



**Maria Clara de Jesus Vieira**

**Determinação da influência da diluição por CO<sub>2</sub>  
sobre o retorno de chama em misturas de  
metano/ar e propano/ar**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luís Fernando Figueira da Silva

Rio de Janeiro  
Abril de 2021



**Maria Clara de Jesus Vieira**

**Determinação da influência da diluição por CO<sub>2</sub>  
sobre o retorno de chama em misturas de  
metano/ar e propano/ar**

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

**Prof. Luís Fernando Figueira da Silva**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Dr. Paulo Roberto Pagot**

CENPES - Petrobrás

**Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Júnior**

UFSC

**Prof. Florian Alain Yannick Pradelle**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 05 de Abril de 2021

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

**Maria Clara de Jesus Vieira**

Engenheira Mecânica formada pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, 2019.

Ficha Catalográfica

de Jesus Vieira, Maria Clara

Determinação da influência da diluição por CO<sub>2</sub> sobre o retorno de chama em misturas de metano/ar e propano/ar / Maria Clara de Jesus Vieira; orientador: Luís Fernando Figueira da Silva. – 2021.

123 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Retorno de chama. 3. Chama laminar pré-misturada. 4. Número de Zel'dovich. 5. Número de Karlovitz. 6. Número de Lewis. 7. Número de Péclét. I. Figueira da Silva, Luís Fernando. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 620.11

## Agradecimentos

À PUC-Rio, pela oportunidade de realizar este trabalho e pela colaboração e incentivo à pesquisa.

Ao meu orientador, professor Luís Fernando Figueira da Silva, pela amizade, conhecimento, experiência, aprendizado e paciência.

Ao meu namorado, Matheus, por toda paciência, compreensão, carinho e amor, e por me ajudar muitas vezes a achar soluções quando elas pareciam não aparecer. Aos meus pais, Fernanda e Glaucon, que são meu ponto de apoio, que sempre sonharam e participaram de todas as conquistas da minha vida.

Aos meus irmãos, Clarissa e Glaucon, que me ajudaram várias vezes em momentos difíceis.

À minha avó, Maria Lúcia, por ter me acompanhado de perto durante toda a trajetória.

Às minhas amigas, Alline, Isabel e Marina, por terem me dado apoio desde a graduação.

Às minhas amigas e colegas do laboratório, Caroline e Nicole, por terem me incentivado e ajudado durante todo o curso.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma colaboraram na realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

## Resumo

de Jesus Vieira, Maria Clara; Figueira da Silva, Luís Fernando. **Determinação da influência da diluição por CO<sub>2</sub> sobre o retorno de chama em misturas de metano/ar e propano/ar.** Rio de Janeiro, 2021. 123p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O fenômeno de retorno de chama em tubos é conhecido e estudado há várias décadas. Sua análise clássica é baseada na determinação do gradiente de velocidade crítico,  $G_c$ , que o delimita como função das propriedades das misturas combustíveis. Entretanto, não é conhecido o efeito da diluição por CO<sub>2</sub>, importante para a previsão da segurança das instalações do pré-sal. Por isto, são aqui desenvolvidos estudos específicos do retorno de chamas pré-misturadas em escoamentos laminares. O objetivo geral deste trabalho é determinar experimentalmente a influência da diluição por CO<sub>2</sub> sobre o retorno de chamas (*flashback*) em misturas de hidrocarbonetos (CH<sub>4</sub> ou propano) e de ar. O levantamento do estado da arte permitiu especificar as características da instalação experimental para o estudo deste fenômeno e, também, identificar as principais questões a serem abordadas. Foi projetado e construído um aparato experimental para o estudo do *flashback* em escoamentos laminares. Os resultados originais obtidos mostram como a propensão ao retorno de chama é influenciada pela natureza do combustível, pela estequiometria da mistura e pela diluição. Misturas de propano possuem maior propensão ao *flashback* e maiores valores de  $G_c$  do que as de metano. Também foi mostrado que há uma redução da propensão ao *flashback* com o aumento da diluição. Esta propensão foi relacionada aos números adimensionais que caracterizam a combustão, isto é, os números de Lewis, Péclet, Karlovitz e Zel'dovich. Para este último, uma proposta original visando sua determinação é apresentada, que envolve uma expressão da taxa de liberação de calor da reação química global controlada por uma variável de progresso. Esta formulação permite resolver o problema da singularidade na região da estequiometria.

## Palavras-chave

Retorno de chama; Chama laminar pré-misturada; Número de Zel'dovich; Número de Karlovitz; Número de Lewis; Número de Péclet.

## Abstract

de Jesus Vieira, Maria Clara; Figueira da Silva, Luís Fernando (Advisor). **Determination of the CO<sub>2</sub> dilution influence on flame flashback in methane/air and propane/air mixtures.** Rio de Janeiro, 2021. 123p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The flashback phenomenon in tubes has been known and studied for several decades. Its classical analysis is based on the determination of the critical velocity gradient,  $G_c$ , which delimits it as a function of the fuel mixture properties. However, the effect of the CO<sub>2</sub> dilution is not known, which is important for predicting the safety of pre-salt facilities. For this reason, specific studies of premixed flame flashback in laminar flows are developed here. The general objective of this work is to experimentally determine the influence of CO<sub>2</sub> dilution on flame flashback in mixtures of hydrocarbons (CH<sub>4</sub> and propane) and air. The state of the art research made it possible to specify the characteristics of the experimental installation for this phenomenon study and, also, to identify the main issues to be addressed. An experimental apparatus was designed and built to study the flame flashback in laminar flows. The original results obtained show how the propensity of the flame flashback is influenced by the nature of the fuel, the stoichiometry of the mixture, and the dilution. Propane mixtures have a greater propensity for flashback and higher values of  $G_c$  than those of methane. It has also been shown that there is a reduction in the propensity of flashback with increasing dilution. This propensity was related to the dimensionless numbers that characterize combustion, that is, the Lewis, Péclet, Karlovitz, and Zel'dovich numbers. For the latter, an original proposal aimed at its determination is presented, which involves an expression of the heat release rate from the global chemical reaction controlled by a progress variable.

## Keywords

Flame flashback; Premixed laminar flame; Zel'dovich number; Karlovitz number; Lewis number; Péclet number.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>20</b>
1.1	Contexto e justificativa	20
1.2	Mecanismos de retorno de chama	22
1.3	Conceitos e definições associados ao retorno de chama pela camada limite	24
1.4	Revisão bibliográfica	29
1.4.1	Velocidade de propagação de chamas laminares	29
1.4.2	Retorno de chama em tubos lisos	31
1.5	Objetivos gerais e específicos	35
1.6	Organização do manuscrito	36
<b>2</b>	<b>Metodologia teórica e experimental</b>	<b>37</b>
2.1	Determinação das propriedades de chama laminar pré-misturada	37
2.1.1	Velocidade de propagação da frente de chama	37
2.1.2	Espessura de chama	41
2.1.3	Números adimensionais	44
2.1.4	Número de Zel'dovich	49
2.2	Projeto e construção da instalação experimental	58
2.2.1	Descrição do aparato experimental piloto	58
2.2.2	Metodologia de especificação do aparato experimental	59
2.2.3	Materiais e equipamentos do aparato experimental	64
2.2.4	Análise da incerteza experimental	66
2.2.5	Procedimento experimental	70
<b>3</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>73</b>
3.1	Determinação das propriedades de chama	75
3.1.1	Velocidade de propagação da frente de chama laminar	77
3.1.2	Espessura de chama: comparação das diferentes definições	78
3.1.3	Número de Zel'dovich e número de Lewis	84
3.2	Retorno de chama em escoamentos laminares	89
3.2.1	Limites de <i>flashback</i> para diferentes diâmetros	89
3.2.2	Gradiente de velocidade crítico para o retorno de chama	92
3.2.3	Números adimensionais: Péclet e Karlovitz	97
<b>4</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>102</b>
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Dados brutos de vazão crítica para o <i>flashback</i></b>	<b>109</b>
A.1	Metano	109
A.2	Propano	111
<b>B</b>	<b><i>Fit</i> numérico</b>	<b>114</b>
B.1	Integral de normalização da taxa de liberação de calor	114
B.1.1	Metano	114

B.1.2	Propano	115
B.2	Número de Zel'dovich	116
B.2.1	Metano	117
B.2.2	Propano	118
B.3	Parâmetro da expressão da da taxa de reação global, m	119
B.3.1	Metano	119
B.3.2	Propano	120
B.4	Parâmetro da expressão da da taxa de reação global, n	121
B.4.1	Metano	121
B.4.2	Propano	122



## Lista de figuras

Figura 1.1	Mapeamento da porcentagem de CO <sub>2</sub> das bacias de Campos e de Santos. Fonte: [1]	21
Figura 1.2	: Situações características do retorno de chama em tubos: (a) Chama não confinada estabilizada na borda do tubo. (b) Chama confinada estabilizada dentro do tubo. Fonte: [3]	23
Figura 1.3	Modelo esquemático da interação entre chama e camada limite que leva ao conceito do gradiente de velocidade crítico. Perfis de velocidade do escoamento e da frente de chama laminar na condição do retorno de chama.	25
Figura 1.4	Gradiente de velocidade crítico em função da riqueza para misturas de metano/ar. Variações de diâmetro de tubo e de concentração de nitrogênio no oxigênio. Fonte:[2]	28
Figura 1.5	Representação clássica das condições críticas do retorno de chama de camada limite. Porcentagem de combustível na mistura como função da vazão total dos gases para diferentes diâmetros de tubo. Fonte: [2]	29
Figura 1.6	Diâmetro crítico e de <i>quenching</i> em misturas de gás natural/ar. Fonte: [2]	30
Figura 1.7	Comparação entre resultados numérico (linhas) e experimentais (símbolos) da velocidade da frente de chama laminar considerando 4 mecanismos cinéticos diferentes: GRI 3.0, San Diego Mech, USC Mech II e Konnov Mech 0.5 para misturas de metano e ar. Fonte: [7]	31
Figura 1.8	Comparação entre resultados numérico (linhas) e experimentais (símbolos) da velocidade da frente de chama laminar considerando 3 mecanismos cinéticos diferentes: San Diego Mech, USC Mech II e Qin Mech para misturas de propano e ar. Fonte: [7]	32
Figura 1.9	Variação do número de Karlovitz com o número de Lewis para uma mistura reativa em condição ambiente. Linha sólida representa uma parede adiabática e a linha tracejada uma parede isotérmica. Fonte:[11]	33
Figura 1.10	Variação do número de Damköhler crítico com o número de Lewis em chamas laminares pré misturadas em condição ambiente. Considerando $\beta = 10$ , $Y = 5$ , onde $\beta$ é o número de Zelldovich e $Y$ é um parâmetro de liberação de calor adimensional. A linha sólida representa uma parede isotérmica e a linha tracejada uma parede adiabática. Fonte:[13]	34
Figura 1.11	Limites de <i>flashback</i> em chamas de metano/ar laminares calculadas com o modelo de predição modificado e o conceito de gradiente de velocidade crítico em comparação com os dados experimentais para diferentes diâmetros de tubo [16].	35
Figura 2.1	Esquema de uma chama se propagando livremente da direita para a esquerda. Adaptado de [21].	42

- Figura 2.2 Espessura de chama baseada na taxa de liberação de calor para uma mistura de metano e de ar, com  $\phi = 1,5$ , a temperatura e pressão iniciais de 300 K e 1 atm, respectivamente. 43
- Figura 2.3 Espessura de chama baseada no  $\max(dT/dx)$  para uma mistura de metano e de ar, com  $\phi = 1,5$ , a temperatura e pressão iniciais de 300 K e 1 atm, respectivamente. 43
- Figura 2.4 Número de Lewis efetivo calculado usando a formulação clássica para misturas de metano/ar [25]. Os símbolos apresentam  $Le$  calculado por dois métodos (*binary mass diffusion* e coeficiente de difusão do reagente minoritário), a linhas representam o número de Lewis crítico. 46
- Figura 2.5 Número de Lewis efetivo calculado usando a formulação clássica para misturas de propano/ar [25]. Os símbolos apresentam  $Le$  calculado por dois métodos (*binary mass diffusion* e coeficiente de difusão do reagente minoritário), a linhas representam o número de Lewis crítico. 47
- Figura 2.6 : Variação do número de Lewis efetivo para uma mistura de hidrogênio/oxigênio com  $Le_{H_2} = 0,3$  e  $Le_{O_2} = 1,1$ . [26] 48
- Figura 2.7 Resultados experimentais do número de Péclet do escoamento em função do número de Péclet da chama para misturas combustível-ar estequiométricas, uma reprodução dos limites do retorno de chama de camada limite. [2] 50
- Figura 2.8 *Burning flux* como função do inverso da temperatura dos gases queimados para misturas estequiométricas de metano/ar/diluyente. A singularidade da derivada pode ser observada na região da estequiometria, correspondente aos maiores valores de  $T$ . 52
- Figura 2.9 Variação do número de Zel'dovich com a riqueza, para diversas porcentagens de diluyente, para as misturas de propano/ar/ $N_2$  ou  $CO_2$ . 52
- Figura 2.10 Variação do número de Zel'dovich com a riqueza para misturas de metano/ar. A linha sólida foi obtida numericamente e os símbolos experimentalmente. [28] 53
- Figura 2.11 Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura estequiométrica de metano/ar. Resultado da otimização simplex em relação uma variável ( $\beta$ ) com  $n = 1$ . 54
- Figura 2.12 Otimização simplex em relação a três variáveis usando o deslocamento do simplex inicial representado pelo sólido geométrico (tetraedro). [30] 56
- Figura 2.13 Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura de metano/ar pobre,  $\phi = 0,6$ . Resultado da otimização simplex em relação a três variáveis,  $\beta = 5,2$ ,  $m = 16,6$  e  $n = 6,2$ . 57
- Figura 2.14 Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura estequiométrica de metano/ar,  $\phi = 1,0$ . Resultado da otimização simplex em relação a três variáveis,  $\beta = 2,3$ ,  $m = 17,7$  e  $n = 105$ . 57

Figura 2.15 Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura de metano/ar rica, $\phi = 1,4$ . Resultado da otimização simplex em relação a três variáveis, $\beta = 3,9$ , $m = 11,8$ e $n = 1,8$ .	58
Figura 2.16 Vazões de metano e ar ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) mapeadas para especificação dos medidores de vazão.	62
Figura 2.17 Vazões de $\text{CO}_2$ e ar ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) mapeadas para especificação dos controladores de vazão.	62
Figura 2.18 Representação clássica do limite de retorno de chama de camada limite misturas de propano/ar: resultados preliminares.)	63
Figura 2.19 Modelo esquemático do aparato experimental utilizado.	65
Figura 2.20 Mapeamento das vazões de ar e combustível utilizadas no experimento para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 6 mm de diâmetro interno, diferentes diluições por $\text{CO}_2$ e $\text{N}_2$ .	71
Figura 3.1 Diagrama ternário dos pontos experimentais das misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$ estudadas.	73
Figura 3.2 Diagrama ternário dos pontos experimentais das misturas de propano/ar/ $\text{CO}_2$ estudadas.	74
Figura 3.3 Chamas em misturas de propano/ar obtidas experimentalmente no Laboratório de Combustão e Turbulência da PUC-Rio. (1) mistura pobre, chama estabilizada no exterior do tubo ( $D = 17$ mm), (2) mistura rica, chama estabilizada no exterior do tubo, (3) mistura rica, chama no momento do <i>flashback</i> .	75
Figura 3.4 Máxima velocidade da frente de chama laminar para misturas estequiométricas de metano/ar/diluyente, como função da porcentagem do diluyente.	76
Figura 3.5 Máxima velocidade da frente de chama laminar para misturas estequiométricas de propano/ar/diluyente, como função da porcentagem do diluyente.	76
Figura 3.6 Densidade e temperatura dos gases queimados, velocidades de propagação da frente de chama laminar calculadas para misturas metano/ar/diluyente.	78
Figura 3.7 Densidade e temperatura dos gases queimados, velocidades de propagação da frente de chama laminar calculadas para misturas propano/ar/diluyente.	79
Figura 3.8 Influência da variação da composição da mistura de metano/ar/diluyente sobre os valores calculados com os quatro modelos de espessura de chama: térmica, baseada no gradiente de temperatura, baseada na taxa de liberação de calor e a correlação de Blint. Comparação entre os modelos de espessura de chama para uma mistura de metano/ar. Erro relativo entre a espessura de chama baseada na máxima derivada espacial da temperatura e a correlação de Blint para misturas de metano/ar/diluyente.	80

Figura 3.9	Influência da variação da composição da mistura de propano/ar/diluyente sobre os valores calculados com os quatro modelos de espessura de chama: térmica, baseada no gradiente de temperatura, baseada na taxa de liberação de calor e a correlação de Blint. Comparação entre os modelos de espessura de chama para uma mistura de propano/ar. Erro relativo entre a espessura de chama baseada na máxima derivada espacial da temperatura e a correlação de Blint para misturas de metano/ar/diluyente.	81
Figura 3.10	Variação da espessura de chama com a diluição para uma mistura estequiométrica de metano/ar/diluyente para mistura estequiométrica.	82
Figura 3.11	Variação da espessura de chama com a diluição para uma mistura estequiométrica de propano/ar/diluyente para mistura estequiométrica.	83
Figura 3.12	Variação da espessura de chama com a diluição para misturas propano/ar/diluyente com riquezas: 0,6, 1,0 e 1,4. Os números entre parêntesis representam a riqueza da mistura.	83
Figura 3.13	Variação da espessura de chama com a diluição para misturas metano/ar/diluyente com riquezas: 0,6, 1,0 e 1,4. Os números entre parêntesis representam a riqueza da mistura.	84
Figura 3.14	Integral de normalização da taxa de liberação de calor como função da riqueza para cada caso de otimização utilizado no cálculo do número de Zel'dovich. Misturas de metano/ar/CO <sub>2</sub> e propano/ar/CO <sub>2</sub> .	85
Figura 3.15	Número de Zel'dovich calculado com a metodologia desenvolvida para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.	86
Figura 3.16	Parâmetro $m$ calculado para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.	87
Figura 3.17	Parâmetro $n$ calculado para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.	87
Figura 3.18	Erro entre otimização e simulação numérica realizada no CHEMKIN para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.	88
Figura 3.19	Número de Lewis calculado com a formulação apresentada na seção 2.1.3 para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.	88
Figura 3.20	Validação dos resultados experimentais em relação a representação clássica dos limites de <i>flashback</i> presentes na literatura [2]	90
Figura 3.21	Limites de <i>flashback</i> para misturas de metano/diluyente/ar em diferentes diâmetros de tubos	91
Figura 3.22	Limites de <i>flashback</i> para misturas de propano/diluyente/ar em diferentes diâmetros de tubos	91
Figura 3.23	Gradiente de velocidade crítico para as misturas de metano/ar e validação da literatura nos tubos de 4, 5, 6, 8 e 17 mm.	93

Figura 3.24 Gradiente de velocidade crítico para as misturas de propano/ar e validação da literatura nos tubos de 6 e 17 mm.	94
Figura 3.25 Gradiente de velocidade crítico para as misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.	95
Figura 3.26 Gradiente de velocidade crítico para as misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.	95
Figura 3.27 Máximo gradiente de velocidade crítico como função da porcentagem de diluyente presente no combustível para as misturas de metano/ar/diluyente.	96
Figura 3.28 Máximo gradiente de velocidade crítico como função da porcentagem de diluyente presente no combustível para as misturas de propano/ar/diluyente.	97
Figura 3.29 Número de Péclet do escoamento como função do número de Péclet da chama para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente	98
Figura 3.30 Número de Karlovitz como função da riqueza para misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de $D = 4, 5, 6$ e 17 mm.	99
Figura 3.31 Número de Karlovitz como função da riqueza para misturas de propano/ar/diluyente nos tubos de $D = 4, 5, 6$ e 17 mm.	99
Figura 3.32 Número de Karlovitz como função do número de Lewis para misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.	101
Figura 3.33 Número de Karlovitz como função do número de Lewis para misturas de propano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.	101
Figura A.1 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 4 mm de diâmetro interno.	109
Figura A.2 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 5 mm de diâmetro interno.	110
Figura A.3 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 6 mm de diâmetro interno.	110
Figura A.4 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 17 mm de diâmetro interno.	111
Figura A.5 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 4 mm de diâmetro interno.	111
Figura A.6 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 5 mm de diâmetro interno.	112
Figura A.7 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 6 mm de diâmetro interno.	112

Figura A.8 Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 17 mm de diâmetro interno.	113
Figura B.1 Resíduos do fit numérico da integral de normalização para as misturas de metano/ar/CO <sub>2</sub> .	115
Figura B.2 Resíduos do fit numérico da integral de normalização para as misturas de propano/ar/CO <sub>2</sub> .	116
Figura B.3 Resíduos do fit numérico do número de Zel'dovich para as misturas de metano/ar/CO <sub>2</sub> .	117
Figura B.4 Resíduos do fit numérico do número de Zel'dovich para as misturas de propano/ar/CO <sub>2</sub> .	118
Figura B.5 Resíduos do fit numérico do $\ln(m)$ para as misturas de metano/ar/CO <sub>2</sub> .	120
Figura B.6 Resíduos do fit numérico do $\ln(m)$ para as misturas de metano/ar/CO <sub>2</sub> .	121
Figura B.7 Resíduos do fit numérico do $\ln(n)$ para as misturas de metano/ar/CO <sub>2</sub> .	122
Figura B.8 Resíduos do fit numérico do $\ln(n)$ para as misturas de propano/ar/CO <sub>2</sub> .	123

## Lista de tabelas

Tabela 2.1	Frações molares dos reagentes utilizados como parâmetros iniciais da simulação da combustão da chama laminar pré misturada no CHEMKIN.	41
Tabela 2.2	Propriedades dos gases utilizados: ar, metano e dióxido de carbono (25 °C e 1 atm). [31]	60
Tabela 2.3	Distância de <i>quenching</i> , número de Reynolds e distância de desenvolvimento do escoamento para $\phi=1,2$ e $D = 6$ mm.	61
Tabela 2.4	Velocidade da chama, números de Péclet, vazões e gradiente de velocidade crítico para $\phi= 1,2$ e $D = 6$ mm.	61
Tabela 2.5	Viscosidade dos gases presentes na composição da mistura de propano comercial [31].	64
Tabela 2.6	Especificação dos controladores de vazão (gás de calibração: ar).	65
Tabela 2.7	Especificação das dimensões dos tubos utilizados.	66
Tabela 2.8	Incertezas experimentais calculadas para misturas de metano/ar/diluyente e $D = 6$ mm.	69
Tabela 2.9	Incertezas experimentais do número de Karlovitz calculadas para misturas de metano/ar/diluyente e $D = 6$ mm.	70
Tabela 3.1	Comparação entre a influência das diluições na máxima velocidade da chama para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.	79
Tabela B.1	Coefficientes do <i>fit</i> numérico da integral de normalização da taxa de liberação de calor como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de metano.	114
Tabela B.2	Coefficientes do fit numérico da integral de normalização da taxa de liberação de calor como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de propano.	116
Tabela B.3	Coefficientes do fit numérico do número de Zel'dovich como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de metano.	117
Tabela B.4	Coefficientes do fit numérico do número de Zel'dovich como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de propano.	118
Tabela B.5	Coefficientes do fit numérico do ln(m) como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de metano.	119
Tabela B.6	Coefficientes do fit numérico do ln(m) como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de propano.	120
Tabela B.7	Coefficientes do fit numérico do ln(n) como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de metano.	122
Tabela B.8	Coefficientes do fit numérico do ln(n) como função da riqueza e da % de CO <sub>2</sub> para as misturas de propano.	123

## Lista de símbolos

### Símbolos latinos

$A$  – Área da seção transversal do tubo [mm<sup>2</sup>]

$A_n$  – Concentração normalizada [-]

$B_c$  – Taxa de colisão da reação de densidade ponderada [g/cm<sup>3</sup>-s]

$C_p$  – Constante empírica [-]

$c_p$  – Calor específico à pressão constante [J/kg-K]

$c_{pk}$  – Calor específico à pressão constante da espécie química  $k$  [J/kg-K]

$C_{st}$  – Porcentagem estequiométrica de combustível na mistura [%]

$D$  – Diâmetro do tubo [mm]

$Da$  – Número de Damköhler [-]

$D_i$  – Difusividade de massa do reagente  $i$  [m<sup>2</sup>/s]

$dp_i$  – Derivadas parciais para o parâmetro  $i$  [-]

$E_a$  – Energia de ativação global da mistura [J]

$G$  – Fator normalizado [-]

$G_c$  – Gradiente de velocidade crítico [1/s]

$H$  – Fator de ponderação entre  $l_1$  e  $l_2$  [-]

$h_k$  – Entalpia da espécie química  $k$  [J]

$I$  – Integral de normalização da taxa de liberação de calor [W/m<sup>3</sup>]

$K$  – Número de Karlovitz [-]

$K_c$  – Número de Karlovitz crítico [-]

$L$  – Comprimento do tubo [m]

$l_1$  – Número de Lewis para excesso de oxidante [-]

$l_2$  – Número de Lewis para excesso de combustível [-]

$l_o$  – Distância característica de referência [-]



$Le$  – Número de Lewis [-]

$\dot{M}$  – Fluxo de massa [kg/s]

$m$  – Parâmetro da expressão da taxa de reação global [-]

$\bar{m}$  – Ordem de reação com respeito ao reagente deficitário [-]

$n$  – Parâmetro da expressão da taxa de reação global [-]

$\bar{n}$  – Ordem de reação com respeito ao reagente abundante [-]

$n_i$  – Número de mols da espécie química  $i$  [mol]

$P$  – Pressão [Pa]

$Pe$  – Número de Péclet [-]

$\dot{q}$  – taxa de liberação de calor [W/m<sup>3</sup>]

$Q_{rad}$  – Perda de calor devido à radiação de partículas e gás [W/m<sup>3</sup>]

$r$  – distância radial [mm]

$R$  – Raio do tubo [mm]

$Re$  – Número de Reynolds [-]

$R_u$  – Constante universal dos gases [J/mol-K]

$S_L$  – Velocidade de propagação da frente de chama laminar [cm/s]

$T$  – Temperatura [K]

$\bar{U}$  – Velocidade média do escoamento [cm/s]

$u$  – Velocidade do escoamento [cm/s]

$V$  – Vazão [cm<sup>3</sup>/s]

$V_k$  – Velocidade de difusão da espécie química  $k$  [cm/s]

$\bar{W}$  – Massa molar média da mistura [g]

$W_k$  – Massa molar da espécie química  $k$  [g]

$X$  – Fração molar [-]

$X_k$  – Fração molar da espécie química  $k$  [-]

$y$  – Coordenada com origem na parede do tubo [mm]

$Y_k$  – Fração mássica da espécie química  $k$  [-]

## Símbolos gregos

$\alpha$  – Difusividade térmica da mistura [m<sup>2</sup>/s]

$\alpha_k$  – Difusividade térmica da espécie química  $k$  [m<sup>2</sup>/s]

$\beta$  – Número de Zel'dovich [-]

$\gamma$  – Parâmetro associado à liberação de calor pela reação química [-]

$\delta$  – Espessura térmica da chama [mm]

$\delta_L^b$  – Espessura de chama calculada com a correlação de Blint [mm]

$\delta_p$  – Distância de penetração [mm]

$\delta_q$  – Distância de *quenching* [mm]

$\theta$  – Variável de progresso baseada na temperatura [-]

$\lambda$  – condutividade térmica da mistura [W/m-K]

$\mu_i$  – Incerteza experimental do parâmetro  $i$  [-]

$\mu_v$  – viscosidade dinâmica [kg/cm-s]

$\xi$  – Fração de massa do reagente deficitário [-]

$\rho$  – Densidade da mistura [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_o$  – Densidade de referência [kg/m<sup>3</sup>]

$\tau_c$  – Tempo característico da colisão [s]

$\tau_d$  – Tempo característico da difusão [s]

$\phi$  – Riqueza da mistura [-]

$\dot{\omega}$  – Taxa molar de produção por reação química por unidade de volume da espécie química  $k$  [kg/m<sup>3</sup>-s]

## Subscrito

$a$  – Ativação

$b$  – gases queimados

$c$  – Combustível

$d$  – Diluente

*flame* – Chama

$flow$  – Escoamento

$num$  – Numérico

$o$  – Oxidante

$st$  – Condição estequiométrica

$T$  – Total

$u$  – Gases não queimados

# 1

## Introdução

Neste capítulo, são introduzidas a justificativa e a motivação para o desenvolvimento deste estudo. Em seguida, são descritos brevemente os principais mecanismos de retorno de chama em equipamentos industriais. Uma ênfase particular é dada no mecanismo de retorno de chama pela camada limite, que é aquele descrito e estudado em detalhe. Também é justificada a importância deste trabalho para o setor de petróleo, gás natural, energia e biocombustíveis, a motivação para realização da pesquisa e os objetivos gerais e específicos.

### 1.1

#### Contexto e justificativa

Em uma pesquisa recente da ANP [1], estima-se que as produções do pré-sal dominarão o cenário nacional de petróleo e gás natural. Na exploração dos reservatórios do pré-sal, devido ao alto teor de  $\text{CO}_2$  presente em sua composição, grande parte das operações têm optado pela reinjeção do gás produzido no próprio reservatório. Assim, a reinjeção tem como uma das principais finalidades evitar a emissão do  $\text{CO}_2$  produzido na atmosfera e aumentar a recuperação final do petróleo.

A composição dos gases combustíveis provenientes dos poços do pré-sal brasileiro é consideravelmente diferente dos outros poços já existentes no mundo, principalmente devido à presença de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na sua composição. Tipicamente, a porcentagem de  $\text{CO}_2$  no gás produzido varia de 0% a 80% [1]. Dessa forma, as condições de operação de flares e de outros equipamentos de transporte dos gases produzidos no pré-sal podem estar fora de uma condição segura de operação. A Fig. 1.1 apresenta um mapeamento da porcentagem de  $\text{CO}_2$  encontrada no pré-sal brasileiro, especificamente nas bacias de Campos e Santos, desenvolvido pela EPE (Empresa de Pesquisa Energética). A análise desta figura nos permite constatar que a Bacia de Campos possui uma predominância de concentrações de  $\text{CO}_2$  na faixa de 0,5 %, porém, concentrações de até 20 % são observadas na fronteira com a divisa da Bacia de Santos. Já na Bacia de Santos, é observado concentrações acima de 5 %, chegando a até a 80 % de  $\text{CO}_2$ . A partir das porcentagens de  $\text{CO}_2$  mostradas nesta figura, foram escolhidas as concentrações usadas no presente

estudo, que variam entre 0% e 80%. Para representar o combustível, serão considerados o metano e o propano e suas misturas com o ar.

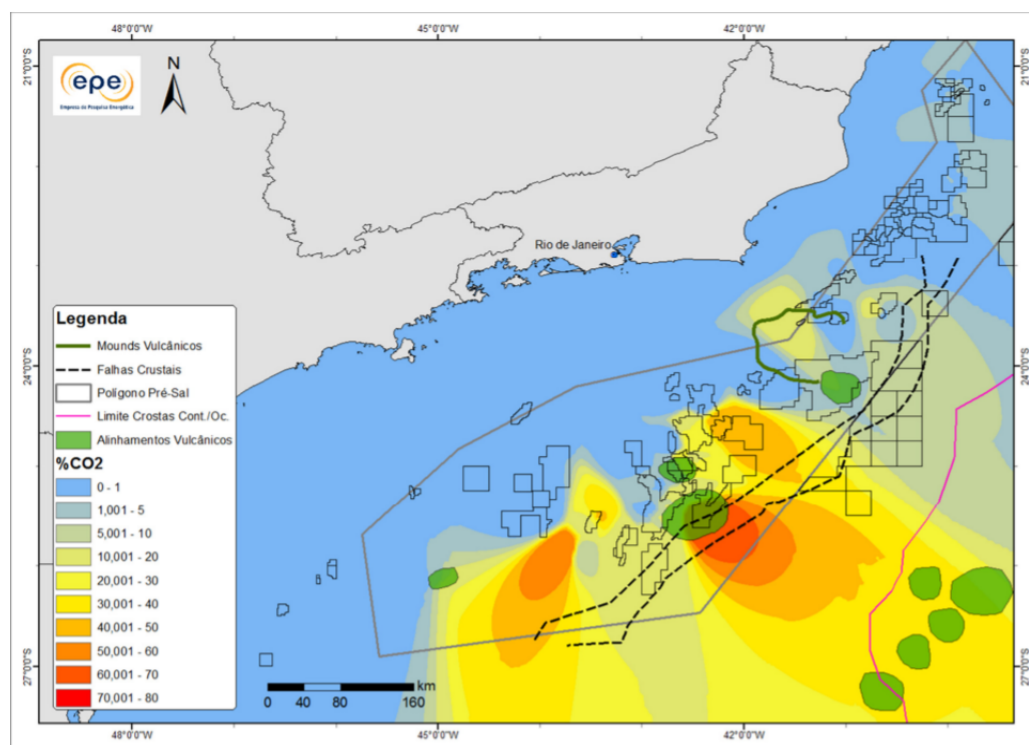


Figura 1.1: Mapeamento da porcentagem de CO<sub>2</sub> das bacias de Campos e de Santos. Fonte: [1]

Neste contexto, o presente estudo se justifica diante da necessidade de dispor de correlações e modelos capazes de prever um possível retorno de chama quando da queima do excedente de gás produzido nos reservatórios do pré-sal. Se iniciada, uma deflagração pode, por interação com obstáculos presentes no seu caminho de propagação, transicionar para uma detonação, cujo poder destrutivo é ordens de grandeza superior. Por isto, evitar o retorno de chama é necessário para impedir acidentes industriais. Uma vez que, devido à presença de CO<sub>2</sub>, a composição dos gases combustíveis produzidos no pré-sal difere significativamente daquela encontrada em outros reservatórios, os modelos existentes na literatura para estes fenômenos se encontram fora de sua faixa de aplicação.

O fenômeno de retorno de chama em escoamentos laminares é conhecido e estudado há várias décadas [6]. Uma quantidade significativa de resultados se encontra disponível, os quais demonstram as influências que exercem as escolhas do combustível e do diâmetro do tubo [3]. Entretanto, recente revisão do estado da arte [3] indica que lacunas de conhecimento significativas permanecem, em particular no que diz respeito ao efeito da diluição por CO<sub>2</sub>.

Estas lacunas impedem a utilização dos resultados existentes para a predição do retorno de chama nas condições de operação dos flares do pré-sal. Por isto são necessários estudos específicos do retorno de chamas pré-misturadas em escoamentos laminares. Neste trabalho, estes estudos são desenvolvidos. Em particular, o presente trabalho apresenta resultados detalhados da influência das condições das misturas (composição e diluições por  $\text{CO}_2$ ) nos limites de retorno de chama das chamas. Espera-se que estes resultados possam ser extrapolados para operação em campo usando da proposta de novas correlações, melhorando assim a segurança das instalações.

## 1.2

### Mecanismos de retorno de chama

Classicamente, o retorno de chama ocorre quando esta chama se propaga da zona de combustão para a seção de pré-mistura de um queimador. Nesta circunstância, a chama aumenta a temperatura dentro do pré-misturador, que não é projetado para isto. A caracterização clássica do retorno de chama envolve o conceito de gradiente de velocidade crítico, valores mais baixos deste indicando uma maior propensão a retorno de chama para uma dada situação [3]. Este conceito será explorado na próxima seção. Estudos recentes em configurações confinadas [4] [5], onde a chama encontra-se estabilizada no interior do tubo, mostram que uma hipótese fundamental ligada a este, isto é, a ausência de interação entre a chama e o escoamento, é fundamentalmente incorreta. Entretanto, para configurações não confinadas, onde esta interação é menos importante, quando a chama encontra-se tipicamente estabilizada na borda de um tubo, o gradiente de velocidade crítico pode prever as características do retorno de chama.

A Fig. 1.2 mostra uma chama não confinada estabilizada na borda do tubo e uma chama confinada estabilizada no interior do tubo, respectivamente. A situação não confinada é aquela estudada neste trabalho. Esta situação é representativa dos problemas industriais imediatamente antes do retorno de chama ocorrer, pois a chama se encontra ancorada de forma estável no exterior do equipamento. Por isto, determinar as condições críticas para as quais o retorno de chama pode vir a ocorrer é de grande importância para a segurança das instalações industriais. Já a situação confinada, isto é, depois que o retorno de chama ocorre e esta se propaga no duto de mistura, é representativa de uma situação habitualmente indesejada em ambiente industrial.

Nos últimos anos, estudos do retorno de chama trataram, principalmente, dos fenômenos associados à combustão em turbinas a gás. Isto ocorre devido ao desenvolvimento de novos combustores pré-misturados, com baixas emissões de

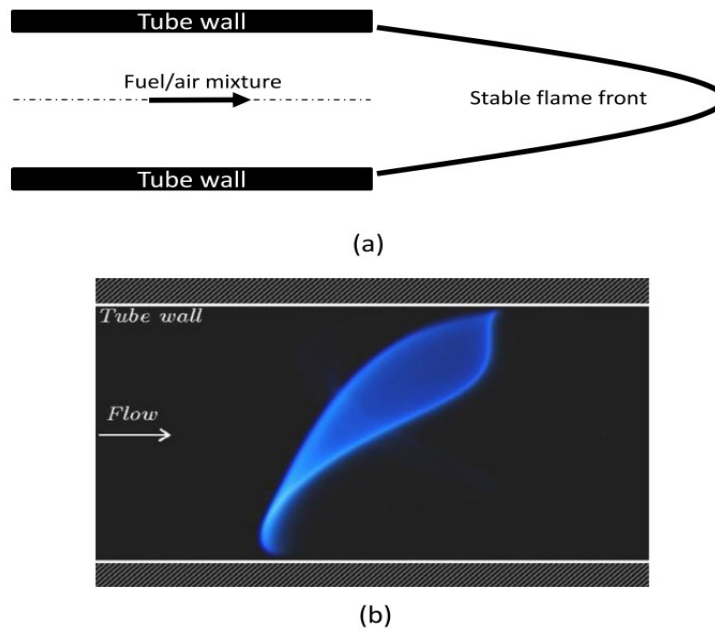


Figura 1.2: : Situações características do retorno de chama em tubos: (a) Chama não confinada estabilizada na borda do tubo. (b) Chama confinada estabilizada dentro do tubo. Fonte: [3]

NO<sub>x</sub>. Em câmaras de combustão de turbinas a gás pré-misturadas, o retorno de chama pode ocorrer como consequência de quatro mecanismos: *core flow flashback*, *combustion instability induced flashback*, *combustion induced vortex breakdown* (CIVB) e *boundary layer flashback* [3]. Estes quatro mecanismos serão brevemente descritos a seguir.

A propagação de chamas no *core flow flashback* ocorre quando a velocidade da combustão turbulenta excede aquela do escoamento local no núcleo do escoamento. A velocidade da combustão turbulenta é uma função da interação entre turbulência e cinética química. Para evitar o retorno de chama neste caso, é necessário aumentar a velocidade axial. Portanto, a maior velocidade de chama turbulenta e menor velocidade axial do escoamento podem levar ao retorno de chama no núcleo. A velocidade da combustão turbulenta é frequentemente considerada como sendo uma função da velocidade da chama laminar e das características de turbulência. Assim, combustíveis com maior velocidade de chama, como o hidrogênio, aumentam o risco potencial de retorno de chama, se comparado ao gás natural [3].

O *combustion instability induced flashback* ocorre como resultado de grandes flutuações de amplitude do campo de escoamento. Neste caso, as oscilações de pressão e velocidade associadas à instabilidade podem induzir o movimento da chama e gerar grandes vórtices que levam à reversão do escoamento, podendo resultar em retorno de chama. Esse tipo de mecanismo

de instabilidade é de grande importância no caso em que a chama se encontra confinada num combustor, o que não é o caso estudado no presente trabalho [3].

O CIVB é um mecanismo encontrado em turbinas a gás estabilizadas com *swirl*. Quando o número de *swirl* é superior ao valor crítico, ocorre a quebra do vórtice, caso contrário, o escoamento reverso não ocorre. A quebra do vórtice é uma mudança abrupta da estrutura do vórtice ocasionando a formação de um ponto de estagnação de zona de recirculação. Este mecanismo também não é relevante para as chamas aqui estudadas, uma vez que os escoamentos correspondentes não possuem *swirl* [3].

O retorno de chama na camada limite é usualmente considerado o mecanismo primário de retorno de chama. Este mecanismo é relevante, em particular, em turbinas a gás operando em condições normais, isto é, quando a velocidade do escoamento livre do pré misturador excede àquela da chama turbulenta. Em consequência, a propagação de chama não pode ocorrer na região do núcleo. Porém, a velocidade do escoamento diminui perto da parede, o que pode propiciar o retorno de chama [3].

Acredita-se que este mecanismo é aquele que determina as condições críticas necessárias para o retorno de chama. De fato, mesmo nas situações físicas em que a chama é estabilizada em escoamento turbulento, na vizinhança das paredes o escoamento exibe uma subcamada laminar no interior da camada limite. Esta região de baixa velocidade é propícia para a propagação, de jusante para montante, de chamas. Por esta razão, o mecanismo de retorno de chama pela camada limite estudado neste projeto. Também pode ser relevante para situações industriais diferentes daquelas que motivam o trabalho, como por exemplo a determinação do diâmetro de passagem necessário para válvulas corta chamas.

### 1.3

#### Conceitos e definições associados ao retorno de chama pela camada limite

Classicamente [6], o retorno de chama pela camada limite ocorre quando a velocidade do escoamento é menor que a velocidade de queima em algum ponto do escoamento perto da parede. O gradiente de velocidade crítico ( $G_c$ ) é um parâmetro clássico da literatura usado para caracterizar o retorno de chama nesta situação.

$$G_c = \frac{u|_{y=\delta_p}}{\delta_p} = \frac{S_L}{\delta_p}. \quad (1-1)$$

Este modelo assume que não ocorre interação chama/fluido e, logo, que não existem perturbações na velocidade do escoamento laminar. A Fig. 1.3



mostra o modelo esquemático para definir o gradiente de velocidade crítico, onde pode ser vista uma frente de chama estabilizada dentro de um tubo perto da parede. No lado direito desta, a velocidade do escoamento  $[u(y)]$  é representada por um perfil parabólico. A posição na qual a velocidade de queima ( $S_L$ ) é igual à velocidade do escoamento é definida como distância de penetração ( $\delta_p$ ). A chama se extingue a uma determinada distância da parede chamada de distância de *quenching* ( $\delta_q$ ). Quando a velocidade de escoamento em  $y = \delta_p$  é igual a velocidade de propagação da chama laminar ( $S_L$ ), obtém-se o gradiente de velocidade crítico, que é a razão entre a velocidade de chama laminar e a distância de penetração, parâmetro que deve ser determinado experimentalmente ou numericamente.

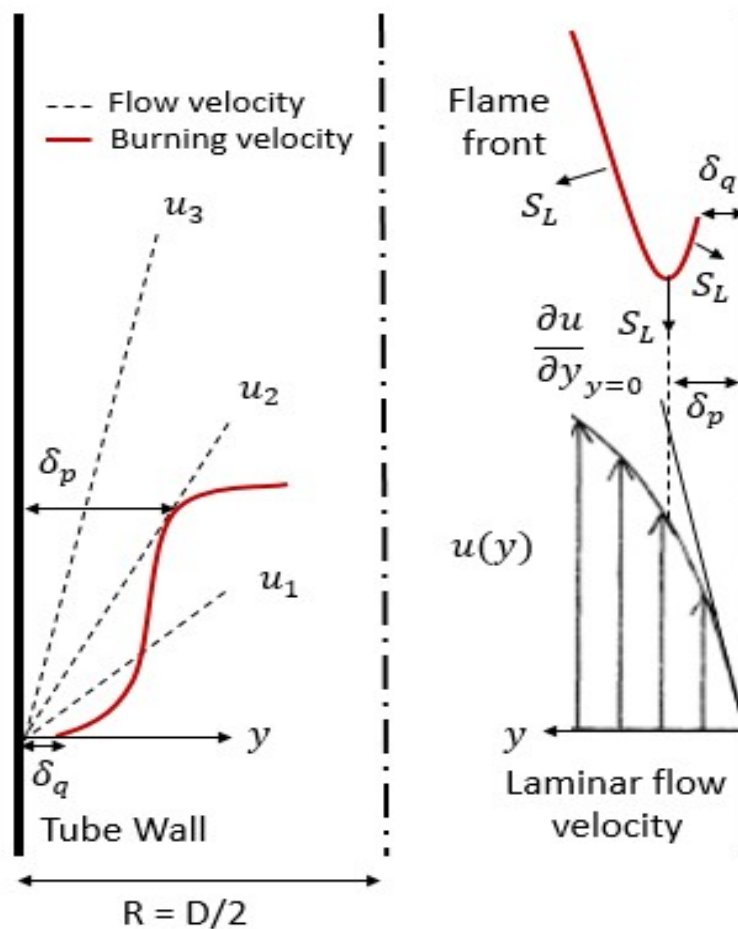


Figura 1.3: Modelo esquemático da interação entre chama e camada limite que leva ao conceito do gradiente de velocidade crítico. Perfis de velocidade do escoamento e da frente de chama laminar na condição do retorno de chama.

No lado esquerdo da Fig. 1.3, que considera a frente de chama estabilizada imediatamente abaixo da borda do tubo, representa-se as três condições relativas à propagação de chama dentro do tubo. Assim, o eixo horizontal

representa a distância em relação a parede do tubo e o eixo vertical representa a velocidade. As linhas tracejadas 1, 2 e 3 representam diferentes velocidades do escoamento. A linha sólida representa a velocidade da frente de chama laminar ( $S_L$ ). Cabe ressaltar que neste modelo, a velocidade da frente de chama laminar é zero dentro da região de *quenching*. Quando a velocidade do escoamento é maior que  $S_L$ , a chama sai do tubo e se estabiliza no seu exterior. A linha 2 indica a situação crítica para se observar o retorno de chama, quando a velocidade do escoamento é igual a velocidade da frente de chama laminar, na distância de penetração. Se a velocidade do escoamento é reduzida (linha 1), a chama inicia o movimento de propagação para dentro do tubo.

Para um escoamento estacionário, laminar, totalmente desenvolvido em um tubo de raio  $R$ , a velocidade do escoamento pode ser expressa como:

$$u(r) = 2\bar{U} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right], \quad (1-2)$$

onde  $\bar{U}$  é a velocidade média do escoamento e  $r$  a distância radial. Logo, o gradiente de velocidade crítico pode ser expresso como:

$$G_c = \frac{4\bar{U}}{R}. \quad (1-3)$$

Resultados originais de medição deste parâmetro serão apresentados neste trabalho.

A literatura [3] mostra que a propensão ao retorno de chama é influenciada:

- pelas propriedades da chama laminar pré-misturada;
- pelas características do escoamento na vizinhança da camada limite;
- pelas condições de contorno térmicas na parede adjacente à camada limite como: parede adiabática ou parede isotérmica que será visto na seção 1.4.2.

Na literatura, estão disponíveis correlações para determinar o gradiente de velocidade crítico com base em parâmetros medidos experimentalmente.

A velocidade de propagação da chama laminar pré-misturada é função da composição da mistura, aqui expressa sob a forma da sua riqueza (*equivalence ratio* ou razão de equivalência). A riqueza ( $\phi$ ) de uma mistura combustível está relacionada à proporção combustível/oxidante presente na mistura. É uma razão entre a razão combustível/ar utilizada e a razão ar/combustível estequiométrica em base molar, sendo amplamente utilizada para representar resultados,

$$\phi = \frac{\frac{n_c}{n_o}}{\frac{n_c}{n_o}|_{st}} \quad (1-4)$$

onde  $n_c$  e  $n_o$  são as quantidades de matéria do combustível e do oxidante, respectivamente, e  $st$  representa a condição estequiométrica.

A Fig. 1.4 mostra um resultado clássico da literatura: gradiente de velocidade crítico em função da riqueza. Cada uma das curvas representa uma diluição de  $O_2$  por  $N_2$  para misturas de metano, oxigênio e nitrogênio. A curva mais abaixo representa mistura de gás natural com ar e, nas curvas subsequentes, é diminuída a concentração de  $N_2$  no oxidante até se alcançar a uma mistura de gás natural e oxigênio, representada pela curva mais acima. Para uma dada diluição por  $N_2$ , observa-se que o valor do gradiente de velocidade crítico para o retorno de chama exibe um máximo na vizinhança da estequiometria e que seu valor cai até duas ordens de grandeza à medida que os limites de inflamabilidade (pobre ou rico) da mistura se aproximam. Nesta figura, os diferentes símbolos representam tubos de diâmetros distintos. Em particular, tubos de grandes diâmetros permitem definir  $G_c$  na vizinhança das condições críticas de inflamabilidade da mistura, enquanto que tubos de pequenos diâmetros são necessários para representar o comportamento nas imediações da estequiometria. Esta constatação influencia diretamente a especificação da instalação experimental desenvolvida neste trabalho.

Na Fig. 1.4 é possível constatar que, com uma boa aproximação,  $G_c$  é uma propriedade da mistura que representa o retorno de chama, pois curvas obtidas para uma mesma riqueza da mistura e diferentes diâmetros colapsam. O mesmo não ocorre, entretanto, com as diferentes diluições por  $N_2$ , o que indica que há um parâmetro adimensional que não é levado em conta.

Outra forma clássica de caracterizar o retorno de chama é apresentada na Fig. 1.5 [3]. Nela, é mostrada uma relação entre a porcentagem de combustível na mistura combustível e a vazão total dos gases. Estão apresentadas curvas para diversos diâmetros internos de tubo, variando de 0,389 cm a 1,550 cm. A linha tracejada representa o momento que a chama tem entrada parcial dentro do tubo, porém não há propagação. A linha sólida representa o limite de retorno de chama, no qual a chama começa a se propagar dentro do tubo. Como o combustível usado foi o gás natural, a estequiometria está deslocada em relação a uma mistura de metano, cuja porcentagem estequiométrica é de 9,51%. Contrariamente à representação precedente, esta, que é baseada em quantidades diretamente medidas nos experimentos, não leva ao colapso das curvas para diferentes diâmetros de tubo.

No entanto, a partir das curvas da Fig. 1.5, é possível caracterizar o diâmetro de *quenching*, um dos objetivos principais deste trabalho. A Fig. 1.6

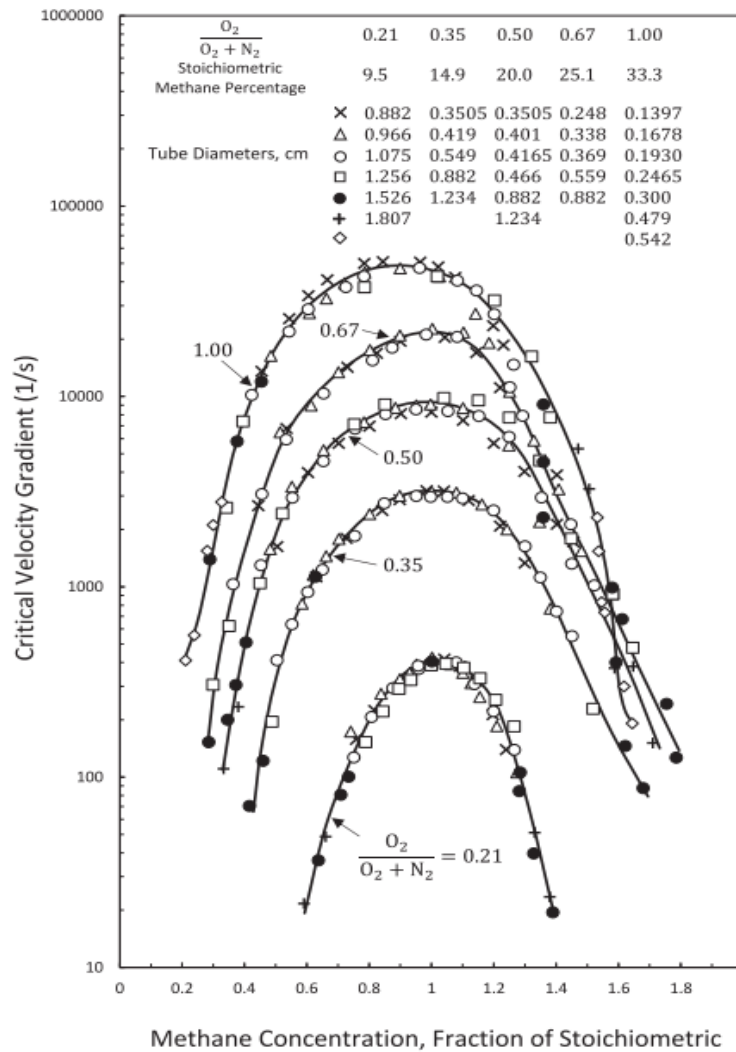


Figura 1.4: Gradiente de velocidade crítico em função da riqueza para misturas de metano/ar. Variações de diâmetro de tubo e de concentração de nitrogênio no oxigênio. Fonte:[2]

mostra o diâmetro crítico em uma mistura de gás natural/ar para diversas riquezas. Para cada um dos tubos utilizados [6], a máxima faixa de riqueza para qual pode ocorrer o retorno de chama é dada pela interseção das curvas da Fig. 1.5 com o eixo vertical, ou seja, situação em que a vazão da mistura combustível/ar tende a zero. Usando um ajuste polinomial, é possível determinar o menor diâmetro possível para ocorrência do retorno de chama, o diâmetro de *quenching*. No caso dos resultados apresentados na Fig. 1.6, o diâmetro de *quenching* é de 3 mm. Um dos propósitos do presente trabalho é levantar curvas como as mostradas nas Figs. 1.4 e 1.5 para misturas de gases características do pré-sal.

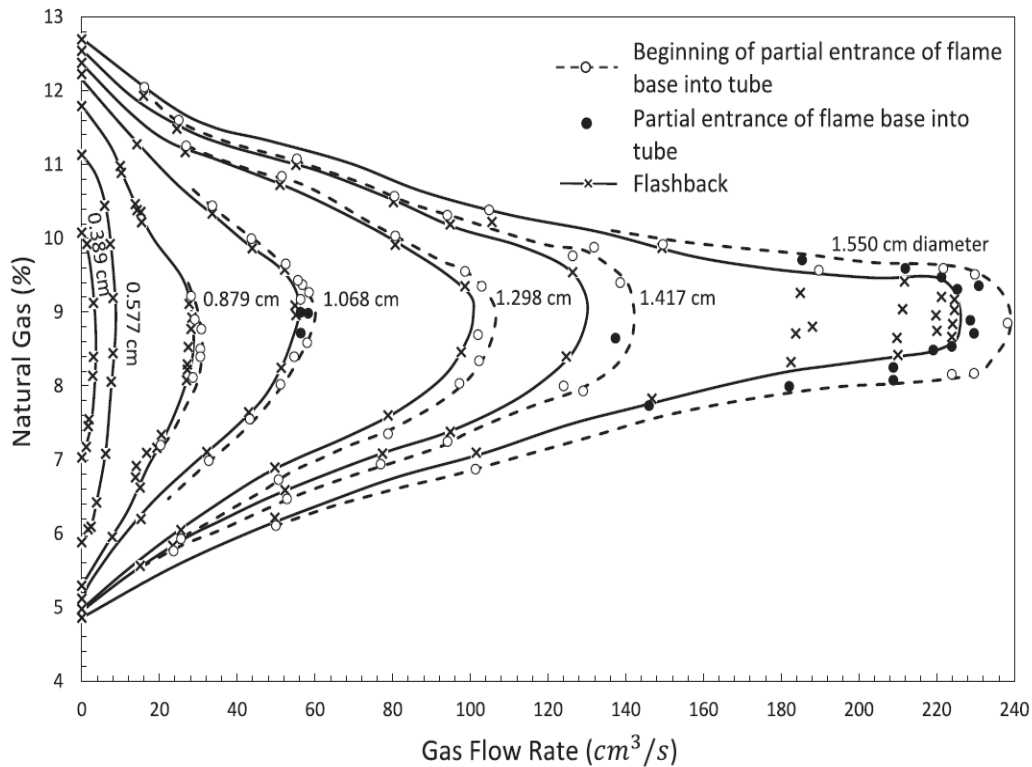


Figura 1.5: Representação clássica das condições críticas do retorno de chama de camada limite. Porcentagem de combustível na mistura como função da vazão total dos gases para diferentes diâmetros de tubo. Fonte: [2]

## 1.4

### Revisão bibliográfica

Nesta seção, são abordados tópicos necessários para fundamentar a identificação do problema correspondente à pesquisa, mapeando o estado da arte do retorno de chama. Para este fim, é apresentada uma revisão bibliográfica dos conceitos associados à velocidade de propagação de chamas laminares e ao retorno de chama em tubos. Note-se também, que o foco é dado apenas nos trabalhos recentes, e que os trabalhos clássicos podem ser consultados nas revisões do estado da arte disponíveis [2] [3] [7]. Cabe ressaltar que a velocidade de propagação da frente de chama laminar,  $S_L$ , é uma propriedade da mistura combustível, que controla o fenômeno do retorno de chama [8].

#### 1.4.1

##### Velocidade de propagação de chamas laminares

Uma revisão recente apresenta o estado da arte sobre a velocidade da frente de chama laminar adiabática, isobárica e se propagando livremente, para

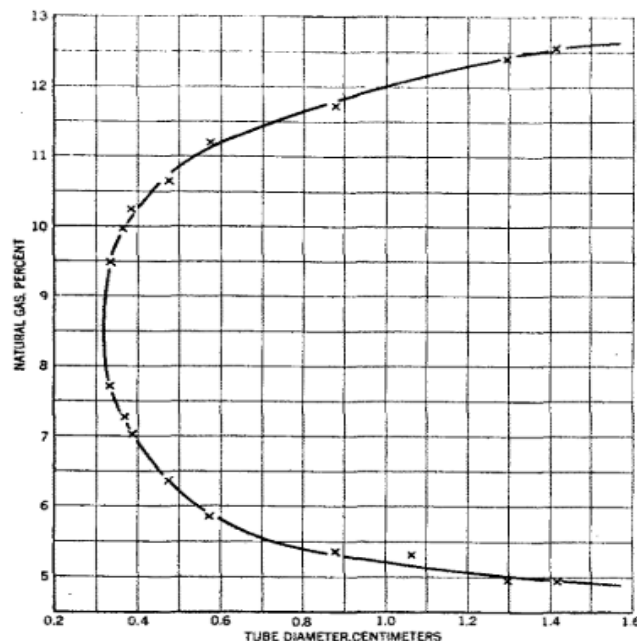


Figura 1.6: Diâmetro crítico e de *quenching* em misturas de gás natural/ar. Fonte: [2]

diversas misturas combustíveis. São analisadas algumas maneiras de medir a velocidade de propagação da chama como, por exemplo, usando uma chama esférica. Nesta técnica, que parece ser a mais habitualmente empregada na atualidade, a velocidade de deslocamento da frente de chama é associada à de propagação da frente de chama laminar plana quando se leva em conta o efeito da curvatura e do número de Lewis [7].

Comparações são feitas entre resultados numéricos e experimentais da velocidade de propagação da frente de chama laminar para misturas de hidrogênio/ar, metano/ar, etano/ar, propano/ar, n-butano/ar, n-pentano/ar, DME/ar e alcanos/ar. São comparados os valores de  $S_L$  calculados com diversos mecanismos cinéticos e os resultados experimentais, de forma a determinar qual fornece a melhor aproximação dos resultados medidos [7].

Para as misturas de metano/ar, foram considerados os mecanismos, GRI 3.0, San Diego Mech, USC Mech II e Konnov Mech 0.5 e para as misturas de propano os mecanismos San Diego Mech, USC Mech II e Qin Mech. As Figs. 1.7 e 1.8 apresentam a comparação dos resultados de velocidade de propagação de chama laminar como função da riqueza para misturas de metano/ar e propano/ar, respectivamente. Nesta figura, também são comparados diversos mecanismos de cinética química detalhada, entre eles estão os mecanismos escolhidos para desenvolver os resultados do presente trabalho. É possível observar que a velocidade de propagação de metano/ar para uma mistura

estequiométrica é da ordem de 35 cm/s enquanto que, para uma mistura estequiométrica de propano/ar, é da ordem de 40 cm/s. A dispersão dos valores medidos de  $S_L$  na estequiometria são significativos,  $\pm 5$  cm/s. Também é possível constatar que os limites de propagação para misturas pobres e ricas são (0,55;1,5) e (0,5;2,0), para o metano e para o propano, respectivamente. Os diferentes mecanismos cinéticos considerados reproduzem as tendências e os valores medidos, e exibem uma dispersão significativamente menor do que os experimentos. Neste trabalho, um destes mecanismos de cinética química será usado para descrever as propriedades de combustão das misturas de metano [9] e, outro, das de propano [10].

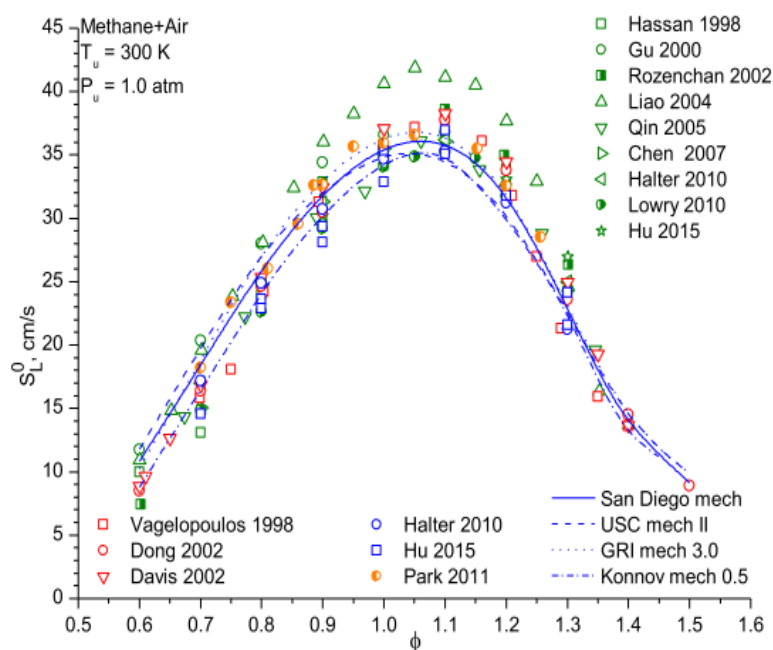


Figura 1.7: Comparação entre resultados numérico (linhas) e experimentais (símbolos) da velocidade da frente de chama laminar considerando 4 mecanismos cinéticos diferentes: GRI 3.0, San Diego Mech, USC Mech II e Konnov Mech 0.5 para misturas de metano e ar. Fonte: [7]

### 1.4.2

#### Retorno de chama em tubos lisos

Um estudo numérico pioneiro do retorno de chama de camada limite mostra a influência do número de Lewis e do número de Karlovitz crítico do retorno de chama. Estes números adimensionais, clássicos, são definidos precisamente no capítulo 2, e determinados no capítulo 3: o número de Lewis representa a razão entre a difusividade térmica da mistura e a difusividade de massa do reagente minoritário, e o número de Karlovitz representa a razão

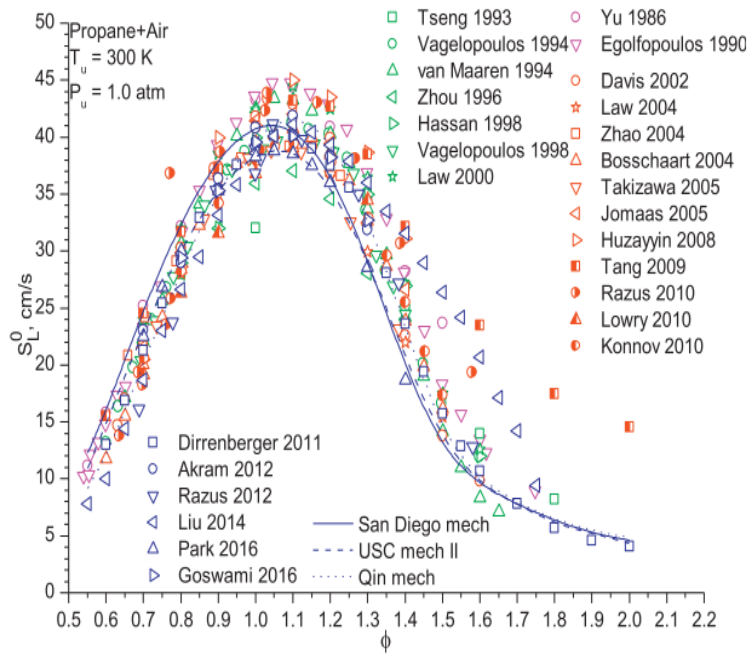


Figura 1.8: Comparação entre resultados numérico (linhas) e experimentais (símbolos) da velocidade da frente de chama laminar considerando 3 mecanismos cinéticos diferentes: San Diego Mech, USC Mech II e Qin Mech para misturas de propano e ar. Fonte: [7]

entre a distância de penetração e a espessura de chama laminar. A Fig. 1.9 apresenta a variação do número de Karlovitz crítico para o *flashback* com o número de Lewis. É possível observar que o número de Karlovitz é maior do que um para  $Le \leq 1$  na condição de parede adiabática e decresce com o aumento do número de Lewis [11].

Um estudo sobre o efeito do número de Lewis na propagação de chamas laminares considera chamas em tubos circulares de paredes adiabáticas ou isotérmicas. Quando o número de Lewis é menor que um, as velocidades da chama em dutos com uma parede isotérmica podem exceder as de dutos com uma parede adiabática de mesmo diâmetro, devido ao aparecimento de estruturas celulares [12].

Também são obtidos resultados numéricos e experimentais do retorno de chama na camada limite. É analisada a relação entre números adimensionais como o número de Lewis e o número de Damköhler ( $Da$ ) crítico, o qual representa a razão entre os tempos característicos do movimento do fluido e da cinética química da combustão. A Fig. 1.10 apresenta resultados numéricos da variação do número de Damköhler crítico com o número de Lewis ( $Le$ ). Esta figura mostra que o  $Da$  cresce com  $Le$  crescente. A linha sólida representa os resultados obtidos para uma parede isotérmica e a linha tracejada representa



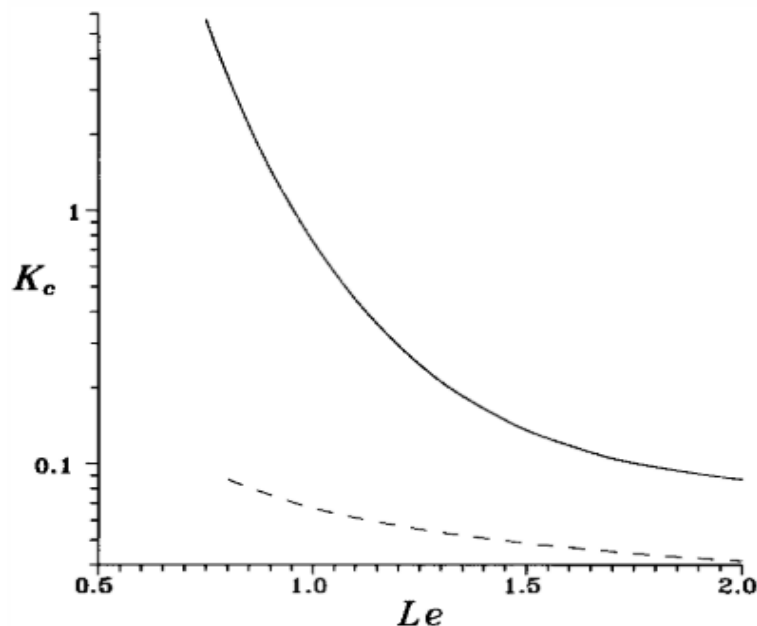


Figura 1.9: Variação do número de Karlovitz com o número de Lewis para uma mistura reativa em condição ambiente. Linha sólida representa uma parede adiabática e a linha tracejada uma parede isotérmica. Fonte:[11]

uma parede adiabática. Os símbolos círculo e triângulo representam resultados experimentais para misturas de propano e a cruz representa resultados experimentais para misturas de metano [13] .

Os limites de retorno de chama para misturas de hidrogênio/monóxido de carbono e hidrogênio/metano foram obtidos experimentalmente. Esta análise é feita usando o gradiente de velocidade crítico e comparando resultados com dados já existentes na literatura. Também é analisado o efeito da diluição das misturas por dióxido de carbono, e qual é o comportamento em do gradiente de velocidade crítico. Neste experimento, são utilizados tubos de quartzo de diferentes diâmetros (6.0, 7.0 e 10.6 mm), semelhantes àqueles empregados aqui [14].

Mais recentemente, estudos apresentam um método de medição da distância de *quenching* e da velocidade da frente de chama. É utilizado um tubo de quartzo externo com diversos obstáculos internos de forma a diminuir o diâmetro interno do tubo, fazendo com que em algum local a chama seja extinta. O experimento é realizado para misturas de metano/ar, propano/ar e DME/ar. Foram utilizadas riquezas na faixa de 0,5 a 2,0 para todas as misturas [15]. Dessa forma, é desenvolvido um método de medição da distância de *quenching* em chamas laminares pré misturadas.

Foi também recentemente desenvolvido um estudo sobre o mecanismo

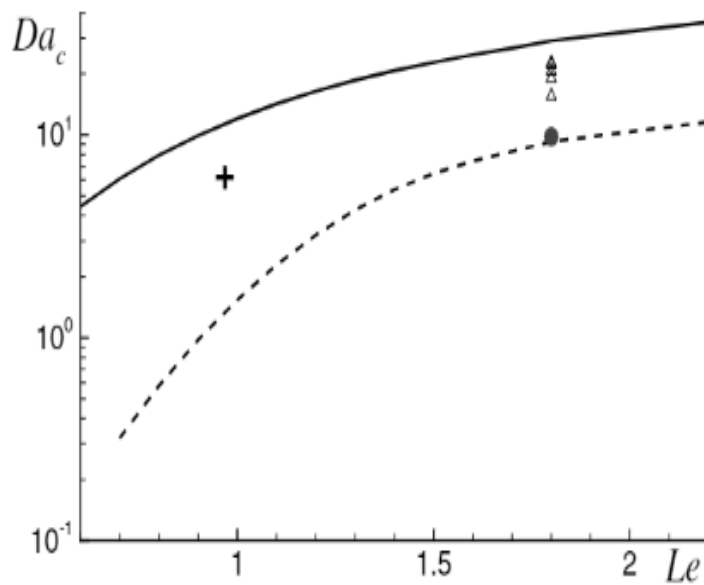


Figura 1.10: Variação do número de Damköhler crítico com o número de Lewis em chamas laminares pré misturadas em condição ambiente. Considerando  $\beta = 10$ ,  $Y = 5$ , onde  $\beta$  é o número de Zel'dovich e  $Y$  é um parâmetro de liberação de calor adimensional. A linha sólida representa uma parede isotérmica e a linha tracejada uma parede adiabática. Fonte:[13]

físico do *flashback* da camada limite. As chamas internas são principalmente influenciadas pela interação chama-parede e extinção da chama. Uma vez que a velocidade de queima cai em direção à parede devido às perdas de calor, a distância da parede de retorno é definida no local mais próximo desta onde a velocidade de queima ainda é suficientemente alta. Porém, este conceito de gradiente de velocidade crítico negligencia a influência do estiramento da chama na velocidade de queima perto da parede. Assim, um modelo de previsão modificado é apresentado com base em hipóteses que incluem este efeito do alongamento da chama. Uma validação para chamas de hidrogênio-ar e metano-ar destaca suas vantagens em comparação com o conceito de gradiente de velocidade crítico e mostra uma boa precisão de previsão. A Fig. 1.11 apresenta os limites de *flashback* em chamas de metano/ar laminares calculadas com o modelo de predição modificado e o conceito de gradiente de velocidade crítico em comparação com os dados experimentais para diferentes diâmetros de tubo. Nesta figura, os limites de *flashback* são representados pela velocidade média do escoamento como função da riqueza da mistura [16].

Muito embora o estudo realizado seja de natureza experimental, a análise de trabalhos teóricos e numéricos relativos ao retorno de chama em tubos complementa as observações experimentais. De fato, estes trabalhos indicam que

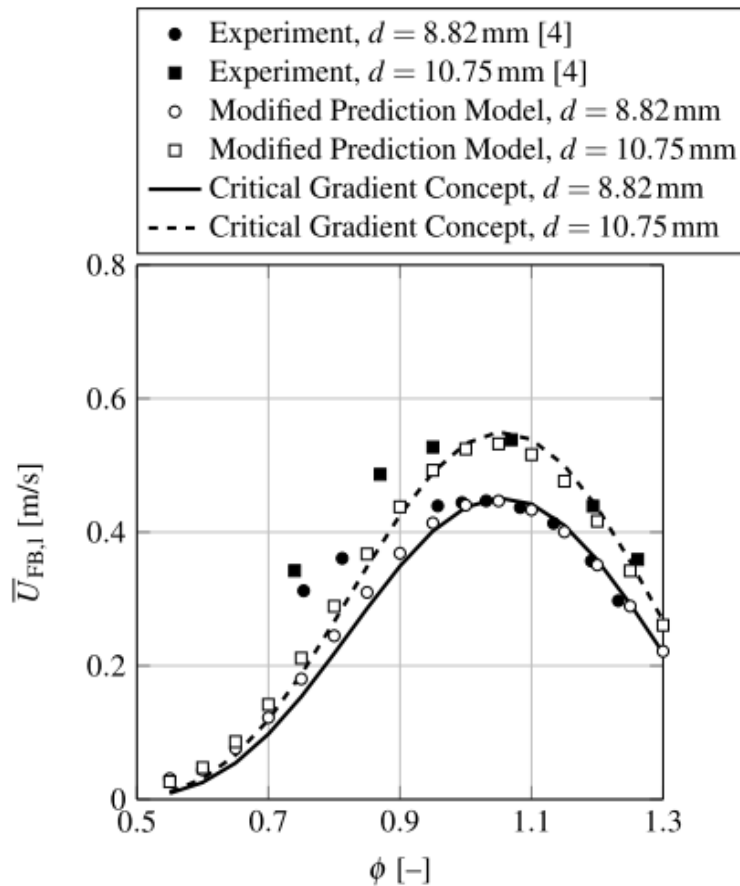


Figura 1.11: Limites de *flashback* em chamas de metano/ar laminares calculadas com o modelo de predição modificado e o conceito de gradiente de velocidade crítico em comparação com os dados experimentais para diferentes diâmetros de tubo [16].

os números adimensionais característicos do processo de combustão (Lewis, Zel'dovich, Damköhler, Karlovitz) desempenham um papel crucial nas condições críticas em que o retorno de chama é observado. Por esta razão, uma parte da fundamentação metodológica e dos resultados apresentados neste trabalho envolvem a determinação destes números adimensionais para as misturas combustível/diluinte/ar consideradas [13] [11] [12] [17] [18].

## 1.5

### Objetivos gerais e específicos

O objetivo geral deste trabalho é determinar experimentalmente a influência da diluição por  $\text{CO}_2$  (0 a 75%) sobre o retorno de chamas (*flashback*) de misturas hidrocarbonetos gasosos (metano e propano) e de ar.

Os objetivos específicos correspondentes são:

- Projetar e construir um aparato para o estudo do *flashback* em escoamen-

- tos laminares, a fim de desenvolver os procedimentos experimentais e de análise dos resultados e reproduzir os principais resultados da literatura;
- Caracterizar a influência da diluição por  $\text{CO}_2$  nos limites do retorno de chamas em escoamentos laminares de hidrocarbonetos gasosos e de ar;
  - Comparar os limites medidos com as propriedades calculadas de chamas laminares usando modelos de cinética química detalhada;
  - Determinar as condições críticas para a ocorrência do *flashback* nas misturas estudadas, como função, principalmente, do gradiente de velocidade crítico.

## 1.6

### Organização do manuscrito

O presente estudo está organizado em quatro capítulos. O primeiro capítulo consiste desta introdução.

O segundo capítulo (Metodologia teórica e experimental) expõe o conteúdo teórico das diversas técnicas experimentais e numéricas envolvidas neste estudo. Também apresenta as etapas experimentais, assim como os equipamentos e técnicas usadas na análise dos casos estudados.

O terceiro capítulo (Resultados e discussão) apresenta e discute os resultados obtidos. Primeiro apresentando os resultados obtidos através de cálculos numéricos feitos com mecanismos de cinética química detalhada. Logo após, os resultados obtidos experimentalmente e então, números adimensionais que são determinados por meio dos resultados numéricos e experimentais.

Finalmente, o quarto capítulo (Conclusões e Perspectivas) apresenta as conclusões e propostas para trabalhos futuros

## 2

## Metodologia teórica e experimental

Neste capítulo, é explicitado, de forma detalhada, a metodologia adotada no trabalho realizado, em particular, a formulação teórica e o procedimento experimental. Primeiro, são apresentados os procedimentos empregados para a determinação das propriedades de chama de cada mistura, necessárias para a descrição do retorno de chama. Em seguida, são apresentados os detalhes do aparato experimental desenvolvido, incluindo uma análise das incertezas experimentais associadas.

### 2.1

#### Determinação das propriedades de chama laminar pré-misturada

Nesta seção, são apresentadas a metodologia utilizada para calcular a velocidade de propagação e a espessura de chama, bem como os números adimensionais relacionados à combustão. Mais adiante, no capítulo 3, estas propriedades serão determinadas para as misturas estudadas, e empregadas para propor correlações a partir dos resultados experimentais.

#### 2.1.1

##### Velocidade de propagação da frente de chama

A velocidade de propagação da frente de chama laminar ( $S_L$ ) é a velocidade na qual a chama adiabática, isobárica e plana se propaga livremente, dos gases queimados para os gases não queimados. É uma propriedade da mistura e, de acordo com a teoria clássica [19],  $S_L$  depende da difusividade térmica da mistura, da taxa de reação calculada na temperatura característica na zona de chama.

Para determinar as velocidades de propagação da frente de chama laminar, foram feitos cálculos numéricos no software CHEMKIN, versão 2020 R1, da Ansys. É utilizado o simulador de chama “Premixed Laminar Flame-Speed Calculation”, que requer o conhecimento prévio das propriedades termodinâmicas e de transporte da mistura reativa, bem como dos mecanismos cinéticos usados para descrever a combustão. Neste simulador, é possível determinar a velocidade de propagação de chama para cada pressão, temperatura e composição química dos gases não queimados. É considerado um escoamento uni-

dimensional, de forma que as equações de transporte de massa, energia, de massa das espécies químicas e de estado são [20]:

$$\dot{M} = \rho u A, \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} \dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \\ \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k + \frac{A}{c_p} \dot{Q}_{rad} = 0, \end{aligned} \quad (2-2)$$

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0, k = 1, \dots, K \quad (2-3)$$

$$\rho = \frac{P}{R_u} \frac{\bar{W}}{T}, \quad (2-4)$$

onde  $\dot{M}$  é o fluxo de massa,  $\rho$  a densidade da mistura,  $u$  a velocidade do escoamento,  $A$  a área da seção transversal do tubo,  $T$  a temperatura,  $c_p$  o calor específico à pressão constante,  $\lambda$  a condutividade térmica da mistura,  $Y_k$  a fração mássica da espécie química  $k$ ,  $V_k$  a velocidade de difusão da espécie química  $k$ ,  $c_{pk}$  o calor específico à pressão constante da espécie química  $k$ ,  $\dot{\omega}_k$  a taxa molar de produção por reação química por unidade de volume da espécie química  $k$ ,  $h_k$  a entalpia da espécie química  $k$ ,  $W_k$  a massa molar da espécie química  $k$ ,  $\dot{Q}_{rad}$  a perda de calor devido à radiação de partículas e gas,  $P$  a pressão,  $\bar{W}$  a massa molar média da mistura e  $R_u$  a constante universal dos gases.

A fim de permitir a determinação das propriedades de propagação das chamas, estas equações requerem um mecanismo de cinética química da combustão, e as propriedades térmicas e de transporte associadas. Note-se que, neste trabalho, não cabe descrever o método numérico empregado para a solução das Eqs. (2.1 - 2.4).

Para as misturas metano/ar/diluyente, foi escolhido o mecanismo GRI-Mech 3.0 [10], composto de 53 espécies e 325 reações elementares, amplamente utilizado na literatura [7] para misturas contendo C1, C2 e C3. A Fig. 1.7 apresenta resultados comparativos entre os valores de  $S_L$  obtidos com diferentes mecanismos cinéticos e resultados experimentais [7]. Mais especificamente, esta figura, que mostra a variação, com a riqueza da mistura de metano e de ar, da velocidade de propagação da chama, permite constatar: (1) a grande dispersão dos resultados experimentais, i.e., o valor de  $S_L$  na vizinhança da estequiometria exibe uma variação de cerca de 15 % em torno da média e

esta faixa de variação relativa é maior para misturas pobres, (2) a capacidade preditiva similar dos quatro mecanismos cinéticos estudados pelos autores. São estes dois aspectos que permitem justificar a escolha do mecanismo GRI 3.0.

Para misturas propano/ar/diluyente, também foi feita uma busca na literatura [7] e, foi escolhido o mecanismo San Diego Mech [9], utilizado para misturas contendo C1, C2, C3 e C4. De modo análogo às misturas de metano/ar, a Fig. 1.8 [7] apresenta os resultados comparativos de valores de  $S_L$  calculados com diversos mecanismos cinéticos e resultados experimentais para misturas de propano/ar [7]. Pode ser observado, em particular, que a velocidade de propagação da chama medida na estequiometria varia entre 32 e 43 cm/s. É interessante mencionar que o mecanismo GRI 3.0, segundo seus autores, adequado para ser utilizado para misturas de metano não é considerado para misturas de propano, mesmo tendo sido proposto para C3. Note-se que ambos os mecanismos cinéticos utilizados comportam seu próprio conjunto de propriedades termodinâmicas e de transporte.

Para utilização do CHEMKIN, como dados de entrada são prescritos neste estudo: temperatura dos gases não queimados (300 K), pressão (pressão atmosférica - 1 atm) e velocidade de entrada do escoamento (40 cm/s), que é apenas uma estimativa da velocidade de propagação da frente de chama.

As seguintes propriedades de adaptação da malha foram utilizadas:

- Número máximo de pontos da malha permitidos: 15.000;
- Número máximo de pontos adaptativos: 30;
- Controle de malha adaptativo baseado no gradiente: Inicial 0,5 reduzindo até 0,01;
- Controle de malha adaptativo baseado na curvatura: Inicial 0,5 reduzindo até 0,01;
- Posição axial inicial: -0,1 cm;
- Posição axial final: Inicial em 0,8 cm aumentando até 10 cm.

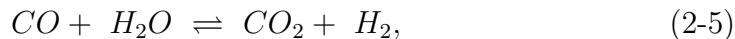
A escolha destes parâmetros é norteada pela necessidade de se obter valores de  $S_L$  que independam do espaçamento da malha computacional. As posições iniciais e finais foram definidas de forma a garantir o completo desenvolvimento da chama no domínio, ou seja, que a temperatura e as concentrações das espécies químicas alcancem suas condições de equilíbrio. Como é utilizada uma malha adaptativa, com a redução dos valores dos controles baseados no gradiente e na curvatura, é feito um refinamento de malha progressivo.

Foram prescritas as propriedades da mistura para cada mistura metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.

- Combustível ( $\text{CH}_4$  ou  $\text{C}_3\text{H}_8$ );
- Diluente ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ )
- Oxidante (ar)
- Riqueza, definida pela Eq. (1.4)
- Produtos de combustão completa;

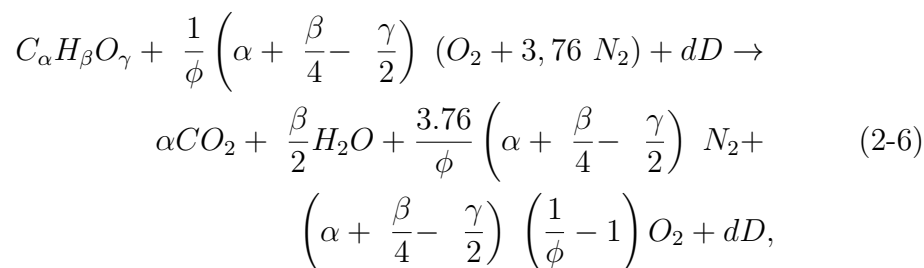
As propriedades calculadas de interesse são a velocidade de propagação da chama, as propriedades de transporte dos gases não queimados e sua temperatura, a taxa de liberação de calor ao longo da chama. Estas propriedades da chama serão analisadas ao longo deste trabalho.

Cabe ressaltar que, além do  $\text{CO}_2$  como diluente, também é utilizado o  $\text{N}_2$ . Esta escolha é motivada pela natureza química do dióxido de carbono que, por ser produto da combustão, exerce um efeito sobre a concentração dos componentes da mistura. Este efeito é bem conhecido no caso do equilíbrio termoquímico dos produtos de combustão de misturas ricas de hidrocarboneto e de ar, e pode ser explicado devido a equação *water-gas shift*:



que descreve a reação do monóxido de carbono e vapor de água para a formação de dióxido de carbono e hidrogênio. Assim, um aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  desloca o equilíbrio dos produtos de combustão, resultando numa maior presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}$ . Dessa forma, é escolhido o  $\text{N}_2$  para comparar os resultados obtidos com aqueles, com a diluição por  $\text{CO}_2$ , porque o  $\text{N}_2$  é um gás quimicamente neutro deste ponto de vista. Note-se que a decomposição térmica do  $\text{N}_2$  resulta em óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), entretanto estes não desempenham papel termoquímico relevante para para os fins deste estudo.

Para misturas de hidrocarbonetos e ar, a equação estequiométrica para misturas pobres em presença de um diluente é:



onde  $\alpha$  é o índice do carbono,  $\beta$  do hidrogênio,  $\gamma$  do oxigênio,  $\phi$  a riqueza e  $d$  o índice do diluente. Neste trabalho, é analisada a influência da porcentagem



molar do diluente no gás combustível, definida como  $d/(1+d)$ . Note-se que esta é distinta da porcentagem mássica, dada por  $dW_d/(W_c+dW_d)$  onde  $W_i$  é a massa molar da espécie  $i$ . A Tab. 2.1 resume a faixa de variação dos compostos presentes nas misturas combustíveis estudadas.

Tabela 2.1: Frações molares dos reagentes utilizados como parâmetros iniciais da simulação da combustão da chama laminar pré misturada no CHEMKIN.

	Substância	Fração Molar
Combustível	CH <sub>4</sub>	0,7 - 1,0
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,45 - 1,0
Diluyente	CO <sub>2</sub>	0 - 0,55
	N <sub>2</sub>	0 - 0,55
Oxidante	O <sub>2</sub>	0,21
	N <sub>2</sub>	0,79

### 2.1.2

#### Espessura de chama

A espessura de chama,  $\delta$ , é a espessura da zona de equilíbrio entre convecção e difusão na chama pré-misturada. Neste trabalho, a espessura da chama laminar pré misturada que se propaga livremente,  $S_L$ , será comparada com a distância de *quenching* da chama na camada limite. Como será visto mais adiante, o critério clássico para definir as condições críticas de retorno de chama envolve a razão entre estas espessuras. Note-se que estimar a espessura de chama antes de realizar cálculos numéricos também é importante para determinar as necessidades em termos de adaptação de malha, por exemplo.

A Fig. 2.1 mostra um desenho esquemático de uma chama plana, em regime estacionário, se propagando livremente da direita para a esquerda. Nela, são mostradas quatro zonas: a zona dos gases pré-misturados não queimados, a zona de pré-aquecimento, a zona de reação e a zona dos produtos de reação (gases queimados). As zonas de pré aquecimento e de reação são finas, medindo tipicamente 100  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente. para combustão de hidrocarbonetos em condições ambientes [21].

Na zona dos gases pré-misturados, estes estão à temperatura ambiente e a fração molar dos reagentes é igual ao seu valor inicial. Por transporte de calor, a mistura é aquecida e, em seguida, as reações ocorrem de maneira significativa, determinando o início da zona de reação. Na chama, os reagentes são consumidos e os produtos de combustão produzidos até atingir o equilíbrio. A temperatura final ( $T_b$ ) é a temperatura de chama adiabática.

Existem diversas formas de determinar a espessura da zona de pré aquecimento, algumas requerem computação numérica enquanto outras envolvem

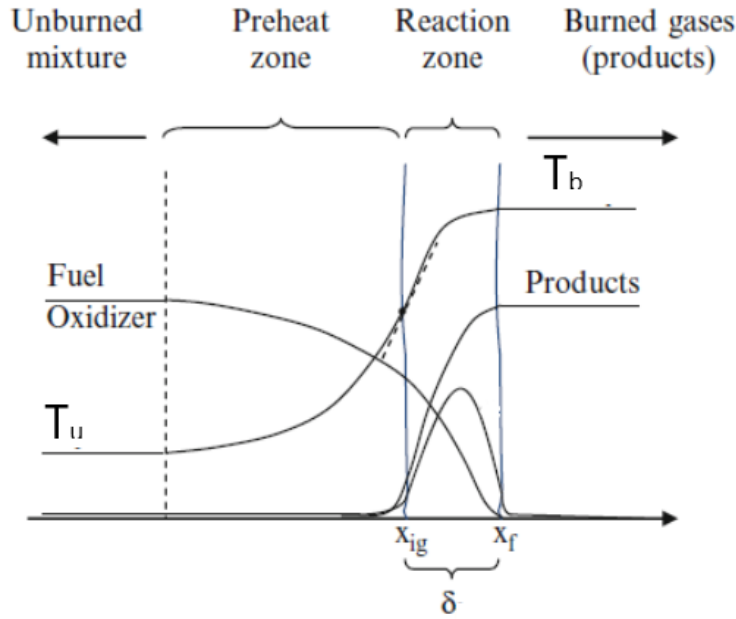


Figura 2.1: Esquema de uma chama se propagando livremente da direita para a esquerda. Adaptado de [21].

propriedades da mistura, comumente tabeladas. A literatura [23] analisa algumas formas de calcular a espessura de chama como: baseada na taxa de liberação de calor, baseada na máxima derivada espacial da temperatura, baseada nas propriedades da mistura [22]. A definição aqui adotada para a primeira é a distância ao longo da chama que separa pontos para os quais a taxa de calor liberado é igual à metade de seu valor máximo, isto é,  $\delta = \Delta x(\dot{q} = \dot{q}_{\max}/2)$ .

A da espessura de chama baseada na taxa de liberação de calor pode ser determinada com resultados obtidos de cálculos numéricos (obtidos com o CHEMKIN, tal como descrito na seção 4.1.1), em particular da evolução com a distância desta taxa.

A Fig. 2.2 ilustra esta definição de espessura de chama, onde a taxa de liberação de calor é mostrada como função da distância para uma mistura de metano e de ar, com riqueza 1,5, à temperatura e pressão iniciais de 300 K e 1 atm, respectivamente. Como será visto mais adiante, durante a discussão dos resultados obtidos, a espessura assim obtida, 191  $\mu\text{m}$ , não é a representação mais adequada da espessura da chama.

A definição da espessura de chama usando a máxima derivada da temperatura, parece ser a mais usada na literatura [23],

$$\delta_L = \frac{T_b - T_u}{\max\left(\frac{dT}{dx}\right)}, \quad (2-7)$$

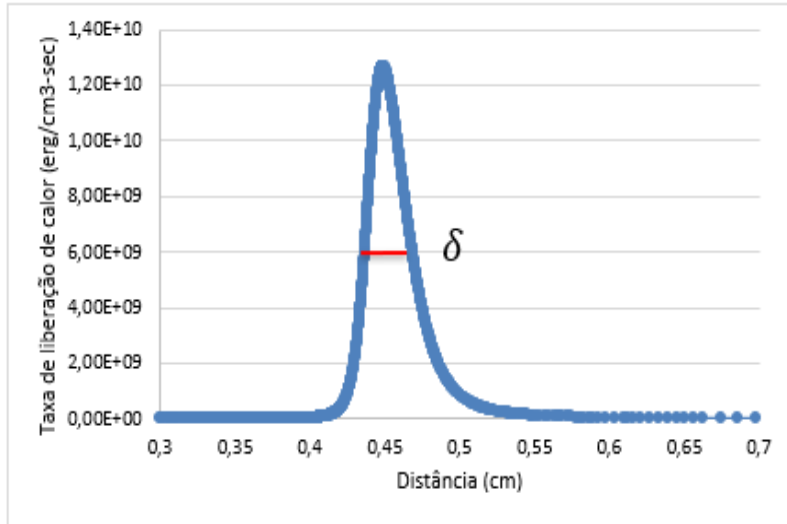


Figura 2.2: Espessura de chama baseada na taxa de liberação de calor para uma mistura de metano e de ar, com  $\phi = 1,5$ , a temperatura e pressão iniciais de 300 K e 1 atm, respectivamente.

onde,  $T_b$  é a temperatura de equilíbrio dos gases queimados e  $T_u$  a temperatura inicial dos gases frescos. Essa forma, como a anterior, também requer que cálculos numéricos sejam feitos previamente de forma a se obter a distribuição da temperatura ao longo da chama. Em seguida, o  $\max(dT/dx)$  é encontrado como mostrado na Fig. 2.3 que ilustra a variação da temperatura da chama com a distância. O valor da espessura obtida,  $613 \mu\text{m}$ , é significativamente maior que o dado pela proposta anterior.

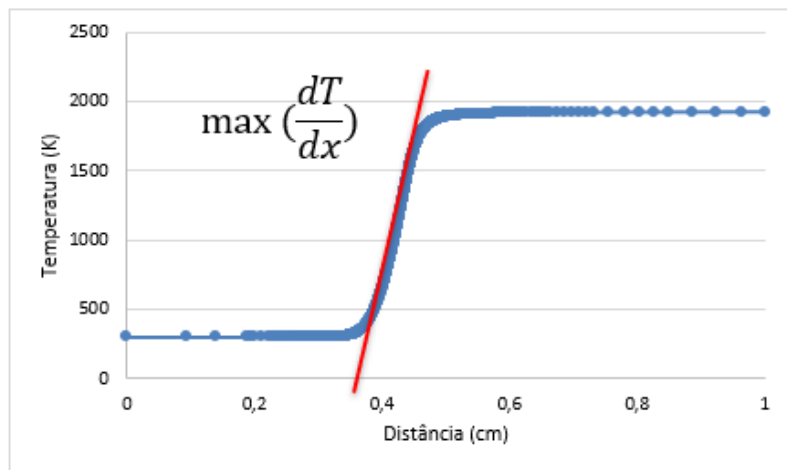


Figura 2.3: Espessura de chama baseada no  $\max(dT/dx)$  para uma mistura de metano e de ar, com  $\phi = 1,5$ , a temperatura e pressão iniciais de 300 K e 1 atm, respectivamente.

A definição clássica, particularmente conveniente, da espessura de chama

empregando as propriedades da mistura é:

$$\delta = \frac{\alpha}{S_L}, \quad (2-8)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}. \quad (2-9)$$

onde  $\alpha$  é a difusividade térmica da mistura e  $S_L$  é a velocidade da frente de chama laminar calculada numericamente ou determinada experimentalmente. Nesta expressão,  $\lambda$  é a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade e  $c_p$  o calor específico a pressão constante. Também é chamada de espessura termodifusiva e pode ser determinada sem que sejam realizados cálculos numéricos. No entanto, os valores obtidos são tipicamente menores do que os valores dados, pelo gradiente de temperatura, de um fator de ordem 5 [23]. No capítulo 3, o erro associado a esta definição da espessura de chama será quantificado por comparação com a forma  $\max(dT/dx)$ .

Uma outra correlação que aproxima a espessura de chama e que depende apenas das propriedades da mistura é a correlação de Blint [22]:

$$\delta_L^b = 2 \delta \left( \frac{T_b}{T_u} \right)^{0.7}, \quad (2-10)$$

onde  $\delta$  é a espessura termodifusiva dada pela Eq. (2-8). Nesta expressão, a espessura de chama tem seu valor corrigido pela razão de temperaturas entre gases queimados e gases frescos. Esta correção tem como base uma aproximação da variação da difusividade térmica ao longo da chama. Esta propriedade exerce, então, um papel chave na determinação da espessura da chama.

### 2.1.3

#### Números adimensionais

Nesta seção, são apresentados alguns dos principais números adimensionais que caracterizam o problema do retorno de chama, isto é, os números de Damköhler, de Lewis, de Péclet e de Karlovitz.

O número de Damköhler é um número adimensional que relaciona escalas de tempo. Em sua forma mais comum de utilização, ele relaciona a escala de tempo característico da difusão ( $\tau_d$ ) com a escala de tempo característico da colisão ( $\tau_c$ ), podendo ser definido como [8]:

$$Da = \frac{\tau_d}{\tau_c}, \quad (2-11)$$

Para determinar o número de Damköhler para o problema do retorno de chama, é utilizado  $\tau_d = l_o^2/(\lambda/c_p\rho_o)$  e  $\tau_c = \rho_o/B_C$ , o que resulta na seguinte

expressão (se  $l_o = \delta_p$ ) [3]:

$$Da = \frac{\alpha G_c}{S_L^2}, \quad (2-12)$$

onde  $G_c$  é o gradiente de velocidade crítico para o retorno de chama,  $l_o$  é um comprimento característico de referência,  $\rho_o$  a densidade de referência e  $B_c$  é uma taxa de colisão da reação ( $\text{g}/\text{cm}^3\text{-s}$ ) [8]. O gradiente de velocidade crítico pode ser reescrito como:

$$G_c = \frac{S_L}{\delta_p} = \frac{4 \bar{U}}{R}. \quad (2-13)$$

Note-se que a primeira destas igualdades exprime o modelo conceitual da extinção de chama na camada limite e a segunda a existência de condição crítica para o *flashback* num tubo.

O número de Lewis é definido como a razão entre a difusividade térmica e a difusividade mássica de uma espécie química. É usado para caracterizar escoamentos onde existe transferências de massa e calor [24],

$$Le = \frac{\alpha}{D_i} = \frac{\lambda}{\rho D_i c_p}, \quad (2-14)$$

onde  $\alpha$  é a difusividade térmica,  $D_i$  a difusividade de massa do reagente minoritário. Estas propriedades térmicas e de transporte são obtidas, para as misturas estudadas, usando o CHEMKIN.

O número de Lewis efetivo foi determinado com esta formulação clássica para misturas de metano e propano na literatura [25]. As Figs. 2.4 e 2.5 apresentam resultados do número de Lewis obtidos numericamente usando a formulação clássica para misturas de metano/ar e propano/ar, respectivamente. Nestas figuras, os símbolos apresentam  $Le$  calculado por dois métodos (*binary mass diffusion* e coeficiente de difusão do reagente minoritário), as linhas representam o número de Lewis crítico.

Cabe ressaltar que esta formulação representa apenas situações onde há um excesso de combustível ou de oxidante. No caso do presente trabalho, a fim de representar o retorno de chama para misturas de composição e diluição quaisquer, é necessária a utilização de correlações que descrevam o seu comportamento para misturas em torno da estequiometria.

O problema de determinação do número de Lewis para  $\phi \approx 1$  também aparece quando se deseja descrever instabilidades da frente de chama [26]. Para solucioná-lo, foi proposta uma correlação para o número de Lewis efetivo da mistura:

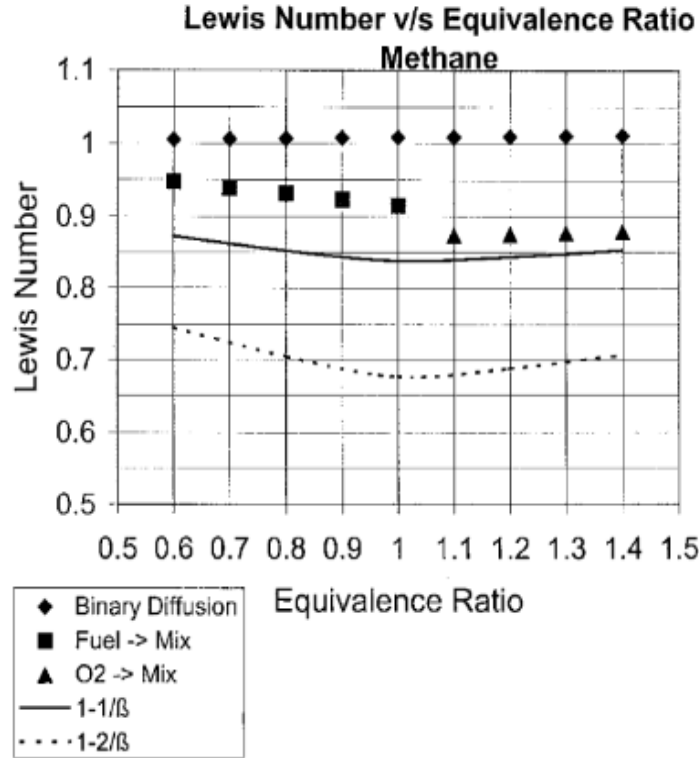


Figura 2.4: Número de Lewis efetivo calculado usando a formulação clássica para misturas de metano/ar [25]. Os símbolos apresentam  $Le$  calculado por dois métodos (*binary mass diffusion* e coeficiente de difusão do reagente minoritário), as linhas representam o número de Lewis crítico.

$$l_c = l_1 + H(l_2 - l_1), \quad (2-15)$$

onde,  $l_1$  e  $l_2$  são os números de Lewis para excesso de oxigênio e excesso de combustível, respectivamente, determinados com a Eq. (2-14). A ponderação entre ambos é dada por:

$$H = n \frac{G(\bar{m}, \bar{n} - 1, A_n)}{G(\bar{m}, \bar{n}, A_n)}, \quad (2-16)$$

onde  $\bar{n}$  é a ordem de reação com respeito ao reagente abundante,  $\bar{m}$  é a ordem de reação em respeito ao reagente deficitário,  $A_n$  é a concentração normalizada do reagente abundante e  $G$  é um fator normalizado [26], que são expressos por:

$$A = \beta \frac{(\phi - 1)}{l_2}, \quad (2-17)$$

$$G(\bar{m}, \bar{n}, A) = \int_0^\infty \xi^{\bar{m}} (\xi + A)^{\bar{n}} e^{-\xi} d\xi. \quad (2-18)$$

onde  $\beta$  é o número de Zel'dovich, que será definido mais adiante,  $\xi$  representa

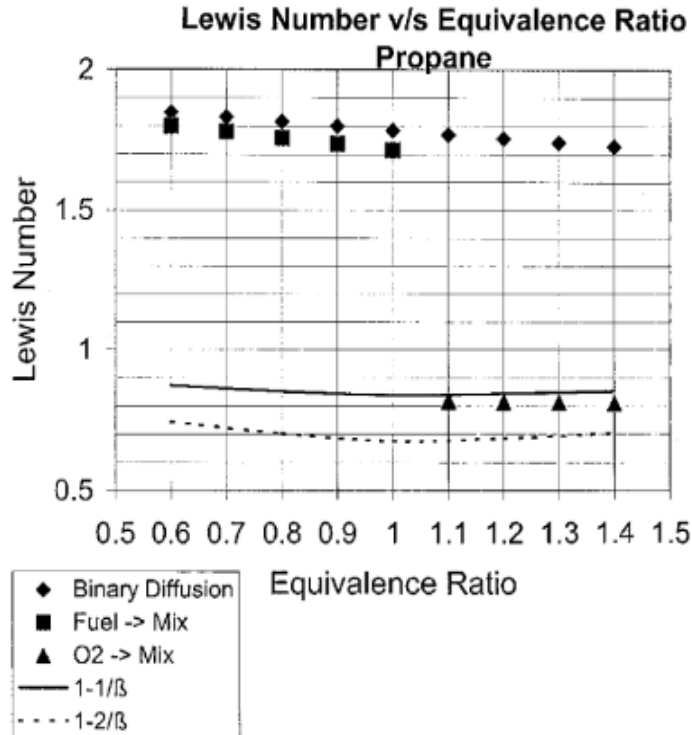


Figura 2.5: Número de Lewis efetivo calculado usando a formulação clássica para misturas de propano/ar [25]. Os símbolos apresentam  $Le$  calculado por dois métodos (*binary mass diffusion* e coeficiente de difusão do reagente minoritário), as linhas representam o número de Lewis crítico.

a fração de massa do reagente deficitário [26]. O número de Lewis efetivo da mistura pode ser, então, determinado como:

$$Le = 1 + \frac{l_c}{\beta}. \quad (2-19)$$

A Fig. 2.6 mostra a variação do número de Lewis [26], para uma mistura de hidrogênio/oxigênio. Sendo:  $Le_{H_2} = 0,3$  e  $Le_{O_2} = 1,1$ , como função da razão entre o número de moles do combustível e oxidante ( $H_2$  e  $O_2$ ). A linha  $\Phi_I$  representa o caso onde  $m = n = 1$ , a linha  $\Phi_{II}$  representa  $m = n = 1$  e a linha  $\Phi_{III}$  representa  $m = 1$  e  $n = 2$ . Esta figura permite constatar que o número de Lewis efetivo varia continuamente entre os seus valores limites para misturas ricas e pobres. Além disso, a ordem de reação influencia significativamente essa variação. No presente trabalho, é esta a formulação adotada.

Outro parâmetro também utilizado para caracterizar o retorno de chama na camada limite é o número de Péclet. O número de Péclet ( $Pe$ ) é um número adimensional, uma relação entre as taxas de advecção e de difusão térmica de

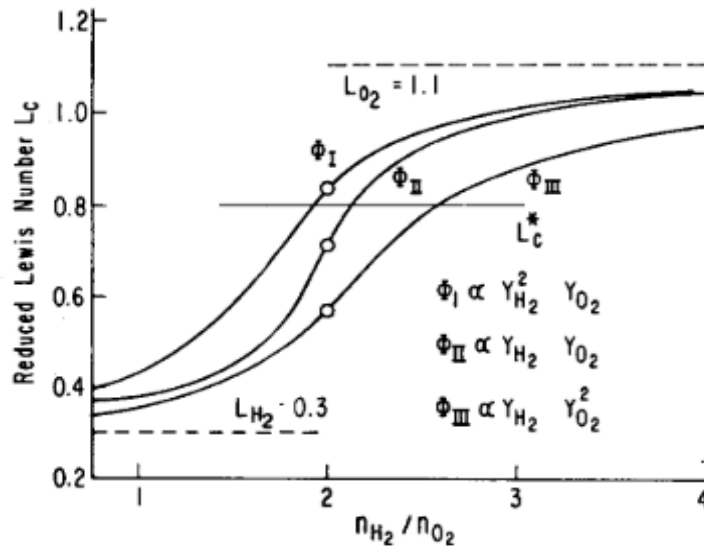


Figura 2.6: : Variação do número de Lewis efetivo para uma mistura de hidrogênio/oxigênio com  $Le_{H_2} = 0,3$  e  $Le_{O_2} = 1,1$ . [26]

um fluido.

Para o problema de retorno de chama em escoamentos laminares, num tubo de diâmetro  $D$ , é possível definir o número de Péclet de duas formas distintas, isto é, o número de Péclet do escoamento e o número de Péclet da chama:

$$Pe_{flow} = \frac{D\bar{U}}{\alpha}, \quad (2-20)$$

$$Pe_{flame} = \frac{DS_L}{\alpha}, \quad (2-21)$$

onde  $\alpha$  é a difusividade térmica da mistura e  $\bar{U}$  é a velocidade média do escoamento.

No modelo clássico de retorno de chama [3], a distância de penetração, mostrada na Fig. 1.3, é considerada proporcional à espessura de chama laminar calculada usando análise dimensional. Logo:

$$\delta_p = K \frac{\alpha}{S_L}, \quad (2-22)$$

onde  $K$  é o número de Karlovitz, característico do processo de retorno de chama, ou seja, número que representa a razão entre a distância de penetração e uma medida da espessura da chama laminar não perturbada pela propagação no tubo. A partir das Eqs. (2-13) e (2-22), a condição crítica para que ocorra retorno de chama pela camada limite pode ser expressa como:



$$\frac{8\bar{U}}{D} = \frac{S_L^2}{K\alpha}. \quad (2-23)$$

Multiplicando ambos os lados da Eq. (2-23) por  $D^2$  e dividindo por  $\alpha$ , obtém-se a forma adimensional:

$$Pe_{flow} = \frac{1}{8K} (Pe_{flame}^2). \quad (2-24)$$

Assim, uma forma de representar a condição crítica para o retorno de chama pela camada limite é usando um gráfico relacionando o número de Péclet da chama ao número de Péclet do escoamento, como mostra a Fig. 2.7. Essa figura, obtida para misturas estequiométricas, sugere que o número de Karlovitz, interseção com a origem nesta representação log-log, se mantém constante independente do combustível, ou seja, existe um valor de número de Karlovitz crítico que define o limite de retorno de chama.

Neste trabalho, os resultados numéricos e experimentais permitirão levantar um gráfico semelhante ao da Fig. 2.7 para as diversas misturas combustíveis estudadas.

Dada sua natureza universal, associada a utilização de números adimensionais clássicos, este é um dos principais resultados obtidos.

Manipulando a Eq. (2-23) o número de Karlovitz pode ser definido como:

$$K = \frac{S_L^2}{\alpha G_c} \quad (2-25)$$

Comparando as Eqs. (2-25) e (2-12) é possível determinar que:

$$K = \frac{1}{Da}. \quad (2-26)$$

Cabe enfatizar que no presente trabalho  $S_L$  e  $\alpha$  são propriedades calculadas e que  $G_c$  é medido.

#### 2.1.4

##### Número de Zel'dovich

O número de Zel'dovich é abordado separadamente dos demais números adimensionais pois, no presente trabalho, uma proposta original visando sua determinação é apresentada. O número de Zel'dovich, que representa a energia de ativação global de uma reação química e aparece na lei de Arrhenius [26] é definido por:

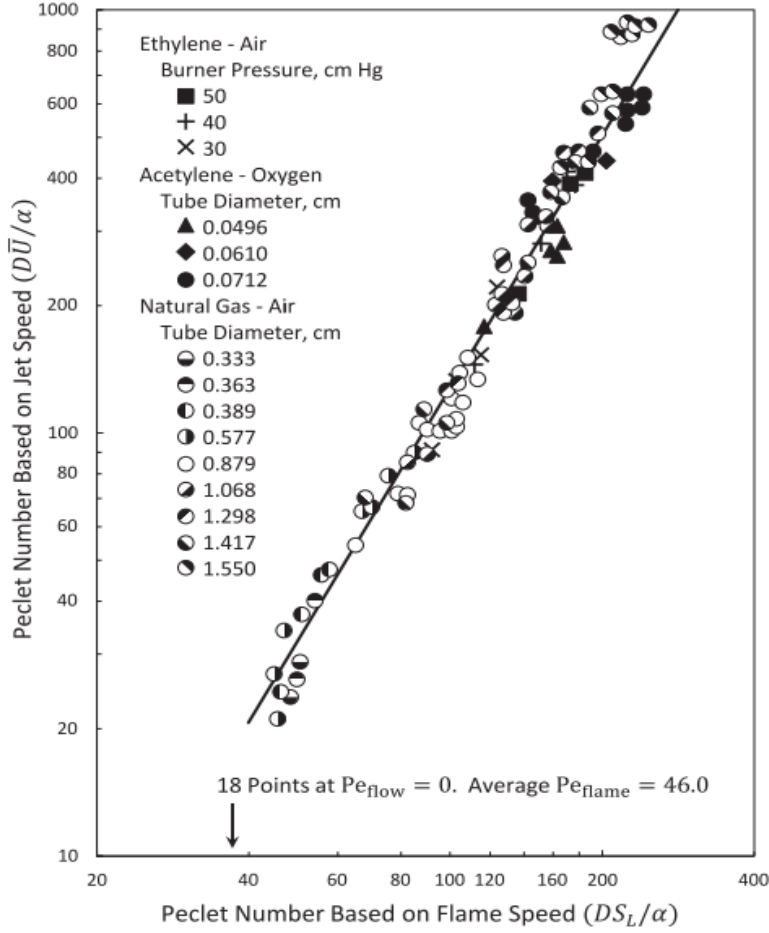


Figura 2.7: Resultados experimentais do número de Péclet do escoamento em função do número de Péclet da chama para misturas combustível-ar estequiométricas, uma reprodução dos limites do retorno de chama de camada limite. [2]

$$\beta = \frac{E_a}{R_u T_b} \frac{T_b - T_u}{T_b}, \quad (2-27)$$

onde  $E_a$  a energia de ativação, para uma reação química global, representativa do processo de combustão descrito pelos mecanismos cinéticos de combustão aqui adotados,  $R_u$  a constante universal dos gases,  $T_b$  a temperatura de equilíbrio dos gases queimados e  $T_u$  a temperatura dos gases não queimados. A energia de ativação global característica da reação química é [8]:

$$E_a = R_u T_a. \quad (2-28)$$

onde  $T_a$  é a temperatura de ativação.

Para se obter  $\beta$ , é necessária a determinação dos parâmetros na Eq. (2-27). A temperatura dos gases queimados pode ser obtida a partir de um cálculo de equilíbrio químico ou, neste trabalho,  $T_b = T(x \rightarrow \infty)$ , para a chama

laminar. Cabe também ressaltar que  $T_b$  é uma função não monotônica da riqueza da mistura, que possui um máximo para  $\phi > 1$  [8].

A temperatura de ativação é calculada, classicamente, como a derivada de uma relação entre o logaritmo do *burning flux* da frente de chama laminar e a temperatura de chama adiabática [27]:

$$(\rho S_L)^2 \propto \exp\left(-\frac{T_a}{T_b}\right). \quad (2-29)$$

Como  $S_L$  também exibe um máximo na vizinhança da estequiometria,  $\rho S_L$  é uma função não monotônica da riqueza. No entanto, os valores de  $\phi$  para os quais  $T_b$  e  $\rho S_L$  são máximos são distintos. A Fig. 2.8 apresenta o *burning flux* calculado utilizando o CHEMKIN como função do inverso da temperatura dos gases queimados. Para cada porcentagem de diluente, a curva  $\rho S_L(1/T_b)$ , possui um ramo correspondente as misturas ricas, e outro, superior, às misturas pobres. A derivada destas duas partes é significantemente diferente o que indica que a energia de ativação das misturas ricas é maior do que a das misturas pobres. Esta representação clássica apresenta uma descontinuidade na região da estequiometria, isto é, na vizinhança dos menores valores de  $1/T_b$ . A singularidade pode ser observada pelo “nó” formado na região de menor  $1/T_b$  para cada diluição, onde a derivada desta curva é infinita, ou seja,  $d(\rho S_L)/d(1/T_b) \rightarrow \infty$ . Esta singularidade é uma limitação da teoria clássica, na qual a reação química é controlada pelo consumo do reagente deficitário, que é proporcional à temperatura. A abrupta variação da derivada, evidenciada na Fig. 2.8, permite definir limites de aplicabilidade da teoria clássica.

Assim, apesar da presença dessa singularidade, foram determinados a energia de ativação e o número de Zel’dovich a partir da metodologia clássica. A Fig. 2.9 apresenta os resultados obtidos do número de Zel’dovich como função da riqueza usando esta metodologia. Foi feito um filtro dos resultados na região da estequiometria devido a presença da singularidade. Nesta figura é possível observar que próximo à região da estequiometria, o número de Zel’dovich tende a zero, o que não é sensato nem condizente com resultados existentes na literatura [28].

A Fig. 2.10 apresenta resultados experimentais [28] para a variação do número de Zeldovich com a riqueza para misturas de metano/ar. É possível observar que na região da estequiometria o número de Zel’dovich não tende a zero como foi encontrado com a metodologia teórica. Estes resultados foram calculados com dados experimentais de  $T_b$ ,  $S_L$  e  $\rho$  usando a correlação empírica:

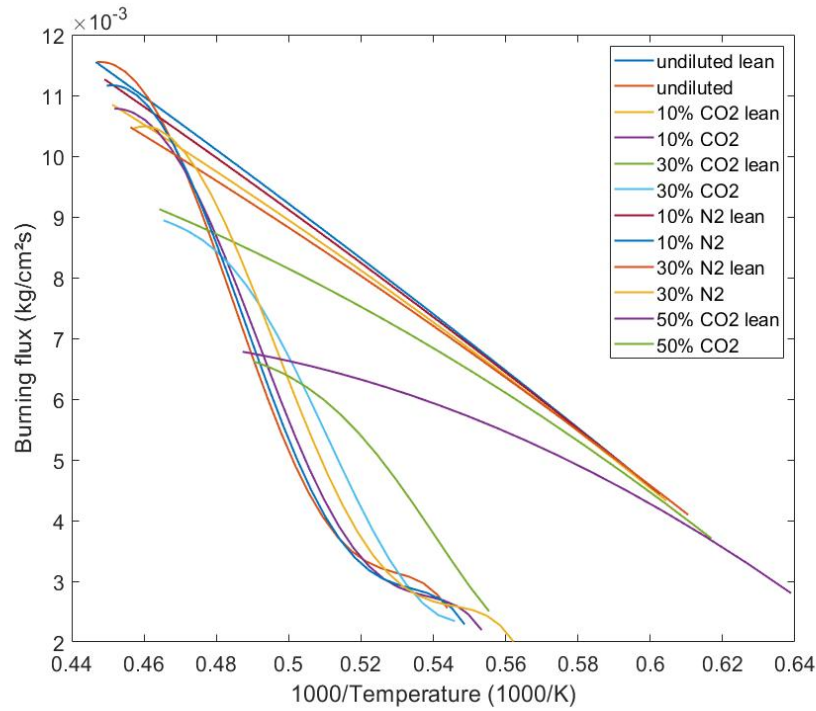


Figura 2.8: *Burning flux* como função do inverso da temperatura dos gases queimados para misturas estequiométricas de metano/ar/diluyente. A singularidade da derivada pode ser observada na região da estequiometria, correspondente aos maiores valores de  $T$ .

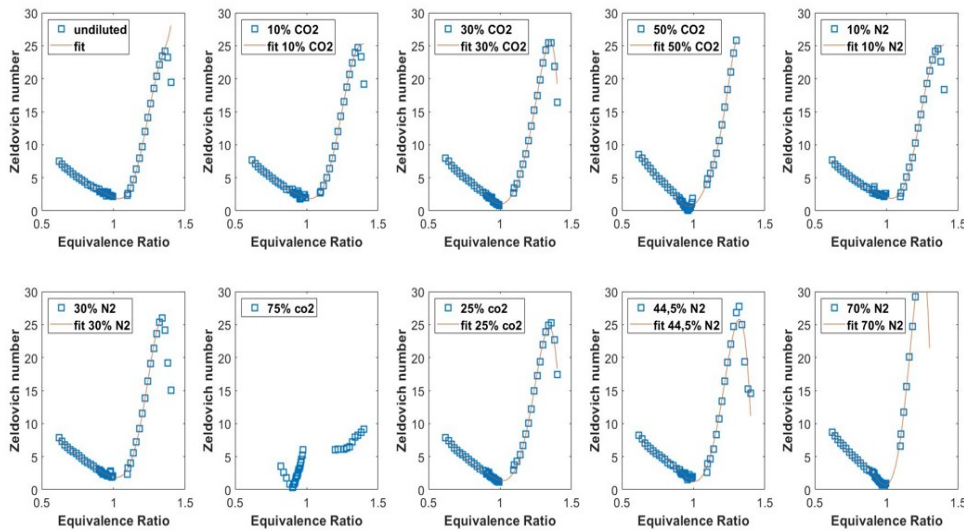


Figura 2.9: Variação do número de Zel'dovich com a riqueza, para diversas porcentagens de diluyente, para as misturas de propano/ar/ $N_2$  ou  $CO_2$ .

$$S_L = \frac{\exp[0.5C_p]}{\rho_u} \exp\left[-\frac{E_a}{2RT_b}\right], \quad (2-30)$$

onde  $C_p$  é uma constante empírica.

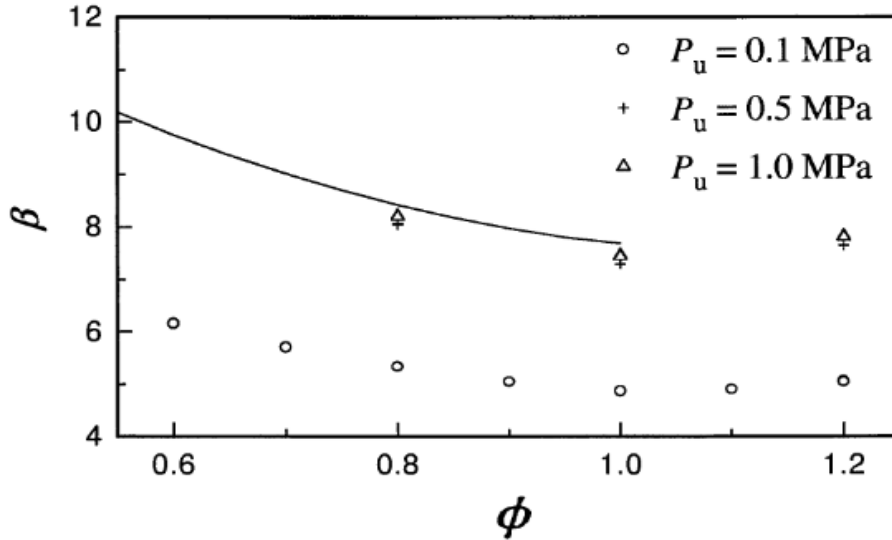


Figura 2.10: Variação do número de Zel'dovich com a riqueza para misturas de metano/ar. A linha sólida foi obtida numericamente e os símbolos experimentalmente. [28]

A fim de evitar o problema da singularidade na vizinhança da estequiometria, uma nova metodologia de determinação do número de Zel'dovich foi proposta. Esta metodologia considera que a taxa de liberação de calor da chama como função da temperatura é conhecida,  $\dot{q}_{num}(T)$ . No presente trabalho, esta é obtida diretamente dos resultados de simulações usando mecanismos de cinética química detalhados. Por conveniência, esta taxa é expressa como função de uma variável de progresso,  $\theta$ , e de um parâmetro,  $\gamma$ , associado à liberação de calor para reação química, onde:

$$\theta = \frac{T(x) - T_u}{T_b - T_u}, \quad (2-31)$$

$$\gamma = \frac{T_b - T_u}{T_u}, \quad (2-32)$$

onde  $x$  é a distância ao longo da chama.

Na literatura [27], pode ser encontrada uma expressão para a taxa de liberação de calor de uma reação química global controlada por um reagente minoritário:

$$\dot{q}(\theta) \propto Y^n \exp \left\{ \frac{\beta(\theta - 1)}{(1 + \gamma\theta)/(1 + \gamma)} \right\}. \quad (2-33)$$

Nesta equação,  $Y$  é a fração mássica normalizada do reagente minoritário,  $n$  é usualmente identificado como sendo a ordem da reação e o termo exponencial corresponde à lei de Arrhenius para uma reação global. No caso em que o número de Lewis deste reagente é unitário, é possível escrever que:

$$Y = 1 - \theta. \quad (2-34)$$

Cabe enfatizar que as hipóteses que levam à derivação da Eq. (2-33) não são válidas na vizinhança da estequiometria. A fim de ilustrar esta limitação a Fig. 2.11 mostra a comparação entre  $\dot{q}_{num}$  e  $\dot{q}$  para uma mistura estequiométrica de metano/ar, no qual foi presumido  $n = 1$  e  $\beta$  foi obtido por um processo de otimização que visa minimizar a norma euclidiana  $\|\dot{q}_{num} - \dot{q}\|$ . Esta figura mostra claramente que a combinação das Eqs. (2-33) e (2-34) não permite descrever corretamente  $\dot{q}_{num}$ . Há uma clara discrepância na região de gases queimados, pois a tendência ao equilíbrio não é bem descrita.

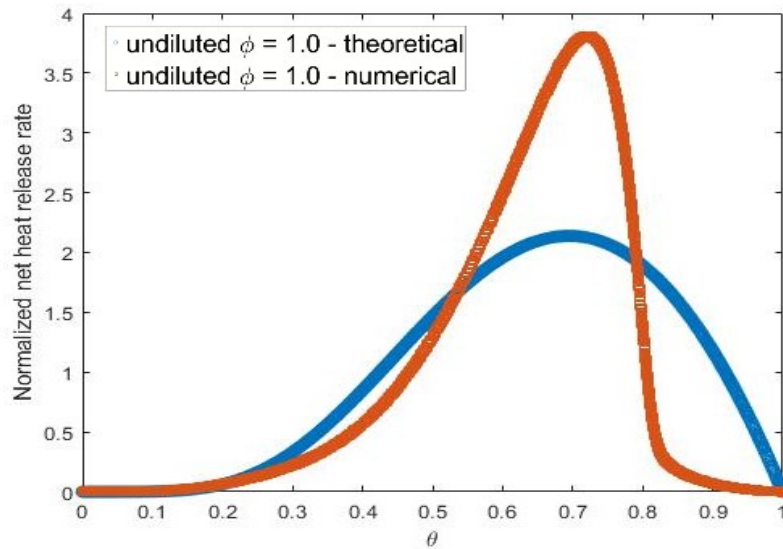


Figura 2.11: Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura estequiométrica de metano/ar. Resultado da otimização simplex em relação uma variável ( $\beta$ ) com  $n = 1$ .

A fim de melhor descrever a variação de  $\dot{q}_{num}(\theta)$  quando  $\theta \rightarrow 1$ , neste trabalho é proposta a seguinte expressão:

$$Y = 1 - \exp[m(1 - 1/\theta)], \quad (2-35)$$

que introduz um primeiro parâmetro de relaxação,  $m$ , que visa aproximar o decréscimo de  $\dot{q}_{num}$  com  $\theta$  a partir de seu valor máximo. Além disto, na presente formulação  $n$  não é interpretado como a ordem de reação, mas como um parâmetro livre. Note-se que esta formulação garante que  $Y(\theta = 1) = 0$ , ou seja, que o equilíbrio termoquímico é verificado.

Esta dependência funcional  $Y(\theta)$  corresponde à seguinte equação diferencial:

$$\frac{dY}{d\theta} = -\frac{m}{2} \frac{Y}{\theta^2}, \quad (2-36)$$

a qual é idêntica àquela que pode ser obtida, a partir da termodinâmica, para descrever processos governados por uma lei de Arrhenius [8]. Isto sugere que o fator  $m/2$  pode ser assimilado a  $\Delta H/R$ , calor liberado por mol da reação representativa deste processo. Assim,  $Y$  pode ser interpretado como sendo representativo do conjunto de espécies químicas que governam a tendência ao equilíbrio na região dos gases queimados.

Outra forma funcional que leva a resultados semelhantes, mas não será explorada neste trabalho é:

$$Y = \exp\{-n \exp[m(1 - 1/\theta)]\}. \quad (2-37)$$

Quando utilizada para determinar  $\beta$  a partir do valor calculado, a nova formulação apresentou erros máximos da ordem de 15 %. Assim, para aproximar o comportamento de  $\dot{q}_{num}(\theta)$ , a seguinte expressão é proposta:

$$\dot{q} \propto \{1 - \exp[m(1 - 1/\theta)]\}^n \exp\left\{\frac{\beta(\theta - 1)}{(1 + \gamma\theta)/(1 + \gamma)}\right\}, \quad (2-38)$$

onde  $\beta$ ,  $m$  e  $n$  são parâmetros a serem determinados, via otimização [29] [30]. Logo,  $\beta$  é o número de Zel'dovich, que controla o aumento de  $\dot{q}(\theta)$  na faixa de temperatura inferior à correspondente à  $\dot{q}_{max}$ . Os novos parâmetros,  $m$  e  $n$ , controlam, respectivamente, o decréscimo de  $\dot{q}$  para valores de  $\theta$  imediatamente maiores do que o correspondente à  $\dot{q}_{max}$  e o comportamento de  $\dot{q}$  para  $\theta \rightarrow 1$ . Como estes dois parâmetros são característicos dos gases quase totalmente queimados, espera-se que, nos limites de misturas muito pobres ou muito ricas, que dependam pouco da natureza do combustível e principalmente da proporção C/H/O da mistura.

Para realizar a otimização, foi utilizado o método simplex básico [30] com três variáveis independentes:  $\beta$ ,  $m$  e  $n$ , visando minimizar  $||\dot{q}_{num} - \dot{q}||$ . O

princípio do método simplex é o deslocamento de um projeto inicial pela região experimental estudada, a fim de evitar regiões com respostas indesejáveis. Assim, o deslocamento simplex é realizado pela reflexão do ponto experimental apresentando a pior resposta gerando um novo simplex que deve ser novamente analisado e deslocado para a região ótima [30]. A Fig. 2.12 mostra a otimização simplex em relação a três variáveis usando o deslocamento do simplex inicial representado pelo sólido geométrico (tetraedro).

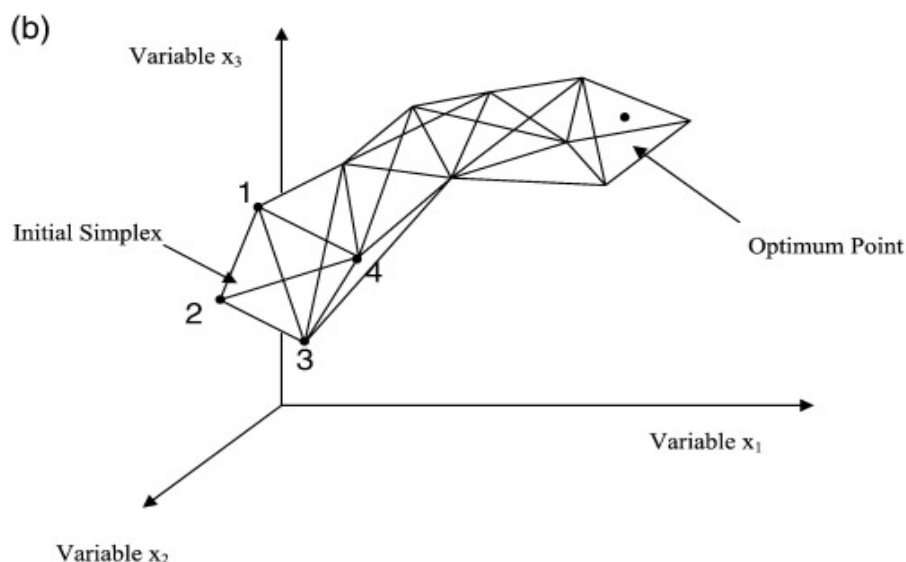


Figura 2.12: Otimização simplex em relação a três variáveis usando o deslocamento do simplex inicial representado pelo sólido geométrico (tetraedro). [30]

As Figs. 2.13, 2.14 e 2.15, nas quais são mostradas as taxas de liberação de calor,  $\dot{q}_{num}$  e  $\dot{q}$ , normalizadas pelas suas integrais, ilustram um dos piores e melhores casos de otimização obtidos com a nova formulação, as quais apresentam de 4,03 %, 2,95 % e 0,85 %, respectivamente. Nestas figuras, a curva vermelha representa o resultado numérico e a curva azul representa a otimização resultante da utilização da Eq. (2-38). Enfim, observa-se que as discrepâncias mais significativas ocorrem para  $\theta \rightarrow 1$ , isto é, na vizinhança do equilíbrio químico. Na formulação proposta, este comportamento é controlado pelo parâmetro  $n$ .

A análise destas figuras permite constatar que há um excelente acordo entre  $\dot{q}_{num}$  e  $\dot{q}$  durante a fase inicial da reação química, isto é,  $\dot{q} \leq \dot{q}_{max}$ . Além disto, o decréscimo de  $\dot{q}$  após  $\dot{q}_{max}$  também é muito bem descrito pela formulação aqui proposta. Estas duas constatações sugerem que  $m$  e  $n$  são de fato propriedades da reação química.

O processo de otimização foi realizado para todas as misturas estudadas neste trabalho e seus resultados serão apresentados e discutidos na seção 3.1.3.



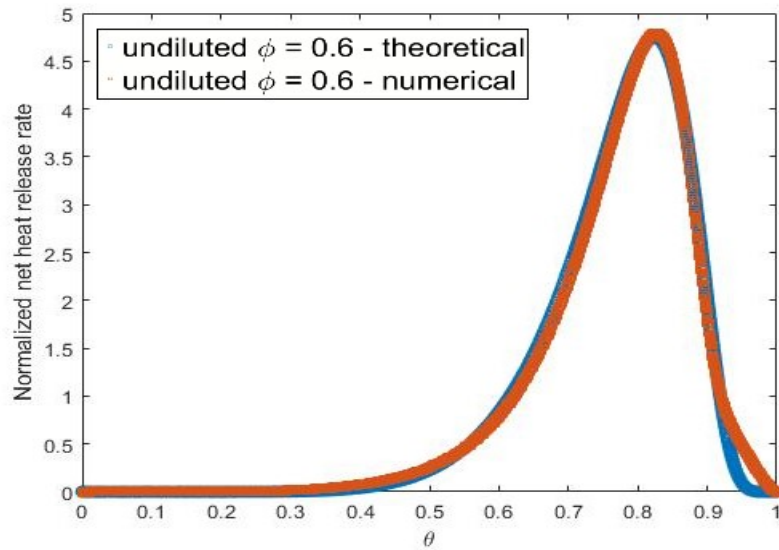


Figura 2.13: Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura de metano/ar pobre,  $\phi = 0,6$ . Resultado da otimização simplex em relação a três variáveis,  $\beta = 5,2$ ,  $m = 16,6$  e  $n = 6,2$ .

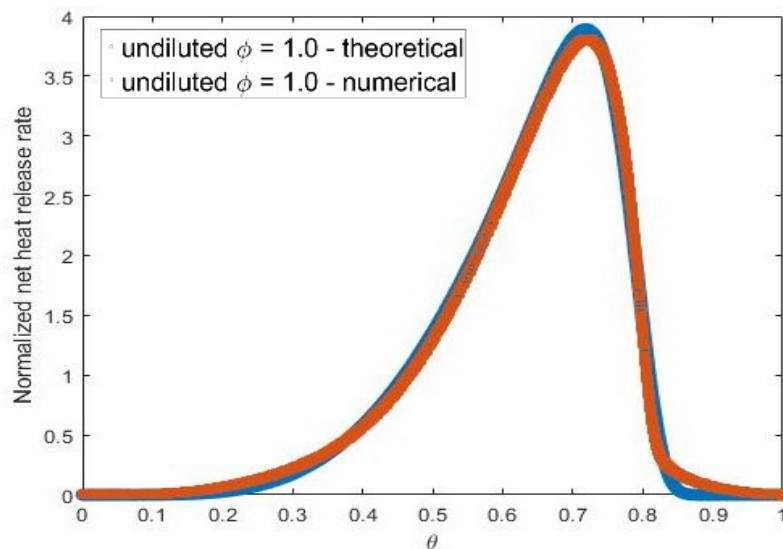


Figura 2.14: Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura estequiométrica de metano/ar,  $\phi = 1,0$ . Resultado da otimização simplex em relação a três variáveis,  $\beta = 2,3$ ,  $m = 17,7$  e  $n = 105$ .

Cabe enfatizar, desde já, que a formulação proposta não exibe comportamento singular na vizinhança da estequiometria, permitindo que  $\beta$  seja determinado em toda a faixa de inflamabilidade das misturas.

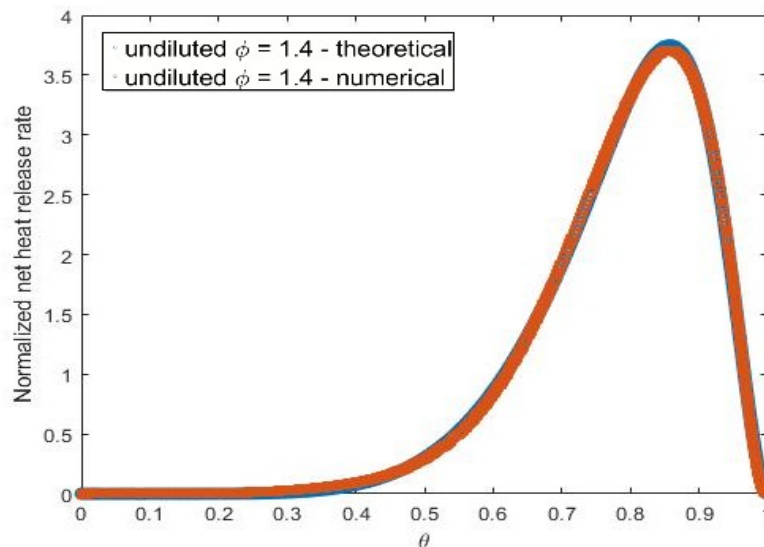


Figura 2.15: Taxa de liberação de calor como função da variável de progresso para uma mistura de metano/ar rica,  $\phi = 1,4$ . Resultado da otimização simplex em relação a três variáveis,  $\beta = 3,9$ ,  $m = 11,8$  e  $n = 1,8$ .

## 2.2

### Projeto e construção da instalação experimental

Nesta seção, estão descritos os aparatos experimentais utilizados na instalação para o estudo do retorno de chama pela camada limite num escoamento laminar. Esta instalação foi projetada e construída no âmbito do presente trabalho. Este projeto contempla o estudo do retorno de chama e misturas de  $\text{CH}_4/\text{ar}$  e  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{ar}$  diluídas por  $\text{CO}_2$  e, também, por  $\text{N}_2$ . A instalação permite a utilização de tubos de diferentes diâmetros.

#### 2.2.1

##### Descrição do aparato experimental piloto

Para estudar o fenômeno do retorno de chama pela camada limite, foi montada, inicialmente, uma bancada experimental com materiais e equipamentos previamente disponíveis no laboratório. Seu dimensionamento foi realizado a partir de dados encontrados na literatura [3].

Esses materiais e equipamentos consistem em:

- Tubo de inox de 6,57 mm de diâmetro interno;
- Controladores de vazão Alicat Scientific de 500 SCCM, 5 SLPM e 20 SLPM, cujas especificações são detalhadas na seção 2.2.2;
- Tubos flexíveis de polipropileno.

Dessa forma, o aparato experimental piloto foi construído a fim de entender a dinâmica do experimento de retorno de chama. A partir da primeira análise e resultados, foi identificada a necessidade da especificação e da aquisição de controladores de vazão de menores vazões e, também, de tubos de quartzo. Estes possibilitam a observação da chama se propagando no seu interior, o que não é possível com tubo de inox.

De fato, é a observação do fenômeno de *flashback* que permite a correta determinação das condições críticas associadas à sua ocorrência. Ainda assim, este aparato experimental piloto permitiu constatar que os resultados obtidos para misturas de metano e de ar eram condizentes com aqueles reportados na literatura [3]. Devido à sua natureza preliminar, estes resultados não são reportados aqui.

### 2.2.2

#### Metodologia de especificação do aparato experimental

A primeira etapa da especificação da nova instalação experimental é a escolha dos diâmetros internos dos tubos que serão ensaiados. Esta escolha deve cobrir uma faixa suficientemente ampla para, por um lado, ser capaz de permitir a determinação do diâmetro de *quenching* (menores diâmetros) e, por outro, obter uma medida acurada do gradiente de velocidade crítico na vizinhança dos limites de propagação das chamas planas (grandes diâmetros). Assim, como visto na seção 1.3, tubos de grandes diâmetros permitem definir  $G_c$  na vizinhança das condições críticas de inflamabilidade da mistura, enquanto que tubos de pequenos diâmetros são necessários para representar o comportamento nas imediações da estequiometria.

Para determinar o diâmetro dos tubos necessários, são utilizados como referência os resultados experimentais clássicos existentes na literatura [3]. De acordo com estes resultados, são escolhidos diâmetros que variam de 2 mm a 17 mm.

Para fazer a diluição por  $\text{CO}_2$  no combustível, é necessário especificar medidores de vazão com faixas de vazão compatíveis com as necessárias para executar o experimento. Para este fim, é feita uma análise paramétrica para todos os diâmetros de tubo comprados. Para cada tubo, é variada a riqueza entre 0,6 e 1,3, que corresponde a faixa de inflamabilidade esperada para a mistura, e, para cada riqueza, a diluição por  $\text{CO}_2$  é variada entre 0% e 14%. Esta faixa de diluição é definida conforme os dados de  $S_L$  disponíveis na literatura [7]. A diluição por  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  é feita no combustível e a definição da porcentagem de diluente adotada neste trabalho é:

$$\%dil = \frac{X_d}{(X_d + X_c)}, \quad (2-39)$$

onde  $X_d$  e  $X_c$  são as frações molares do diluente e do combustível, respectivamente, na mistura combustível.

Para estimar a difusividade térmica da mistura,  $\alpha$ , é utilizada por simplicidade uma média ponderada:

$$\alpha = \sum_{k=1}^k X_k \alpha_k, \quad (2-40)$$

onde  $\alpha_k$  é a difusividade térmica de cada substância presente e  $X_k$  são suas frações molares.

Dessa forma, com a correlação do número de Péclet para a chama e para o escoamento, são determinadas as vazões necessárias para cada medidor de vazão. Para cálculo dos números de Péclet, foram utilizadas as propriedades dos gases mostradas na Tab. 2.2. Estas propriedades também foram utilizadas em outros cálculos que ainda serão discutidos nesta seção.

Tabela 2.2: Propriedades dos gases utilizados: ar, metano e dióxido de carbono (25 °C e 1 atm). [31]

	$\lambda$ (W/mK)	$\mu$ (kg/cms)	$c_p$ (J/kgK)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ (m <sup>2</sup> /s)
Ar	0,02614	0,1849	1000	1,184	2,207E-05
CH <sub>4</sub>	0,03310	0,1118	2220	0,6569	2,057E-05
CO <sub>2</sub>	0,01462	0,1493	840,0	1,808	9,613E-06

Também foram encontradas a distância de *quenching*, o número de Reynolds do escoamento no tubo e a distância de desenvolvimento do escoamento  $L/D$  necessária para que o escoamento laminar seja totalmente desenvolvido. O número de Reynolds é calculado como:

$$Re = \frac{D\bar{U}\rho}{\mu_v}, \quad (2-41)$$

onde  $\mu_v$  é a viscosidade dinâmica.

A Tab. 2.3 apresenta os cálculos estimados da distância de *quenching*, número de Reynolds e distância característica do escoamento. Por meio destes parâmetros, é possível avaliar se o escoamento será laminar ou turbulento de forma a determinar qual o comprimento de tubo é necessário para a realização do experimento com escoamento laminar. Os cálculos foram feitos para todos os diâmetros utilizados. É possível observar que para o tubo de 6 mm de diâmetro interno e com uma mistura de metano/ar com riqueza 1,2 o máximo número de reynolds obtido foi da ordem de 174. Estes resultados mostram que

a distância de *quenching* aumenta e  $L/D$  diminui com a variação do gradiente crítico.

Tabela 2.3: Distância de *quenching*, número de Reynolds e distância de desenvolvimento do escoamento para  $\phi=1,2$  e  $D = 6$  mm.

$G_c$ (1/s)	$\delta_q$ (cm)	Re	L/D
410,7	0,22	174,3	10,46
467,4	0,21	198,3	11,90
357,9	0,23	151,9	9,115
262,9	0,27	111,6	6,697
201,3	0,31	85,47	5,128
147,9	0,36	62,81	3,768
102,7	0,44	43,62	2,617
77,20	0,51	32,77	1,966

É realizado o mapeamento das vazões dos reagentes e, assim, especificar os medidores de vazão. A Tab. 2.4 apresenta resultados calculados para a estimativa das vazões. É considerada a riqueza 1,2 e sem diluição por  $\text{CO}_2$ . Os números de Péclet da chama e do fluido foram calculados (Eqs. 2-20 e 2-21). A velocidade de propagação da frente de chama laminar é estimada pela Fig. 1.7, considerando para esta riqueza  $S_L = 30$  cm/s.

Foi calculada a vazão total necessária para cada experimento e, fazendo os cálculos estequiométricos, é possível determinar as vazões de ar e de combustível a serem utilizadas.

Tabela 2.4: Velocidade da chama, números de Péclet, vazões e gradiente de velocidade crítico para  $\phi=1,2$  e  $D = 6$  mm.

% $\text{CO}_2$	$S_L$ (cm/s)	Pe flame	Pe flow	Vazão Ar ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	Vazão $\text{CO}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	Vazão $\text{CH}_4$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$G_c$ (1/s)
0 %	30	82,16	84,37	7,735	0,0000	0,9751	410,7
2 %	32	87,64	96,02	8,800	0,0020	1,1096	467,4
4 %	28	76,70	73,53	6,737	0,0030	0,8496	357,9
6 %	24	65,75	54,04	4,949	0,0033	0,6243	262,9
8 %	21	57,54	41,38	3,788	0,0034	0,4780	201,3
10 %	18	49,32	30,41	2,783	0,0031	0,3512	147,9
12 %	15	41,11	21,12	1,932	0,0026	0,2439	102,7
14 %	13	35,63	15,87	1,451	0,0023	0,1833	77,20

A partir das vazões calculadas na Tabela 2.3, as Figs. 2.16 e 2.17 apresentam as faixas de vazão encontradas para cada gás,  $\text{CO}_2$ , ar e  $\text{CH}_4$ . A partir da análise dos resultados destas figuras, que será realizada abaixo, os controladores de vazão podem ser especificados. Os resultados mostrados nestas figuras permitem constatar que as vazões necessárias de ar, metano

e dióxido de carbono cobrem uma extensa faixa, isto é, quatro ordens de grandeza para cada um dos gases. Em particular, a vazão de ar varia entre 1,24 e 16.000  $\text{cm}^3/\text{min}$ , a vazão de metano entre 0,1 e 2.000  $\text{cm}^3/\text{min}$  e a vazão de  $\text{CO}_2$  entre 0,01 e 1.000  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Por esta razão, os controladores de vazão disponíveis no laboratório (ver seção 2.2.1) não eram suficientes para realizar os experimentos propostos, o que justificou a aquisição de novos controladores de vazão. No entanto, a especificação dos novos controladores de vazão deve também levar em conta os experimentos que serão realizados com o propano comercial como combustível.

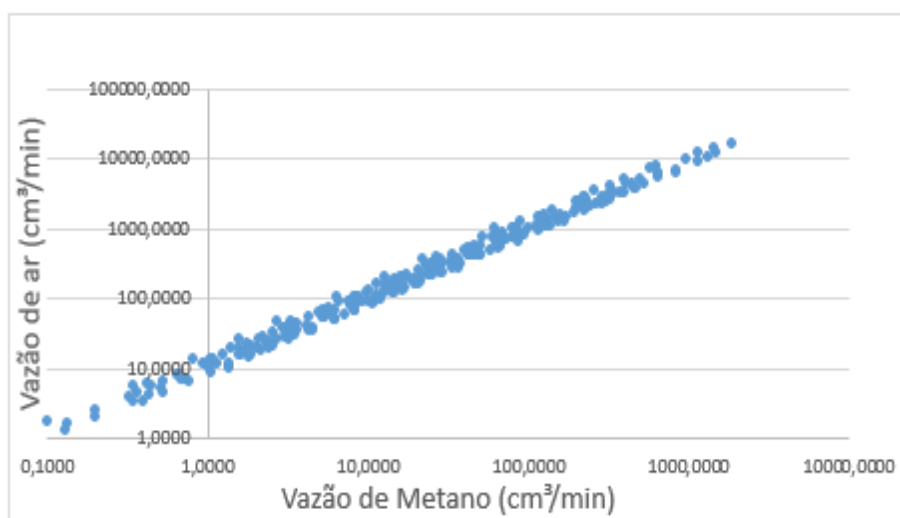


Figura 2.16: Vazões de metano e ar ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) mapeadas para especificação dos medidores de vazão.

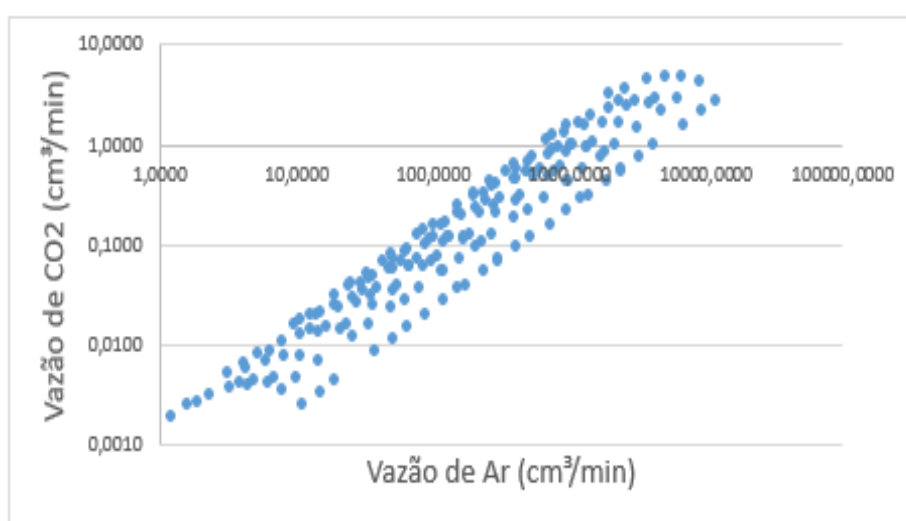


Figura 2.17: Vazões de  $\text{CO}_2$  e ar ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) mapeadas para especificação dos controladores de vazão.

Contrariamente ao que é observado nos experimentos preliminares realizados com o metano, verificou-se que os resultados encontrados nos experimentos preliminares para o propano não estavam condizentes com a literatura.

Na Fig. 2.18, podem ser observados os resultados preliminares obtidos do retorno de chama para a mistura propano/ar. Nesta figura, o limite de retorno de chama é mostrado como função da vazão total da mistura reativa e da porcentagem de combustível, representação clássica já vista na Fig. 1.5. Observa-se que o limite de retorno de chama de máxima vazão ocorre para uma %propano de 3,25 %, que é significativamente menor do que o valor encontrado na literatura e, também, do que a composição da mistura estequiométrica de propano e de ar, aproximadamente 4,05 %. A fim de determinar a origem desta discrepância, inicialmente todos os quatro controladores de vazão disponíveis no laboratório foram empregados para realizar uma aferição cruzada empregando tanto ar quanto  $\text{CH}_4$ . Esta aferição demonstrou que os controladores forneciam indicações coerentes, o que descartou falha do material como explicação possível da discrepância.

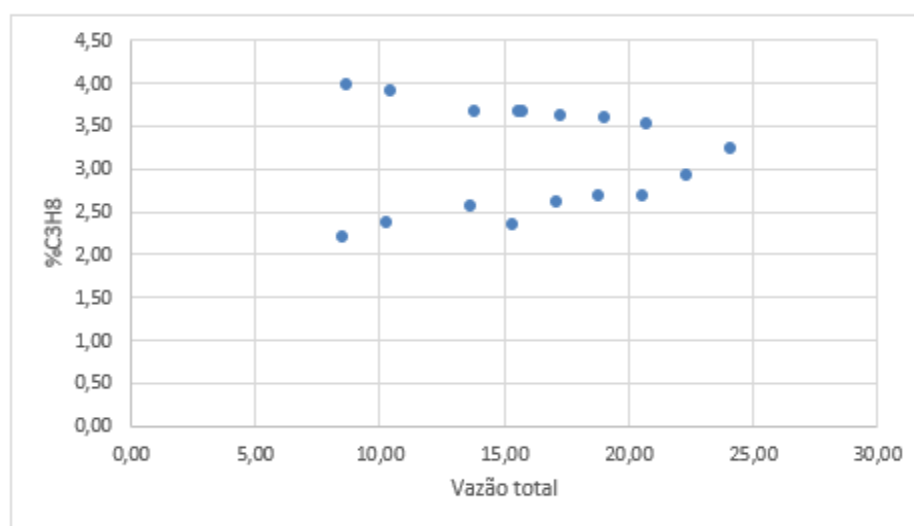


Figura 2.18: Representação clássica do limite de retorno de chama de camada limite misturas de propano/ar: resultados preliminares.)

Esta aferição motivou uma análise cromatográfica da mistura de propano comercial utilizada nos experimentos. A análise foi feita pelo LABMAM – Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais da PUC-Rio, que possibilitou classificar os gases que compõem a mistura. A Tab. 2.5 mostra o resultado da análise, indicando, em particular, a presença de 4,16% de iso-pentano, um composto cuja viscosidade é muito maior que a dos outros compostos da mistura, como pode ser visto na Tab. 2.5, isto faz com que a viscosidade da mistura seja afetada. Ora, como os controladores de vazão empregados

utilizam, como princípio de medição, a queda de pressão através de micro canais, um erro no cálculo da viscosidade da mistura se traduz diretamente num erro de medição da vazão através destes micro canais. Assim, a partir da composição medida do propano comercial, é determinada a viscosidade da mistura. Na Tabela 2.5, estão reportadas as viscosidades de cada gás presente [31].

Tabela 2.5: Viscosidade dos gases presentes na composição da mistura de propano comercial [31].

Gás	%	Viscosidade (mP)
Etano	3,12	93,54
Propano	89,1	81,45
Propileno	0,68	78,13
1-buteno	2,94	74,98
Isopentano	4,16	2140

Para calcular a viscosidade total da mistura, é utilizada a fórmula de Wilke, lei de mistura clássica [8].

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{X_i} \sum_{j \neq i} X_j \Phi_{i,j}}, \quad (2-42)$$

$$\Phi_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{W_i}{W_j} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{W_j}{W_i} \right)^{1/4} \right]^2. \quad (2-43)$$

A viscosidade da mistura encontrada é de 94 mP, ou seja, maior que o valor da viscosidade do propano, 81,45 mP. Portanto, erro de medição associado à vazão do combustível se traduz diretamente num erro de cálculo da estequiometria da mistura com ar. Logo, a partir dos resultados obtidos com a medida cromatográfica, é possível corrigir a indicação de vazão no medidor para a vazão do propano comercial, o que é feito no conjunto de resultados apresentado neste trabalho.

### 2.2.3

#### Materiais e equipamentos do aparato experimental

A partir da análise das faixas de vazões apresentada acima, é realizada uma montagem experimental similar a de experimentos retratados na literatura [3]. A configuração experimental, que é mostrada esquematicamente na Fig. 2.19, consiste de controladores de vazão, um para o ar, outro para o combustível e outro para o diluente. Os tubos de quartzo (fabricante: Act quartzo) de diâmetro interno ( $D$ ) variável e comprimento  $L = 1000$  mm, a montante dos quais os gases são pré-misturados. A combustão ocorre na extremidade do



tubo e as vazões são alteradas até a combustão se deslocar para dentro do tubo de pré-mistura, o que caracteriza o *flashback* da camada limite.

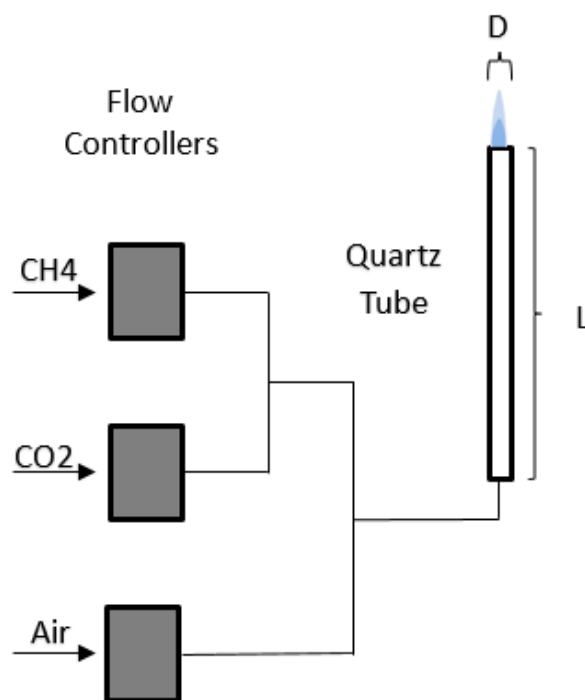


Figura 2.19: Modelo esquemático do aparato experimental utilizado.

Para cada gás utilizado na mistura, é empregado um controlador de vazão. Todos são da marca Alicat Scientific. As especificações dos controladores podem ser vistas na Tabela 2.6. Foram utilizados para controlar a vazão de cada gás a montante do tubo de quartzo de forma a controlar e observar o retorno de chama. Como apresentado nas Figs. 2.16 e 2.17, os controladores de vazão especificados abrangem as vazões máximas (10 SLPM) e mínimas (0,1 SCCM) necessárias para a realização de todos os experimentos.

Tabela 2.6: Especificação dos controladores de vazão (gás de calibração: ar).

Controladores de vazão	Incerteza ( $\pm$ )
20 SLPM	0,080 SLPM
5 SLPM	0,0020 SLPM
500 SCCM	2,0 SCCM
500 SCCM	2,0 SCCM
50 SCCM	0,20 SCCM
5 SCCM	0,020 SCCM
0,5 SCCM	0,0020 SCCM

A partir das considerações desenvolvidas acima, foram utilizados, também, tubos de diferentes diâmetros, como mostra a Tabela 2.7. Os tubos de quartzo foram adquiridos para a realização do experimento. Também foram utilizados tubos de uretano para fazer a conexão entre os gases, os controladores de vazão e o tubo de quartzo.

Tabela 2.7: Especificação das dimensões dos tubos utilizados.

Diâmetros, $D$ (mm)	Incerteza ( $\pm$ mm)
4	0,0232
5	0,0290
6	0,0348
8	0,0464
17	0,0986

#### 2.2.4

##### Análise da incerteza experimental

Para calcular a incerteza experimental, é utilizado o método presente em uma norma da ABNT [32]. Foram avaliadas as incertezas do tipo A e do tipo B (método de avaliação de incerteza por outros meios que não a análise estatística de séries de observações) utilizando os certificados de calibração dos controladores de vazão e as medições feitas em laboratório.

Portanto, foram calculadas as incertezas para os principais parâmetros utilizados no experimento: vazão de cada componente da mistura, gradiente de velocidade crítico, riqueza e vazão total dos gases.

A incerteza relacionada à vazão do escoamento pode ser encontrada no certificado de calibração dos controladores de vazão (0,8% do fundo de escala), logo, varia para cada controlador utilizado, pois o fundo de escala varia [32] e pode ser calculada como:

$$\mu = \frac{\text{resolução}}{k = 2}. \quad (2-44)$$

Considerando  $k = 2$  o fator de abrangência para um nível de confiança de 95%, proveniente do certificado de calibração. Na Tab. 2.6, são reportadas as incertezas relacionadas a cada medidor de vazão utilizado no experimento.

Portanto, para calcular a incerteza total,  $\mu_T$ , é utilizada a incerteza padrão combinada:

$$\mu_T = \sqrt{\sum_{i=1}^n \mu_i^2}, \quad (2-45)$$

onde,  $dp_i$  são as derivadas parciais para  $n$  parâmetros em relação as equações utilizadas para o cálculo dos parâmetros e  $\mu_i$  são as incertezas tipo A ou tipo B para  $n$  parâmetros.

Primeiro, é calculado a incerteza experimental da vazão total do escoamento que pode ser definida por:

$$V_T = V_c + V_d + V_o, \quad (2-46)$$

sendo  $V_T$  a vazão total dos gases,  $V_c$  a vazão de combustível,  $V_d$  a vazão de diluente e  $V_o$  a vazão de oxidadante. Então, as derivadas parciais (coeficiente de sensibilidade) para cada um dos termos é:

$$dp_i = \frac{\partial V_T}{\partial V_c} = \frac{\partial V_T}{\partial V_d} = \frac{\partial V_T}{\partial V_o} = 1. \quad (2-47)$$

Considerando essas simplificações, para a vazão total, a Eq. 2-45 fica:

$$\mu_T = \sqrt{(\mu_{V_c})^2 + (\mu_{V_o})^2 + (\mu_{V_d})^2}. \quad (2-48)$$

Logo, a incerteza da vazão total, medida depende de quais controladores de vazão foram utilizados para realizar a medição. Portanto, para minimizar a incerteza da vazão total é necessário escolher previamente quais controladores de vazão serão utilizados de forma a melhorar o resultado.

Para calcular a incerteza do gradiente de velocidade crítico, utiliza-se uma forma modificada da Eq. (1-3), descrita novamente abaixo:

$$G_c = \frac{4 \bar{U}}{R}. \quad (2-49)$$

Os parâmetros que influenciam na incerteza experimental são a velocidade média do escoamento e o raio do tubo. A velocidade do escoamento depende da área e da vazão, cuja incerteza já teve sua expressão determinada. A incerteza do diâmetro do tubo é fornecida pelo fabricante como  $\pm 1\%$  da leitura. Logo, também varia dependendo do raio. Como não é fornecido o intervalo de confiança, é utilizada a distribuição retangular [32]:

$$\mu = \frac{\text{resolução}}{\sqrt{(3)}}. \quad (2-50)$$

As incertezas experimentais de todos os tubos de quartzo utilizados são mostradas na Tab. 2.7.

A velocidade do escoamento depende do raio e da vazão total, ambos já determinados, de forma a ser descrita como:

$$\bar{U} = \frac{V_T}{\pi R^2}. \quad (2-51)$$

O coeficiente de sensibilidade para a velocidade média do escoamento é:

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial V_T} = \frac{1}{\pi R^2}, \quad (2-52)$$

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial R} = \frac{-2V_T}{\pi R^3}. \quad (2-53)$$

Logo, é possível calcular a incerteza da velocidade do escoamento:

$$\mu_U = \sqrt{\left(\frac{1}{\pi R^2} \mu_{VT}\right)^2 + \left(\frac{-2V_T}{\pi R^3} \mu_R\right)^2}. \quad (2-54)$$

É possível observar que quanto menor o raio do tubo, maior a incerteza da velocidade do escoamento.

Com a incerteza da velocidade do escoamento, é possível obter a incerteza do gradiente de velocidade crítico. Os coeficientes de sensibilidade são:

$$\frac{\partial G_c}{\partial \bar{U}} = \frac{4}{R}, \quad (2-55)$$

$$\frac{\partial G_c}{\partial R} = -\frac{4 \bar{U}}{R^2}. \quad (2-56)$$

Aplicando as incertezas e os coeficientes de sensibilidade calculados, é possível escrever uma expressão para a incerteza do gradiente de velocidade crítico. É possível observar que quanto menor o raio do tubo maior é a incerteza e o quanto maior a velocidade do escoamento maior a incerteza.

$$\mu_{G_c} = \sqrt{\left(\frac{4}{R} \mu_U\right)^2 + \left(-\frac{4 \bar{U}}{R^2} \mu_R\right)^2}. \quad (2-57)$$

A riqueza é determinada, experimentalmente, como:

$$\phi = \frac{\left(\frac{100}{1 + \frac{V_o}{V_c}}\right)}{C_{st}}, \quad (2-58)$$

sendo  $V_o$  e  $V_c$  as vazões do oxidante e do combustível, respectivamente, e  $C_{st}$  a porcentagem estequiométrica do combustível (Metano = 9,51% e Propano =

4,03%). Como  $C_{st}$  é uma constante, não possui incerteza mensurável. Portanto, os coeficientes de sensibilidade dizem respeito apenas as derivadas parciais das vazões.

$$\frac{\partial \phi}{\partial V_o} = \frac{-100V_c}{C_{st}(V_o + V_c)^2}, \quad (2-59)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial V_c} = \frac{100V_c}{C_{st}(V_o + V_c)^2}. \quad (2-60)$$

Aplicando ambos os coeficientes de sensibilidade, é possível calcular a incerteza da riqueza, que também varia dependendo de qual controlador de vazão é utilizado. Nesta formulação, quanto maior a porcentagem estequiométrica do combustível, maior a incerteza relacionada à riqueza da mistura.

$$\mu_\phi = \sqrt{\left(\frac{-100C_{st}V_c}{(V_o + V_c)^2}\mu_{V_o}\right)^2 + \left(\frac{100C_{st}V_c}{(V_o + V_c)^2}\mu_{V_c}\right)^2}. \quad (2-61)$$

A Tab. 2.8 apresenta os resultados calculados a partir da formulação detalhada nesta seção. São apresentados os resultados para misturas de metano/ar/diluyente para algumas diluições. Nesta tabela, é possível observar que a incerteza experimental relacionada à vazão total depende apenas dos componentes da mistura devido aos diferentes tipos de controladores de vazão utilizados. Em relação à incerteza relativa a riqueza da mistura, é interessante observar que a incerteza é menor para riquezas próximas a estequiometria. Já as incertezas relativas à velocidade e ao gradiente de velocidade crítico apresentam valores maiores na região de riqueza estequiométrica. Ambos os comportamentos são observados para todos os diâmetros de tubo e todas as misturas estudadas.

Tabela 2.8: Incertezas experimentais calculadas para misturas de metano/ar/diluyente e  $D = 6$  mm.

Mistura	Riqueza	Incerteza ( $\pm$ )			
		Riqueza	Vazão Total (cm <sup>3</sup> /s)	Velocidade (cm/s)	$G_c$ (1/s)
CH <sub>4</sub> 0%	0,71	0,013	1,3	0,46	2,7
CH <sub>4</sub> 0%	0,97	0,0060	1,3	1,1	7,4
CH <sub>4</sub> 0%	1,2	0,045	1,3	0,35	1,8
CH <sub>4</sub> 30% CO <sub>2</sub>	0,80	0,016	1,3	0,45	2,6
CH <sub>4</sub> 30% CO <sub>2</sub>	0,99	0,011	1,3	0,67	4,2
CH <sub>4</sub> 30% CO <sub>2</sub>	1,1	0,034	1,3	0,37	2,1

Para calcular a incerteza experimental relacionada ao número de Karlo-

vitz, é considerada a sua definição de acordo com a Eqs. (1-1), (1-3) e (2-22). Portanto, como o  $G_c$  é o único parâmetro experimental relacionado ao cálculo do número de Karlovitz, sua incerteza será similar ao  $G_c$ , de forma que:

$$K = \frac{S_L}{G_c \delta_L}, \quad (2-62)$$

$$\frac{\partial K}{\partial G_c} = \frac{S_L}{G_c^2 \delta_L}, \quad (2-63)$$

$$\mu_K = \sqrt{\left( \frac{S_L}{G_c^2 \delta_L} \mu_{G_c} \right)^2} = \frac{S_L}{G_c^2 \delta_L} \mu_{G_c}. \quad (2-64)$$

A Tab. 2.9 apresenta a incerteza experimental calculada para o número de Karlovitz em misturas de metano/ar no tubo de 6 mm de diâmetro. É possível observar que a incerteza relacionada ao número de Karlovitz possui comportamento semelhante aquela relacionada ao  $G_c$ , com os maiores valores na região da estequiometria.

Tabela 2.9: Incertezas experimentais do número de Karlovitz calculadas para misturas de metano/ar/diluyente e  $D = 6$  mm.

Mistura	Riqueza	Incerteza K ( $\pm$ )
CH <sub>4</sub> 0%	0,71	0,0036
CH <sub>4</sub> 0%	0,97	0,033
CH <sub>4</sub> 0%	1,2	0,013
CH <sub>4</sub> 30% CO <sub>2</sub>	0,8	0,018
CH <sub>4</sub> 30% CO <sub>2</sub>	0,99	0,032
CH <sub>4</sub> 30% CO <sub>2</sub>	1,1	0,014

## 2.2.5

### Procedimento experimental

Para realizar os ensaios experimentais, a bancada foi montada no Laboratório de Combustão e Turbulência da PUC-Rio, de forma a possibilitar a visualização do retorno de chama dentro do tubo. Cada vazão de gás é determinada de forma a mapear um campo de vazões no qual é observado o limite de retorno de chama. Os primeiros experimentos foram realizados para misturas de metano/ar, com o propósito de validar os resultados de acordo com os encontrados na literatura [6].

Para realizar os experimentos sem diluição do combustível por gás inerte, a vazão de ar é fixada de forma a variar apenas a vazão de combustível. Então, a vazão de combustível é regulada até o retorno de chama ser observado. Este

procedimento é repetido de forma a mapear o retorno de chama de misturas ricas, pobres e a região da estequiometria.

A Fig. 2.20 mostra o mapeamento das vazões críticas para o retorno de chama de misturas de propano/ar para o tubo de 6 mm de diâmetro interno ( $D$ ). O interior da região delimitada representa a zona de retorno de chama. As misturas ricas são aquelas situadas acima e a esquerda dos símbolos, e as pobres abaixo e a direita destes. A vazão crítica máxima obtida para o tubo de 6 mm é de  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ . A composição estequiométrica situa-se, grosso modo, no limite superior direito dos símbolos. Este mapeamento é realizado durante os experimentos, a fim de garantir um recobrimento o mais completo possível do espaço de variação paramétrica e, também, determinar a necessidade de cambiar medidores de vazão para cobrir toda a faixa de retorno de chama.

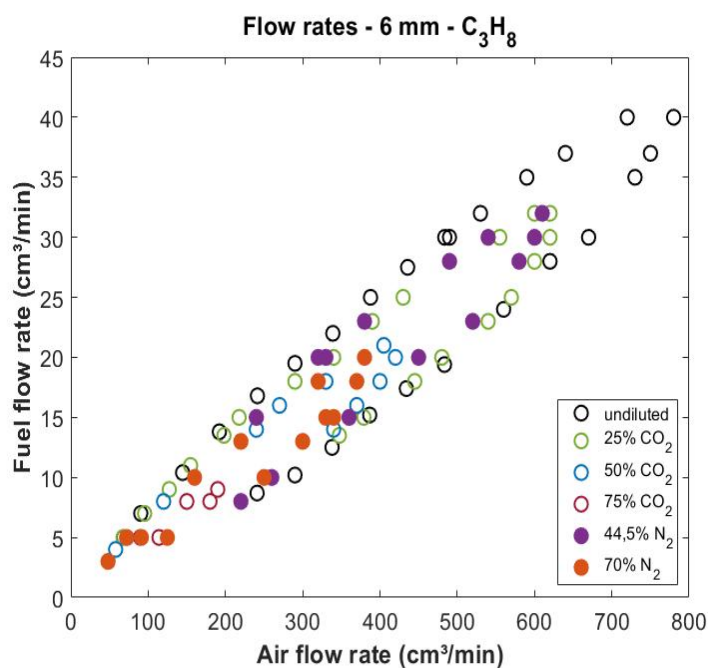


Figura 2.20: Mapeamento das vazões de ar e combustível utilizadas no experimento para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 6 mm de diâmetro interno, diferentes diluições por  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

O mesmo procedimento é realizado para as misturas de metano/ar/diluyente. Todos estes resultados “brutos” para as misturas de interesse estão mostrados no Apêndice A. A análise dos resultados experimentais será feita no capítulo 3.

Para realizar os experimentos com diluição, as vazões de combustível e diluyente são fixadas. Dessa forma, a proporção de diluição é garantida para cada ponto experimental. Com as vazões de diluyente e combustível fixadas, a vazão de ar é variada de forma a encontrar o fenômeno do retorno de

chama. Tanto os experimentos envolvendo metano com diluição quanto os experimentos envolvendo propano com diluição foram feitos nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm de diâmetro interno. Mais dados das vazões brutas críticas para o *flashback* podem ser encontrados no Apêndice A.



### 3

## Resultados e discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados numéricos e experimentais obtidos para as misturas de metano, diluente ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) e ar e, também, para misturas nas quais o propano comercial substitui completamente o  $\text{CH}_4$ . Primeiro, são apresentados os resultados numéricos de velocidades de propagação e as espessuras de chama, e os números adimensionais relacionados são discutidos. As Figs. 3.1 e 3.2 apresentam um mapeamento, sob forma de um diagrama ternário, dos pontos experimentais obtidos para as misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$  e propano/ar/ $\text{CO}_2$ . Embora a diluição por  $\text{CO}_2$  dos combustíveis possa chegar à 75 %, estas figuras permitem constatar que a máxima fração molar destes diluentes nas misturas não ultrapassa 5 e 16 % para as misturas de metano e propano, respectivamente. Ainda assim, o efeito sobre o retorno de chama é significativo, como será mostrado neste capítulo.

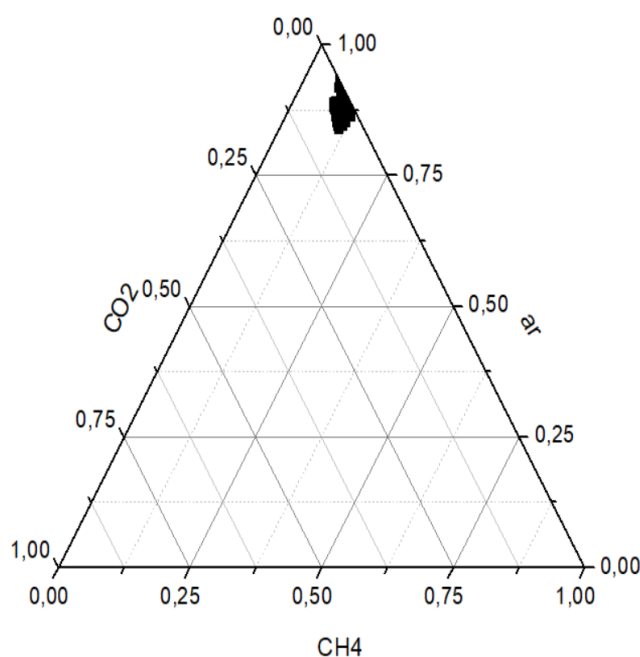


Figura 3.1: Diagrama ternário dos pontos experimentais das misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$  estudadas.

No que diz respeito aos resultados experimentais, a apresentação adota diferentes representações, de forma a evidenciar os parâmetros de controle

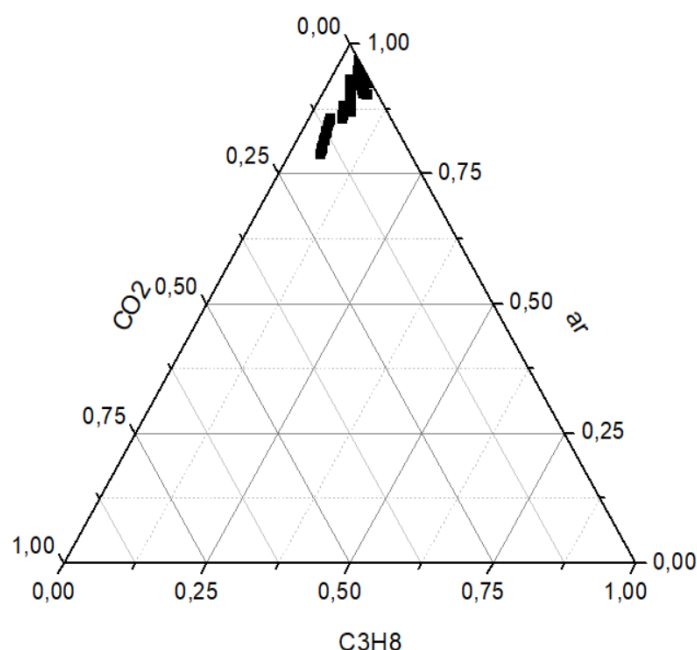


Figura 3.2: Diagrama ternário dos pontos experimentais das misturas de propano/ar/ $\text{CO}_2$  estudadas.

do retorno de chama. Inicialmente, os resultados são discutidos utilizando a representação clássica de limite de *flashback* como função da vazão total da mistura reagente e da porcentagem de combustível nesta. Depois, mostra-se o gradiente de velocidade crítico como função da riqueza da mistura. Finalmente, são apresentadas as correlações entre números adimensionais desenvolvidas.

A Fig. 3.3 ilustra as chamas de propano e ar estudadas em três situações típicas:

(1) A de uma chama correspondente a uma mistura pobre, estabilizada no exterior do tubo, para um valor de gradiente de velocidade superior ao crítico. A superfície desta chama é lisa e sua extremidade superior é fechada, o que é característico de chamas com número de Lewis próximo de um.

(2) A de uma chama rica, estabilizada no exterior do tubo, para um valor de gradiente de velocidade distante do crítico. A superfície da chama chama é caracterizada por ondulações que refletem as instabilidades intrínsecas características das chamas em que o número de Lewis é inferior a um [8]. A jusante desta superfície, observa-se uma pluma, na qual o excesso de  $\text{CO}$  e de  $\text{H}_2$  presente é oxidado pelo  $\text{O}_2$  do ar ambiente.

(3) A de uma chama que se propaga em mistura rica, característica do momento em que o valor do gradiente de velocidade se torna inferior ao valor crítico, e a chama penetra no tubo de quartzo. Quando comparada às situações anteriores, percebe-se claramente que a chama não é axisimétrica,

apresentando neste instante transitório, uma superfície tridimensional.

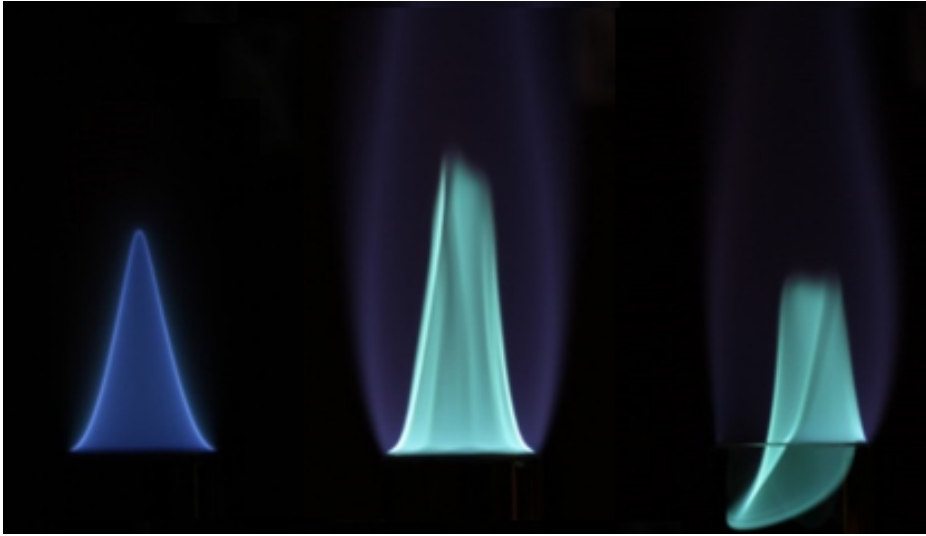


Figura 3.3: Chamas em misturas de propano/ar obtidas experimentalmente no Laboratório de Combustão e Turbulência da PUC-Rio. (1) mistura pobre, chama estabilizada no exterior do tubo ( $D = 17$  mm), (2) mistura rica, chama estabilizada no exterior do tubo, (3) mistura rica, chama no momento do *flashback*.

### 3.1

#### Determinação das propriedades de chama

Nesta seção, são discutidos resultados numéricos obtidos para cada mistura: a velocidade de propagação de chama, as espessuras de chama calculadas e as correlações entre números adimensionais desenvolvidas no presente trabalho. É feito um cálculo numérico da velocidade da frente de chama laminar utilizando o software CHEMKIN, da Ansys, com o modelo GRI 3.0 [10] de termodinâmica, transporte e reações químicas para as misturas de metano e o modelo San Diego MECH [9] para misturas de propano. São utilizadas riquezas ( $\phi$ ) que englobam a faixa utilizada nos experimentos, ou seja, variando de 0,55 a 1,6. São comparados resultados para misturas envolvendo os gases metano e propano.

As Figs. 3.4 e 3.5 apresentam uma comparação entre as máximas velocidades de propagação da frente de chama laminar obtidas com diferentes diluições por  $\text{CO}_2$  ou por  $\text{N}_2$ . Os símbolos pretos representam a diluição por  $\text{CO}_2$  e os símbolos azuis representam a diluição por  $\text{N}_2$ . Observa-se que a diluição molar por  $\text{CO}_2$  exerce um efeito mais importante sobre  $S_L$  do que a diluição por  $\text{N}_2$ . Por exemplo, para 50 % de diluição na chama de metano, os valores de  $S_L$  são de 32,8 e 37,9 cm/s para o  $\text{CO}_2$  e para o  $\text{N}_2$ . De modo análogo, para

a chama de propano, a velocidade de 20 cm/s corresponde a diluições por  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  de 48,9 % e 69,5 %, respectivamente. Dessa forma, como o valor de  $S_L$  exerce um papel preponderante no de  $G_c$ , a análise destes resultados permite que sejam utilizadas diluições de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  que correspondam ao mesmo valor de  $S_L$ . Desta forma, caso existam, efeitos outros que os devidos à variação de  $S_L$  com o composto diluente poderão ser evidenciados quando do retorno de chama.

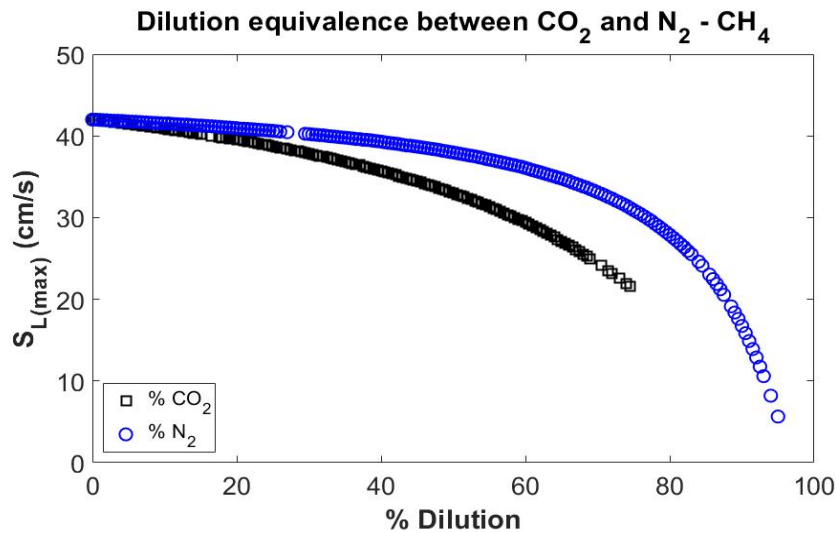


Figura 3.4: Máxima velocidade da frente de chama laminar para misturas estequiométricas de metano/ar/diluyente, como função da porcentagem do diluyente.

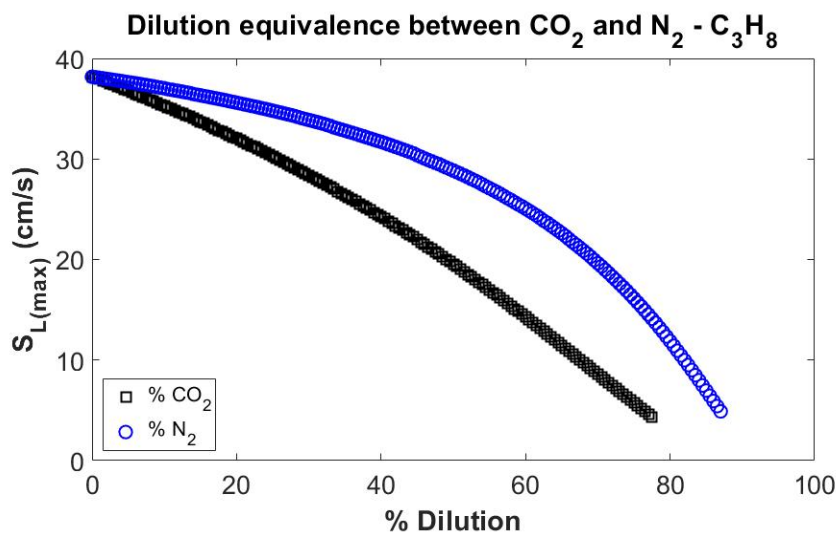


Figura 3.5: Máxima velocidade da frente de chama laminar para misturas estequiométricas de propano/ar/diluyente, como função da porcentagem do diluyente.

### 3.1.1

#### Velocidade de propagação da frente de chama laminar

Primeiro, são determinadas as velocidades de propagação da frente de chama laminar para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente. Estes cálculos, clássicos, tem por finalidade constituir uma base de dados de valores de  $S_L$  como função da composição da mistura.

Para o gás metano, é considerada inicialmente a mistura metano/ar. Depois, é calculada a velocidade de propagação da frente de chama laminar para misturas de metano/ar/diluyente. Esses têm por finalidade caracterizar a influência da diluição por  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  na mistura. Os diluentes são variados entre 0 e 75% em volume no combustível.

Para o gás propano, é considerada inicialmente a mistura propano/ar o que permite comparar com resultados presentes na literatura e, também, com os resultados obtidos envolvendo as misturas propano/ar/ $\text{CO}_2$  e propano/ar/ $\text{N}_2$ , variando a diluição de ambos os diluentes entre 0% e 75% em volume no combustível. A diluição volumétrica no propano é maior do que a utilizada com o metano, para ser equivalente à mesma velocidade de propagação para os dois gases.

A Figs. 3.6 e 3.7 apresentam os resultados da velocidade de propagação da frente de chama laminar, densidade e temperatura dos gases queimados para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente, respectivamente. Nestas figuras, cada curva representa uma diluição do combustível. Portanto, é possível observar como o aumento da concentração de diluyente na mistura reduz a velocidade de propagação de chama e a temperatura dos gases queimados, porém tem efeito inverso na densidade. Estas figuras também permitem observar que a faixa de riquezas para a qual é possível obter solução numérica é reduzida à medida que a diluição do combustível aumenta. Espere-se que esta redução seja acompanhada, nos experimentos, da diminuição correspondente nos limites de *flashback*.

Pode-se observar, também, em ambas as figuras que o máximo valor da velocidade de propagação de chama se encontra deslocado a direita da estequiometria, aproximadamente na riqueza 1,04. É possível observar, também, que a velocidade da frente de chama para misturas de propano/ar (ordem de 450 mm/s – sem diluição) é maior que para misturas metano/ar (ordem de 380 mm/s – sem diluição). O mesmo também pode ser observado na temperatura, onde para a mistura de propano sem diluição é da ordem de 2300 K e para a mistura de metano sem diluição é da ordem de 2250 K. A densidade dos produtos de combustão, tanto propano quanto metano sem diluição, é da ordem de  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ .

Nestas figuras também é possível constatar que os valores extremos de  $S_L$  e de  $\rho$  ocorrem, para uma dada diluição, para riquezas distintas. Como indicado no Cap. 2, estes extremos estão associados à dificuldade de se determinar o número de Zel'dovich com a formulação clássica.

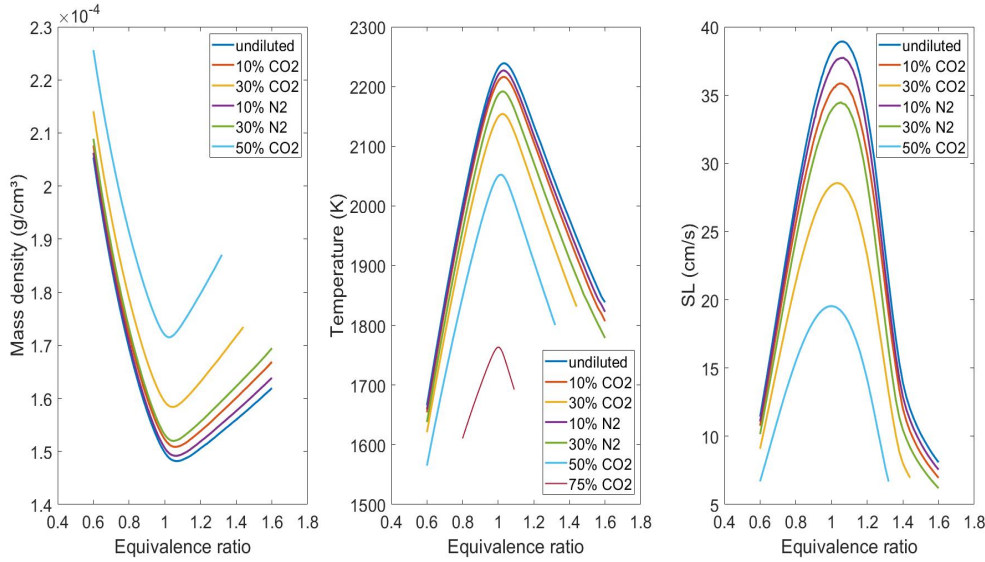


Figura 3.6: Densidade e temperatura dos gases queimados, velocidades de propagação da frente de chama laminar calculadas para misturas metano/ar/diluyente.

Os resultados podem ser comparados para misturas envolvendo metano e propano na Tab. 3.1, onde as diferentes propriedades da chama são dadas em função do diluente molar e das frações de massa usadas no estudo. Essas propriedades são os valores máximos calculados da temperatura da chama adiabática e da velocidade da chama. Nesta tabela, pode ser verificado que, à medida que a concentração do diluente é aumentada, tanto a temperatura da chama adiabática quanto a velocidade da chama diminuem. Espera-se que esse comportamento influencie diretamente os valores  $G_c$  medidos, também dados nesta tabela, mas cuja discussão é postergada para a seção 3.2.2.

### 3.1.2

#### Espessura de chama: comparação das diferentes definições

No modelo conceitual de retorno de chama, a espessura de chama laminar que se propaga livremente é peça central. De fato, a distância de penetração da chama na camada limite no momento do *flashback* é suposta proporcional a esta espessura. Por isto, nesta seção diferentes definições são comparadas e o efeito da composição da mistura sobre estas quantificado.

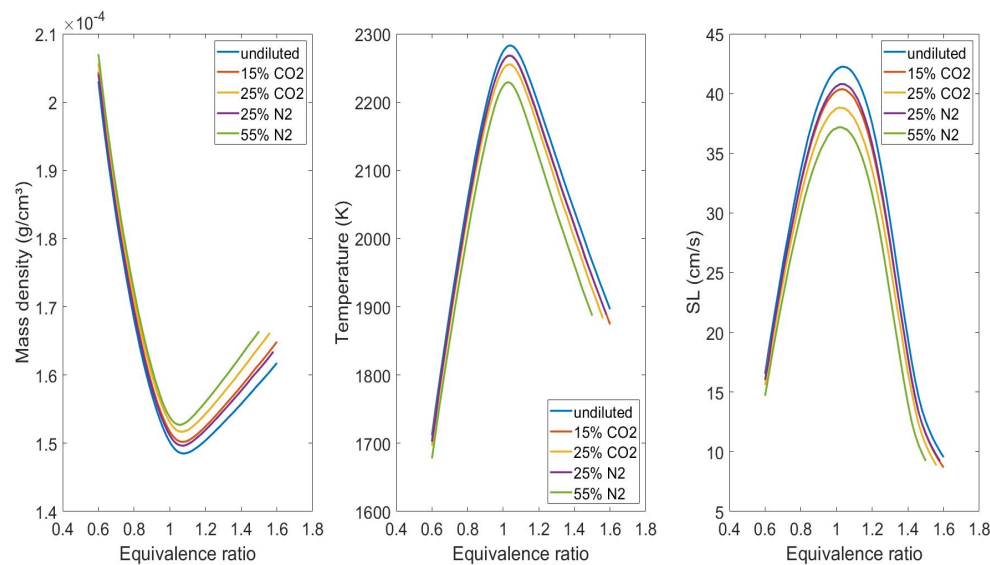


Figura 3.7: Densidade e temperatura dos gases queimados, velocidades de propagação da frente de chama laminar calculadas para misturas propano/ar/diluyente.

Tabela 3.1: Comparação entre a influência das diluições na máxima velocidade da chama para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.

Fuel	Diluyente	% molar	% massa	$S_{L,max}$ (cm/s)	$T_b$ (K)	$G_{c,max}$ (1/s)
CH <sub>4</sub>	-	-	-	38,4	2.236	462
	CO <sub>2</sub>	15	25	35,4	2.214	372
		30	55	28,2	2.136	246
	N <sub>2</sub>	15	17	37,2	2.215	396
		30	43	33,9	2.178	334
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	-	-	41,8	2.283	675
	CO <sub>2</sub>	15	15	39,9	2.265	655
		25	25	38,4	2.252	575
	N <sub>2</sub>	25	17	40,4	2.265	627
		55	43	36,8	2.227	473

Para determinar as espessuras de chama, são consideradas as quatro definições apresentadas na seção 2.1.2. Para todas as definições, são calculadas a espessura para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente como função da riqueza e da porcentagem de diluyente no combustível. Para calcular a espessura de chama são utilizados os resultados obtidos com o software CHEMKIN do cálculo da velocidade da frente de chama laminar: a distribuição da velocidade, temperatura, e da taxa de liberação de calor ao longo da chama.

Primeiro, são comparadas as quatro definições de espessuras em função da diluição tanto para misturas de metano/ar/diluyente quanto para de pro-

pano/ar /diluyente. As Figs. 3.8 e 3.9 apresentam os resultados obtidos para misturas de metano/ar/diluyente, respectivamente, para uma variação de 0% a 30% de cada diluyente ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) para as misturas de metano e de 0% a 55% para as misturas de propano. Portanto, é possível observar o comportamento das quatro diferentes definições de espessuras de chama. Em particular, os menores valores da espessura de chama, em todos os casos, se encontram na região da estequiometria. Todas as definições de espessura de chama apresentam um comportamento semelhante entre si, isto é, a espessura de chama aumenta à medida que os valores de riqueza aumentam ou diminuem. Estas figuras também permitem constatar que a espessura baseada na taxa de calor e a clássica, baseada nas propriedades da mistura, exibem valores menores do que a baseada na máxima derivada parcial da temperatura e a da correlação de Blint.

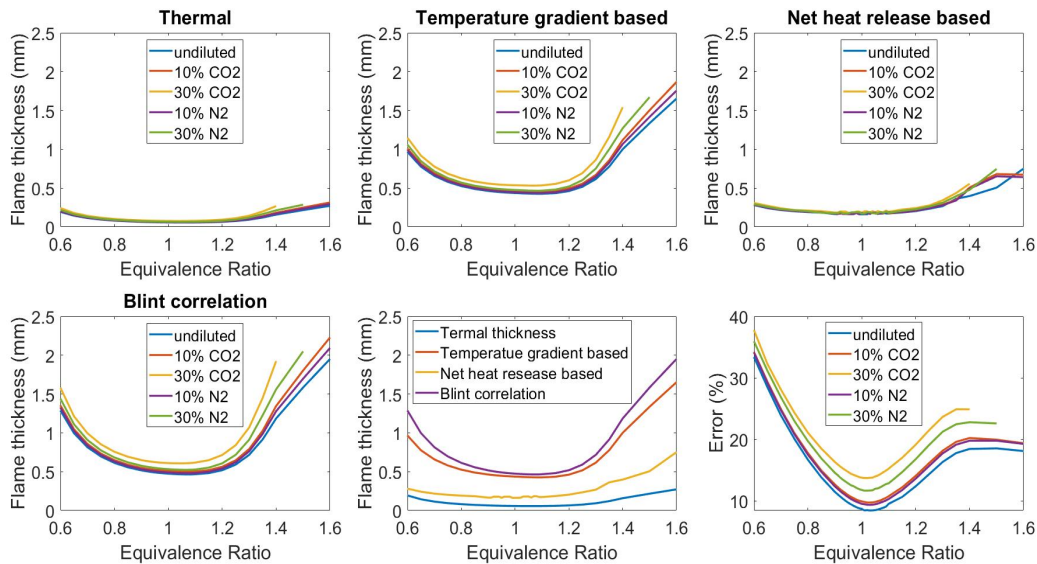


Figura 3.8: Influência da variação da composição da mistura de metano/ar/diluyente sobre os valores calculados com os quatro modelos de espessura de chama: térmica, baseada no gradiente de temperatura, baseada na taxa de liberação de calor e a correlação de Blint. Comparação entre os modelos de espessura de chama para uma mistura de metano/ar. Erro relativo entre a espessura de chama baseada na máxima derivada espacial da temperatura e a correlação de Blint para misturas de metano/ar/diluyente.

A partir dos resultados obtidos, também é possível comparar como se comporta a espessura de chama em relação à diluição. As Figs. 3.8 e 3.9 também mostram o comportamento com o aumento da diluição de cada uma das definições das espessuras de chama para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente, respectivamente. Nas regiões próximas à estequiometria,



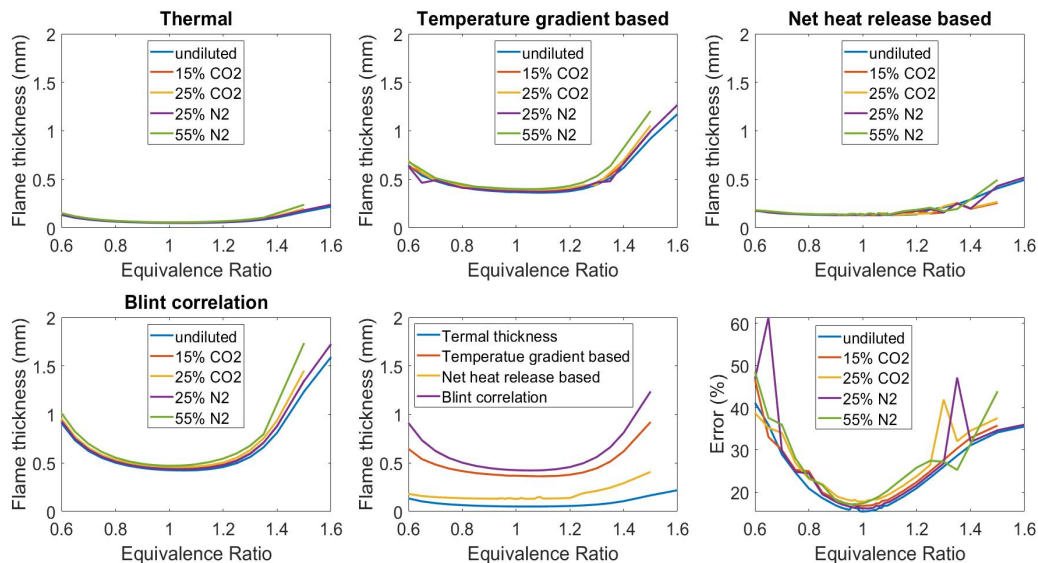


Figura 3.9: Influência da variação da composição da mistura de propano/ar/diluyente sobre os valores calculados com os quatro modelos de espessura de chama: térmica, baseada no gradiente de temperatura, baseada na taxa de liberação de calor e a correlação de Blint. Comparação entre os modelos de espessura de chama para uma mistura de propano/ar. Erro relativo entre a espessura de chama baseada na máxima derivada espacial da temperatura e a correlação de Blint para misturas de metano/ar/diluyente.

a variação da espessura de chama com a diluição é pequena. É possível observar que à medida que a diluição é aumentada, a espessura de chama aumenta. Porém, esse aumento é pequeno visto que o valor da espessura baseada no gradiente de temperatura vai de 0,16 mm e aumenta para 0,182 mm quando a diluição vai de 0% a 30% de  $\text{CO}_2$ . Todas as espessuras de chama calculadas apresentam comportamento análogo em relação a diluição.

Os resultados mostram que a espessura baseada na taxa de liberação de calor e a clássica (baseada nas propriedades da mistura) assumem valores muito pequenos quando comparados à espessura de chama baseada na máxima derivada da temperatura (que é a mais utilizada e aceita na literatura). A correlação de Blint é aquela que melhor aproxima a espessura de chama baseada na máxima derivada da temperatura.

Também é apresentado, nas Figs. 3.8 e 3.9, o erro relativo entre a espessura de chama baseada na máxima derivada espacial da temperatura e a correlação de Blint para as misturas de interesse. Em ambas, é possível observar que o erro mínimo ocorre na região da estequiometria, que é a principal região de interesse do presente trabalho. Na mistura de metano/ar, o erro mínimo é da ordem de 8% e na mistura de propano/ar é da ordem de 17%. Para ambas

as misturas, na faixa de riquezas utilizadas nos experimentos,  $0,7 < \phi < 1,3$ , o erro da correlação de Blint é inferior a 25%.

A influência da diluição sobre a espessura de chama obtida para riqueza unitária também é apresentada nas Figs. 3.10 e 3.11. Por exemplo, à maior diluição por  $\text{CO}_2$  corresponde a uma espessura 28 % maior que a do combustível não diluído, quando é considerada a definição baseada na derivada da temperatura. Nestas figuras, é possível observar, mais precisamente, como o valor da espessura se comporta com o aumento da diluição. Tanto a definição clássica (baseada nas propriedades), quanto a baseada na taxa de liberação de calor levam a uma espessura pequena para uma mistura de metano/ar, 0,0582 mm e 0,163 mm (0% diluição), respectivamente. Para uma mistura de propano ar (0% diluição) obtém-se uma espessuras de 0,0515 mm e 0,13 mm, respectivamente. A utilização da correlação de Blint e a espessura baseada na máxima derivada espacial da temperatura resultam em valores maiores como 0,474 mm e 0,436 mm para a mistura de metano/ar e 0,368 mm e 0,425 mm para uma mistura de propano/ar.

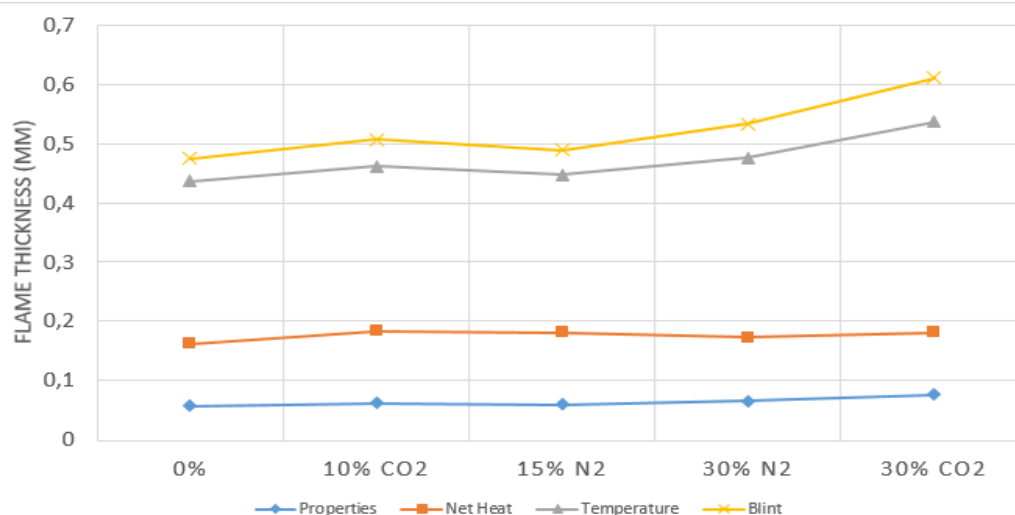


Figura 3.10: Variação da espessura de chama com a diluição para uma mistura estequiométrica de metano/ar/diluyente para mistura estequiométrica.

As Figs. 3.12 e 3.13 apresentam para, três riquezas diferentes, a variação da espessura de chama com a diluição em misturas de metano e de propano, respectivamente. Nestas figuras, são mostradas uma comparação entre as espessuras baseadas na máxima derivada espacial da temperatura e na correlação de Blint. Em ambas as figura,s é possível observar o efeito da diluição nas duas definições consideradas. Em particular, a diluição por 30% de  $\text{CO}_2$  aumenta mais a espessura ( $\phi = 0,6$ , 0,96 mm para 1,14 mm) que a diluição de 30% de

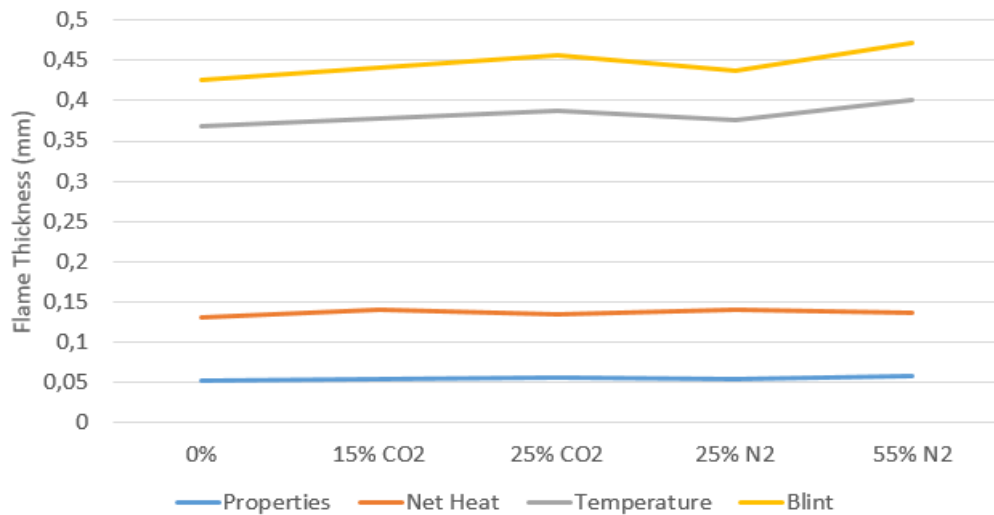


Figura 3.11: Variação da espessura de chama com a diluição para uma mistura estequiométrica de propano/ar/diluyente para mistura estequiométrica.

N<sub>2</sub> ( $\phi = 0,6$ , 0,96 mm para 1,06 mm) para uma mistura de metano. Já na mistura de propano, o aumento da espessura de chama pela diluição é menos acentuado ( $\phi = 0,6$ , 0,910 mm sem diluição para 0,956 mm com diluição).

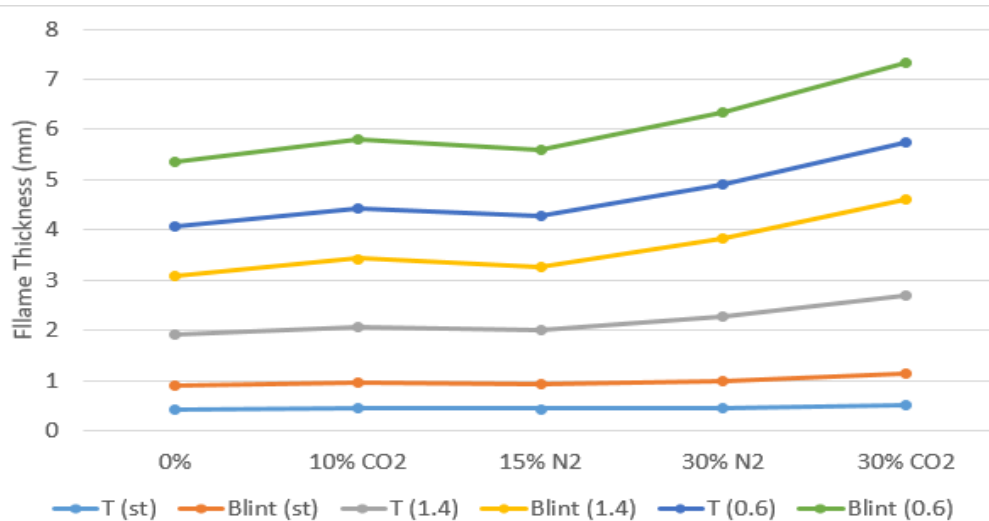


Figura 3.12: Variação da espessura de chama com a diluição para misturas propano/ar/diluyente com riquezas: 0,6, 1,0 e 1,4. Os números entre parêntesis representam a riqueza da mistura.

Os resultados mostram que a definição baseada na taxa de liberação de calor não aproximam de forma adequada a espessura de chama baseada no gradiente de temperatura. Embora a definição de Blint seja uma aproximação adequada, no restante do trabalho será usada a espessura baseada no gradiente de temperatura.

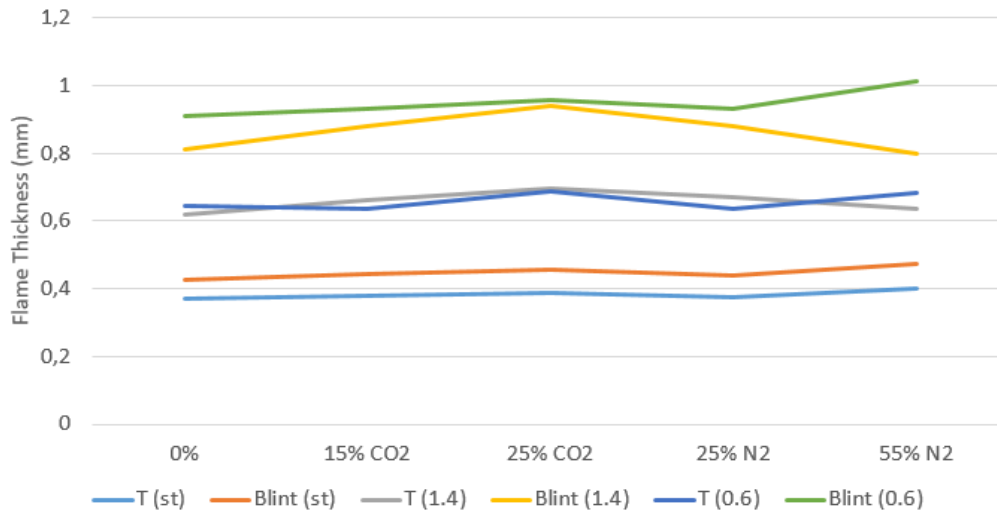


Figura 3.13: Variação da espessura de chama com a diluição para misturas metano/ar/diluyente com riquezas: 0,6, 1,0 e 1,4. Os números entre parêntesis representam a riqueza da mistura.

### 3.1.3

#### Número de Zel'dovich e número de Lewis

Como etapa preliminar no processo de otimização descrito na seção 2.1.4, é obtida a integral da taxa de liberação de calor como função da composição das misturas estudadas, isto é:

$$I = \int_{\theta=0}^{\theta=1} \dot{q}_{num} d\theta. \quad (3-1)$$

onde  $\dot{q}_{num}$  é a taxa de liberação de calor, calculada usando mecanismos de cinética detalhada e  $\theta$  é a variável de progresso baseada na temperatura.

Essa integral pode ser observada na Fig. 3.14, onde estão representados os resultados para as misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$  e propano/ar/ $\text{CO}_2$ . Nesta figura, é possível observar que a integral da taxa de liberação de calor possui comportamento similar ao da velocidade da frente de chama laminar, com o máximo na região da estequiometria. Para as misturas de metano/ar, a máxima integral é da ordem de  $12 \cdot 10^8 \text{ W/m}^3$  e, para as misturas de propano, é de  $16 \cdot 10^8 \text{ W/m}^3$ . Esses resultados, para as misturas de interesse, estão mostrados sob a forma de um “fit” numérico no Apêndice B.

A partir da metodologia desenvolvida na seção 2.1.4, é possível calcular o número de Zel'dovich para cada caso estudado no presente trabalho, bem como os parâmetros  $n$  e  $m$  presentes na expressão da taxa de liberação de calor, Eq. 2-38, e o erro da aproximação em relação à simulação com mecanismos cinéticos detalhados.

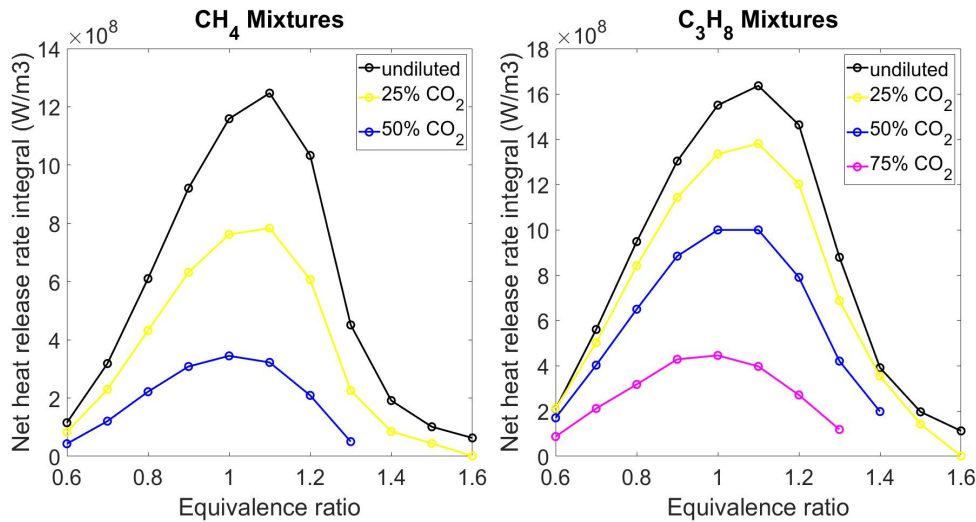


Figura 3.14: Integral de normalização da taxa de liberação de calor como função da riqueza para cada caso de otimização utilizado no cálculo do número de Zel'dovich. Misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$  e propano/ar/ $\text{CO}_2$ .

A Fig. 3.15 apresenta os resultados encontrados para o número de Zel'dovich em misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente com o diluyente variando entre 0% e 75%. Como já havia sido antecipado no Cap. 2, a formulação proposta neste trabalho não apresenta singularidade na região da estequiometria. É possível observar que para misturas de metano/ar sem diluição o número de Zel'dovich varia entre 2 e 5,2. Quando o metano é diluído por 50% de  $\text{CO}_2$ , o número de Zel'dovich varia entre 3,5 e 7. Já para as misturas de propano sem diluição, o número de Zel'dovich varia entre 2 e 11. Na formulação clássica, representada na Fig. 2.9, na região da estequiometria o número de Zel'dovich tende a zero em todas as diluições estudadas. O número de Zel'dovich para  $\phi = 1$  é de  $\beta = 2,3$  e  $2,47$  para misturas de metano e propano, respectivamente. É interessante observar que, exceto para misturas muito pobres ou muito ricas, o número de Zel'dovich não pode ser considerado “grande”. Esses resultados, para as misturas de interesse, estão mostrados sob a forma de um “fit” numérico no Apêndice B.

A Fig. 3.16 mostra o comportamento do parâmetro  $m$ . Para as misturas de metano/ar/diluyente,  $m$  varia entre 2 e 30. Para misturas pobres, os valores são quase constantes ( $\approx 16$ ) um aumento significativo ocorre na região com riquezas entre 1 e 1,2. A partir da riqueza 1,2,  $m$  decresce até a riqueza 1,6. Para as misturas de propano/ar/diluyente, os valores de  $m$  variam entre 2 e 20. Exibindo comportamento não monotônico entre as riquezas 0,6 e 1,2 e, em seguida, um comportamento decrescente a partir da riqueza 1,3 até a 1,6.

A Fig. 3.17 apresenta o comportamento do parâmetro  $n$  encontrado pela

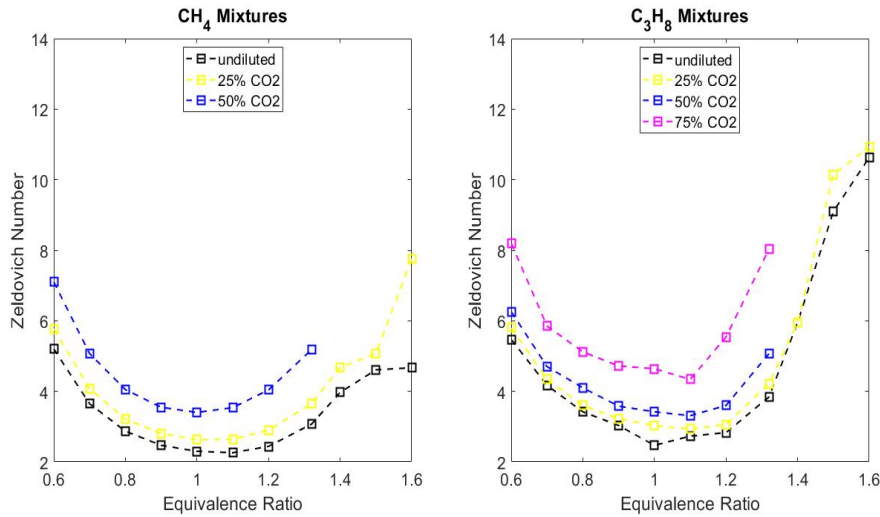


Figura 3.15: Número de Zel'dovich calculado com a metodologia desenvolvida para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.

otimização. É possível observar que, para as misturas de metano/ar/diluyente,  $n$  varia aproximadamente entre 1 e 120, com os valores mais altos próximos da estequiometria. Para as misturas pobres, este apresenta um comportamento crescente e para as misturas ricas até 1,2 apresenta um comportamento decrescente. Para  $\phi > 1,3$  o valor é quase constante, com  $n \approx 1$ . Este parâmetro não apresenta variação significativa com o aumento da diluição. Já para as misturas de propano/ar/diluyente, o comportamento de  $n$  é constante entre as riquezas 0,6 e 1,1, com exceção da riqueza 0,6 no caso sem diluição, com valor uma ordem de grandeza acima. A partir da riqueza unitária, apresenta comportamento decrescente até a riqueza 1,2. Como nas misturas de metano, para  $\phi > 1,3$  apresenta um comportamento constante com valores de  $n \approx 1$ .

É interessante ressaltar que ambos os parâmetros  $m$  e  $n$  são pouco dependentes da diluição do combustível por  $\text{CO}_2$  tanto nas misturas de metano quanto nas misturas de propano. Além disso, é notável que para  $\phi \ll 1$  ou  $\phi \gg 1$ , os valores de  $m$  sejam muito semelhantes para ambas as misturas combustíveis. Como indicado no Cap. 2, isto é associado a uma hipótese de equilíbrio para o reagente deficitário. Assim, pode ser especulado que o processo de equilíbrio que controla o decréscimo inicial da taxa de reação ocorre com  $\Delta H/R = m/2$  de aproximadamente 15 para misturas pobres e  $\approx 2$  para as ricas.

A norma euclidiana do erro da taxa de liberação de calor entre a simulação numérica com mecanismos cinéticos detalhados e a formulação proposta é apresentada na Fig. 3.18. Para as misturas de metano/ar/diluyente, o erro varia entre 1 % e 5 %. Já para as misturas de propano/ar/diluyente, varia

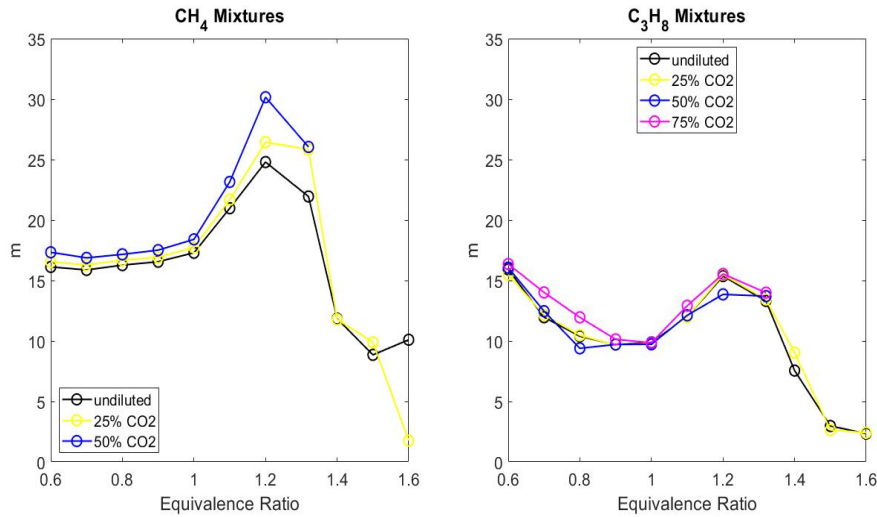


Figura 3.16: Parâmetro  $m$  calculado para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.

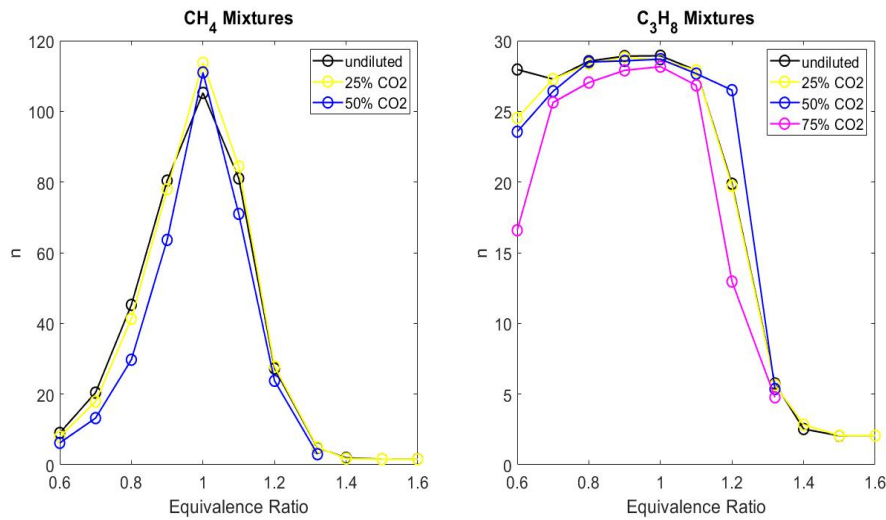


Figura 3.17: Parâmetro  $n$  calculado para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.

entre 2 % e 7 %.

A partir do número de Zel'dovich, é possível obter o número de Lewis por meio da correlação apresentada na seção 2.1.3 [26]. Por simplicidade, a ordem de reação com respeito ao combustível e ao oxidante é suposta idêntica, isto é, são considerados  $m = n = 1$ .

A Fig. 3.19 apresenta os resultados obtidos para o número de Lewis de misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente. Esta figura mostra que o número de Lewis decresce continuamente com a riqueza e tende assintoticamente para os valores correspondentes aos limites, isto é, 0,81 e 0,95 para



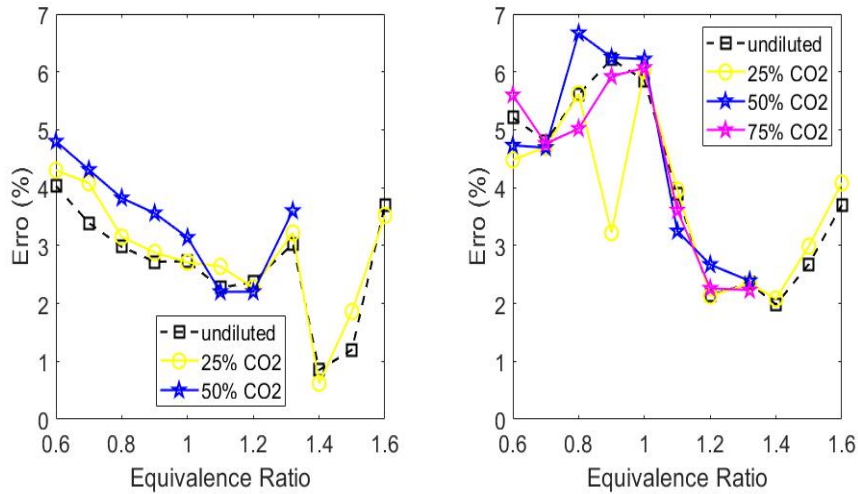


Figura 3.18: Erro entre otimização e simulação numérica realizada no CHEM-KIN para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.

misturas pobres e ricas de metano e 1,48 e 0,88 para misturas pobres e ricas de propano. Nas misturas de metano e propano, é possível observar, também, a influência da diluição, ou seja, quanto mais diluyente é adicionado, menor é o valor do número de Lewis. Este comportamento é consistente com a diminuição da difusividade térmica das misturas diluídas devido ao menor valor desta propriedade para o  $\text{CO}_2$ ,  $0,095 \text{ cm}^2/\text{s}$  do que para o  $\text{N}_2$ ,  $0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

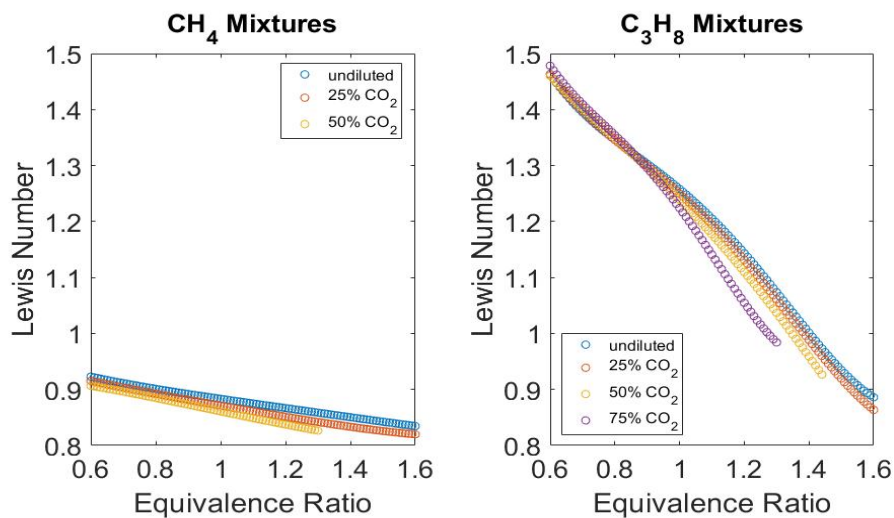


Figura 3.19: Número de Lewis calculado com a formulação apresentada na seção 2.1.3 para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente.



## 3.2

### Retorno de chama em escoamentos laminares

Inicialmente, de forma a obter resultados experimentais que possam ser comparados diretamente com aqueles disponíveis na literatura, foram feitos experimentos em tubos de quartzo de diâmetros internos variados (4, 5, 6, 8 e 17 mm).

Em seguida, para colocar em evidência o comportamento e a influência da diluição no retorno de chama, foram realizados experimentos variando a porcentagem da diluição no combustível. Foram utilizados 2 diluentes diferentes,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ . Como explicado no Cap. 2, o  $\text{CO}_2$  não é um gás quimicamente inerte, em particular devido a reação *water-gas shift* que afeta o equilíbrio dos produtos de combustão e, por isto, é feita a comparação com a diluição pelo gás  $\text{N}_2$ .

#### 3.2.1

##### Limites de *flashback* para diferentes diâmetros

Os primeiros experimentos foram realizados para misturas de metano/ar a fim de validá-los por comparação com os resultados existentes na literatura. A Fig. 3.20 mostra, num plano (vazão total, % de combustível na mistura) os limites de retorno de chama, para misturas de metano/ar. Cada ponto representa a fronteira do fenômeno do retorno de chama para uma composição de mistura diferente. As diferentes curvas (símbolos) representam os diâmetros de tubo utilizados, a curva mais à esquerda sendo aquela correspondente ao menor diâmetro (4 mm) e a mais à direita ao maior diâmetro (17 mm). As curvas tracejadas representam os resultados clássicos encontrados na literatura para uma mistura de metano/ar em um tubos de 5,77 mm, 8,79 mm e 15,5 mm [2].

O retorno de chama é observado no interior de cada zona delimitada pelos pontos, logo, pode-se observar que, à medida que o diâmetro do tubo aumenta, a zona de propensão ao retorno de chama aumenta. Esta figura também permite validar a metodologia experimental utilizada por comparação com os dados encontrados na literatura. A principal diferença entre estes resultados e os da literatura é o deslocamento no eixo vertical, devido à composição dos gases utilizados. Enquanto na literatura é utilizado gás natural de composição desconhecida (estequiometria  $\approx 9\%$  molar), no presente trabalho é utilizado metano 2.0 (estequiometria  $\approx 9,51\%$  molar). Assim, é possível compreender o deslocamento do eixo vertical como sendo devido a esta diferença. Na vizinhança da estequiometria, onde ocorrem as máximas vazões totais para as quais o retorno de chama é observado, e à medida que a mistura se distancia da

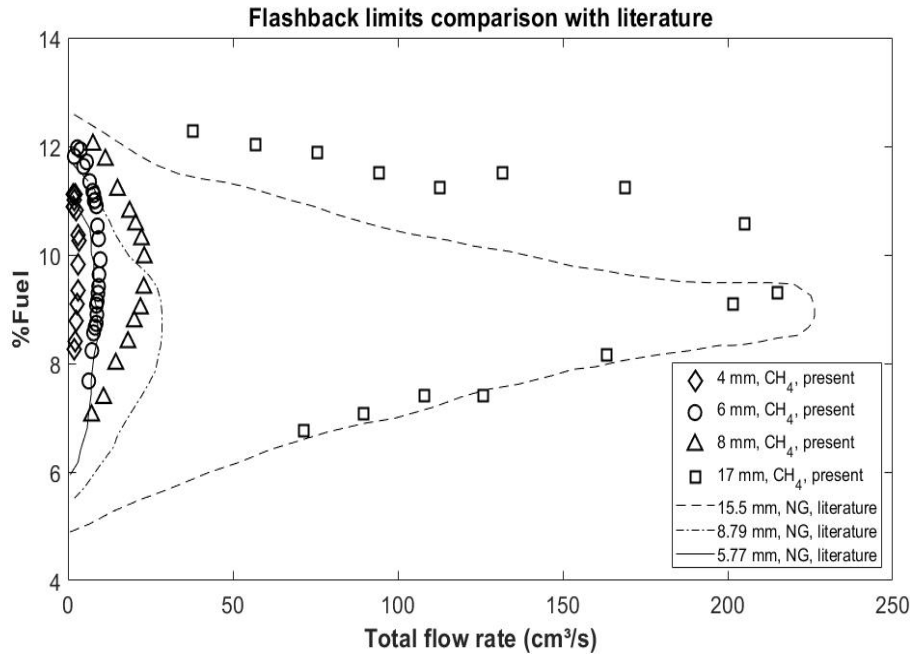


Figura 3.20: Validação dos resultados experimentais em relação a representação clássica dos limites de *flashback* presentes na literatura [2]

estequiometria, as vazões totais críticas diminuem. No caso do tubo de 17 mm, a vazão máxima é da ordem de  $215 \text{ cm}^3/\text{s}$  para uma porcentagem de 9,3% de combustível. A medida que essa porcentagem aumenta ou diminui, a vazão total diminui. No ponto onde se tem 11,89 % de combustível, a vazão crítica é de  $75,67 \text{ cm}^3/\text{s}$  e, quando se tem 6,76% de combustível, esta vazão crítica é de  $71,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

As Figs. 3.21 e 3.22 mostram, numa representação idêntica à da Fig. 3.20, os limites de retorno de chama para misturas considerando a diluição por  $\text{CO}_2$  ou por  $\text{N}_2$ . Estas figuras apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para misturas de metano/ar e de propano/ar.

A partir destes resultados, pode-se observar que, à medida que se aumenta a porcentagem de diluente no combustível, a região delimitada pela curva é reduzida, de forma a reduzir a propensão ao *flashback*. Assim como na Fig. 3.20, a vazão máxima ocorre na região da estequiometria e à medida que a composição se distancia da riqueza unitária, a vazão total para a qual o retorno de chama é observado diminui. À medida que é aumentada a diluição, a vazão crítica para uma mesma porcentagem de combustível diminui. Nos resultados de metano/ar/diluente no tubo de 17 mm, a mistura sem diluição, próxima à estequiometria (9,3% de combustível), possui uma vazão crítica de *flashback* de  $215 \text{ cm}^3/\text{s}$ , enquanto que para uma mistura com 30% de diluição por  $\text{CO}_2$

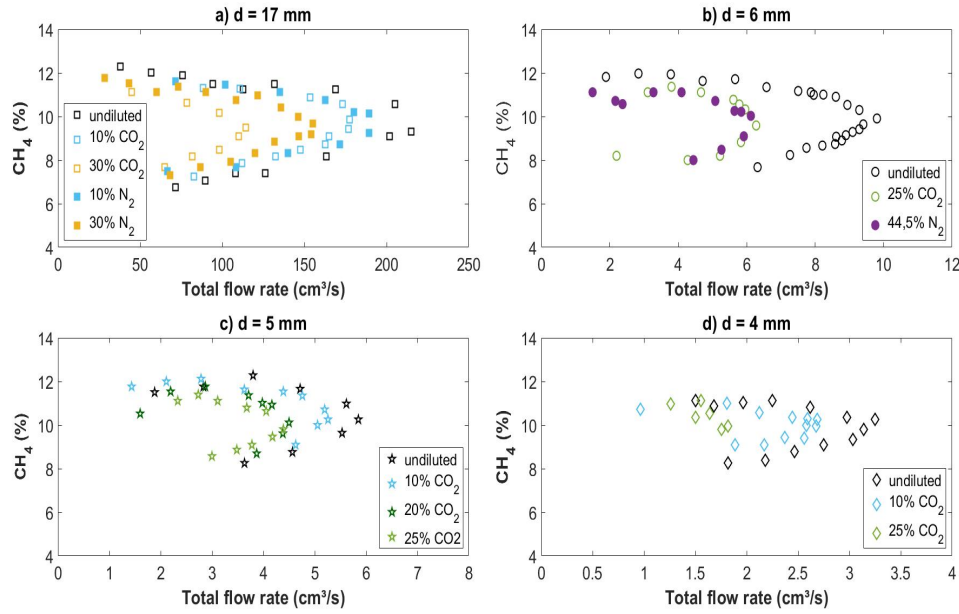


Figura 3.21: Limites de *flashback* para misturas de metano/diluyente/ar em diferentes diâmetros de tubos

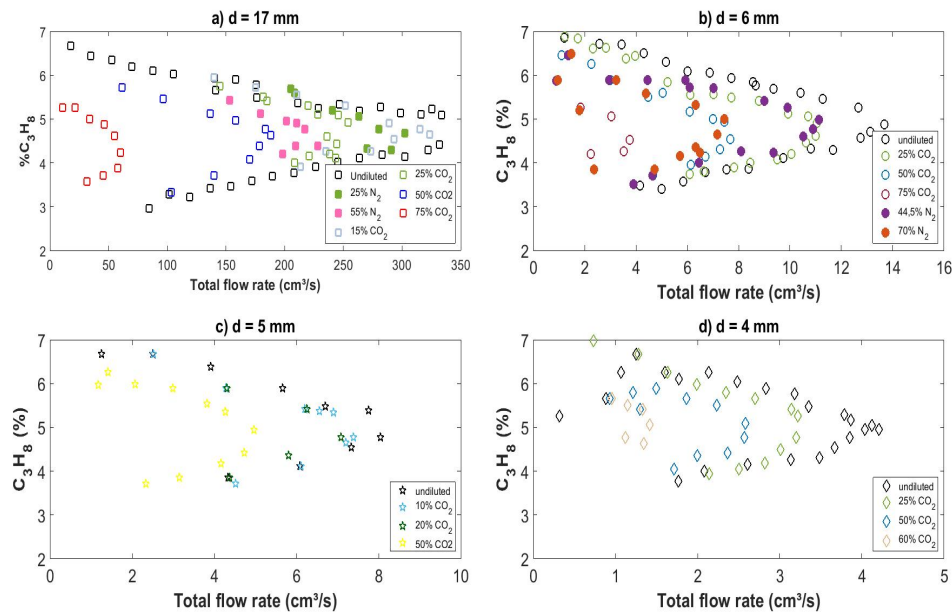


Figura 3.22: Limites de *flashback* para misturas de propano/diluyente/ar em diferentes diâmetros de tubos

e com 9,43% de combustível, o valor da vazão crítica é de  $114 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Para uma mistura de propano/ar no tubo de 17 mm, a vazão total é de  $333 \text{ cm}^3/\text{s}$ , enquanto que, para o mesmo tubo, mas com 75 % de diluição por  $\text{CO}_2$  a vazão total reduz para  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ . É possível observar que, à medida que o diâmetro

é reduzido, as vazões totais também são reduzidas. Por exemplo, com 9,43 % de combustível nas misturas de metano/ar, a vazão total é de 9,9, 5,85 e 3,25 cm<sup>3</sup>/s nos tubos de 6, 5 e 4 mm de diâmetro, respectivamente. As misturas de propano/ar possuem comportamento análogo, de forma que as vazões totais são 333, 13, 8 e 4 cm<sup>3</sup>/s nos tubos de 17, 6, 5 e 4 mm, respectivamente.

Nos tubos de 17 mm, tanto para metano/ar quanto para propano/ar, é possível observar a diferença das diluições por CO<sub>2</sub> e por N<sub>2</sub>. Em ambas as misturas, a diluição por 10 % de CO<sub>2</sub> e por 10 % de N<sub>2</sub> não apresentam a mesma vazão total, principalmente devido a não possuírem a mesma velocidade da frente de chama laminar, como mostrado na seção 3.1.

Uma das principais diferença entre as misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente é a porcentagem estequiométrica. Enquanto as misturas de metano tem a estequiometria em aproximadamente 9,5 %, as misturas de metano são em aproximadamente 4,3 %. Em misturas sem diluição, no tubo de 17 mm, a vazão total das misturas de propano é maior do que a apresentada pelas misturas de metano com 215 cm<sup>3</sup>/s nas misturas de metano/ar e 333 cm<sup>3</sup>/s nas misturas de propano/ar.

Também é possível observar que, à medida que diluyente é adicionado ao combustível, os limites de inflamabilidade inferior e superior são reduzidos em relação à porcentagem de combustível na mistura. Isto acontece tanto para as misturas de metano/ar/diluyente quanto para propano/ar/diluyente. No tubo de 17 mm, para as misturas de propano/ar/diluyente, quando não há diluição, os limites superior e inferior são da ordem de 6,6 % e 2,96 %. Já para uma mistura de propano e ar com 75 % de diluição por CO<sub>2</sub>, estes limites são da ordem de 5,2 % e 3,6 %, respectivamente.

### 3.2.2

#### Gradiente de velocidade crítico para o retorno de chama

Conforme já exposto na seção 1.3, outra forma de representar o *flashback* é por meio do gradiente de velocidade crítico. As Figs. 3.23 e 3.24 mostram o gradiente de velocidade crítico para misturas metano/ar e propano/ar, como função da riqueza da mistura, para diferentes valores do diâmetro dos tubos. Estas figuras são uma adaptação da literatura, com os dados experimentais obtidos neste trabalho (símbolos) sobrepostos aos dados da literatura (linha tracejada). Da mesma forma que a representação anterior, discutida na seção 3.2.1, esta também mostra os limites de retorno de chama para as misturas de interesse, mas sob a forma característica do gradiente de velocidade crítico, o que tem por efeito colapsar todos os valores de diferentes diâmetros numa única curva. Uma diferença entre os dados experimentais e os da literatura, é

que é possível observar um pequeno deslocamento nos valores máximos de  $G_c$ , acredita-se que esta discrepância seja devida à composição da mistura como mencionado na seção precedente. Esta diferença de composição pode levar a uma diferença no valor da velocidade de propagação da chama laminar e, portanto, no valor medido de  $G_c$ .

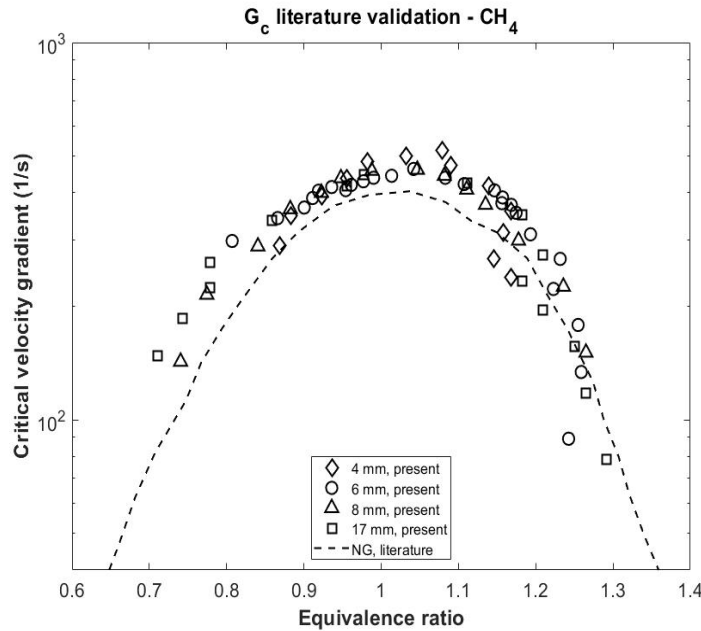


Figura 3.23: Gradiente de velocidade crítico para as misturas de metano/ar e validação da literatura nos tubos de 4, 5, 6, 8 e 17 mm.

Nestas figuras, a região delimitada pelos pontos é a região na qual ocorre o *flashback*. O máximo valor do gradiente de velocidade crítico para a mistura de metano e ar (ordem de 445 1/s) ocorre na região da estequiometria e, à medida que se afasta desta, o valor do gradiente de velocidade crítico diminui. Já para as misturas de propano/ar, o gradiente de velocidade crítico assume valores máximos da ordem de 690 1/s. No caso do tubo de 17 mm, para misturas de propano/ar, é possível observar valores maiores que os do tubo de 6 mm na região de riquezas entre 1,2 e 1,3. Isso se dá, possivelmente, pela instabilidade hidrodinâmica presente nessas chamas, o que não foi observado experimentalmente nos tubos de menores diâmetros. Tais instabilidades podem ser observadas na Fig. 3.3 (2), a qual apresenta dobras na superfície da chama.

Nas Figs. 3.25 e 3.26, estão apresentados os resultados do gradiente de velocidade crítico para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente, respectivamente. É observado que, à medida que a concentração do diluyente aumenta, a região de *flashback* é reduzida. Também é possível observar que os valores máximos do gradiente de velocidade crítico estão situados na região da

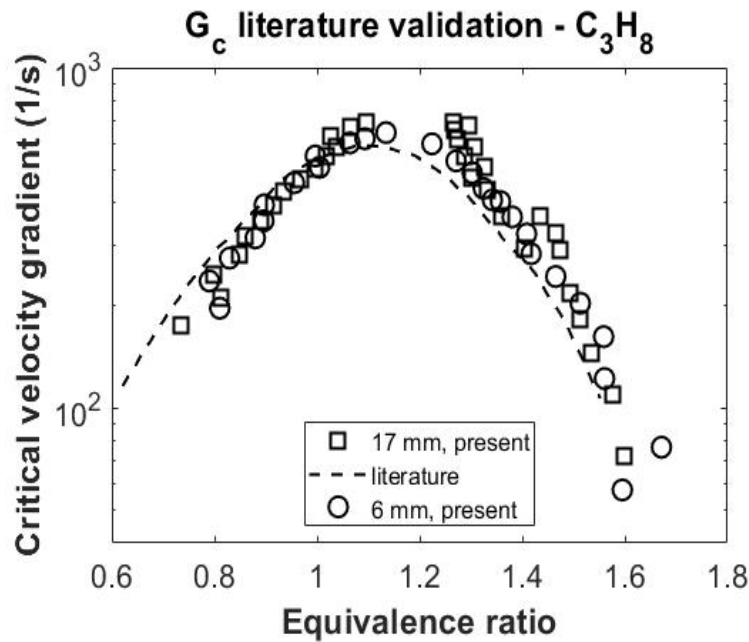


Figura 3.24: Gradiente de velocidade crítico para as misturas de propano/ar e validação da literatura nos tubos de 6 e 17 mm.

estequiometria. À medida que os pontos se afastam da estequiometria, o valor do gradiente de velocidade crítico é reduzido. Isso se dá, principalmente, devido a dependência do gradiente de velocidade crítico à velocidade da frente de chama laminar, e como esta reduz quando a riqueza se afasta da estequiometria (ver seção 3.1.1), o  $G_c$  apresenta comportamento análogo.

Nestas figuras, é possível observar o comportamento do gradiente de velocidade crítico para diferentes diâmetros de tubo. Tanto nas misturas de metano/ar e propano/ar sem diluição, os valores do gradiente de velocidade crítico são iguais e se colapsam em uma curva. O mesmo pode ser observado para o mesmo valor de diluição. Nas misturas de metano/ar com 25 % de diluição, o máximo valor de  $G_c$  é o mesmo para todos os diâmetros de tubo, na ordem de 300 1/s. Durante a realização dos experimentos, foi observado um limite prático com valores de  $G_c$  na ordem de 100 1/s, no qual não foi possível estabilizar chamas nessa região. Tal comportamento se dá, principalmente, devido aos valores muito baixos de  $S_L$  para as riquezas correspondentes. Este comportamento pode ser observado nas Figs. 3.25 e 3.26.

Assim como discutido na seção 3.2.1, em ambas as misturas, a diluição por 10 % de  $\text{CO}_2$  e por 10 % de  $\text{N}_2$  não apresentam o mesmo valor de gradiente de velocidade crítico, principalmente por não possuírem a mesma velocidade da frente de chama laminar, como mostrado na seção 3.1. A Tab. 3.1 apresenta uma comparação entre as porcentagens molares e de massa de

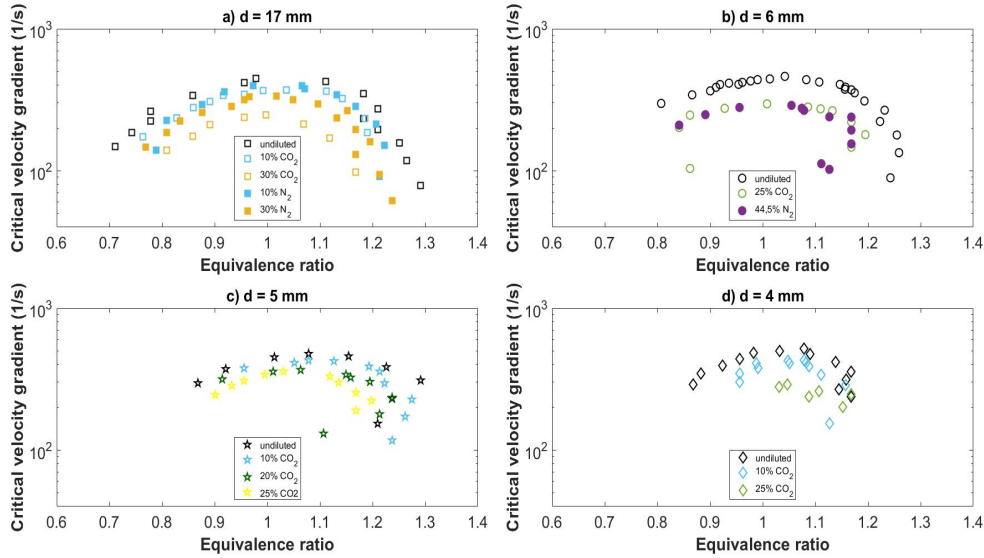


Figura 3.25: Gradiente de velocidade crítico para as misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.

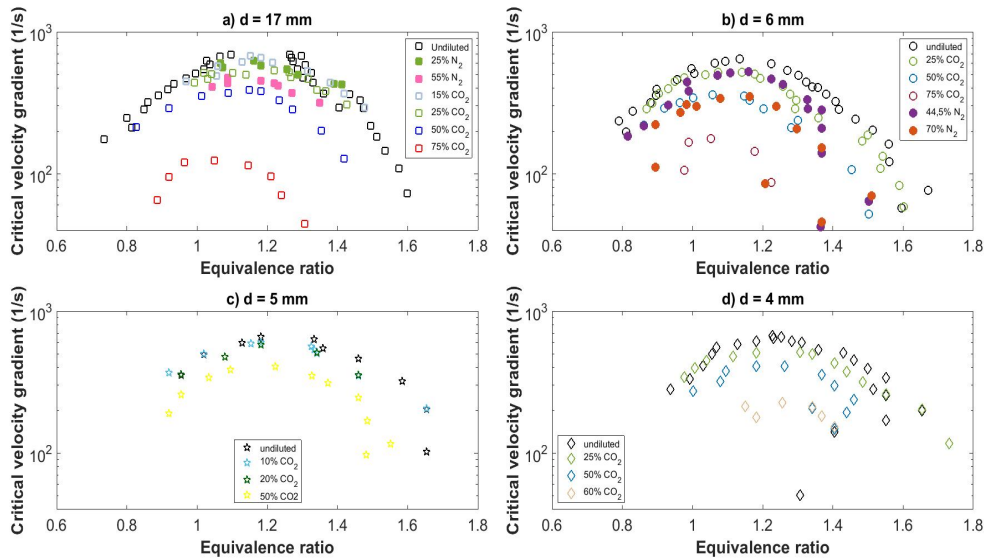


Figura 3.26: Gradiente de velocidade crítico para as misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.

algumas diluições por  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , assim como as máximas velocidades da frente de chama laminar (que influenciam diretamente os valores de  $G_c$ ), temperatura dos gases queimados e o máximo gradiente de velocidade crítico relacionado à cada diluição. Nesta tabela é possível observar que  $S_L$  têm influência no comportamento de  $G_c$ . Em particular, à medida que é adicionado diluente

no combustível  $S_{L,max}$  e  $G_{c,max}$  diminuem. Este comportamento pode ser observado nas misturas de ambos os combustíveis.

As Figs. 3.27 e 3.28 apresentam uma consolidação dos resultados do gradiente de velocidade crítico para as misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente, respectivamente. Nestas  $G_{c,max}$  é mostrado como função da porcentagem de diluyente presente na mistura. Os símbolos representam os resultados experimentais e as linhas representam a tendência do  $G_{c,max}$  para cada diâmetro e cada tipo de diluyente estudado. A partir desta figura é possível determinar o diâmetro crítico para cada diluição. De modo geral, para uma mesma % de diluyente, os valores de  $G_{c,max}$  são maiores para as misturas diluídas por  $N_2$  quando comparadas com o  $CO_2$ .

Para as misturas de metano, no tubo de 6 mm de diâmetro interno, com o aumento da diluição por  $CO_2$  a linha de tendência encontraria o eixo  $x$  em  $\approx 70\%$  de diluição. Isto sugere a existência um limite máximo de diluição para que o *flashback* seja observado. No caso das misturas de propano, para o mesmo diâmetro, a % $CO_2$  mínima seria de  $\approx 90\%$ . No entanto, é interessante destacar que, nos experimentos, foi observado um limite prático para o gradiente de velocidade crítico. De fato, não foi possível estabilizar chamas quando seu valor é inferior à 100 1/s.

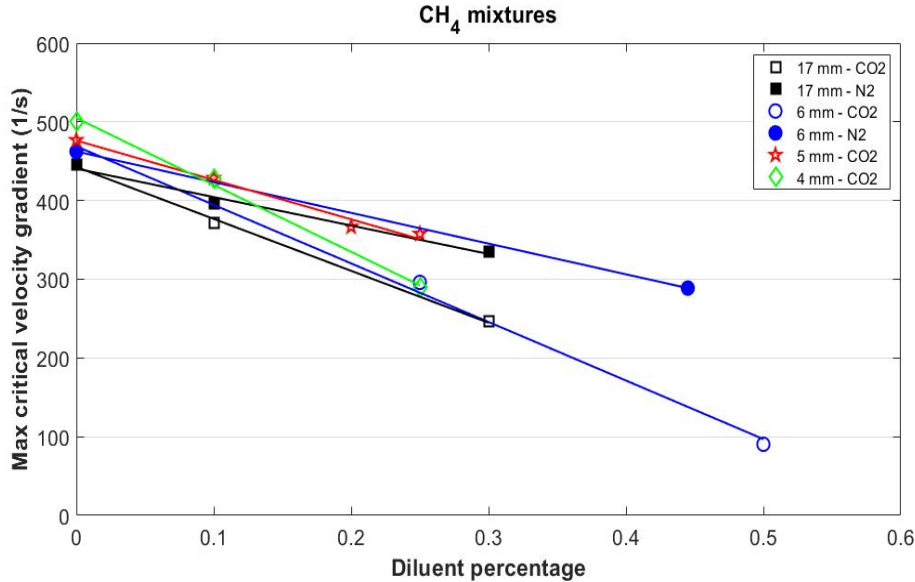


Figura 3.27: Máximo gradiente de velocidade crítico como função da porcentagem de diluyente presente no combustível para as misturas de metano/ar/diluyente.



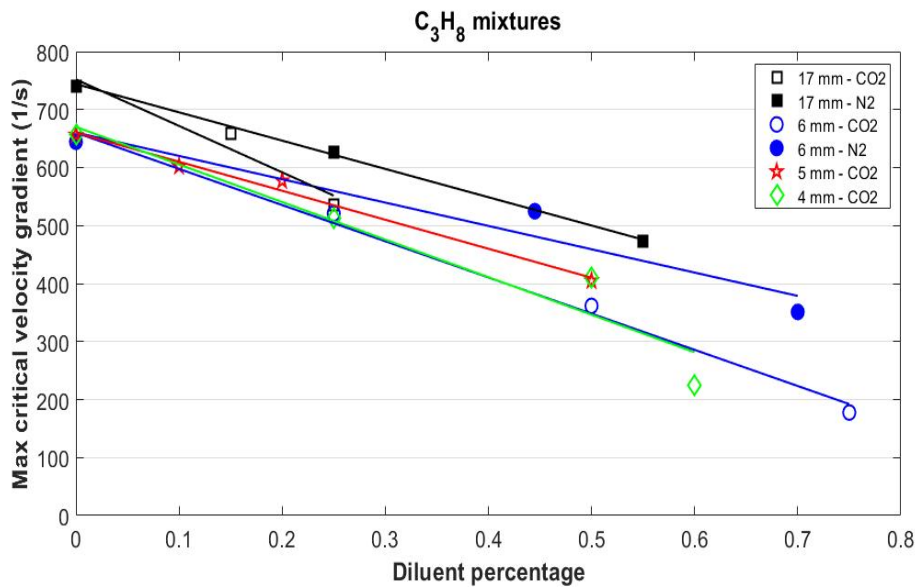


Figura 3.28: Máximo gradiente de velocidade crítico como função da porcentagem de diluente presente no combustível para as misturas de propano/ar/diluente.

### 3.2.3

#### Números adimensionais: Péclet e Karlovitz

A partir dos resultados numéricos e experimentais obtidos neste trabalho, é possível então determinar os números adimensionais definidos nas seções 2.1.3 e 2.1.4, isto é,  $Pe$  e  $K$ . O principal resultado discutido nestas é que, de acordo com a literatura [3], o número de Karlovitz crítico para o retorno de chama pode ser suposto constante, de forma que a relação entre os números de Péclet do escoamento e da chama sejam representados pela Fig. 2.7. Nesta figura, o número de Karlovitz é origem da reta que melhor se ajusta aos dados experimentais nesta representação log-log, onde este é constante e  $\approx 10,5$  [3] [33]. Porém, estes resultados representam apenas misturas estequiométricas, não levando em consideração o efeito da riqueza (misturas pobres e ricas), nem o possível efeito da diluição. A Fig. 3.29 apresenta os resultados obtidos no presente trabalho para misturas de metano/ar/diluente e propano/ar/diluente. O comportamento observado para as misturas estequiométricas se repete. Nestas figuras, as misturas ricas, são aquelas para as quais são observados os maiores valores de  $Pe_{flame}$ , ou seja, tanto nas misturas de metano quanto nas de propano, o número de Péclet do escoamento tende a ser menor do que para as misturas estequiométricas. Nas misturas de metano, é bem definida a região de misturas pobres e estequiométricas. Já para as misturas de propano, esse comportamento linear não é observado, com os valores de  $Pe_{flame}$  significan-

temente menor para misturas pobres. Isto sugere que o número de Karlovitz não pode ser considerado constante para as diferentes misturas estudadas.

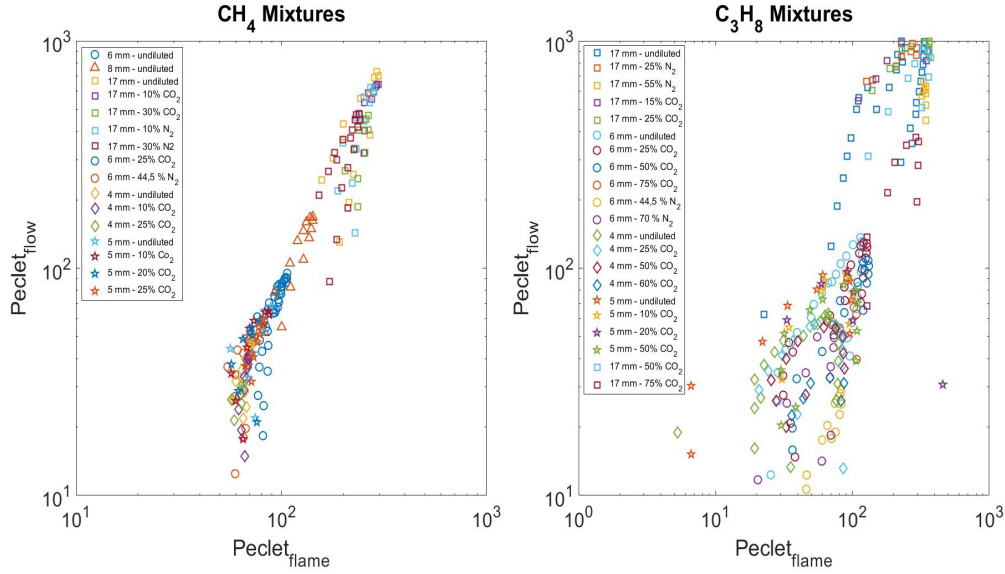


Figura 3.29: Número de Péclet do escoamento como função do número de Péclet da chama para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente

O número de Karlovitz é determinado pela Eq. (1-3), como sendo a razão entre a distância de penetração,  $\delta_p = S_L/G_c$ , onde  $G_c$  é medido e  $S_L$  e a espessura térmica da chama, tomada como sendo a do máximo gradiente de temperatura. As Figs. 3.30 e 3.31 apresentam os resultados do número de Karlovitz para misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente. Para uma representação mais clara, os diferentes diâmetros de tubo foram separados. Somente algumas porcentagens de diluyente são consideradas, além da mistura sem diluição. A análise destas figuras permite mostrar que o número de Karlovitz não é constante, mas varia com a riqueza da mistura. Em particular, para as misturas de metano, o número de Karlovitz é praticamente independente da riqueza para  $0,7 \leq \phi \leq 1,1$ , isto é,  $K = 2,5 \pm 0,5$ . Porém, para  $\phi > 1,1$ , um forte aumento do número de Karlovitz com a riqueza é observado. Já para as misturas de propano, o número de Karlovitz diminui de  $\approx 5$  para  $\approx 3$  com  $\phi$ , para  $0,7 \leq \phi \leq 1,5$ . Uma tendência ao aumento de  $K$  com  $\phi$  parece ocorrer para  $\phi \geq 1,6$ . As misturas de metano apresentam um aumento de  $K$  à medida que é adicionado diluyente. Por exemplo, no tubo de 17 mm, para misturas de metano/ar estequiométricas, o número de Karlovitz é da ordem de 1,7 e para misturas de metano/ar/25 %  $\text{CO}_2$  é da ordem de 2,8. As misturas de propano apresentam comportamento análogo em relação à diluição. Uma mistura estequiométrica de propano/ar é caracterizada por um número de

Karlovitz da ordem de 1,7 enquanto que uma mistura estequiométrica de propano/ar/75 %  $\text{CO}_2$  é da ordem de 4,6.

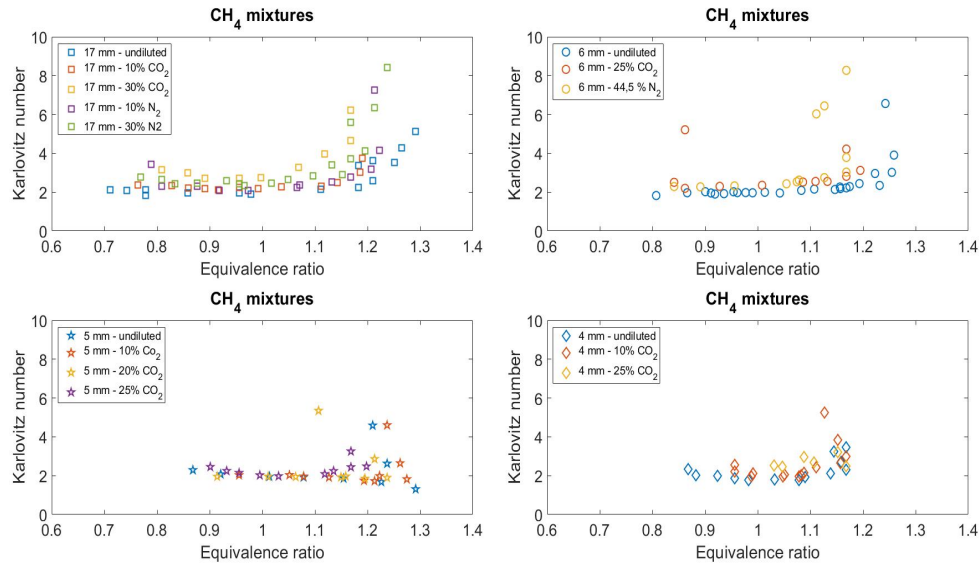


Figura 3.30: Número de Karlovitz como função da riqueza para misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de  $D = 4, 5, 6$  e  $17$  mm.

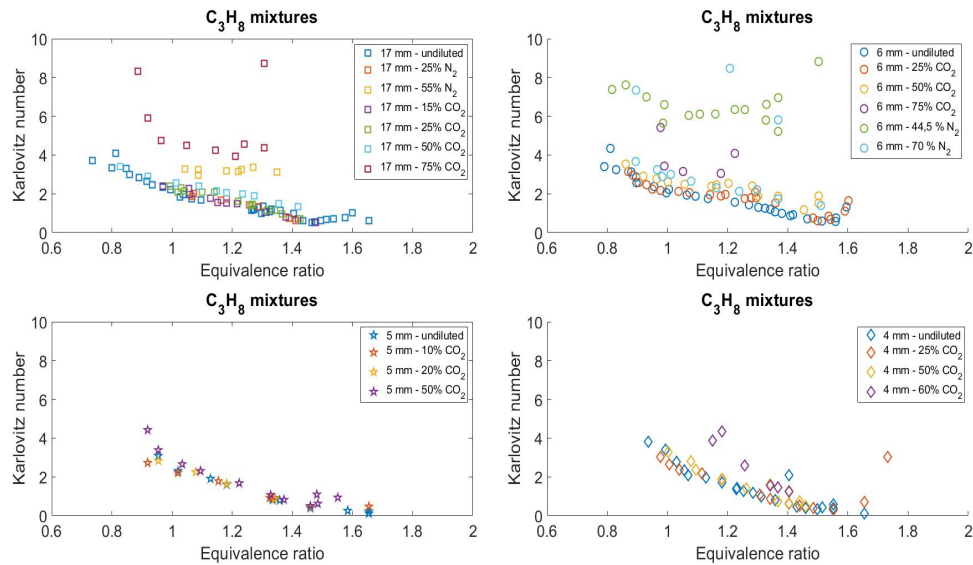


Figura 3.31: Número de Karlovitz como função da riqueza para misturas de propano/ar/diluyente nos tubos de  $D = 4, 5, 6$  e  $17$  mm.

Estas figuras constituem o principal resultado deste trabalho. De fato, como  $\delta_p$  é a distância entre a chama e a parede do tubo, esta não poderá se

propagar em tubos cujo diâmetro é menor do que  $2\delta_p$ , ou seja, se  $D < 2K\delta$  não ocorre *flashback* mesmo para misturas que podem levar ao retorno de chama. Note-se que embora  $\delta$  tenha sido calculado utilizando mecanismos de cinética química detalhados, pode ter seu valor estimado com exatidão melhor que 25 % utilizando a correlação de Blint [Eq. (2-10)]. Assim, usando os resultados das Figs. 3.8, 3.9, 3.30 e 3.31, é possível determinar que os diâmetros críticos para as misturas de metano e de propano são de 1,76 e 1,78 mm, respectivamente. Estes valores, calculados para misturas estequiométricas e sem diluição por  $\text{CO}_2$  são menores que os obtidos quando se dilui o combustível por  $\text{CO}_2$ .

Tais valores de diâmetro crítico em misturas estequiométricas podem ser comparados com dados existentes na literatura. Para as misturas de metano, a Fig. 1.6 apresenta, para uma mistura de gás natural e ar, o diâmetro crítico na ordem de 3 mm. Em outros trabalhos [15], o diâmetro crítico para misturas de metano/ar apresentado é da ordem de 2 mm. Já para as misturas de propano/ar [34], os valores do diâmetro crítico são da ordem de 0,078 polegadas, ou seja,  $\approx 1,98$  mm. No caso de misturas com diluição, metano com 50 % de  $\text{CO}_2$  e propano com 75 % de  $\text{CO}_2$ , o diâmetro crítico é da ordem de 3,27 e 5,4 mm respectivamente.

As figuras 3.32 e 3.33 apresentam o número de Karlovitz como função do número de Lewis para as misturas de metano/ar/diluyente e propano/ar/diluyente. As misturas de metano (Fig. 3.32) apresentam comportamento similar ao encontrado na literatura (Fig. 1.9). Já as misturas de propano não apresentam este mesmo comportamento (Fig. 3.33). Acredita-se que estes resultados constituem uma base de dados original para a comparação com modelos de dinâmica dos fluidos computacional do processo de retorno de chama.

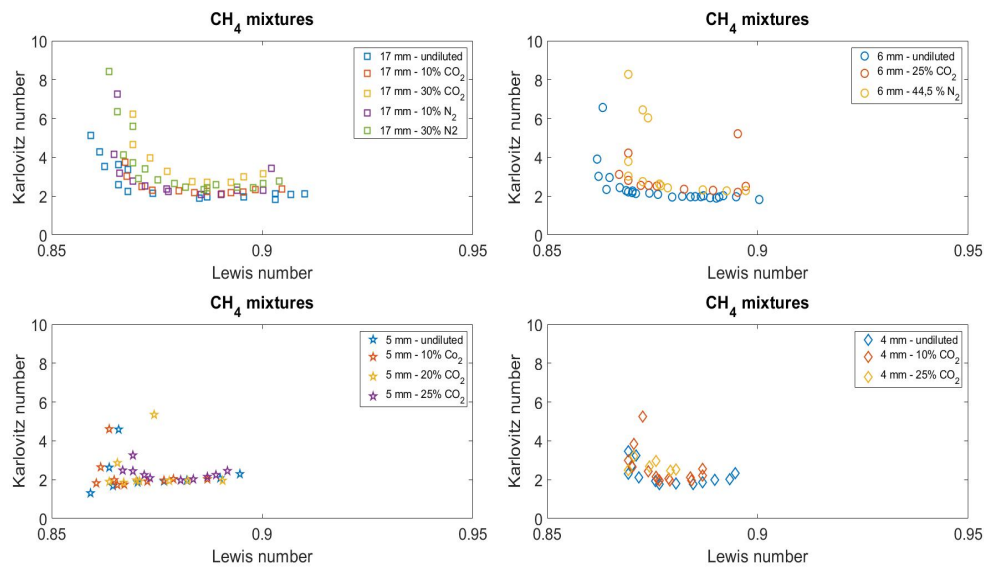


Figura 3.32: Número de Karlovitz como função do número de Lewis para misturas de metano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.

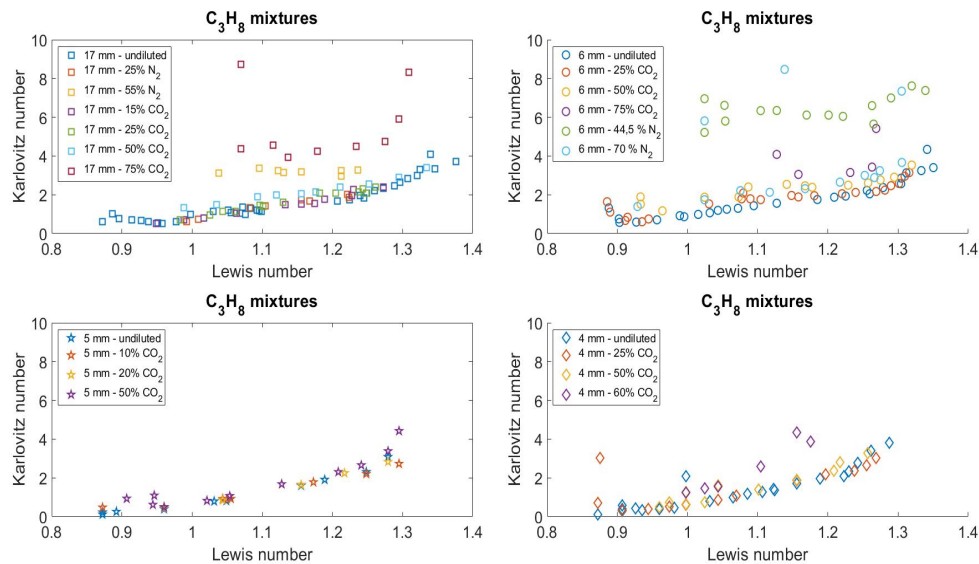


Figura 3.33: Número de Karlovitz como função do número de Lewis para misturas de propano/ar/diluyente nos tubos de 4, 5, 6 e 17 mm.

A composição dos gases combustíveis provenientes dos poços do pré-sal brasileiro é consideravelmente diferente dos outros poços já existentes no mundo, principalmente devido à presença de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na sua composição. Como na literatura não foram encontrados resultados considerando estas misturas, neste trabalho, foi estudada experimentalmente a influência da diluição por  $\text{CO}_2$  sobre o retorno de chama em misturas de hidrocarbonetos gasosos ( $\text{CH}_4$  e propano) e de ar.

Foram realizados experimentos de retorno de chama em tubo de 4, 5, 6, 8 e 17 mm de diâmetro. A configuração experimental consistiu de controladores de vazão, um para cada gás utilizado na mistura. Os tubos de quartzo de diâmetro interno ( $D$ ) variável e comprimento  $L = 1000$  mm. A combustão ocorre na extremidade do tubo e as vazões são alteradas até a combustão se deslocar para dentro do tubo de pré-mistura, o que caracteriza o retorno de chama. Em particular, foi determinado o gradiente de velocidade crítico para misturas  $\text{CH}_4/\text{ar}$  com combustível diluído por  $\text{CO}_2$ . Para fins de comparação, também foram realizadas medições em misturas  $\text{CH}_4/\text{ar}$  diluídas por  $\text{N}_2$ . Para ambos os diluentes, foi constatada uma redução do valor máximo de gradiente crítico de velocidade com o aumento da diluição. A faixa de riqueza que delimita os limites de *flashback* parece também ser reduzida com o aumento da diluição do combustível por  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ .

A partir dos resultados numéricos obtidos e dos resultados experimentais para a combustão misturas de metano ( $\text{CH}_4$ ) e de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) com o ar, foram determinados os números adimensionais de Zel'dovich, Lewis, Péclet e de Karlovitz. Estes números, que são função da relação ar/combustível e da diluição por  $\text{CO}_2$  ou por  $\text{N}_2$  dos reagentes, servem para traçar diagramas gerais do retorno de chama em escoamentos laminares.

Em relação ao número de Zel'dovich ( $\beta$ ), foi proposta uma nova metodologia de cálculo. Isso se dá, principalmente, devido à presença de uma singularidade na região em torno da estequiometria associada à formulação clássica. A metodologia proposta calcula o  $\beta$  através de uma aproximação original da taxa de liberação de calor. Esta taxa é calculada numericamente por meio de mecanismos de cinética química detalhados. Em seguida, o  $\beta$  foi de-

terminado usando uma otimização que visa aproximar esta taxa de liberação de calor calculada por meio da menor média euclidiana do erro entre a aproximação e a taxa calculada. Cabe enfatizar que a metodologia proposta não apresentou singularidade na região da estequiometria, com  $\beta$  variando entre 2,3 e 3,4 para misturas estequiométricas de metano com 0 % e 50% de CO<sub>2</sub>, respectivamente. Já para as misturas estequiométricas de propano com 0 % e 50 % de CO<sub>2</sub>, os valores de  $\beta$  foram de 2,47 e 4,64, respectivamente.

Com estes valores de  $\beta$  foi determinado o número de Lewis, usando uma formulação clássica. Os resultados do número de Lewis mostram que estes possuem comportamento decrescente tanto para as misturas de metano quanto para as misturas de propano. Nas misturas de metano, seu comportamento pouco depende da diluição, com valores variando entre 0,95 e 0,8. Já para as misturas de propano, a influência da diluição é vista, principalmente, nas misturas em que  $\phi \geq 1$ , com número de Lewis variando entre 1,5 e 0,85.

Foi constatado que a correlação presente na literatura que relaciona  $Pe_{flow}$  e  $Pe_{flame}$  descreve apenas as misturas estequiométricas. Nas misturas de metano, esta correlação descreve também as misturas em que  $\phi \leq 1$ .

A determinação do número de Karlovitz,  $K$ , requer o cálculo da espessura de chama. Por este fim, foram comparadas quatro definições: baseada na taxa de liberação de calor, baseada nas propriedades da mistura, a correlação de Blint e a baseada na máxima derivada espacial da temperatura, sendo esta a mais utilizada na literatura. Foi determinado que a taxa de liberação de calor baseada nas propriedades da mistura e a baseada na taxa de liberação de calor apresentam resultados que não são boas aproximações da espessura baseada na máxima derivada espacial da temperatura. A correlação de Blint se apresentou mais adequada para aproximar a espessura de chama.

Os resultados do número de Karlovitz permitem constatar que este não é constante. Para as misturas de metano, possui valores com pouca variação entre  $0.6 \leq \phi \leq 1$ ; porém para misturas ricas apresenta um aumento abrupto com  $K = 2,35$  para  $\phi = 0,8$  e  $K = 3,90$  para  $\phi = 1,25$ . Já para as misturas de propano, o número de Karlovitz apresenta um comportamento decrescente, com  $K = 3,34$  e  $K = 1,02$  com  $\phi = 0,8$  e  $1,6$ , respectivamente. Cabe ressaltar que o número de Karlovitz é determinante para a caracterização do retorno de chama e do diâmetro crítico da mistura. Como  $\delta_p$  é proporcional à  $\delta$  por meio dos valores de  $K$ , foi possível determinar o diâmetro crítico para as misturas estudadas. Este diâmetro é menor na região da estequiometria e aumenta com a diluição.

As principais perspectivas abertas pelo presente estudo são:

- Aplicação da metodologia proposta para cálculo do número de

Zel'dovich em outras misturas combustíveis;

- Utilização da nova formulação da taxa de liberação de calor em cálculos numéricos de transição deflagração/detonação;
- Determinação de uma relação entre os números adimensionais calculados.
- O número de Karlovitz poderá auxiliar no projeto de um corta chamas.



## Referências bibliográficas

- [1] ANP. Estudo sobre o aproveitamento do gás natural do pré-sal, 2020. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>, Acesso em 18 de outubro de 2020.
- [2] LEWIS, B.; VON ELBE, G.. **Combustion, Flames and Explosions of Gases**. Elsevier, 1987.
- [3] KALANTARI, A.; MCDONELL, V.. **Boundary layer flashback of non-swirling premixed flames: Mechanisms, fundamental research, and recent advances**. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61:249–292, 2017.
- [4] GRUBER, A.; CHEN, J. H.; VALIEV, D. ; LAW, C. K.. **Direct numerical simulation of premixed flame boundary layer flashback in turbulent channel flow**. *Journal of Fluid Mechanics*, 709:516–542, oct 2012.
- [5] EICHLER, C.; SATTELMAYER, T.. **Premixed flame flashback in wall boundary layers studied by long-distance micro-PIV**. *Experiments in Fluids*, 52(2):347–360, feb 2012.
- [6] LEWIS; VON ELBE. **Structure and stability of burner flames**. *Transactions of the Faraday Society*, 45(September 1942):781–794, 1949.
- [7] KONNOV, A. A.; MOHAMMAD, A.; KISHORE, V. R.; KIM, N. I.; PRATHAP, C. ; KUMAR, S.. **A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures**. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68:197–267, sep 2018.
- [8] LAW, C. K.. **Combustion physics**. Cambridge University Press, jan 2006.
- [9] **Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications**. <http://combustion.ucsd.edu>. Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego.
- [10] SMITH, G. P.; GOLDEN, D. M.; FRENKLACH, M.; MORIARTY, N. W.; EITENEER, B.; GOLDENBERG, M.; BOWMAN, C. T.; HANSON, R. K.;

- SONG, S.; GARDINER, W. C.; LISSIANSKI, V. V. ; QIN, Z.. **GRI-Mech 3.0**.
- [11] KURDYUMOV, V.; FERNANDEZ, E. ; LINAN, A.. **Flame flashback and propagation of premixed flames near a wall**. Proceedings of the Combustion Institute, 28(2):1883–1889, 2000.
- [12] KURDYUMOV, V.; FERNANDEZ-TARRAZO, E.. **Lewis number effect on the propagation of premixed laminar flames in narrow open ducts**. Combustion and Flame, 128(4):382–394, 2002.
- [13] KURDYUMOV, V.; FERNÁNDEZ-TARRAZO, E.; TRUFFAUT, J.-M.; QUINARD, J.; WANGHER, A. ; SEARBY, G.. **Experimental and numerical study of premixed flame flashback**. Proceedings of the Combustion Institute, 31(1):1275–1282, jan 2007.
- [14] DAM, B.; LOVE, N. ; CHOUDHURI, A.. **Flashback propensity of syngas fuels**. Fuel, 90(2):618–625, 2011.
- [15] LIU, Z.; KIM, N. I.. **An assembled annular stepwise diverging tube for the measurement of laminar burning velocity and quenching distance**. Combustion and Flame, 161(6):1499–1506, 2014.
- [16] HOFERICHTER, V.; HIRSCH, C. ; SATTELMAYER, T.. **Prediction of boundary layer flashback limits of laminar premixed jet flames**. Proceedings of the ASME Turbo Expo, 4A-2018:1–11, 2018.
- [17] KURDYUMOV, V. N.. **Lewis number effect on the propagation of premixed flames in narrow adiabatic channels: Symmetric and non-symmetric flames and their linear stability analysis**. Combustion and Flame, 158(7):1307–1317, jul 2011.
- [18] KURDYUMOV, V. N.; JIMÉNEZ, C.. **Propagation of symmetric and non-symmetric premixed flames in narrow channels: Influence of conductive heat-losses**. Combustion and Flame, 161(4):927–936, apr 2014.
- [19] MALLARD, E.; LE CHATELIER, H.. **Combustion of explosive gas mixtures**. Annals of Mines, 1883.
- [20] KEE, R.; RUPLEY, F.; MILLER, J.; COLTRIN, M.; GRCAR, J.; MEEKS, E.; MOFFAT, H.; LUTZ, A.; DIXON-LEWIS, G. ; SMOOKE, M.. **Chemkin theory manual**. USA: Reaction Design, 2006.

- [21] MCALLISTER, S.; CHEN, J.-Y. ; FERNANDEZ-PELLO, A. C.. **Fundamentals of Combustion Processes**. Mechanical Engineering Series. Springer New York, New York, NY, 2011.
- [22] BLINT, R.. **The relationship of the laminar flame width to flame speed**. Combustion Science and Technology, 49(1-2):79–92, 1986.
- [23] POINSOT, T. VEYNANTE, D.. **Theoretical and Numerical Combustion**. Edwards, 2005.
- [24] WILLIAMS, F. A.. **Combustion theory**. CRC Press, 2018.
- [25] CLARKE, A.. **Calculation and consideration of the Lewis number for explosion studies**. Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B, 80(3):135–140, 2002.
- [26] JOULIN, G.; MITANI, T.. **Linear stability analysis of two-reactant flames**. Combustion and Flame, 40:235–246, jan 1981.
- [27] CLAVIN, P.. **Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows**. Progress in Energy and Combustion Science, 11(1):1–59, 1985.
- [28] GU, X. J.; HAQ, M. Z.; LAWES, M. ; WOOLLEY, R.. **Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures**. Combustion and Flame, 121(1-2):41–58, 2000.
- [29] SPENDLEY, W.; HEXT, G. R. ; HIMSWORTH, F. R.. **Sequential application of simplex designs in optimisation and evolutionary operation**. Technometrics, 4(4):441–461, nov 1962.
- [30] BEZERRA, M. A.; DOS SANTOS, Q. O.; SANTOS, A. G.; NOVAES, C. G.; FERREIRA, S. L. C. ; DE SOUZA, V. S.. **Simplex optimization: A tutorial approach and recent applications in analytical chemistry**. Microchemical Journal, 124:45–54, jan 2016.
- [31] VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. Edgard Blucher, 2006.
- [32] ABNT; INMETRO. **Guia para a Expressão da Incerteza de Medição**. SAFIRA Comunicação, 2003.
- [33] LEWIS, B.; VON ELBE, G.. **Stability and Structure of Burner Flames**. The Journal of Chemical Physics, 11(2):75–97, feb 1943.

- [34] FRIEDMAN, R.; JOHNSTON, W. C.. The wall-quenching of laminar propane flames as a function of pressure, temperature, and air-fuel ratio. *Journal of Applied Physics*, 21(8):791–795, 1950.

## A

### Dados brutos de vazão crítica para o *flashback*

#### A.1

##### Metano

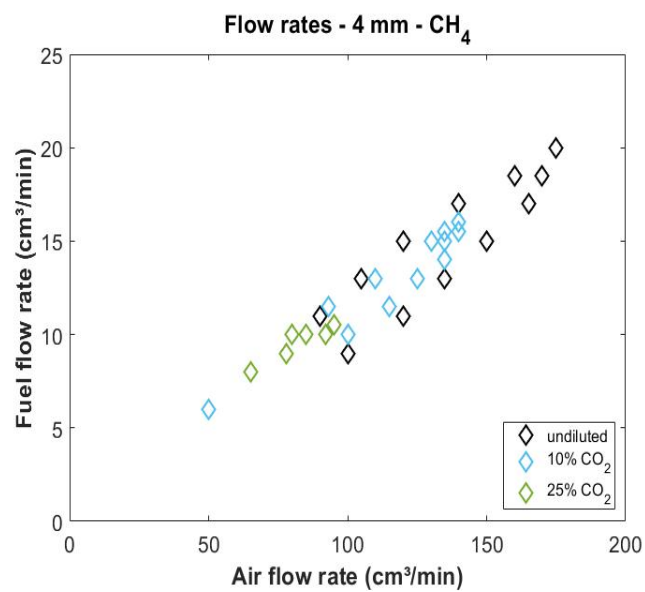


Figura A.1: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 4 mm de diâmetro interno.

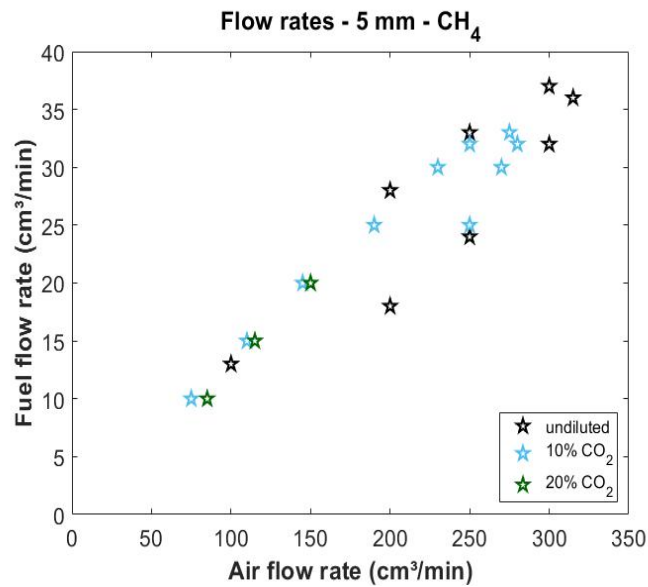


Figura A.2: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 5 mm de diâmetro interno.

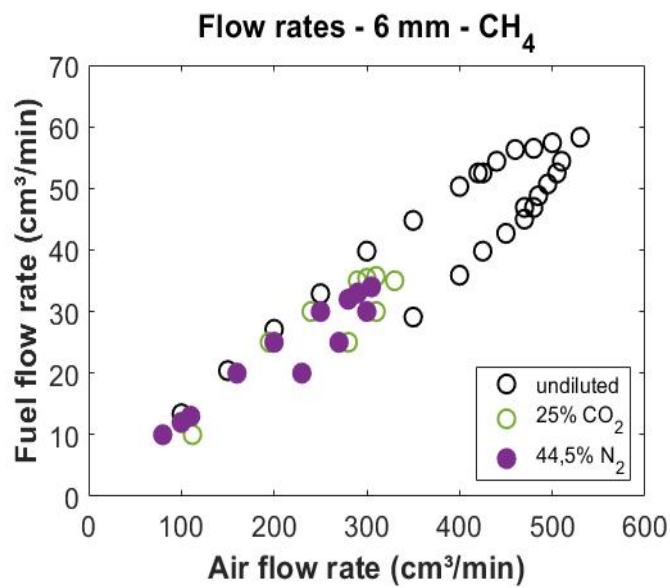


Figura A.3: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 6 mm de diâmetro interno.

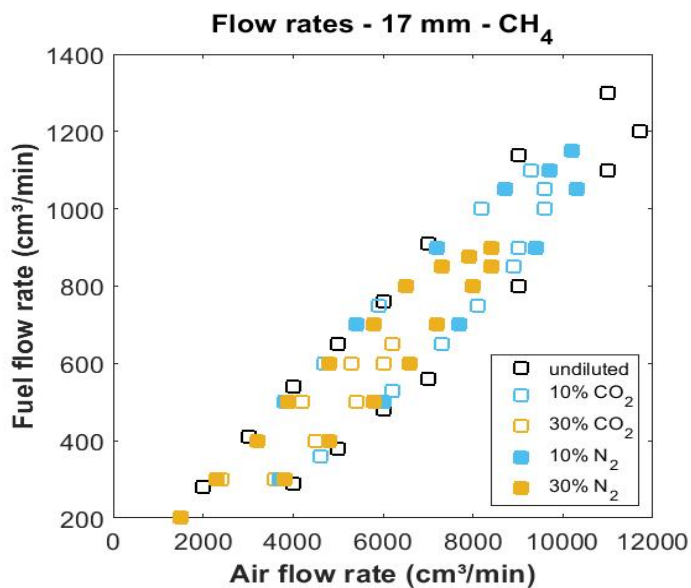


Figura A.4: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de metano/ar/diluyente no tubo de 17 mm de diâmetro interno.

## A.2 Propano

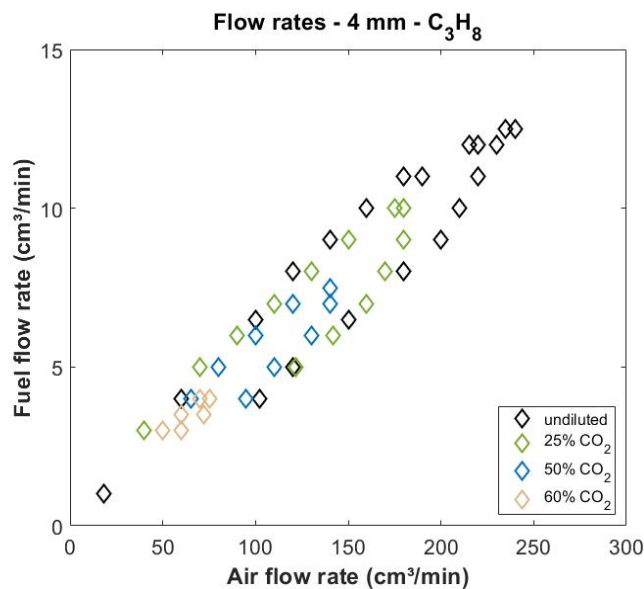


Figura A.5: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 4 mm de diâmetro interno.

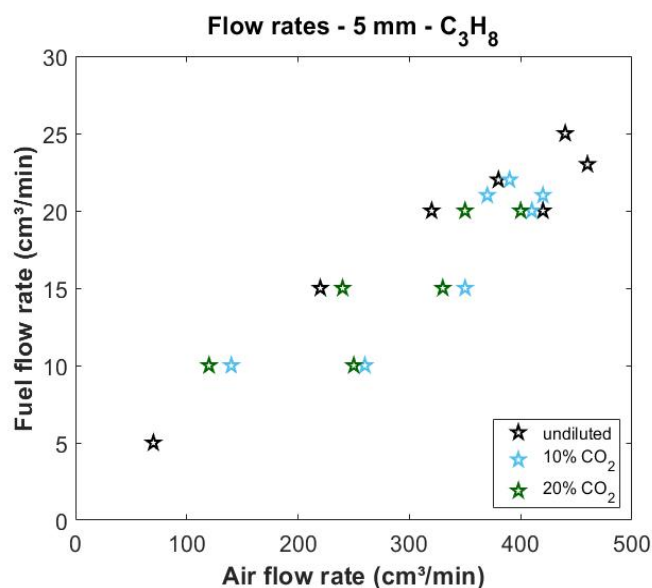


Figura A.6: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 5 mm de diâmetro interno.

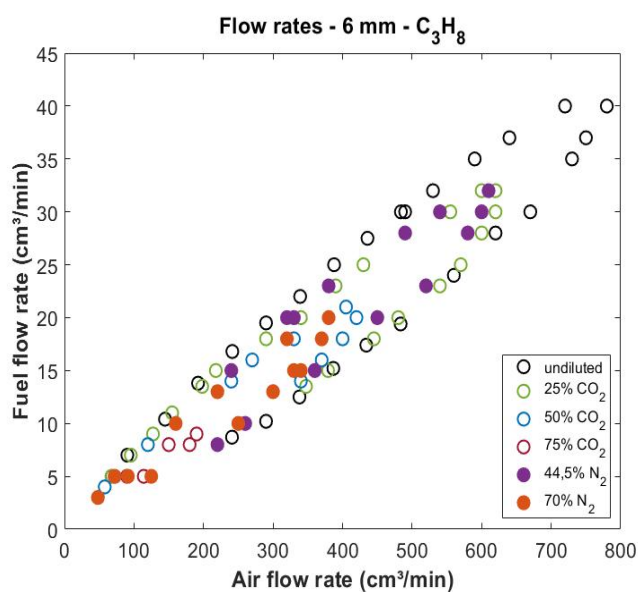


Figura A.7: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 6 mm de diâmetro interno.



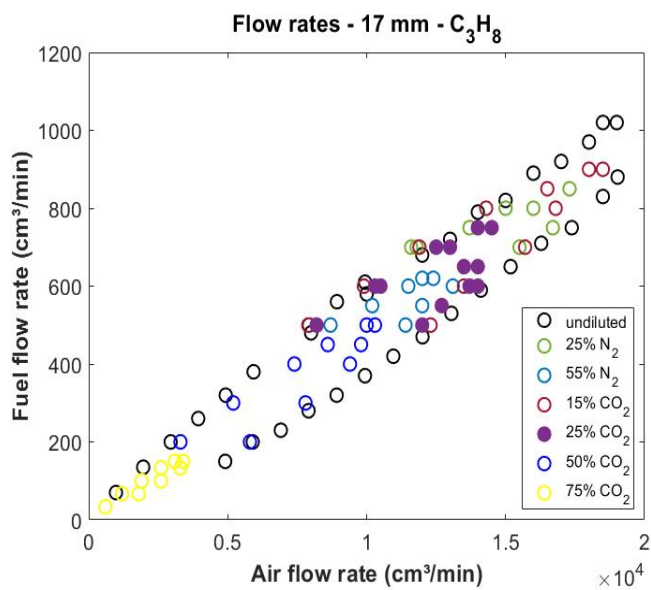


Figura A.8: Mapeamento das vazões experimentais utilizadas para as misturas de propano/ar/diluyente no tubo de 17 mm de diâmetro interno.

## B

### *Fit* numérico

#### B.1

#### Integral de normalização da taxa de liberação de calor

##### B.1.1

##### Metano

$$\begin{aligned}
 I_{CH_4} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 \\
 & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\
 & + p50\phi^5 + p41\phi^4\%CO_2 \\
 & 0,6 \leq \phi \leq 1,6 \\
 & 0 \leq \%CO_2 \leq 0,5 \\
 & R^2 = 0,9781
 \end{aligned} \tag{B-1}$$

Tabela B.1: Coeficientes do *fit* numérico da integral de normalização da taxa de liberação de calor como função da riqueza e da % de CO<sub>2</sub> para as misturas de metano.

Coeficientes	
p00 = 3,569.10 <sup>11</sup>	p21 = -2,431.10 <sup>12</sup>
p10 = -1,729.10 <sup>12</sup>	p40 = 9,425.10 <sup>11</sup>
p01 = -3,366.10 <sup>11</sup>	p31 = 1,605.10 <sup>12</sup>
p20 = 3,104.10 <sup>12</sup>	p30 = -2,536.10 <sup>12</sup>
p11 = 1,52.10 <sup>12</sup>	p50 = -1,263.10 <sup>11</sup>
p41 = -3,736.10 <sup>11</sup>	

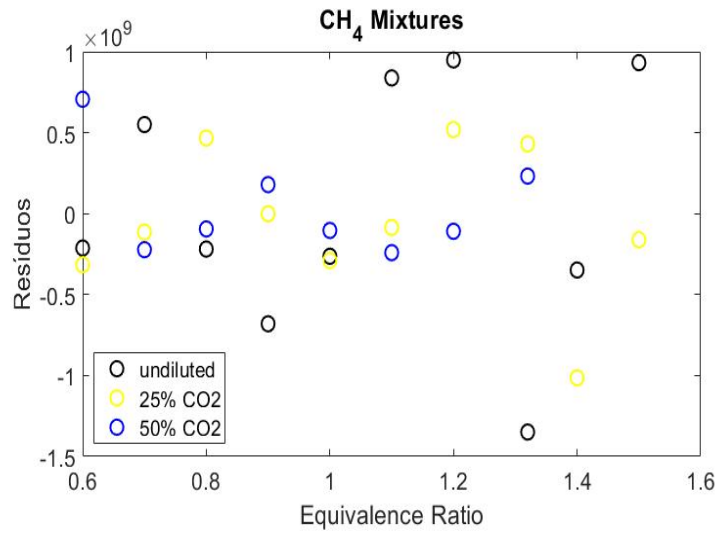


Figura B.1: Resíduos do fit numérico da integral de normalização para as misturas de metano/ar/CO<sub>2</sub>.

### B.1.2 Propano

$$\begin{aligned}
 I_{C_3H_8} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 + p02\%CO_2^2 + \\
 & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p12\phi\%CO_2^2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\
 & p22\phi^2\%CO_2^2 + p50\phi^5 + p41\phi^4\%CO_2 + p32\phi^3\%CO_2^2 \quad (B-2) \\
 & 0,6 \leq \phi \leq 1,6 \\
 & 0 \leq \%CO_2 \leq 0,5 \\
 & R^2 = 0,9915
 \end{aligned}$$

Tabela B.2: Coeficientes do fit numérico da integral de normalização da taxa de liberação de calor como função da riqueza e da % de CO<sub>2</sub> para as misturas de propano.

Coeficientes	
p00 = 2,042.10 <sup>11</sup>	p12 = -1,014.10 <sup>11</sup>
p10 = -9,639.10 <sup>11</sup>	p40 = 2,452.10 <sup>11</sup>
p01 = -2,241.10 <sup>11</sup>	p31 = 9,561.10 <sup>11</sup>
p20 = 1,601.10 <sup>12</sup>	p22 = 4,478.10 <sup>10</sup>
p11 = 9,691.10 <sup>11</sup>	p50 = 3,009.10 <sup>09</sup>
p02 = 4,157.10 <sup>10</sup>	p41 = -2,199.10 <sup>11</sup>
p30 = -1,074.10 <sup>12</sup>	p32 = 2,639.10 <sup>09</sup>
p21 = -1,074.10 <sup>12</sup>	

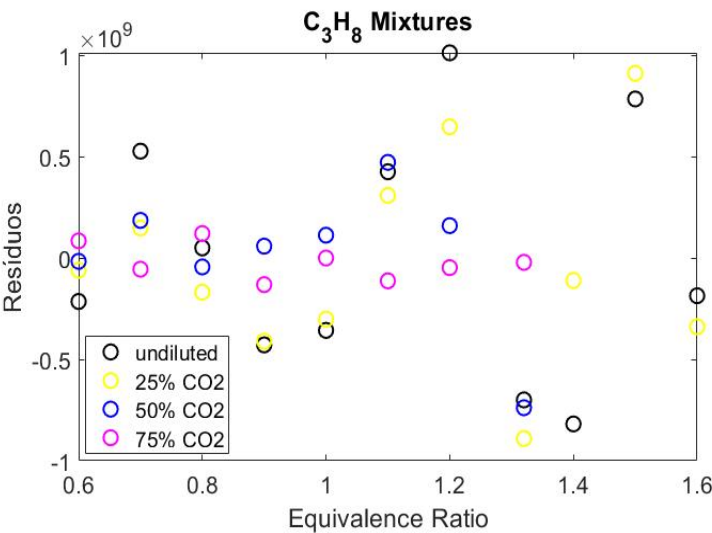


Figura B.2: Resíduos do fit numérico da integral de normalização para as misturas de propano/ar/CO<sub>2</sub>.

**B.2**  
**Número de Zel'dovich**

**B.2.1****Metano**

$$\begin{aligned}
 \beta_{CH_4} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 + p02\%CO_2^2 + \\
 & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p12\phi\%CO_2^2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\
 & p22\phi^2\%CO_2^2 + p50\phi^5 + p41\phi^4\%CO_2 + p32\phi^3\%CO_2^2 \quad (B-3)
 \end{aligned}$$

$$0,6 \leq \phi \leq 1,6$$

$$0 \leq \%CO_2 \leq 0,5$$

$$R^2 = 0,9978$$

Tabela B.3: Coeficientes do fit numérico do número de Zel'dovich como função da riqueza e da % de CO<sub>2</sub> para as misturas de metano.

Coeficientes	
p00 = 154,1	p12 = -107,4
p10 = -728,3	p40 = 647,9
p01 = -25,16	p31 = 141,2
p20 = 1408	p22 = 95,83
p11 = 119,8	p50 = -121,3
p02 = 41,8	p41 = -35,91
p30 = -1358	p32 = -26,45
p21 = -199,7	

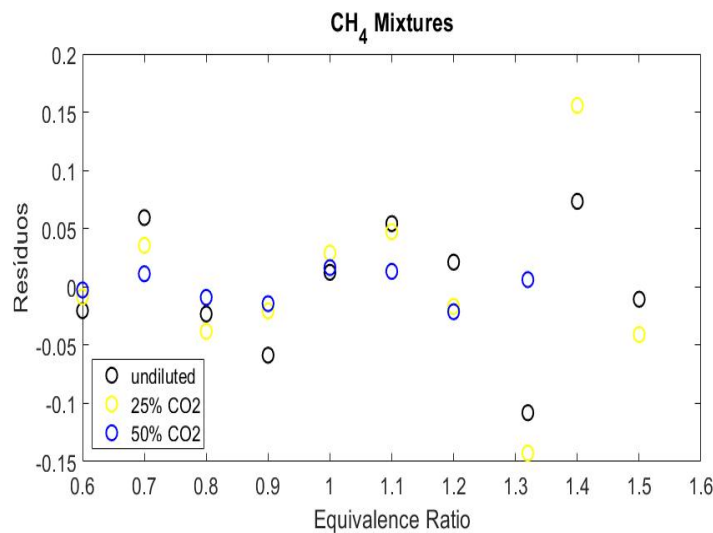


Figura B.3: Resíduos do fit numérico do número de Zel'dovich para as misturas de metano/ar/CO<sub>2</sub>.

### B.2.2 Propano

$$\begin{aligned} \beta_{C_3H_8} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 + p02\%CO_2^2 + \\ & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p12\phi\%CO_2^2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\ & p22\phi^2\%CO_2^2 + p50\phi^5 + p41\phi^4\%CO_2 + p32\phi^3\%CO_2^2 \quad (B-4) \end{aligned}$$

$$0,6 \leq \phi \leq 1,5$$

$$0 \leq \%CO_2 \leq 0,5$$

$$R^2 = 0,9862$$

Tabela B.4: Coeficientes do fit numérico do número de Zel'dovich como função da riqueza e da % de CO<sub>2</sub> para as misturas de propano.

Coeficientes	
p00 = 297,5	p12 = -193,7
p10 = -1489	p40 = 1383
p01 = -46,69	p31 = 99,37
p20 = 2972	p22 = 177,5
p11 = 161	p50 = -255,5
p02 = 69,74	p41 = -17,54
p30 = -2905	p32 = -49,98
p21 = -196,6	

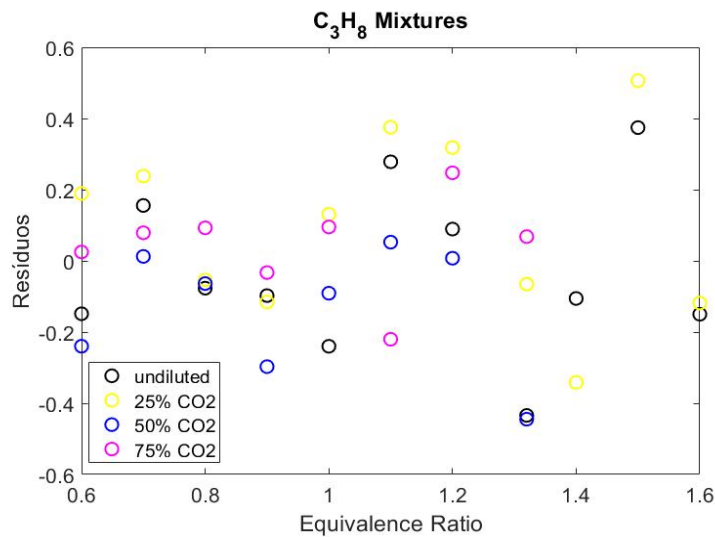


Figura B.4: Resíduos do fit numérico do número de Zel'dovich para as misturas de propano/ar/CO<sub>2</sub>.

### B.3

#### Parâmetro da expressão da taxa de reação global, m

##### B.3.1

##### Metano

$$\begin{aligned} \ln(m)_{CH_4} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 + p02\%CO_2^2 + \\ & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p12\phi\%CO_2^2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\ & p22\phi^2\%CO_2^2 \\ & 0,6 \leq \phi \leq 1,5 \\ & 0 \leq \%CO_2 \leq 0,5 \\ & R^2 = 0,8562 \\ & (B-5) \end{aligned}$$

Tabela B.5: Coeficientes do fit numérico do  $\ln(m)$  como função da riqueza e da % de  $CO_2$  para as misturas de metano.

Coeficientes	
p00 = 3.17	p12 = -14
p10 = 3.413	p40 = -6.569
p01 = 3.413	p31 = 0.1895
p20 = -15.27	p22 = 8.061
p11 = 3.705	p21 = -2.262
p02 = 5.894	p30 = 18.2

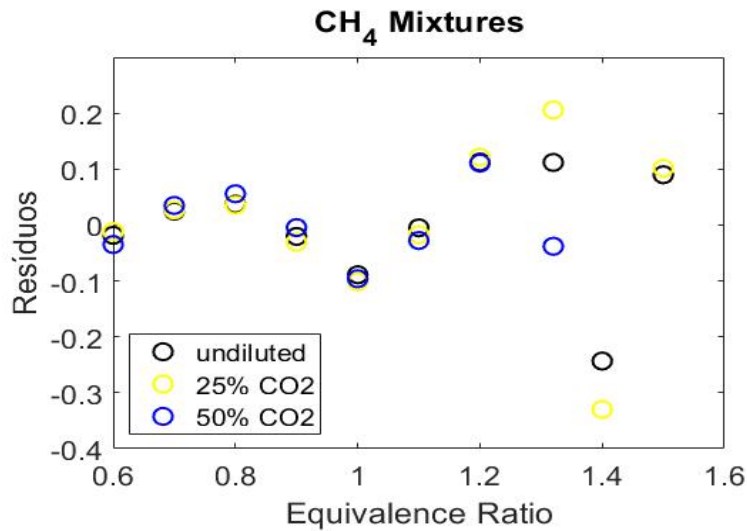


Figura B.5: Resíduos do fit numérico do  $\ln(m)$  para as misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$ .

### B.3.2 Propano

$$\begin{aligned}
 \ln(m)_{\text{C}_3\text{H}_8} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 \\
 & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\
 & + p50\phi^5 + p41\phi^4\%CO_2 \\
 & 0,6 \leq \phi \leq 1,6 \\
 & 0 \leq \%CO_2 \leq 0,5 \\
 & R^2 = 0,9671
 \end{aligned} \tag{B-6}$$

Tabela B.6: Coeficientes do fit numérico do  $\ln(m)$  como função da riqueza e da % de  $\text{CO}_2$  para as misturas de propano.

Coeficientes	
p00 = -81.69	p21 = -118.7
p10 = 465.8	p40 = -484.9
p01 = -18.71	p31 = 76.22
p20 = -985.9	p30 = 998.6
p11 = 78.82	p50 = 90.5
p41 = -17.68	



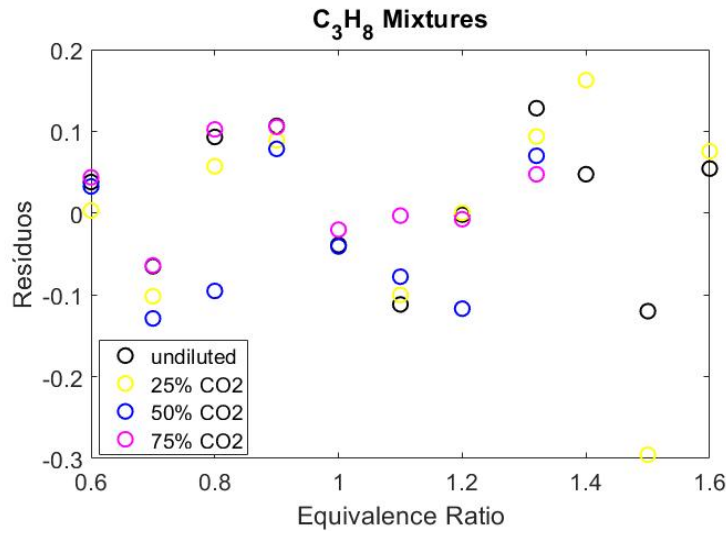


Figura B.6: Resíduos do fit numérico do  $\ln(m)$  para as misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$ .

## B.4

### Parâmetro da expressão da da taxa de reação global, $n$

#### B.4.1

##### Metano

$$\begin{aligned} \ln(n)_{\text{CH}_4} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 + p02\%CO_2^2 + \\ & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p12\phi\%CO_2^2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\ & p22\phi^2\%CO_2^2 \\ & 0,6 \leq \phi \leq 1,5 \\ & 0 \leq \%CO_2 \leq 0,5 \\ & R^2 = 0,995 \end{aligned} \quad (\text{B-7})$$

Tabela B.7: Coeficientes do fit numérico do  $\ln(n)$  como função da riqueza e da % de  $\text{CO}_2$  para as misturas de metano.

Coeficientes	
$p00 = 63.79$	$p12 = 37.13$
$p10 = -297.6$	$p40 = 88.53$
$p01 = 15.72$	$p31 = -14.69$
$p20 = 508$	$p22 = -20.99$
$p11 = -49.85$	$p21 = 48.96$
$p02 = -16.9$	$p30 = -357.9$

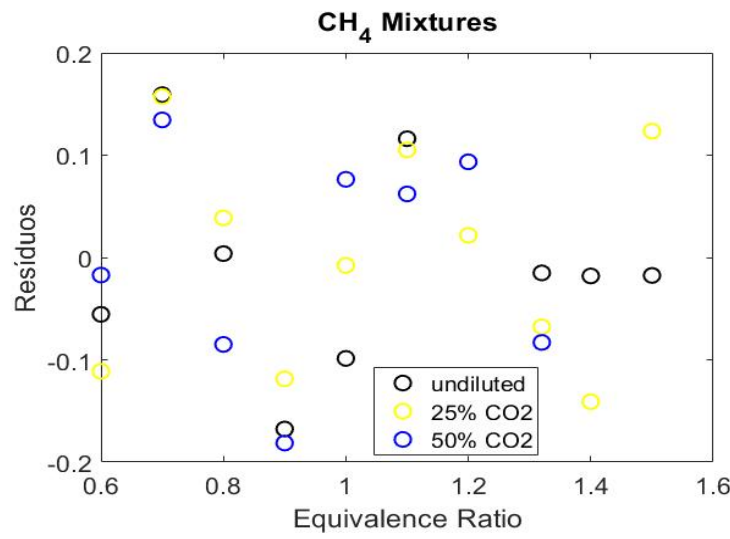


Figura B.7: Resíduos do fit numérico do  $\ln(n)$  para as misturas de metano/ar/ $\text{CO}_2$ .

#### B.4.2 Propano

$$\begin{aligned}
 \ln(n)_{C_3H_8} = & p00 + p10\phi + p01\%CO_2 + p20\phi^2 + p11\phi\%CO_2 + p02\%CO_2^2 + \\
 & p30\phi^3 + p21\phi^2\%CO_2 + p12\phi\%CO_2^2 + p40\phi^4 + p31\phi^3\%CO_2 + \\
 & p22\phi^2\%CO_2^2 \\
 & 0,6 \leq \phi \leq 1,5 \\
 & 0 \leq \%CO_2 \leq 0,5 \\
 & R^2 = 0,9717 \\
 & (B-8)
 \end{aligned}$$

Tabela B.8: Coeficientes do fit numérico do  $\ln(n)$  como função da riqueza e da % de  $\text{CO}_2$  para as misturas de propano.

Coeficientes	
p00 = 37.48	p12 = 4.234
p10 = -149.9	p40 = 36.94
p01 = -1.407	p31 = -0.1042
p20 = 236	p22 = -2.733
p11 = 2.419	p21 = -0.5488
p02 = -1.978	p30 = -157

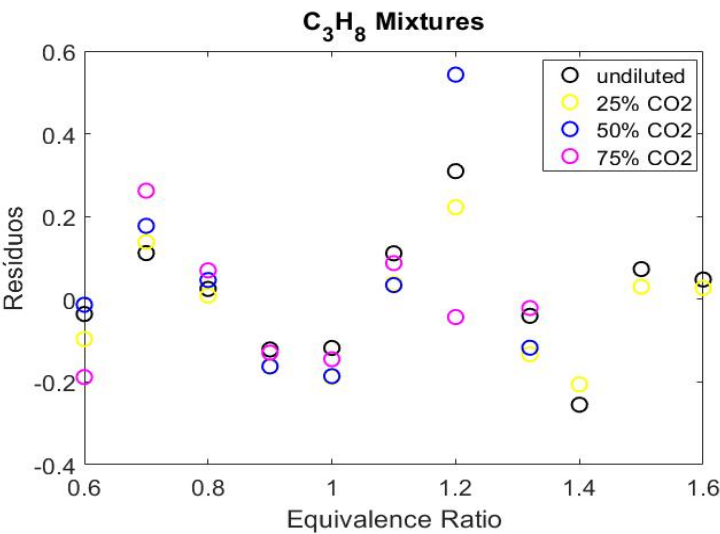


Figura B.8: Resíduos do fit numérico do  $\ln(n)$  para as misturas de propano/ar/ $\text{CO}_2$ .