para quantificar a influência do tempo de residência sobre a fração molar de  $O_2$ , são apresentadas na tabela 4.3.2 as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para o valor de mínima fração molar desta espécie para todos os tempos de residência. Para o modelo de Wang e Frenklach, (1997), as diferenças podem ser consideradas negligenciáveis, pois a maior ocorre para o tempo de residência de 0,1 ms e é de 0,3%. Isso indica que as alterações realizadas durante o processo de atualização dos modelos dos cinéticos não modificam o estado final do PSR, nem o comportamento cinético dos mecanismos para essa espécie química na vizinhança da estequiometria. Este é o mesmo comportamento já observado quando da combustão do etileno.

Tabela 4.3.2 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do gás oxigênio ( $O_2$ ) para o modelo de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
<b>0,1</b>	1,15	0,3%	15%	-0,9%
<b>1</b>	1,15	-0,012%	9,9%	11%
<b>10</b>	1,3	-0,0058%	24%	26%
<b>100</b>	1,3	-0,0019%	28%	28%

Para os modelos de Le Cong e Dagaut (2007) e Blanquart et al. (2009) as diferenças são mais significativas para todos os tempos de residência, mesmo quando comparados aos resultados obtidos para o etileno.

É indispensável enfatizar aqui, que, para as demais espécies químicas estudadas a concentração do equilíbrio termodinâmico tende a zero para a combustão do metano, algo bem diferente do para o etileno, como foi visto na seção 4.2.2. Por essa razão, não são apresentados resultados comparativos do equilíbrio termodinâmico para as próximas espécies químicas analisadas.

### 4.3.3 Análise do acetileno

A figura 4.3.4 apresenta a evolução da fração molar de acetileno ( $C_2H_2$ ) em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms.

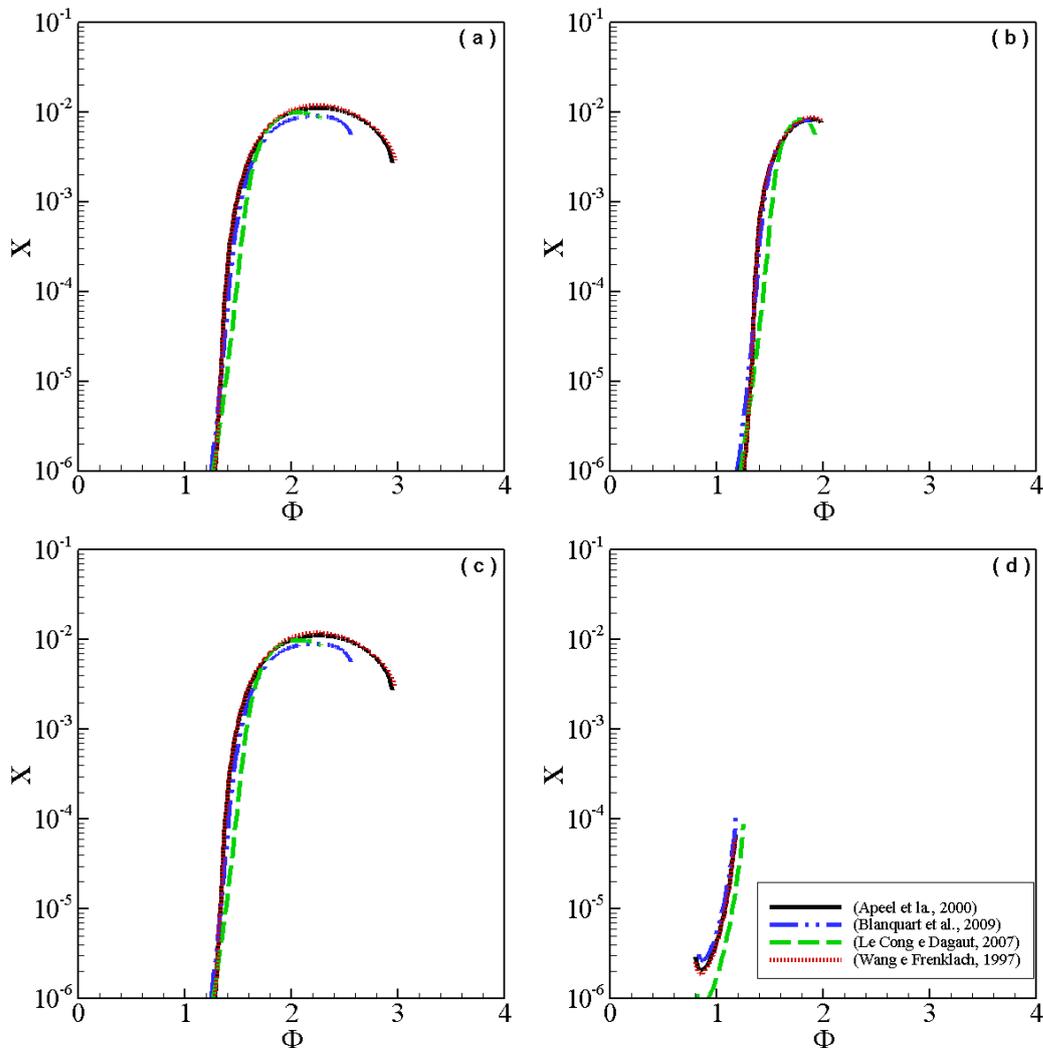


Figura 4.3.4- Fração molar do acetileno como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.

Nessa figura pode ser claramente observada uma tendência de que a máxima fração molar de acetileno é atingida próxima à região de extinção rica do reator. Uma característica do comportamento do acetileno com  $\Phi$  é que ocorre um aumento de cinco a seis ordens da fração molar quando a riqueza varia de 1 a 1,8. Nota-se que a medida que o tempo de residência diminui há uma redução significativa da fração molar dessa espécie química. De fato, a redução de seu valor máximo é de mais de duas ordens de grandeza, passando de  $1,12 \times 10^{-2}$  para

$6,82 \times 10^{-5}$ , entre o tempo de residência de 100 e 0,1 ms, respectivamente, para o modelo de Appel et al. (2000). Além disso, há um deslocamento do valor de riqueza na qual ocorre este máximo para os menores tempos de residência.

Para quantificar as diferenças entre os modelos cinéticos, é mostrada, na tabela 4.3.2, uma análise de diferenças relativas em relação ao modelo de Appel et al. (2000). Para  $\tau_R = 100$  ms são escolhidos  $\Phi$  de 1,50 e 2,00, para os tempos de residência de 10 e 1 ms é escolhido o valor de  $\Phi = 1,35$  e para  $\tau_R = 0,1$  ms,  $\Phi = 1,15$ .

Contrariamente ao caso das espécies oxidantes de fuligem, esta tabela mostra que as diferenças entre o modelo de Wang e Frenklach (1997) e Appel et al. (2000) são significativas o acetileno. De fato, esta discrepância é mais pronunciada para o tempo de residência de 100 ms e para  $\Phi = 2,0$ . Nota-se, da figura 4.3.4, que a curva de fração molar para esse tempo de residência difere das demais, visto que há ocorrência de reações químicas para valores de  $\Phi$  maiores que 2, o que não é observado para  $\tau_R \leq 10$  ms. Para os modelos de Blanquart et al. (2009) e Le Cong e Dagaut (2007), as diferenças relativas são mais pronunciadas. Em particular, no caso do modelo de Le Cong e Dagaut (2007) as diferenças relativas podem atingir 80%. Para o modelo de Blanquart et al. (2009), a máxima discrepância calculada é de 40% para  $\tau_R = 100$  ms e  $\Phi = 1,5$ . Isto evidencia diferenças no estado final do PSR e na formulação do modelos cinéticos.

Tabela 4.3.3 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do acetileno para o modelo cinéticos de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
<b>0,1</b>	1,15	3,9%	71%	-29%
<b>1</b>	1,35	2,6%	84%	-5,5%
<b>10</b>	1,35	1,2%	80%	17%
<b>100</b>	1,50	0,1%	78%	40%
	2,00	-6,7%	1%	16%

Na tabela 4.3.4 é apresentado um resumo obtido através da análise de taxa de produção, das principais reações químicas responsáveis pelo processo de formação do acetileno. Esta análise mostra que as reações mais importantes para o modelo de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997) são,



e para o modelo de Blanquart et al. (2009)



para o modelo de Le Cong e Dagaut, (2007)



Comparando-se com a análise correspondente à combustão do etileno (seção 4.2.3) pode ser verificado que os modelos de Wang e Frenklach (1997), Appel et al. (2000) e Le Cong e Dagaut (2007) apresentam as mesmas reações relevantes. As maiores diferenças entre caminhos reacionais foram observadas para o modelo de Blanquart et al. (2009), pois apenas a reação 4.3.1 foi coincidente.

Comparando-se os dois combustíveis quanto à formação do acetileno (tabelas 4.2.4 e 4.3.4), para o metano há um menor número de caminhos reacionais importantes, treze, quanto para o etileno são vinte reações que compõem os caminhos mais relevantes. Para ambos os combustíveis, as reações mais importantes dos modelos de Wang e Frenklach (1997) e Appel et al. (2000) e as constantes de reação são muito semelhantes. As diferenças observadas de caminhos reacionais para o modelo de Blanquart et al. (2009) não são significativas, quando são comparados os dois combustíveis. A diferença ocorre apenas na ordem das reações mais importantes, visto que apenas uma delas é repetida para os dois combustíveis. Em relação aos caminhos reacionais para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) não ocorrem diferenças quanto a reações mais significativas entre os combustíveis testados.

Tabela 4.3.4 Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação  $k(T)$  para a formação e destruição do acetileno ( $C_2H_2$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2009) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).

Item	Reações químicas	Relevância				k(T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	$C_2H_2 + H(+M) \Leftrightarrow C_2H_3(+M)$	X	X	X	X	4,8E+12	2,3E+14	2,1E+12	4,8E+12
2	$C_2H_2+O \Leftrightarrow HCCO + H$	X	X	X	X	3,6E+13	2,9E+15	9,6E+12	3,6E+13
3	$C_2H_2 + O \Leftrightarrow T-CH_2 + CO$	X		X	X	3,6E+13	4,5E+13	7,3E+12	3,6E+13
4	$C_2H_2 + T-CH_2 \Leftrightarrow C_3H_3 + H$	X				1,6E+13	-	8,1E+12	8,1E+12
5	$C_2H_2 + OH \Leftrightarrow CH_2CO + H$		X			1,7E+11	8,7E+11	1,7E+11	1,7E+11
6	$C_2H_2 + OH \Leftrightarrow C_2H + H_2O$				X	5,8E+13	1,1E+13	-	5,8E+13
7	$C_2H_2 + OH \Leftrightarrow C_2H + H_2O$					5,8E+13	1,1E+13	5,9E+13	5,8E+13
8	$C_2H_3 + H \Leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	X				4,0E+13	3,0E+13	3,0E+13	3,0E+13
9	$C_2H_2 + O_2 \Leftrightarrow HCCO + OH$			X		-	-	2,9E+12	-
10	$C_3H_2 + OH \Leftrightarrow C_2H_2 + HCO$			X		6,8E+13	1,0E+13	5,0E+13	-
11	$C_2H_2 + S-CH_2 \Leftrightarrow C_3H_3 + H$		X		X	4,0E+13	1,9E+14	8,1E+12	2,0E+13

#### 4.3.4 Análise para o Propargil

A figura 4.3.5 apresenta a evolução da fração molar do propargil ( $C_3H_3$ ) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 e 0,1 ms. Comparando-se esta figura com a figura 4.3.4, é mais evidente para o propargil uma discrepância entre os modelos cinéticos. Isto indica que as diferenças nas formulações dos modelos cinéticos devem ser mais relevantes para o propargil do que para o acetileno, o que já foi observado na combustão do etileno.

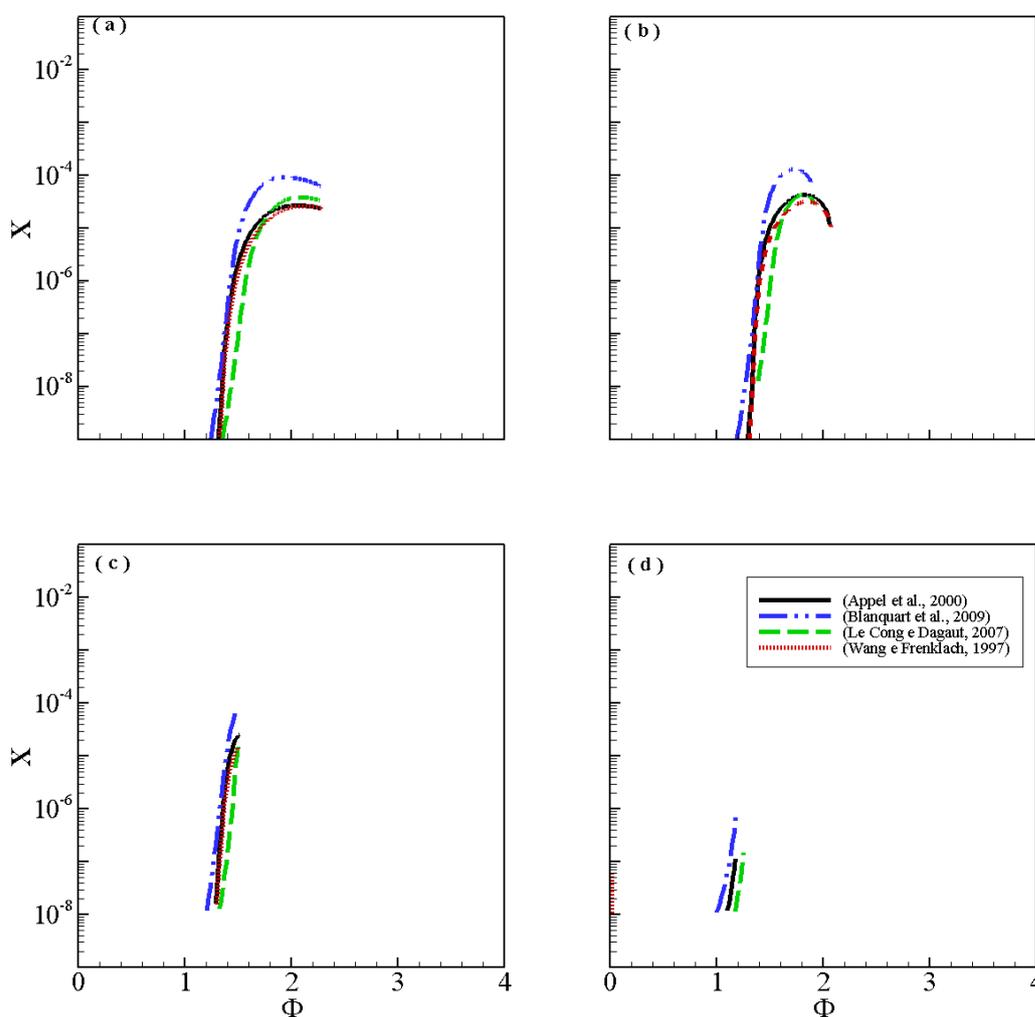


Figura 4.3.5 - Fração molar do propargil como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.

Para quantificar a influência do tempo de residência e da riqueza da mistura sobre os resultados obtidos, são reportadas na tabela 4.3.5 as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000), para os quatros diferentes tempos de

residência diferentes. São escolhidos os valores de  $\Phi = 1,5$  e  $2,0$  para análise em  $\tau_R$  de 100 ms, para os  $\tau_R$  de 10 e 1 ms é escolhido o valor de  $\Phi$  de 1,4 e para  $\tau_R$  de 0,1 ms é escolhido o valor da máxima fração molar, visto que não há um valor de  $\Phi$  comum a todos os modelos cinéticos.

É possível verificar, na tabela 4.3.5, que para  $\Phi = 1,4$ , as diferenças relativas ao modelo de Wang e Frenklach (1997) são de 45% e 42%, correspondentes aos tempos residência de 100 e 1 ms, respectivamente. Estas diferenças relativas indicam que estes modelos cinéticos não tem o mesmo estado final e que as atualizações da modelagem cinética tem um impacto significativo para essa espécie química. Em relação aos modelos de Blanquart et al. (2009) e de Le Cong e Dagaut (2007), as diferenças observadas são ainda maiores, atingindo até 712% e 99%, respectivamente. Apenas parte das discrepâncias entre os resultados obtidos com os diferentes mecanismos pode ser explicado pelas diferenças nos valores da concentração do  $C_2H_2$  calculado (ver seção 4.3.3). Como será visto abaixo, isto é característico das diferenças significativas que existem na formulação da cinética química destes mecanismos.

Tabela 4.3.5- Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do propargil para o modelo de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
<b>0,1</b>	max	47%	-31%	-712%
<b>1</b>	1,4	45%	97%	-164%
<b>10</b>	1,4	42%	99%	-85%
<b>100</b>	1,50	37%	96%	-86%
	2,00	-2.1%	-40%	-242%

Na tabela 4.3.6 é apresentado um resumo das principais reações químicas responsáveis pelo processo de formação do propargil. Essas reações são obtidas a partir da análise de taxa de reação para os tempos de residência e riquezas de mistura utilizados na análise das diferenças relativas. Novamente, a comparação da taxa de reação  $k(T)$  é feita para a temperatura de 2000 K.

Tabela 4.3.6 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação k(T) para a formação e destruição do propargil (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).

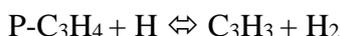
Item	Reações químicas	Relevância				k(T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + T-CH <sub>2</sub> ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H	x		x	x	1,6E+13	-	8,1E+12	8,1E+12
2	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ⇌ A <sub>1</sub>	x	x		x	5,0E+11	9,9E+12	4,0E+12	2,0E+12
3	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + OH ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + HCO	x			x	4,0E+13	-	-	4,0E+13
4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + S-CH <sub>2</sub> ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H	x		x	x	4,0E+13	1,9E+14	8,1E+12	2,0E+13
5	P-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> + H ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>		x	x		1,4E+14	4,9E+13	9,1E+11	1,4E+14
6	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H ⇌ P-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		x			-	1,8E+33	-	-
7	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H ⇌ A-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		x			3,0E+13	7,4E+12	-	-
8	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>2</sub> CO + HCO				x	2,5E+10	6,4E+10	2,5E+10	2,5E+10
9	P-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>		x	x		-	1,1E+12	-	1,4E+14
10	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + OH ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	x			x	2,0E+13	3,3E+12	5,0E+12	2,0E+13
11	A-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> + OH ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O				x	1,9E+23	1,0E+13	-	1,9E+13
12	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>			x		-	2,6E+13	4,1E+13	-
13	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> ⇌ C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>			x		-	-	3,3E+12	-
14	A-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> + H ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>		x	x	x	6,8E+13	1,4E+14	4,1E+13	1,4E+14
15	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> (+M) ⇌ P-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (+M)		x			1,5E+13	1,5E+12	-	1,5E+13
16	P-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> + OH ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O			x		3,3E+13	1,6E+13	5,1E+12	3,3E+13
17	CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H ⇌ C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H	x			x	2,4E+13	2,4E+13	-	2,4E+13

Da análise de taxa de reação mostrada na tabela 4.3.6, depreende-se quais são as duas reações mais importantes para cada um dos modelos cinéticos. Para os modelos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997):



para o modelo de Blanquart et al. (2009):

(4.3.12)



e para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007)



Analisando essa tabela, note-se que os modelos de Wang e Frenklach, (1997) e Appel et al. (2000) seguem um tendência muito parecida para a escolha dos caminhos reacionais. O mesmo não ocorre para os modelos de Blanquart et al. (2009) e Le Cong e Dagaut (2007). Há uma diversificação substancial entre as reações utilizadas para cada um desses mecanismos cinéticos. As duas reações mais significativa para o modelo de Wang e Frenklach, (1997), Appel et al. (2000) e Blanquart et al. (2009) são as mesmas encontradas para a combustão do etileno, entretanto, o mesmo não é verificada para o modelo de Le Cong e Dagaut, (2007), onde a reação (4.3.15) figura entre as duas reações mais importantes.

Estes resultados confirmam que a modelagem da formação do propargil ainda é um problema aberto, tanto no que diz respeito às constantes cinéticas quanto aos caminhos reacionais.

#### 4.3.5 Análise para o Benzeno

A figura 4.3.6 apresenta a evolução da fração molar do benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $A_1$ ) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de

100, 10 e 1 ms. Para o tempo de residência de 0,1 ms não há formação significativa de benzeno da combustão de metano com ar para nas condições do estudo. Esta espécie química apresenta um valor máximo de fração molar que diminui com  $\tau_R$ , sendo variando de  $2,2 \times 10^{-4}$  até  $1,2 \times 10^{-3}$  para os tempos de residência de 100 e 1 ms, respectivamente, no caso do modelo cinético de Appel et al. (2000). Para o benzeno, a discrepância entre os resultados obtidos com os quatro modelos cinéticos é ainda maior do que as diferenças obtidas para as demais espécies químicas estudadas até aqui. Em particular, são ainda mais evidentes as diferenças entre os modelos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997).

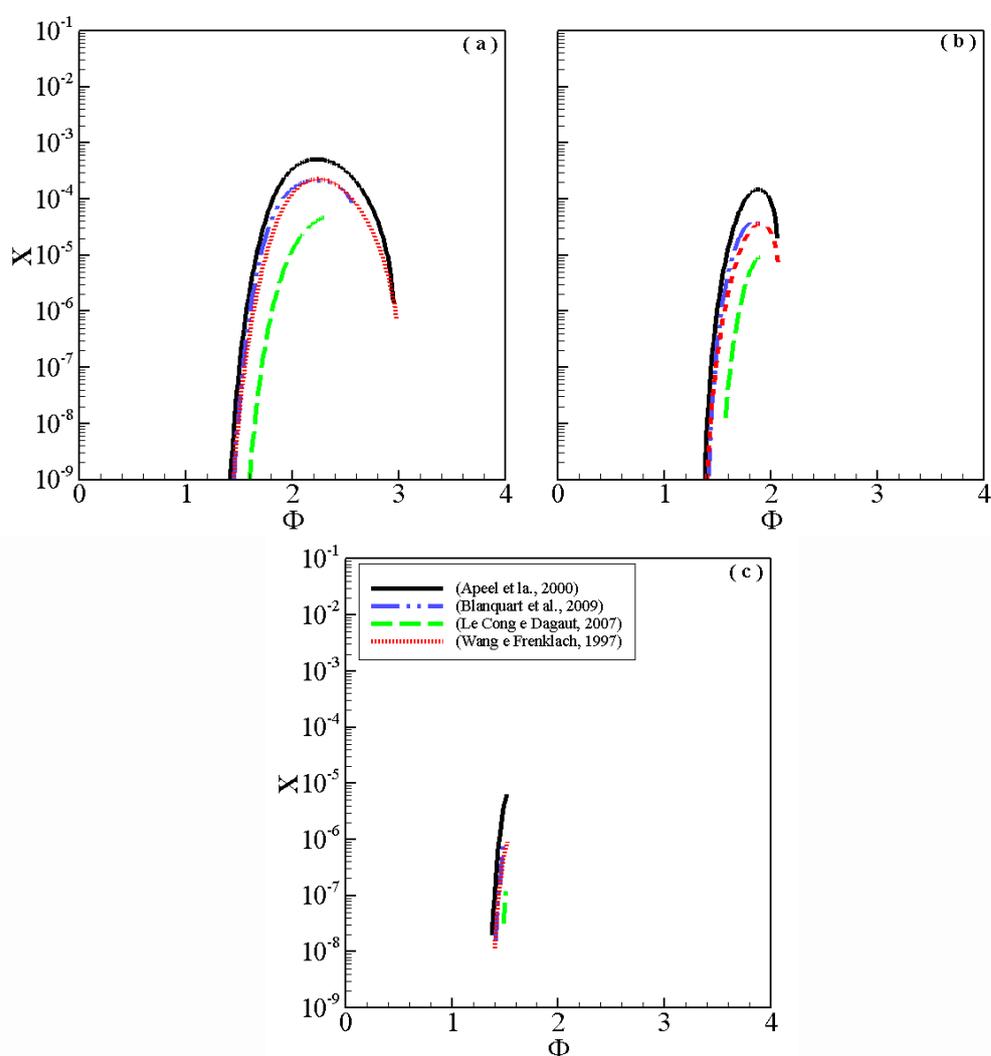


Figura 4.3.6 - Fração molar do benzeno como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.

Para quantificar a influência do tempo de residência e da riqueza da mistura sobre os resultados obtidos são consideradas, na tabela 4.3.7, as

diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000). É escolhido o valor de  $\Phi = 1,8$  para os tempos de residência de 100 e 10 ms. Para  $\tau_R = 1$  ms é escolhido o valor de  $\Phi = 1,49$  pois é o único valor de  $\Phi$  comum em que ocorre combustão nos quatro modelos cinéticos.

Na tabela 4.3.7 optou-se, ao invés de reportar diferenças relativas percentuais, como no caso das espécies precedentes, por mostrar as discrepâncias em termos de um fator multiplicativo em relação ao modelo de Appel et al. (2000). Assim é possível obter uma melhor noção da ordem de grandeza das discrepâncias.

Tabela 4.3.7 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do benzeno para o modelo de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
1	1,49	0,24	$1,0 \times 10^{-02}$	0,49
10	1,8	0,21	$4,0 \times 10^{-02}$	0,31
100	1,8	0,13	$8,1 \times 10^{-03}$	0,25

Para o modelo de Wang e Frenklach (1997), as diferenças relativas de fração molar em relação ao modelo de Appel et al. (2000) são maiores do que as observadas para o propargil, indicando que as atualizações realizadas tanto alteram a cinética química quanto o estado final entre esses dois modelos. O modelo de Blanquart et al. (2009) também leva a resultados que diferem daqueles do modelo de Appel et al. (2000) por um fator situado entre 2 e 4. O modelo de Le Cong e Dagaut, (2007) apresenta as diferenças mais acentuadas, sendo que a menor diferença é de duas, podendo chegar até três ordens de grandeza.

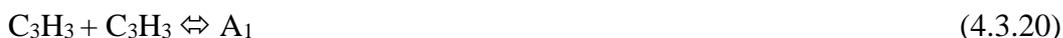
Para determinar as origens dessas discrepâncias, o resultado do estudo dos caminhos reacionais é apresentado na tabela 4.3.8. Nesta tabela são resumidas as cinco principais reações químicas para cada um dos modelos cinéticos apresentados. As três principais reações para modelos de Appel et al. (2000), Wang e Frenklach (1997) são:



Tabela 4.3.8 Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação k(T) para a formação e destruição do benzeno (A<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).

Item	Reações químicas	Relevância				k(T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	A <sub>1</sub> +H ⇌ A <sub>1</sub> +H <sub>2</sub>	x	x	x	x	6,9E+13	8,5E+13	6,9E+13	6,9E+13
2	A <sub>1</sub> +H(+M) ⇌ A <sub>1</sub> (+M)	x	-	-	x	1,0E+14	-	-	1,0E+14
3	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ⇌ A <sub>1</sub>	x	x	-	x	5,0E+12	1,1E+14	4,0E+12	2,0E+12
4	A <sub>1</sub> +OH ⇌ A <sub>1</sub> +H <sub>2</sub> O	x	x	x	x	4,6E+12	1,4E+13	1,5E+13	6,9E+13
5	A <sub>1</sub> +OH ⇌ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH+H	x	-	x	x	5,6E+12	-	1,2E+13	1,5E+13
6	A <sub>1</sub> +O ⇌ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O+H	x	-	x	-	1,5E+13	7,7E+12	1,9E+13	5,6E+12
7	A <sub>1</sub> ⇌ A <sub>1</sub> +H	-	x	x	-	-	2,1E+16	2,2E+14	-
8	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ⇌ A <sub>1</sub>	-	x	-	-	-	3,3E+13	-	-
9	A <sub>1</sub> - +CH <sub>4</sub> ⇌ A <sub>1</sub> +CH <sub>3</sub>	-	x	-	-	-	8,3E+11	-	-
10	n-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ⇌ A <sub>1</sub> + H	-	-	x	-	6,2E+11	4,5E+12	6,2E+11	4,1E+12

para o modelo de Blanquart et al. (2009):



para o modelo de Le Cong e Dagaut, (2007):



Para os modelos de Wang e Frenklach, (1997) e Appel et al. (2000), as reações de abstração e de adição de hidrogênio atômico, que envolvem a destruição ou a formação de benzeno a partir do radical fenil, figuram como sendo as mais significativas para a obtenção dessa espécie. Além disso, a reação (4.3.18), avaliada como a terceira mais importante, é a reação química de formação do benzeno a partir hidrocarbonetos menores. Segundo Blanquart et al. (2009) esta é a mais importante para a formação do benzeno, o que é verificado no reator perfeitamente misturado. Parte das diferenças observadas pode estar relacionada aos diferentes valores de concentração de  $C_3H_3$  obtidos com vários mecanismos cinéticos.

Ao se comparar o mostrado na tabela 4.3.8 com a ordem das reações obtidas para o caso da combustão do etileno (ver tabela 4.2.8), pode ser observadas duas modificações na terceira reação mais significativa para os modelos de Blanquart et al. (2009) e Le Cong e Dagaut (2007). Para o modelo Blanquart et al. (2009) a reação (4.3.21) torna-se a terceira mais significativa para a formação de benzeno. Isto está de acordo com o disposto pelos autores. Nota-se que no estudo da combustão do etileno esta reação encontra-se entre as cinco reações mais significativas para o benzeno. Para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) pode ser visto que a reação (4.3.24) aparece entre as três reações mais significativas para a formação do benzeno. Essa reação também figurava entre as cinco reações mais importantes na análise da combustão do etileno. A diferença mais significativa do modelo de Le Cong e Dagaut (2007), em relação aos demais mecanismos, é a ausência das reações com o propargil, como reações importantes

para a formação de benzeno, apesar de estas constarem na formulação cinética do modelo. Isso também foi observado no estudo da combustão do etileno.

### 4.3.6 Análise para o fenil

A figura 4.3.7 apresenta a evolução da fração molar do fenil ( $C_6H_5$ , também representado como  $A_1$ .) como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100, 10, 1 ms.

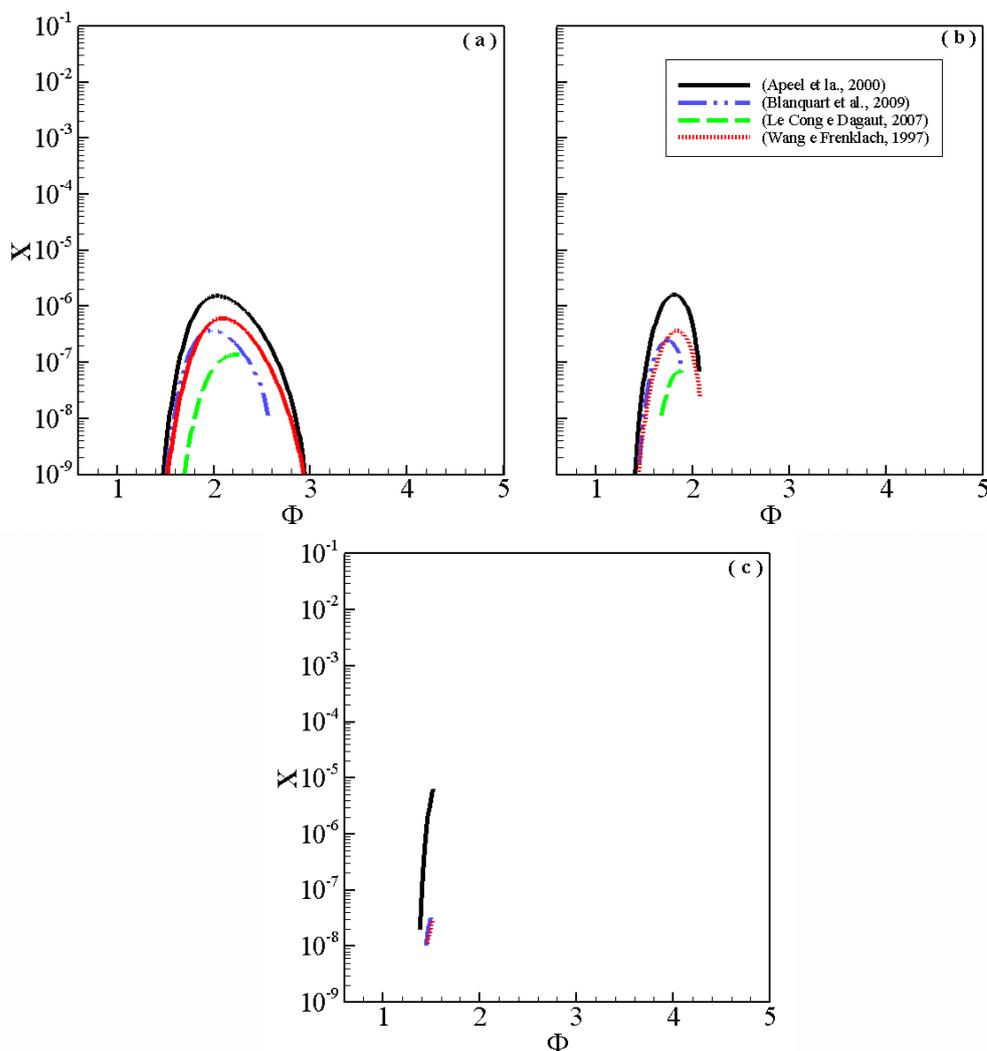


Figura 4.3.7 - Fração molar do fenil como função da riqueza da mistura ( $\Phi$ ) para os tempos de residência de 100 ms (a), 10 ms (b), 1 ms (c) e 0,1 ms (d) para a combustão de metano.

Não é verificada a formação de fenil, em quantidade relevante, para o tempo de residência de 0,1 ms. Além disso, para o tempo de residência de 1 ms, o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) não resultou na formação de fenil. As diferenças de fração molar entre os mecanismos cinéticos são ainda mais importantes do que as obtidas para o benzeno, levando à maiores diferenças

relativas. Essa figura mostra que as discrepâncias entre os modelos aumenta como a redução do tempo de residência. Além disto, os diferentes mecanismos apresentam tendências contraditórias como a redução de  $\tau_R$ : o de Appel et al. (2000) indica um aumento da fração molar máxima de  $A_{1-}$ , enquanto que o de Wang e Frenklach (1997) e Blanquart et al. (2009) levam a um decréscimo desta quantia.

Na tabela 4.3.9 são apresentadas as diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000). Analisando-se os modelos de Wang e Frenklach (1997) e Blanquart et al. (2009), a medida que o tempo de residência aumenta as diferenças relativas crescem entre esses modelos e o modelo de Appel et al. (2000). Como pode ser observado na tabela 4.3.9 essas diferenças são maiores do que uma ordem de grandeza, como as obtidas para o tempo de residencia de 10 e 1 ms para o modelo de Blaquantar e de 1 ms no modelo de Wang e Frenklach (1997).

Tabela 4.3.9- Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do fenil para o modelo de Wang e Frenklach (1997) (a), Le Cong e Dagaut (2007) (b) e Blanquart et al. (2009) (c).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)	(c)
1	1,5	0,24	1,4E-02	0,31
10	1,8	0,22	3,5E-02	0,03
100	1,8	0,01	-	0,01

Para o fenil, o estado final do PSR não é comum a nenhum dos quatro modelos, visto que para o  $\tau_R = 100$  ms a menor diferença relativa ainda é de 0,31. Para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) as diferenças relativas são de pelo menos duas ordens de grandeza.

Para identificar a origem das diferenças observadas nas frações molares é realizada a análise de caminhos reacionais e da taxa de reação para cada um dos pontos estudados na análise de diferenças relativas. Assim, na tabela 4.3.10 são dispostas as principais reações identificadas para a formação do fenil.

Analisando-se os resultados obtidos com os modelos de Wang e Frenklach (1997) e Appel et al. (2000), notam-se que as mesmas reações governam o processo de formação do fenil nestes mecanismos. Ademais, apenas duas taxas de reação possuem valores diferentes entre os dois modelos, isto é, as reações 1 e 3 da tabela 4.3.10 as quais são de são 340 e 2000 vezes maiores, respectivamente para a modelo de Wang e Frenklach (1997). Analisando-se as

taxas de reação das três reações em comum a todos os modelos, isto é, as reações 1, 4 e 5 da tabela 4.3.10, observa-se que as taxas para o modelo de Blanquart et al. (2009) são maiores, quando comparadas com as do modelo de Appel et al. (2000).

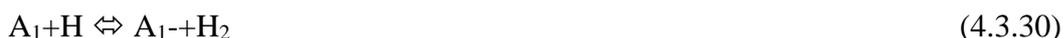
A partir da análise da taxa de reação, pode-se identificar quais são as principais reações, por ordem de importância, para os modelos cinéticos. Nota-se que a tabela 4.3.10 não reflete a ordem de importância dessas reações que é, para o modelo de Appel et al. (2000),



o modelo de Wang e Frenklach (1997) apresenta a ordem invertida em relação ao modelo de Appel et al. (2000). Para o modelo de Blanquart et al. (2009), tem-se



e para o modelo de Le Cong e Dagaut (2007),



Como visto na seção 4.2.6 de análise do fenil quando da combustão do etileno, tem como principal caminho reacional a abstração de hidrogênio atômico do benzeno. Sendo assim, a cinética química de formação do benzeno tem um papel fundamental para a formação do fenil. Apenas no modelo de Blanquart et al. (2009) apresenta uma reação diferente da reação de abstração do hidrogênio, essa não é a mesma reação correlacionada na análise do etileno.

Tabela 4.3.10 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação k(T) para a formação e destruição do fenil ( $A_1$ ,  $C_6H_5$ ) para os modelos de Apeel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2005) (b), Le Cong e Dagaut (2007) (c) e Wang e Frenklach (1997) (d).

Item	Reações químicas	Relevância				k(T)			
		(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
1	$A_1+H \leftrightarrow A_1+H_2$	x	x	x	x	2,8E+11	2,0E+14	9,6E+13	9,6E+13
2	$A_1+H(+M) \leftrightarrow A_1(+M)$	x			x	1,0E+14	-	-	1,0E+14
3	$c-C_6H_4+H \leftrightarrow A_1-$	x	x		x	3,3E+14	-	-	6,6E+17
4	$A_1+OH \leftrightarrow A_1+H_2O$	x	x	x	x	7,1E+12	3,6E+13	1,6E+13	7,1E+12
5	$A_1(+M) \leftrightarrow O-C_6H_4 + H(+M)$	x	x	x	x	-	4,6E+12	-	-
6	$A_1 \leftrightarrow A_1- + H$		x	x		-	2,1E+16	2,2E+14	-
7	$A_1CH_3 \leftrightarrow A_1- + CH_3$		x			-	4,4E+14	-	-
8	$A_1+O_2 \leftrightarrow OC_6H_4O+H$		x			-	1,7E+13	-	-
9	$A_1+C_2H_5 \leftrightarrow A_1- + C_2H_6$			x		-	-	1,0E+11	-

### 4.3.7 Análise para o Pireno

A figura 4.3.8 apresenta a evolução da fração molar do pireno como função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 e 10 ms, não tendo sido observada a formação de pireno em quantidades significativas nos demais tempo de residência. Além disso, o modelo de Le Cong e Dagaut (2007) não inclui a cinética química desta espécie.

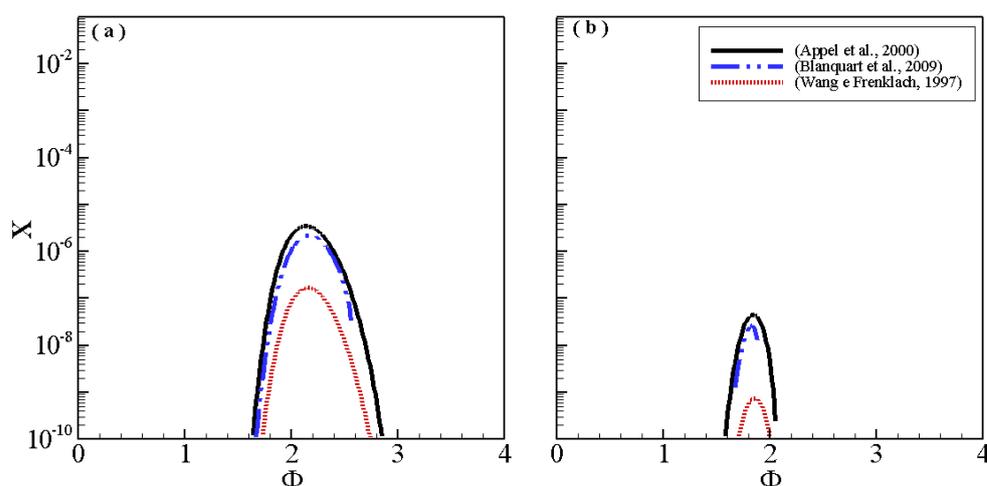


Figura 4.3.8 - Fração molar do Pireno em função da riqueza da mistura para os tempos de residência de 100 ms (a) e 10 ms (b).

Os resultados obtidos mostram que a máxima concentração de pireno decresce com a diminuição de  $\tau_R$ , e que a posição deste máximo desloca-se de riquezas próximas a 2,2 para 1,8 quando  $\tau_R$  passa de 100 para 10 ms. Para quantificar essas diferenças, na tabela 4.3.11 é apresentado o resultado das diferenças relativas para o valor de máximo valor da fração molar de pireno. A análise dos resultados indica que o processo de atualização que levou ao modelo de Appel et al. (2000) muda significativamente o perfil de distribuição do pireno, pois as diferenças relativas para o modelo de Wang e Frenklach (1997) situam-se em torno de duas ordens de grandeza para os tempos de residência de 100 e 10 ms. Estas são as maiores diferenças relativas obtidas para estes dois modelos no presente estudo, incluindo-se os resultados obtidos para o etileno. Para o modelos de Blanquart et al. (2009) as diferenças relativas podem ser consideradas grandes, pois o modelo de Appel et al. (2000) forma quase o dobro de pireno. Entretanto

essas discrepâncias são menores que as registradas para a combustão do etileno, que mostrou diferenças muito mais elevadas.

Tabela 4.3.11 - Diferenças relativas (%) ao modelo de Appel et al. (2000) para fração molar do pireno para o modelo de Wang e Frenklach (1997) (a), e Blanquart et al. (2009) (b).

$\tau_R$ [ms]	$\Phi$	(a)	(b)
10	1,8	1,4E-02	0,57
100	2,2	4,9E-02	0,67

A análise de taxa de produção é realizada para o pireno para identificar as diferenças relacionadas às principais reações para a formação desta espécie química. Na tabela 4.3.12 são apresentadas as cinco reações mais importantes para a formação do benzeno para os três modelos cinéticos em análise.

Assim como visto na seção 4.2.7, onde foi estudada a formação de pireno através da combustão no etileno, não há mudanças significativas de reações e nos valores da taxa de produção para cada uma dessas reações que influenciam diretamente a formação do pireno quando são comparados os modelos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997). Ao ser comparado com este modelo o modelo de Blanquart et al. (2009), duas reações não se encontram presentes.

Tabela 4.3.12 - Tabela de resumo das reações químicas retiradas da análise de taxa de reação  $k(T)$  para a formação e destruição do pireno ( $A_4$ ,  $C_{16}H_{10}$ ) para os modelos de Appel et al. (2000) (a), Blanquart et al. (2009) (b) e Wang e Frenklach, (1997) (c).

Item	Reações químicas	Relevância			k(T)		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
1	$A_4+H \rightleftharpoons A_4$	x	x	x	1,0E+14	1,5E+15	1,0E+14
2	$A_4+H \rightleftharpoons A_4+H_2$	x	x	x	9,6E+13	2,8E+14	9,6E+13
3	$A_3^{-4}+C_2H_2 \rightleftharpoons A_4+H$	x	x	x	1,8E+13	6,7E+12	9,2E+12
4	$A_4+OH \rightleftharpoons A_3^{-4}+CH_2CO$	x		x	6,9E+12	-	6,9E+12
5	$A_4+OH \rightleftharpoons A_4+H_2O$	x	x	x	7,1E+12	1,4E+13	7,1E+12
6	$A_4+O \rightleftharpoons A_3^{-4}+HCCO$	x		x	1,7E+13	-	1,7E+13

Apesar dos modelos cinéticos apresentarem poucas diferenças no que diz respeito às reações químicas e às taxas de reação de formação do pireno, as diferenças de frações molares entre os mecanismos são grandes, como visto acima. Isso indica que as discrepâncias observadas têm origem na previsão da fração molar de espécies químicas que precedem a formação do pireno.

#### 4.4

#### Estudo da combustão do metano com o ar em um reator parcialmente misturado (PaSR)

Nessa seção são apresentados os resultados do estudo da influência de um tempo de mistura finito sobre a combustão de metano para os modelos cinético de Appel et al. (2000), Blanquart et al. (2009) e Wang e Frenklach (1997). Com o modelo de Le Cong e Daguat (2007) não foi possível obter solução numérica neste tipo de reator. Essa análise é realizada apenas para o tempo de residência de 5 ms e para a riqueza de mistura de 1,5. Estes valores foram escolhidos para representar uma situação de queima rica em um tempo residência intermediário entre o equilíbrio e a extinção do PSR. O objetivo dessa análise é identificar como a turbulência poderia influenciar a fração molar média das principais espécies químicas envolvidas no processo de formação de fuligem. Os resultados aqui apresentados são uma primeira etapa no que poderia vir a ser uma análise exaustiva deste sistema simples. O parâmetro chave neste tipo de reator é a razão entre o tempo de residência e a tempo de mistura  $\xi$ .

Quando  $\xi \rightarrow \infty$  o PaSR aproxima-se de um PSR e quando  $\xi \rightarrow 0$  o PaSR comporta-se como um conjunto de partículas fluídos que não se mistura e reagem isoladamente.

Para analisar a influência da razão dos tempos ( $\xi$ ) na fração molar, são apresentados os resultados da razão entre a fração molar para  $\xi = 100$  e  $\xi = 10$  para as cinco espécies químicas em estudo e a temperatura.

$$Y_i = \frac{X_i|_{\xi=100}}{X_i|_{\xi=10}} - 1. \quad (4.4.2)$$

Em todas as simulações discutidas nesta seção o número de partículas estocásticas utilizadas é de  $n_p = 500$ .

Os resultados obtidos para o fenil e o pireno não são discutidos, pois a fração molar dessas espécies químicas inferior a  $10^{-12}$ , podendo ser considerado desprezível.

#### 4.4.1 Análise da evolução da temperatura média

A figura 4.3.1 apresenta a variação da temperatura média como função de da razão entre os tempos ( $\xi$ ). Os resultados obtidos para o PaSR são comparados com o valor da temperatura no PSR.

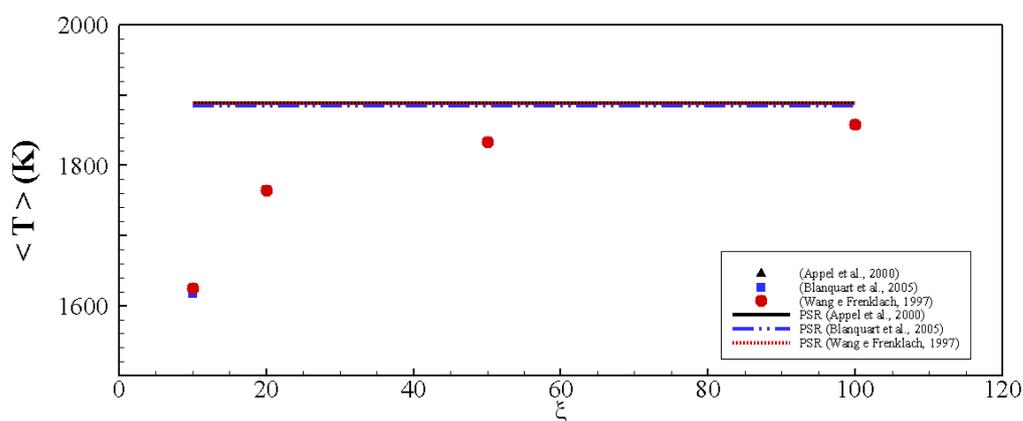


Figura 4.4.1- Variação da temperatura como função de  $\xi$  para  $\tau_R = 5\text{ms}$  e  $\Phi = 1,5$ . Símbolos: PaSR, linhas : PSR .

Esta figura mostra claramente que em um tempo de mistura finito afeta significativamente a temperatura no PaSR. À medida que o tempo de mistura aumenta ( $\xi$  diminui) a temperatura no reator é reduzida. Assim, para  $\xi = 100$  a temperatura é 1,6% menor do que o valor no PSR e para  $\xi = 10$  os valores são cerca de 16% inferiores do que o valor na condição limite de mistura instantânea entre os reagentes no PSR. Estas diferenças mostram claramente que as diferenças relativas entre os modelos cinéticos podem ser negligenciadas para a temperatura. As maiores diferenças relativas ao modelo de Appel et al. (2000) para o modelo de Wang e Frenklach, (1997) 0,43% para  $\xi = 10$  e de 0,06% para o Blanquart et al. (2009) para  $\xi = 100$ .

Para avaliar a influência de  $\xi$ , é utilizado a razão entre os valores da temperatura para os valores  $Y_T$  que se encontra reportada na tabela 4.4.1. Nota-se que a influência de  $\xi$  afeta significativamente a temperatura sendo que  $Y_T$  é de 15% para os três modelos cinéticos.

Tabela 4.4.1 - Análise de  $Y_i$  (%) para os modelos cinéticos de Appel et al. (2000), Blanquart et al. (2005) e Wang e Frenklach (1997) para a temperatura (T), para o radical hidroxila (OH), para o oxigênio molecular ( $O_2$ ), para o acetileno ( $C_2H_2$ ), para o propargil ( $C_3H_3$ ) e o benzeno ( $A_1$ ).

Modelo cinético	Espécie química					
	T	OH	$O_2$	$C_2H_2$	$C_3H_3$	$A_1$
(Appel et al., 2000)	15	38	-80	22	44	28
(Blanquart et al., 2005)	15	40	-81	18	42	2
(Wang e Frenklach, 1997)	15	40	-80	22	43	25

#### 4.4.2 Análise das espécies químicas

Na figura 4.4.2 são apresentadas a evolução da fração molar média para o radical hidroxila (a), para o oxigênio molecular (b), para o acetileno (c), propargil (d) e o benzeno (e) como função da razão de tempos ( $\xi$ ). Para fins de referência esta evolução é comparada com os resultados do PSR para os mesmos valores de  $\tau_R$  e  $\Phi$ . Cabe ressaltar que os valores de fração molar obtidos no PaSR são superiores aos valores obtidos no PSR, o que não era esperado. Não foi possível determinar a origem desta discrepância. O efeito proporcionado pela redução de  $\xi$  é a diminuição da fração molar das espécies químicas, exceto para o oxigênio molecular ( $O_2$ ), que apresenta uma tendência contrária. A tendência apresentada para as espécies químicas segue a mesma tendência apresentada para a temperatura, isto é, à medida que o valor de  $\xi$  diminui, a temperatura no interior do reator também diminui e, conseqüentemente, há uma redução da conversão entre reagentes e produtos de combustão.

Nota-se que seria possível eliminar o efeito da temperatura considerando-se um PSR a temperatura constante, o que permitiria focar o estudo nos efeitos cinéticos. Este procedimento, que pode ser objeto de trabalhos futuros, não foi tentado pela sua baixa representatividade dos escoamentos turbulentos.

A figura 4.4.2 (a) apresenta a evolução da fração molar para o radical hidroxila como função da razão dos tempos ( $\xi$ ).

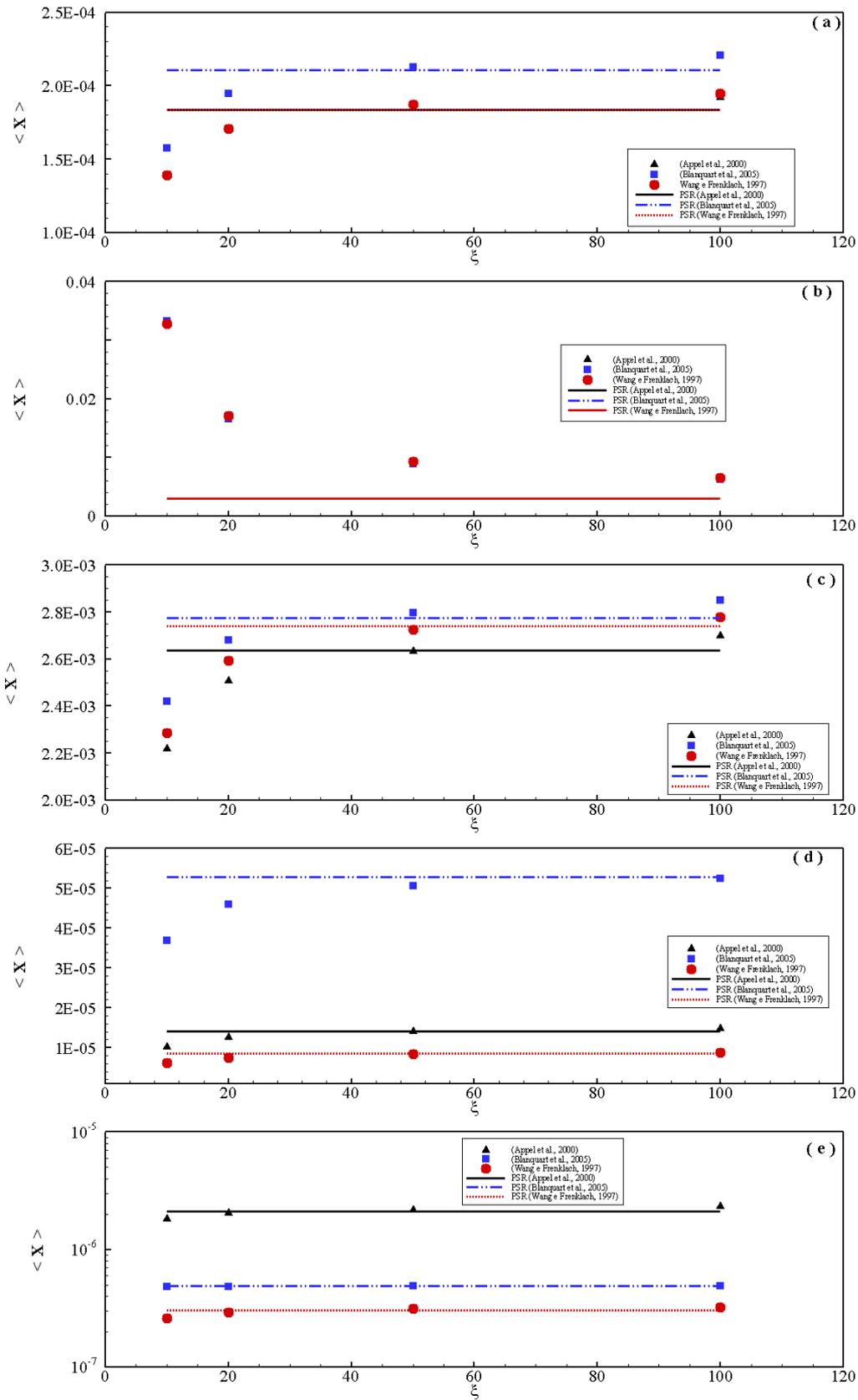


Figura 4.4.2 - Evolução do fração molar média para o radical hidroxila (a), oxigênio molecular (b), acetileno (c), propargil (d) e benzeno (e) como função da razão dos tempo ( $\xi$ ) para  $\tau_R = 5\text{ms}$  e  $\Phi = 1,5$ .

Note-se, primeiramente, a diferença que existe entre o modelo de Blanquart et al. (2005) e aos demais que é analoga à aquela observada nos resultados em obtidos em um PSR - a diferença de é de 14%. Os modelos cinéticos de Wang e Frenklach (1997) e Appel et al. (2000) não apresentam diferenças significativas entre si, essas não sendo superiores a 1%. Para analisar a influência da razão de tempos, a tabela 4.4.1 apresenta os valores de  $Y_{OH}$  para os três modelos cinéticos. Nota-se uma forte influência da razão entre os tempos, as discrepâncias chegam a 40% para os modelos de Blanquart et al. (2005) e Wang e Frenklach (1997).

A figura 4.4.2 (b) apresenta a evolução da fração molar do oxigênio molecular como função da razão dos tempos ( $\xi$ ). As discrepâncias observadas entre os modelos cinéticos são pequenas, isto é, no máximo a 4% entre os modelos de Appel et al. (2000) e de Blanquart et al. (2005). Nota-se que para  $\xi = 100$ , a fração molar de  $O_2$  é duas vezes maior no PaSR do que no PSR. Além disso, na os valores de  $Y_{O_2}$  chegam a 80% para os três modelos cinéticos.

Na figura 4.4.2 (c) é apresentada a evolução da fração molar do acetileno como função da razão dos tempos ( $\xi$ ). Tal como observado na análise realizada do PSR para o acetileno (seções 4.2.3 e 4.3.3) há diferenças significativas entre os modelos cinéticos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997). Além disso, o tempo de mistura também afeta significativamente os valores da fração molar para todos os modelos cinéticos. Conforme pode ser observado na tabela 4.4.1 o valor máximo de  $Y_{C_2H_2}$  é de 22%, para os modelos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997).

Na figura 4.4.2 (d) é apresentada a evolução da fração molar do propargil como função da razão dos tempos ( $\xi$ ). Os resultados obtidos aqui para o propargil poderiam ter sido esperados dadas as grandes diferenças obtidas no PSR entre o modelo de Blanquart et al. (2005) e aos demais modelos cinéticos, (ver seções 4.2.4 e 4.3.4). A razão entre os tempos também afeta a formação dessas espécies químicas, como pode ser observado na tabela 4.4.1, na qual pode ser constatado que  $Y_{C_3H_3} = 44\%$  é o máximo obtido para o modelo de Appel et al. (2000).

Assim como propargil e o acetileno, as diferenças relativas entre os modelos cinéticos calculados para o benzeno são observadas em todas as

condições testadas, conforme pode ser observado na figura 4.4.2 (e). Assim como o que foi feito para as demais espécies químicas, independentemente dos valores de  $\xi$ , as diferenças relativas entre os modelos cinéticos são significativas. Na tabela 4.4.1 é apresentado o valor de  $Y_{A_1}$  para os três modelos cinéticos estudados. Note-se que, para o benzeno, ocorrem as maiores diferenças dos valores de  $Y$  dentre as espécies químicas analisadas. O modelo de Blanquart et al. (2005) apresenta as menores diferenças para o valor  $Y_{A_1}$ , sendo esta apenas 2,1%, ou seja, a influência da razão de tempos afeta muito pouco a formação de benzeno para esse modelo cinético em particular. O mesmo comportamento não é verificado para os modelos cinéticos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997), visto que os valores de  $Y_{A_1}$  são de 28% e 25%, respectivamente.

## 5 Conclusões e Perspectivas

Nessa dissertação é apresentado um estudo com estudo comparativo entre modelos cinéticos que podem ser utilizados para estudos computacionais de formação de fuligem, uma vez que apresentam cinética química de precursores compatível com os modelos de formação de fuligem. Ao todo são estudados quatro modelos cinéticos. São utilizadas como parâmetro comparativo entre os modelos cinéticos as principais espécies químicas envolvidas nas principais etapas de formação de oxidação da fuligem. Para esse fim, são escolhidos o oxigênio molecular, a hidroxila, o acetileno, o propargil, o benzeno, o fenil e o pireno. Para realizar esse estudo comparativo são utilizadas duas técnicas de análise do comportamento dos modelos cinéticos: A primeira utilizou um PSR, no qual foram estudadas a combustão do etileno e do metano com ar, para os quais foram variados o tempo de residência ( $\tau_R$ ) e a riqueza da mistura ( $\Phi$ ). Além disso, para determinar se o equilíbrio termodinâmico é alcançado para o maior tempo de residência, 100 ms, uma análise de equilíbrio termodinâmico é realizada. Para essas análises são utilizados, como combustíveis, misturas de metano e ar e etileno e ar. A segunda metodologia utilizou um PaSR, a fim de identificar qual é a influência de um tempo de mistura finito sobre os resultados obtidos. Neste caso apenas é realizada combustão do metano com o ar.

Para os resultados obtidos no PSR, para ambos os combustíveis, dois pontos chamam a atenção.

Primeiramente, quando os resultados obtidos para o PSR para o maior tempo de residência,  $\tau_R = 100$  ms, são comparados com os resultados obtidos de equilíbrio termodinâmico é notado que este não é alcançado. A incongruência dos resultados é tal que a temperatura e a concentração de  $O_2$  no PSR são superiores aos valores obtidos no equilíbrio termodinâmico, sendo que o oposto era o esperado. Não foi encontrada uma explicação física para tal resultado.

Segundo, quando os resultados comparativos no PSR mostram que o propargil é a espécie chave a ser estudada, devido a sua importância para a formação de espécies aromáticas e poliaromáticas. A própria literatura aponta para incertezas nas reações envolvendo a formação de propargil. Observa-se que as diferenças relativas de concentração calculados do propargil entre os modelos

cinéticos são muito elevadas, podendo chegar a duas ordens de grandeza, e afetando diretamente a formação de outras espécies químicas, como o benzeno e o fenil, por exemplo. Essas diferenças relativas entre os modelos cinéticos são causadas, principalmente, por diferentes caminhos reacionais utilizados por cada um desses modelos cinéticos e os valores obtidos para as constantes de Arrhenius.

As incertezas devido à cinética química do propargil são propagadas para as demais espécies aromáticas e poliaromáticas. Isso impacta fortemente os modelos cinéticos principalmente os modelos cinéticos de Appel et al. (2000) e Wang e Frenklach (1997), visto que a reação  $C_3H_3 + C_3H_3 \rightleftharpoons A_1$  é a principal reação para obtenção das primeiras espécies aromáticas. O mesmo ocorre para o modelo de Blanquart et al. (2005), apesar deste possuir mais reações químicas relacionadas com a formação de espécies aromáticas, estas envolvem o propargil diretamente ou indiretamente, sendo assim afetadas por essas incertezas.

A análise realizada com o PaSR teve como objetivo estudar a influência do tempo de mistura sobre os modelos cinéticos para  $\tau_R = 5ms$  e  $\Phi = 1,5$ . O tempo de mistura afeta diretamente a temperatura do reator, que é reduzida à medida que o tempo de mistura cresce diante do tempo de residência. Como consequência, as espécies químicas são mais influenciadas pela modificação de temperatura do que pela mudança de mecanismos cinéticos.

## 5.1 Perspectivas

Determinar a razão pela qual o modelo de PSR não tende ao equilíbrio termodinâmico quando afastado da estequiometria é um estudo de primeira necessidade.

Como outras perspectivas de trabalhos a serem desenvolvidos há a necessidade que sejam elaborados estudos mais detalhados da influência da concentração de propargil sobre a formação de precursores de fuligem, como o benzeno e fenil, por exemplo. Assim, o estudo da cinética química dessa espécie química é um dos pontos-chaves para o desenvolvimento de modelos cinéticos para previsão de fuligem.

A relação entre os modelos cinéticos e os modelos de formação de fuligem deve ser estudada, para que seja determinado o impacto das diferenças

entre os resultados obtidos com os modelos cinéticos na formação de fuligem. Outro trabalho indispensável a ser desenvolvido é a validação experimental dos resultados dos modelos cinéticos e modelos de formação de fuligem em escoamentos turbulentos além da realização de mais estudos sistemáticos com o PaSR.

## 6

**Referências Bibliográficas**

Apeel, J.; Bockhorn, H.; Frenklach, M. Kinetic modeling of soot Formation with detailed chemistry and physics: Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons. **Combustion and Flame**, v.121, p.122–136, 2000.

Baulch et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I. **Journal of Physical Chemistry**, Reference Data 23, p. 847–1031, 1994.

Baulch et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. **Journal of Physical Chemistry**, Reference Data 34, p. 757 – 1397, 2005.

Bittner, J. D.; Howard, J. B. **Composition profiles and reaction mechanism in near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame. Eighteenth Symposium (International) on Combustion.** The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981, p. 1105.

Blacha et al. Soot prediction in premixed and non-premixed laminar flames using a sectional approach for PAHs and soot. **Combustion and Flame**, v. 159, p. 181-193, 2012.

Blanquart, G.; Pepiot-Desjardins, P.; Pitsch, H. Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. **Combustion and Flame**, v. 156, p. 588–607, 2009.

Blitz, M. et al. Formation of the propargyl radical in the reaction of CH<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: experiment and modelling. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 805–812, 2000.

Bozzelli, J. W.; Dean, A. M. Hydrocarbon radical reactions with oxygen: comparison of allyl, formyl, and vinyl to ethyl. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 4427-4441, 1993.

Brookes, S.J.; Moss, J.B. Predictions of soot and thermal radiation properties in confined turbulent jet diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 116, p. 486 - 503, 1999.

Correa S.M. Turbulence-Chemistry Interactions in the Intermediate Regime of Premixed Combustion. **Combustion and Flame**. v. 93, p. 41-60, 1993.

Curran, H.J et al. A comprehensive modeling study of *n*-heptane oxidation. **Combustion and Flame**, v. 114, p. 149-177, 1998.

Curran, H.J et al. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. **Combustion and Flame**, v. 129, p. 253-280, 2002.

D'Anna, A.; Sirignano, M.; Kent, J. A model of particle nucleation in premixed ethylene flames. **Combustion and Flame**, v. 157, p. 2106 – 2115, 2010.

Edelman, R.B.; Harsha, P.T. Laminar and turbulent gas dynamics in combustors current status. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 4, p. 1 – 62, 1978.

Farhat, S. K.; Morter, C. L.; Glass, G. P. Temperature dependence of the rate of reaction of ethynyl radical with hydrogen. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 12789-12792, 1993.

Frenklach, M. Computer modeling of infinite reaction sequences: A chemical lumping. **Chemical Engineering Science**, v.40, p. 1843- 1849, 1985.

Frenklach, M. et al. **GRI-Mech - An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion**. GRI Technical Report No. GRI- 95/0058, November 1, 1995.

Hall, R.J.; Smooke, M.D.; Colket, M.B. **Physical and Chemical Aspects of Combustion: A Tribute to Irvine Glassman, F.L. Dryer and R.F. Sawyer**, Gordon & Breach, 1997, p. 189.

Hahn, D.; Klippenstein, S.; Miller, J. A theoretical analysis of the reaction between propargyl and molecular oxygen. **Faraday Discuss**, v. 119, p. 79–100, 2002.

Hughes et al. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 33, p. 513 – 538, 2001.

Hunter et al. The oxidation of methane at elevated pressures: Experiments and modeling. **Combustion and Flame**, v. 97, p. 201–224, 1994.

Kan et al. Coagulation and combustion of soot particles in diesel engines. **Combustion and Flame**, v.3, p. 409–419, 1971.

Kennedy, I.M. Models of soot formation and oxidation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 13, p. 95 – 132, 1997.

Koshi, M.; Nishida, N.; Matsui, H. Kinetics of the reactions of ethynyl radical with acetylene, hydrogen, and deuterium. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 5875-5880, 1992.

Laskin, A.; Wang, H. On initiation reactions of acetylene oxidation in shock tubes: A quantum mechanical and kinetic modeling study. **Chemical Physics Letters**, v. 303,p. 43–49, 1999.

Le Cong, T.; Dagaut, P. Experimental and detailed kinetic modeling of the oxidation of methane and methane/syngas and effect of carbon dioxide addition. **Combustion Science and Technology**, v. 180, p. 2046 – 2091, 2008.

Marinov, N.M. et al. Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames. **Combustion Science and Technology**, v.116, p. 211–287, 1996.

Mebel, A. M et al. Ab Initio and RRKM calculations for multichannel rate constants of the  $C_2H_3 + O_2$  reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v.118, p. 9759-9771, 1996.

Miller, J.A.; Melius, C.F. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. **Combustion and Flame**, v.125, p. 21 – 39, 1992.

Oehlschlaeger, M.A.; Davidson, D.F.; Hanson, R.K. Investigation of the reaction of toluene with molecular oxygen in shock-heated gases. **Combustion and Flame**, v. 147, p. 195–208, 2006.

Pepiot-Desjardins, P.; Pitsch, H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. **Combustion and Flame**, v.154, p. 67-81, 2008.

Pope, S.B. A Monte Carlo method for the pdf equations of turbulent reactive flow. **Combustion Science and Technology**, v.25, p. 159 – 174, 1981.

Puri, R.; Richardson, T.F.; Santoro, R.J. Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame. **Combustion and Flame**, v. 92 320 – 333, 1993.

Schwartz J. Air pollution and daily mortality: e review and meta-analysis. **Environmental Research**, v. 64, p. 36-52, 1994.

Skeen, S.A.; Yabolnsky, G.; Axelbaun, R.L. Characteristics of non-premixed oxygen-enhanced combustion: II. Flame structure effects on soot precursor kinetics resulting in soot-free flames. **Combustion and Flame**, v. 157, p. 1745-1752, 2010.

Slavinskaya, N. A.; Frank, P. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethane flames. **Combustion and Flame**, v. 156, p. 1705 – 1722, 2009.

Smooke et al. Soot formation in laminar diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 143, p. 613 – 628, 2005.

[Tao et al. Comparison of three soot models applied to multi-dimensional diesel combustion simulation. **JSME International Journal**, v. 48, p. 671 – 677, 2005.

Viloi A.; D'Anna A.; D'Alessio A.; Modeling of particulate formation in combustion and pyrolysis. **Chemical Engineering Science**, v.59, p 3433 – 3442, 1999.

Wang, H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. **Combustion and Flame**, v. 110, p. 173-221, 1997.

Wang, H. A new mechanism for initiation of free-radical chain reactions during high-temperature, homogeneous oxidation of unsaturated

hydrocarbons: Ethylene, propyne, and allene. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 33, p. 698 – 706, 2001.

Weng et al. Modeling soot formation in turbulent kerosene/air jet diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 135, p. 323 – 340, 2003.

Yu, T.; Lin, M. C. Kinetics of the  $C_6H_5 + O_2$  reaction at low temperatures. **Journal of the American Chemical Society**, v.116, p. 9571-9576, 1994.

Yu, H.G.; Muckerman, J.T. Ab Initio and Direct Dynamics Studies of the Reaction of Singlet Methylene with Acetylene and the Lifetime of the Cyclopropene Complex. **Journal of Physical Chemistry**, v. 109, p. 1890–1896, 2005.

Zhong, X.; Bozzelli, J.W. Thermochemical and kinetic analysis on the addition reactions of H, O, OH, and  $HO_2$  with 1,3 cyclopentadiene. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 29, p. 893–913, 1997.

Zhong, X.; Bozzelli, J.W. Thermochemical and Kinetic Analysis of the H, OH,  $HO_2$ , O, and  $O_2$  Association Reactions with Cyclopentadienyl Radical. **Journal of Physical Chemistry**, v. 102, p. 3537–3555, 1998.

Zsély, I.G.; Zádor, J.; Turányi, T. Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 30, p. 1273–1281, 2005.