

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ALEX JOSÉ ELIAS

**Mecanismos Virtuais de Cinética Química  
aplicados à Modelagem de Misturas Complexas  
de Combustíveis Gasosos**



Uberlândia – MG – Brasil

2023

ALEX JOSÉ ELIAS

**Mecanismos Virtuais de Cinética Química aplicados à  
Modelagem de Misturas Complexas de Combustíveis  
Gasosos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOCTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de concentração: Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Faculdade de Engenharia Mecânica

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. João Marcelo Vedovotto

Coorientador: Dr. Ricardo Serfaty

Uberlândia – MG – Brasil

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

E42 2023	<p>Elias, Alex José, 1990- Mecanismos Virtuais de Cinética Química aplicados à Modelagem de Misturas Complexas de Combustíveis Gasosos [recurso eletrônico] / Alex José Elias. - 2023.</p> <p>Orientador: João Marcelo Vedovotto. Coorientador: Ricardo Serfaty. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.421">http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.421</a> Inclui bibliografia.</p> <p>1. Engenharia mecânica. I. Vedovotto, João Marcelo, 1981-, (Orient.). II. Serfaty, Ricardo, 1963-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 621</p>
-------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34) 3239-4282 - www.posmecanicaufu.com.br - secposmec@mecanica.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, nº 359, PPGEM				
Data:	24/07/2023	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	13:10
Matrícula do Discente:	11823EMC009				
Nome do Discente:	Alex José Elias				
Título do Trabalho:	Mecanismos Virtuais de Cinética Química aplicados à Modelagem de Misturas Complexas de combustíveis gasosos				
Área de concentração:	Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos				
Linha de pesquisa:	Dinâmica dos Fluidos e Transferência de Calor				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Modelagem de caldeira de CO como combustor ciclônico"				

Reuniu-se por meio de videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Francisco José de Souza - FEMEC/UFU; Fran Sérgio Lobato - FEQUI/UFU; Dirceu Noriler - UNICAMP; Fernando Marcelo Pereira - UFRGS; Ricardo Serfaty (coorientador) - PETROBRAS; e João Marcelo Vedovotto - FEMEC/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. João Marcelo Vedovotto, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **João Marcelo Vedovotto, Presidente**, em 24/07/2023, às 13:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **ricardo serfaty, Usuário Externo**, em 24/07/2023, às 13:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Dirceu Noriler, Usuário Externo**, em 24/07/2023, às 13:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Fran Sergio Lobato, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/07/2023, às 13:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Marcelo Pereira, Usuário Externo**, em 24/07/2023, às 13:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Francisco José de Souza, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/07/2023, às 13:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4602890** e o código CRC **A56B979A**.

---

*À minha família.*

# Agradecimentos

A Deus, pelo resgate, consolo e direção em todos os momentos.

À minha esposa Daniele por tanto amor, sabedoria, serenidade e paciência demonstrados todos os dias. Sem sua companhia e esforço diário a conclusão da presente tese não seria possível. Você é um presente de Deus!

Aos meus pais Antônio Maria e Meninha e aos meus irmãos Alysson e Antônio Augusto, aos quais sou grato pelo amor, companheirismo, paciência e pelas orações. A presente tese é a resposta de Deus a suas lágrimas. Elas não foram em vão, por isso meu muito obrigado.

Aos professores João Marcelo Vedovotto e ao Dr. Ricardo Serfaty, pela disposição em orientar-me. Obrigado pela paciência, compreensão e amizade adquiridos ao longo desses desses anos.

Aos companheiros do Laboratório de Mecânica dos Fluidos (MFlab) por todas as contribuições profissionais e pessoais.

Aos membros da banca, professores Dirceu Noriler, Fernando Marcelo Pereira, Fran Sergio Lobato e Francisco José de Souza pela disposição em participar da conclusão de mais uma etapa da minha vida, contribuindo para o enriquecimento do presente trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de realizar esta tese.

À Capes, FAPEMIG, CNPq e PETROBRAS pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram com o presente trabalho

ELIAS, A. J., **Mecanismos Virtuais de Cinética Química aplicados à Modelagem de Misturas Complexas de Combustíveis Gasosos**. 2023. 116f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

## Resumo

Incorporar cinética química detalhada na modelagem numérica da combustão turbulenta é uma tarefa árdua, especialmente quando se deseja estudar, de forma mais realista, problemas de escala industrial. Isso se deve ao fato de que mecanismos cinéticos detalhados são construídos para serem abrangentes, compostos por um número grande de espécies e reações, visando modelar com acurácia uma ampla faixa de condições termo-químicas. Logo, faz-se necessário a avaliação de centenas de equações de transporte para as frações mássicas das espécies presentes, bem como a correta apreciação de cada reação existente no mecanismo cinético. Na grande maioria dos casos de interesse envolvendo dinâmica de fluidos computacional, os recursos computacionais necessários para realizar tal tarefa são proibitivos. Mesmo simulações de reatores 1-D são computacionalmente dispendiosas. Uma alternativa utilizada com frequência na literatura é a redução de mecanismos detalhados, utilizando-se como parâmetros condições específicas de interesse. Embora seja uma estratégia eficiente em casos envolvendo a queima de misturas simples, tende a produzir mecanismos ainda considerados extensos em casos envolvendo misturas de combustíveis complexas. Na presente tese, utiliza-se a estratégia de construção de mecanismos cinéticos virtuais otimizados, na modelagem de uma mistura complexa de combustíveis gasosos, característica de uma caldeira de CO industrial. Essa metodologia visa transferir para um mecanismo simplificado a complexidade cinética de um mecanismo detalhado de referência. Para tanto, inicialmente são avaliados mecanismos cinéticos disponíveis na literatura em condições de interesse. Um mecanismo detalhado é proposto e utilizado como referência. A esse mecanismo são aplicadas técnicas clássicas de redução de complexidade cinética, com objetivo de identificar o número mínimo de espécies/reações necessários para representar condições de interesse. Posteriormente, o mesmo mecanismo detalhado é utilizado como referência nos processos de otimização do mecanismo cinético virtual. A acurácia do mecanismo otimizado é avaliada em cálculos de chama laminares pré-misturadas unidimensionais. Os resultados obtidos indicam que a metodologia pode ser aplicada com sucesso a misturas complexas de combustíveis gasosos. Entretanto, foi demonstrado que o processo de otimização de condições simultâneas de operação, necessário para generalização do modelo para toda a faixa de interesse, precisa ser revisitado em problemas que exijam a otimização explícita das propriedades termodinâmicas da espécie virtual intermediária.

**Palavras-chave:** *Cinética detalhada, mecanismo cinético virtual, redução cinética, evolução diferencial.*

ELIAS, A. J., **Virtual Chemical Mechanisms Applied to the Modeling of Complex Gaseous Fuels**. 2023. 116p. Thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

## Abstract

Incorporating detailed chemical kinetics into the numerical modeling of turbulent combustion is an arduous task, especially when one wants to study industrial-scale problems more realistically. In fact, detailed kinetic mechanisms are constructed to be comprehensive, consisting of numerous species and reactions to accurately model a wide range of thermochemical conditions. Therefore, it is necessary to evaluate hundreds of transport equations for the mass fractions of the species present, besides the correct appreciation of each reaction existing in the kinetic mechanism. In most cases of interest, the computational resources required to perform such a task are prohibitive. An alternative frequently used in the literature is the reduction of detailed mechanisms using specific conditions of interest as parameters. While this is an efficient strategy in cases involving the burning of simple fuels, it tends to produce mechanisms that are still considered extensive in cases involving complex fuel mixtures. The present thesis uses the strategy of constructing optimized virtual kinetic mechanisms in the modeling of a complex mixture of gaseous fuels characteristic of an industrial CO boiler. This methodology aims transferring to a simplified mechanism the kinetic complexity of a detailed reference mechanism. To this end, firstly kinetic mechanisms available in the literature are evaluated under conditions of interest. A detailed mechanism is proposed and used as a reference. Classical techniques of kinetic complexity reduction are applied to this mechanism to identify the minimum number of species/reactions necessary to represent the conditions of interest. Subsequently, the same detailed mechanism is used as a reference in the optimization processes of the virtual kinetic mechanism, composed of virtual reactions and virtual species. The accuracy of the optimized mechanism is evaluated in one-dimensional premixed laminar flame calculations. The results obtained indicate that the methodology can be successfully applied to complex mixtures of gaseous fuels, just as it was used in studies of hydrocarbon-air mixtures. However, it was shown that the process of optimizing simultaneous operating conditions, necessary for generalizing the model to the entire range of interest, needs to be revisited in problems requiring explicit optimization of the thermodynamic properties of the virtual intermediate species.

**Key-words:** *Detailed chemistry, mechanism reduction, virtual optimized chemistry, differential evolution.*

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Tamanho de alguns mecanismos para queima de hidrocarbonetos versus o ano aproximado no qual o mecanismo foi compilado . . . . .	2
Figura 2 – Caldeira de CO da REPAR-PETROBRAS . . . . .	4
Figura 3 – Vistas da caldeira de CO da REPAR-PETROBRAS . . . . .	5
Figura 4 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento A . . . . .	12
Figura 5 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento B . . . . .	13
Figura 6 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento C . . . . .	14
Figura 7 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento D . . . . .	16
Figura 8 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento E . . . . .	17
Figura 9 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento F . . . . .	19
Figura 10 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas) para a oxidação HCN, $\phi = 0,5$ . . . . .	20
Figura 11 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas) para a oxidação de HCN, $\phi = 1,0$ . . . . .	21
Figura 12 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas) para a oxidação de HCN, $\phi = 1,5$ . . . . .	21
Figura 13 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de NH <sub>3</sub> em um JSR: 1000 ppm NH <sub>3</sub> , 2500 ppm O <sub>2</sub> , diluídos em N <sub>2</sub> , a 1 atm, $\phi = 0,5$ , 0,200 ms . . . . .	22
Figura 14 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de NH <sub>3</sub> em um JSR: 1000 ppm NH <sub>3</sub> , 1250 ppm O <sub>2</sub> , diluídos em N <sub>2</sub> , a 1 atm, $\phi = 1,0$ , 0,200 ms . . . . .	23

Figura 15 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de $\text{NH}_3$ em um JSR: 1000 ppm $\text{NH}_3$ , 625 ppm $\text{O}_2$ , diluídos em $\text{N}_2$ , a 1 atm, $\phi = 2,0$ , 0,200 ms . . . . .	23
Figura 16 – Velocidade de chama laminar ( $S_u$ ) vs razão de equivalência a pressão atmosférica. Comparação de resultados experimentais com resultados numéricos utilizando diversos modelos cinéticos . . . . .	24
Figura 17 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por $\text{NH}_3$ em um JSR. Efeito da concentração de $\text{H}_2\text{O}$ . 960 ppm $\text{NH}_3$ , 400 ppm NO, 0,8 % $\text{O}_2$ , 0 ou 3 % $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em $\text{N}_2$ , 1 atm, 374/T s . . . . .	25
Figura 18 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por $\text{NH}_3$ em um PFR. Efeito da concentração de $\text{H}_2\text{O}$ . 832 ppm $\text{NH}_3$ , 507 ppm NO, 4,0 % $\text{O}_2$ , 0, 2,8 % ou 10 % $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em $\text{N}_2$ , 1 atm, 92,7/T s . . . . .	26
Figura 19 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por $\text{NH}_3$ em um PFR. Efeito da concentração de CO. 300 ppm $\text{NH}_3$ , 300 ppm NO, 4,0 % $\text{O}_2$ , 4,5 % $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em $\text{N}_2$ , 1,1 atm, 150 ms (a 1200 K) . . . . .	27
Figura 20 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por $(\text{HOCN})_3$ em um PFR. Efeito da concentração de CO e $\text{H}_2\text{O}$ . 470 ppm $(\text{HOCN})_3$ , 330 ppm NO, 0 ou 1260 ppm CO, 12,3 % $\text{O}_2$ , 0 ou 4,5 % $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em $\text{N}_2$ , 1 atm, 0,72 s (a 1200 K). Assume-se que todo $(\text{HOCN})_3$ é instantaneamente convertido em HNCO (1410 ppm) . . . . .	28
Figura 21 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por $(\text{HOCN})_3$ em um PFR. 470 ppm $(\text{HOCN})_3$ , 330 ppm NO, 1260 ppm CO, 12,3 % $\text{O}_2$ , 4,5 % $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em $\text{N}_2$ , 1 atm, 0,72 s (a 1200 K). Assume-se que todo $(\text{HOCN})_3$ é instantaneamente convertido em HNCO (1410 ppm) . . . . .	29
Figura 22 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por hidrocarbonetos em condições de requeima em um PFR. Todos os experimentos foram conduzidos com 2,0 % $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em $\text{N}_2$ , a 1,05 atm . . . . .	31
Figura 23 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura pobre de CO- $\text{H}_2$ em um JSR: 2000 ppm CO, 2000 ppm $\text{H}_2$ , diluídos em $\text{N}_2$ , a 1 atm, $\phi = 0,1$ , 120 ms . . . . .	32

Figura 24 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura estequiométrica de CO-H <sub>2</sub> em um JSR: 6500 ppm CO, 6500 ppm H <sub>2</sub> , diluídos em N <sub>2</sub> , a 1 atm, $\phi = 1,0$ , 120 ms . . . . .	33
Figura 25 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura rica de CO-H <sub>2</sub> em um JSR: 6850 ppm CO, 6850 ppm H <sub>2</sub> , diluídos em N <sub>2</sub> , a 1 atm, $\phi = 2,0$ , 120 ms .	34
Figura 26 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura de CO-H <sub>2</sub> em um PFR. Efeito da adição de SO <sub>2</sub> . 1,0 % CO, 1,0 % H <sub>2</sub> , 2,0 % H <sub>2</sub> O, tempo de residência 192,7/T ou 192,3/T . . . . .	35
Figura 27 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos) e numéricos (linhas) para a velocidade de chama laminar (Su) vs razão de equivalência, mistura de H <sub>2</sub> S-ar a 1 bar . . . . .	36
Figura 28 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições dos experimentos A, B e C da Tabela 2: <b>CRECK</b> (à esquerda) e <b>CRECK-MOD</b> (à direita)	38
Figura 29 – Comparação entre resultados experimentais (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento D da Tabela 2: <b>CRECK</b> (à esquerda) e <b>CRECK-MOD</b> (à direita) . . . . .	39
Figura 30 – Coeficientes de sensibilidade para oxidação de HCN em um reator do tipo JSR, nas condições do experimento D da Tabela 2 . . . . .	41
Figura 31 – Comparação entre resultados experimentais e numéricos para oxidação de 337 ppm HCN, 2,6 % O <sub>2</sub> , 3,1 % H <sub>2</sub> O, diluídos em N <sub>2</sub> , a 1,05 atm, 134,4/T s . . . . .	42
Figura 32 – Comparação entre resultados experimentais e numéricos para oxidação de 318 ppm HCN, 2,4 % O <sub>2</sub> , 2,8 % H <sub>2</sub> O, 1710 ppm CO, diluídos em N <sub>2</sub> , a 1,05 atm, 64/T s . . . . .	43
Figura 33 – Rotas de reação para a combustão de metano em um PSR a 1 atm e $\tau_r = 0,1$ s: setas brancas indicam as rotas em alta temperatura (2200 K), enquanto as setas pretas completam as rotas em baixas temperaturas (< 1500 K) . . . . .	46
Figura 34 – Gráfico de relação direta exemplificando o acoplamento entre as espécies	47
Figura 35 – Resultados obtidos utilizando o mecanismo detalhado e mecanismos com diferentes graus de redução: (a) Velocidade de chama laminar ( $s_l$ ); (b) espessura de chama laminar ( $\delta_l$ ) . . . . .	51
Figura 36 – Perfil de temperatura para chama laminar calculada em $\phi = 1,50$ utilizando mecanismos com diferentes estratégias de redução . . . . .	52

Figura 37 – Visão geral do procedimento de construção de mecanismos virtuais otimizados . . . . .	55
Figura 38 – Evolução dos 6 coeficientes $\sigma_l$ , em função da razão de equivalência $\phi$ .	62
Figura 39 – Evolução dos 6 coeficientes alvo $\sigma_l$ , em função da razão de equivalência $\phi$ , para a mistura de metano-ar . . . . .	68
Figura 40 – Comparação da temperatura adiabática de chama para a mistura de $\text{CH}_4$ -ar, à temperatura inicial de 300 K e 1 atm de pressão, utilizando-se diversos conjuntos de espécies . . . . .	69
Figura 41 – Constante específica de gases da mistura metano-ar . . . . .	71
Figura 42 – Evolução da viscosidade dinâmica $\mu$ da mistura em equilíbrio, em função da razão de equivalência $\phi$ . . . . .	71
Figura 43 – Evolução do número de Lewis, $Le_k$ , e do número de Prandtl, $Pr$ , ao longo de uma chama laminar pré-misturada estequiométrica de $\text{CH}_4$ -ar	72
Figura 44 – Evolução espacial da temperatura para chamas pré-misturadas unidimensionais de metano-ar (gases frescos a 300 K e 1 atm) . . . . .	74
Figura 45 – Evolução da função objetivo em função do número de iterações realizadas pelo otimizador: mistura de metano-ar . . . . .	75
Figura 46 – Evolução dos parâmetros de correção pré-exponencial $f_1^v$ e de ordem $f_2^v$ em função da razão de equivalência $\phi$ . . . . .	75
Figura 47 – Evolução da velocidade de chama laminar $S_l$ em função da razão de equivalência $\phi$ para chamas pré-misturadas unidimensionais de metano-ar (gases frescos a 300 K e 1 atm) . . . . .	76
Figura 48 – Evolução espacial da temperatura para uma chama pré-misturada unidimensionais de metano-ar (gases frescos a 300 K e 1 atm) com razão de equivalência $\phi = 1, 10$ . . . . .	77
Figura 49 – Evolução dos 6 coeficientes alvo $\sigma_l$ , em função da razão de equivalência $\phi$ , para mistura da caldeira de CO . . . . .	79
Figura 50 – Comparação da temperatura adiabática de chama para a mistura da caldeira de CO, à temperatura inicial de 790,8 K e 1 atm de pressão .	80
Figura 51 – Constante específica de gases da mistura da caldeira de CO . . . . .	81
Figura 52 – Evolução da viscosidade dinâmica $\mu$ da mistura da caldeira de CO em equilíbrio, em função da razão de equivalência $\phi$ . . . . .	81
Figura 53 – Evolução do número de Lewis, $Le_k$ , e do número de Prandtl, $Pr$ , ao longo de uma chama laminar pré-misturada estequiométrica da mistura da caldeira de CO . . . . .	82
Figura 54 – Evolução espacial da temperatura de chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm): $w_{S_l} = 0,001$ e $w_T = 0,999$ . . . . .	83

Figura 55 – Evolução espacial da temperatura para uma chama pré-misturada unidimensionais para a mistura da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm) com razão de equivalência: (a) $\phi = 1,00$ ; (b) $\phi = 1,40$ . . . . .	84
Figura 56 – Evolução espacial da temperatura de chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm): $w_{S_l} = 0,01$ e $w_T = 0,99$ . . . . .	84
Figura 57 – Evolução da velocidade de chama laminar $S_l$ em função da razão de equivalência $\phi$ para chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm) . . . . .	85
Figura 58 – Evolução espacial da temperatura de chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm): $w_{S_l} = 0,1$ e $w_T = 0,9$ . . . . .	86
Figura 59 – Evolução da função objetivo em função do número de iterações realizadas pelo otimizador: mistura da caldeira de CO . . . . .	86

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição dos gases de entrada da caldeira de CO . . . . .	7
Tabela 2 – Resumo das condições experimentais estudadas na oxidação de HCN .	11
Tabela 3 – Resumo das condições experimentais estudadas para chamas laminares de HCN . . . . .	20
Tabela 4 – Condições das chamas utilizadas como referência no processo de redução	50
Tabela 5 – Resumo dos resultados em diferentes estágios do processo de redução .	50
Tabela 6 – Composição do combustível virtual F característico da caldeira de CO	78

# Lista de abreviaturas e siglas

CFD	Dinâmica de Fluidos Computacional
MFlab	Laboratório de Mecânica dos Fluidos
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i>
JSR	<i>Jet-stirred reactor</i>
PFR	<i>Plug-flow reactor</i>
ATcT	<i>Active Thermochemical Tables</i>
SNCR	<i>Selective non-Catalytic Reduction</i>
DRG	<i>Directed relation graph</i>
DRGEP	<i>Directed relation graph with error propagation</i>
CGS	Centímetro-Grama-Segundo
SI	Sistema Internacional de Unidades
ppm	Partes por milhão

# Lista de símbolos

$C_n$	Hidrocarbonetos que contém $n$ carbonos
$NO_x$	Óxidos de nitrogênio
$SO_x$	Óxidos de enxofre
$\tau_r$	Tempo de residência
$\phi$	Razão de equivalência ar-combustível
$r_{AB}$	Erro induzido na taxa de produção/consumo da espécie $A$ ao se remover a espécie $B$
$\nu_{A,i}$	Coefficiente estequiométrico da espécie $A$ na reação $i$
$w_i$	Taxa de progresso da reação $i$
$N_r$	Número total de reações
$\epsilon_{EP}$	Margem de erro do método DRGEP
$\epsilon^*$	Margem de erro auxiliar na avaliação conjunta de DRGEP e análise de sensibilidade
$\delta_S$	Coefficiente de erro do subconjunto avaliado com análise de sensibilidade
$\delta_{S,ind}$	Coefficiente de erro induzido pela remoção individualizada de cada espécie presente em $S$
$\delta_{skel}$	Coefficiente de erro do modelo esquelético atual
$S_l$	Velocidade de chama laminar
$\delta_l$	Espessura de chama laminar
$T_{eq}$	Temperatura de equilíbrio de uma mistura
$T_0$	Temperatura inicial de uma mistura
$\alpha_\eta^v$	Coefficientes estequiométricos por unidade de massa da espécie virtual $\eta$
$N_p^v$	Número total de produtos virtuais
$P_k$	$k$ – ésimo produto virtual
$\psi_k^v$	Vetor de propriedades termodinâmicas da $k$ – ésima espécie virtual

$c_{pk}^v$	Calor específico à pressão constante da $k$ – <i>ésima</i> espécie virtual
$h_k^v$	Entalpia da $k$ – <i>ésima</i> espécie virtual
$a_{lk}^v$	$l$ – <i>ésimo</i> coeficiente termodinâmica NASA da $k$ – <i>ésima</i> espécie virtual
$f_{obj}^{termo}$	Função objetivo para avaliação das propriedades termodinâmicas dos produtos virtuais
$ ^{eq}$	Propriedade considerada na condição de equilíbrio
$Y_k^v$	Fração mássica da $k$ – <i>ésima</i> espécie presente na mistura virtual
$Y_k^d$	Fração mássica da $k$ – <i>ésima</i> espécie presente na mistura detalhada
$N_s^v$	Número total de espécies presente no mecanismo virtual otimizado
$N_d^v$	Número total de espécies presente no mecanismo detalhado de referência
$\phi_i$	$i$ – <i>ésima</i> razão de equivalência ar-combustível
$Y_{P_k}^v$	Fração mássica do $k$ – <i>ésimo</i> produto virtual
$Y_P^v ^{eq}$	Fração mássica total de produtos virtuais presente nos gases queimados
$\bar{a}_l$	Coefficientes NASA médios da mistura
$N_T$	Número total de coeficientes NASA
$N_c$	Número de condições operacionais
$\sigma_l$	$l$ – <i>ésimo</i> coeficiente alvo na otimização das propriedades termodinâmicas dos produtos virtuais
$f_{obj,aux}^{termo}$	Função objetivo termodinâmica auxiliar
$\mathcal{F}_i$	$i$ – <i>ésima</i> família de coeficientes alvo $\sigma_l$
$m$	Subconjunto conhecido de coeficientes termodinâmicos NASA $a_{lP_k}^v$
$m'$	Subconjunto desconhecido de coeficientes termodinâmicos NASA $a_{lP_k}^v$
$r_k^v$	Constante específica de gases da $k$ – <i>ésima</i> espécie virtual
$W_k^v$	Peso molecular médio da $k$ – <i>ésima</i> espécie virtual
$R$	Constante universal dos gases
$f_{obj,r_k}^{termo}$	Função objetivo para obtenção das constantes específicas de gases dos produtos virtuais

$\Delta H_{f,I}^v$	Entalpia padrão de formação da espécie virtual intermediária
$\mu^v$	Viscosidade dinâmica da mistura virtual
$\mu_0^v$	Viscosidade dinâmica de referência da mistura virtual
$T_0^v$	Temperatura de referência da mistura virtual
$\beta^v$	Expoente da lei de potência para o cálculo da viscosidade dinâmica da mistura virtual
$f_{obj}^{tran}$	Função objetivo para avaliação das propriedades de transporte da mistura virtual
$\lambda^v$	Condutividade térmica da mistura virtual
$c_p^v$	Calor específico à pressão constante da mistura virtual
$Pr_0^v$	Número de Prandtl de referência da mistura virtual
$D^v$	Coefficiente de difusão molecular das espécies virtuais
$\rho^v$	Densidade da mistura virtual
$Le_k^v$	Número de Lewis da $k$ –ésima espécie virtual
$q_1$	Taxa de progresso da reação virtual M2-1
$q_2$	Taxa de progresso da reação virtual M2-2
$A_j^v$	Fator pré-exponencial de Arrhenius da $j$ –ésima reação virtual
$E_{a,j}^v$	Energia de ativação da $j$ –ésima reação virtual
$F_\chi^v$	Ordem da reação em relação à espécie virtual $\chi$
$[\chi]$	Concentração molar da espécie virtual $\chi$
$f_1^v$	Parâmetro de correção aplicado ao fator pré-exponencial de Arrhenius da reação M2-1
$f_2^v$	Parâmetro de correção aplicado ao coeficiente de ordem da reação M2-2
$S_{l_i}$	Velocidade de chama laminar da $i$ –ésima condição de operação $\phi_i$
$\ T_i(x)\ _{L_2}$	Norma $L_2$ do perfil de temperatura da $i$ –ésima condição de operação $\phi_i$
$f_{obj}^{taxa}$	Função objetivo para avaliação das taxas de progresso das reações virtuais

$w_{S_i}$	Peso da velocidade de chama na função objetivo $f_{obj}^{taxa}$
$w_T$	Peso do perfil de temperatura na função objetivo $f_{obj}^{taxa}$
$N_c^*$	Número reduzido de condições de operação
$\nu_q$	Coefficiente estequiométrico molar da espécie $q$

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Escopo da Tese	3
1.2	Objetivos	5
1.3	Metodologia	6
<b>2</b>	<b>MODELO DETALHADO DE CINÉTICA QUÍMICA</b>	<b>7</b>
2.1	Mecanismos Reacionais	9
2.2	Oxidação de HCN	11
2.3	Oxidação de NH <sub>3</sub>	22
2.4	SNCR com NH <sub>3</sub>	25
2.5	SNCR com (HOCN) <sub>3</sub>	28
2.6	Requeima	30
2.7	Modelagem de Óxidos de Enxofre (SO <sub>x</sub> )	32
2.8	Atualização cinética do modelo CRECK	36
2.9	Conclusões	43
<b>3</b>	<b>REDUÇÃO POR MÉTODOS CLÁSSICOS</b>	<b>45</b>
3.1	DRG com Propagação de Erro (DRGEP)	47
3.2	Análise de Sensibilidade (SA)	48
3.3	Resultados	49
3.4	Conclusões	52
<b>4</b>	<b>CONSTRUÇÃO DE MODELOS VIRTUAIS OTIMIZADOS</b>	<b>54</b>
4.1	Mecanismo virtual principal	56
4.1.1	Propriedades termodinâmicas das espécies virtuais	57
4.1.1.1	Otimização das propriedades termodinâmicas dos produtos virtuais	60
4.1.1.2	Constante específica dos gases	63
4.1.1.3	Propriedades termodinâmicas da espécie intermediária	63
4.1.2	Propriedades de transporte das espécies virtuais	64
4.1.3	Taxas de progresso das reações	65
4.2	Considerações em relação ao trabalho original	66
4.3	Resultados para mistura de metano-ar	67
4.4	Resultados para mistura de gases da caldeira de CO	77
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>89</b>

# 1 Introdução

A compilação de mecanismos detalhados de cinética química sempre foi objeto de estudo da comunidade científica interessada nos fenômenos físicos relacionados à combustão, uma vez que a química envolvida desempenha papel fundamental no resultado de qualquer processo de queima. Entendendo a cinética química, pode-se prever as taxas de produção e consumo de diferentes espécies e, conseqüentemente, prever também a mudança total nas propriedades termodinâmicas de interesse durante o processo de combustão. Isso, por sua vez, fornece os valores de energia transferidos, a temperatura final da mistura, bem como as características de emissão, permitindo assim que todo o sistema em estudo seja propriamente descrito.

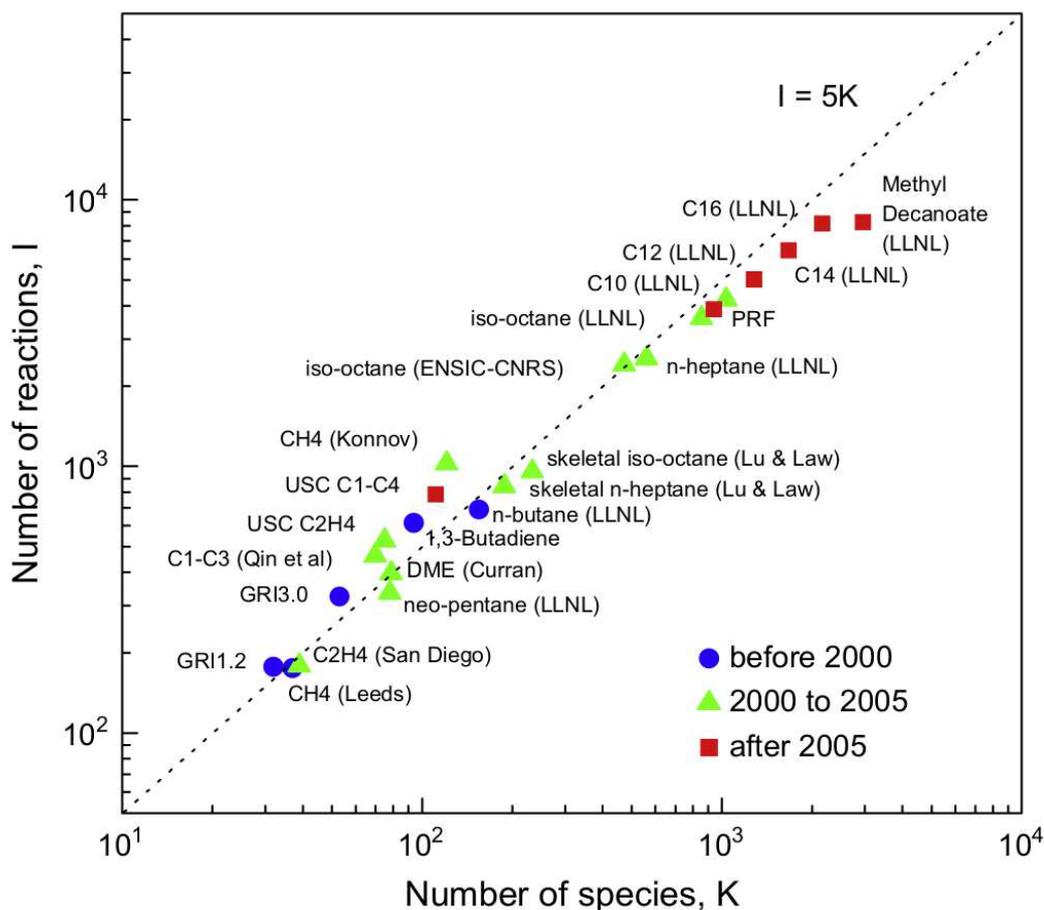
Entretanto, incorporar cinética química detalhada na modelagem numérica da combustão turbulenta é uma tarefa árdua, especialmente quando se deseja estudar, de forma mais realista, problemas de escala industrial. Isso se deve ao fato de que mecanismos cinéticos detalhados, na maioria dos casos de interesse, são compostos por centenas de espécies químicas e milhares de reações. Logo, faz-se necessário a avaliação de centenas de equações de transporte para as frações mássicas das espécies presentes, bem como a correta apreciação de cada reação existente no mecanismo cinético. Os recursos computacionais necessários para realizar tal tarefa são, na grande maioria dos casos, proibitivos, sempre que nos referimos a problemas mais complexos do que uma chama laminar 1-D.

A Figura 1 lista alguns mecanismos cinéticos utilizados na modelagem da combustão de hidrocarbonetos, destacando o número de espécies e o ano aproximado de compilação dos mesmos. De forma geral, mecanismos que contemplem hidrocarbonetos  $C_1$ - $C_2$  apresentam menos de 100 espécies, ao passo que o mecanismo detalhado para o metil decanoato ( $C_{11}H_{22}O_2$ ) é composto de 3036 espécies e 8555 reações (HERBINET; PITZ; WESTBROOK, 2008). Nesse último caso, mesmo simulações de reatores simplificados seriam computacionalmente dispendiosas.

Além das dificuldades inerentes ao tamanho dos mecanismos cinéticos detalhados em questão, também são observadas diferenças consideráveis nas escalas de tempo características das espécies e reações presentes. Radicais de depleção rápida, que atingem rapidamente o estado estacionário, ou rápidas reações reversíveis em equilíbrio parcial, são geralmente apontados como os responsáveis por esse fenômeno (LU; LAW, 2009). Tais diferenças podem produzir rigidez numérica na solução do sistema de equações, o que faz necessária a utilização de métodos numéricos robustos.

Do ponto de vista químico, um mecanismo cinético precisa ser tão abrangente quanto necessário para que o processo químico de interesse seja bem representado. Entretanto, do

Figura 1 – Tamanho de alguns mecanismos para queima de hidrocarbonetos versus o ano aproximado no qual o mecanismo foi compilado.



Fonte: (LU; LAW, 2009).

ponto de vista numérico, quanto maior o número de espécies e reações, mais complexo se torna o sistema de equações a ser resolvido em uma simulação computacional. A alternativa, estudada pela comunidade científica de forma mais intensa nos últimos quarenta anos, consiste na redução dos ditos mecanismos detalhados, de forma a diminuir sua abrangência, sem que ocorra perda da capacidade de modelagem nas condições de interesse.

Entretanto, embora as referidas estratégias clássicas sejam as mais utilizadas pela comunidade científica, nenhuma delas produz um mecanismo reduzido com número de espécies e reações prontamente acoplável a uma simulação numérica de escala industrial. Logo, por mais que sejam aplicadas a um mecanismo cinético detalhado - pensando no acoplamento com a dinâmica dos fluidos computacional (CFD) - o resultado continua sendo um mecanismo cinético extenso, fazendo-se assim necessário a inclusão de etapas no processo de redução.

Na contramão às estratégias clássicas de redução, que buscam reduzir sucessi-

vamente a complexidade cinética do mecanismo, Cailler *et al.* (2017) propuseram uma metodologia de construção de mecanismos virtuais, com potencial para ser aplicada em simulações CFD de escalas industriais. A metodologia propõe a otimização de um mecanismo cinético principal, a partir de um mecanismo detalhado de referência. Este é utilizado na avaliação de propriedades globais da mistura em estudo, como densidade, calor específico e entalpia, em conjunto com mecanismo satélites, utilizados na modelagem de poluentes de interesse. Apenas o mecanismo principal participa dos balanços de massa, quantidade de movimento linear e energia. Os mecanismos satélites, por sua vez, se alimentam apenas dos campos globais fornecidos pelo mecanismo principal. Dessa forma, busca-se aumentar a complexidade dos mecanismo cinético em função da necessidade.

Originalmente a metodologia foi proposta para misturas de metano-ar e querosene-ar. Posteriormente, apresentaram-se estratégias para modelagem de poluentes como CO (CAILLER, 2018; CAILLER; DARABIHA; FIORINA, 2020), NO<sub>x</sub> (MAIO, 2020; MAIO *et al.*, 2020) e fuligem (COLMAN, 2021; COLMÁN *et al.*, 2022; COLMÁN *et al.*, 2023), porém, sempre sendo utilizada em misturas de hidrocarbonetos-ar. A presente tese tem como objetivo contribuir com os avanços no uso de mecanismos virtuais otimizados, aplicando a metodologia no estudo de uma mistura complexa de combustíveis gasosos. Adicionalmente, busca-se viabilizar a utilização de cinética detalhada em simulações de interesse industrial.

A presente tese é organizada como se segue: no capítulo 2 apresentam-se estudos de cinética detalhada, realizados com objetivo de compilar um mecanismo de referência capaz de modelar a cinética característica da mistura de interesse. No capítulo 3, o mecanismo de referência é submetido a processos de redução de complexidade cinética utilizando-se técnicas clássicas na literatura. No capítulo 4 é apresentada a metodologia de construção de modelos virtuais otimizados, bem como resultados para misturas de metano-ar e para a mistura complexa de interesse. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

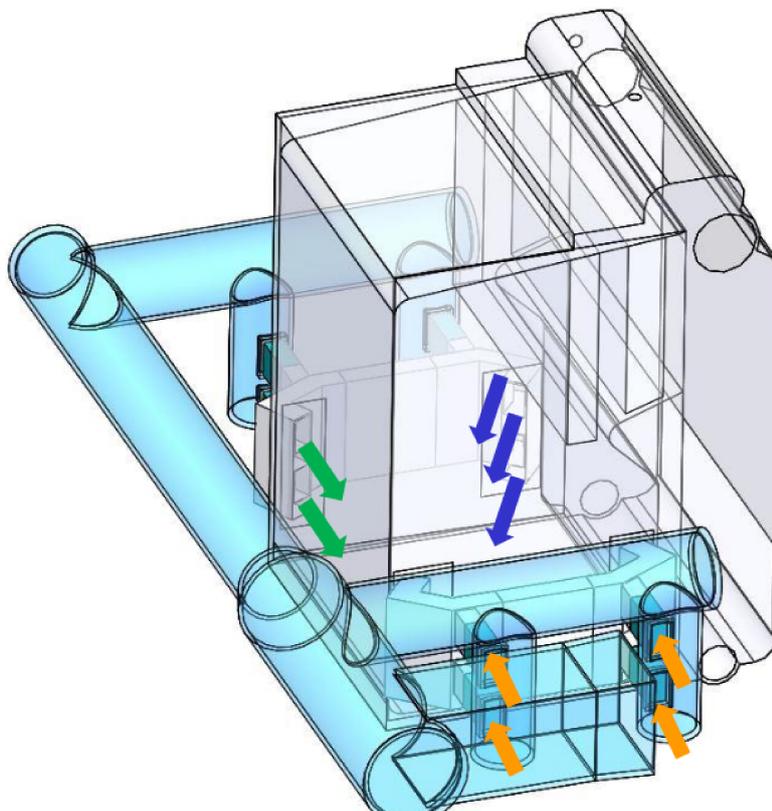
## 1.1 Escopo da Tese

A presente tese está inserida em um projeto de cooperação entre a PETROBRAS e o Laboratório de Mecânica dos Fluidos (MFlab) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), que busca estudar o escoamento reativo no interior da caldeira de CO da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

A Figura 2 apresenta um esboço da caldeira de CO da REPAR. Ela é utilizada na queima de gases provenientes do regenerador do processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), com objetivo de eliminar poluentes, ao mesmo tempo que recupera parte da energia contida nos gases, os quais são ricos em CO, contendo também poluentes como NO, SO<sub>2</sub>,

além de precursores de NO<sub>x</sub> como HCN e NH<sub>3</sub>. A caldeira tem historicamente mostrado elevados valores de emissão de NO<sub>x</sub>, tendo inclusive recentemente superado metas legais de emissão, o que motivou investigações mais profundas no seu funcionamento.

Figura 2 – Caldeira de CO da REPAR-PETROBRAS.



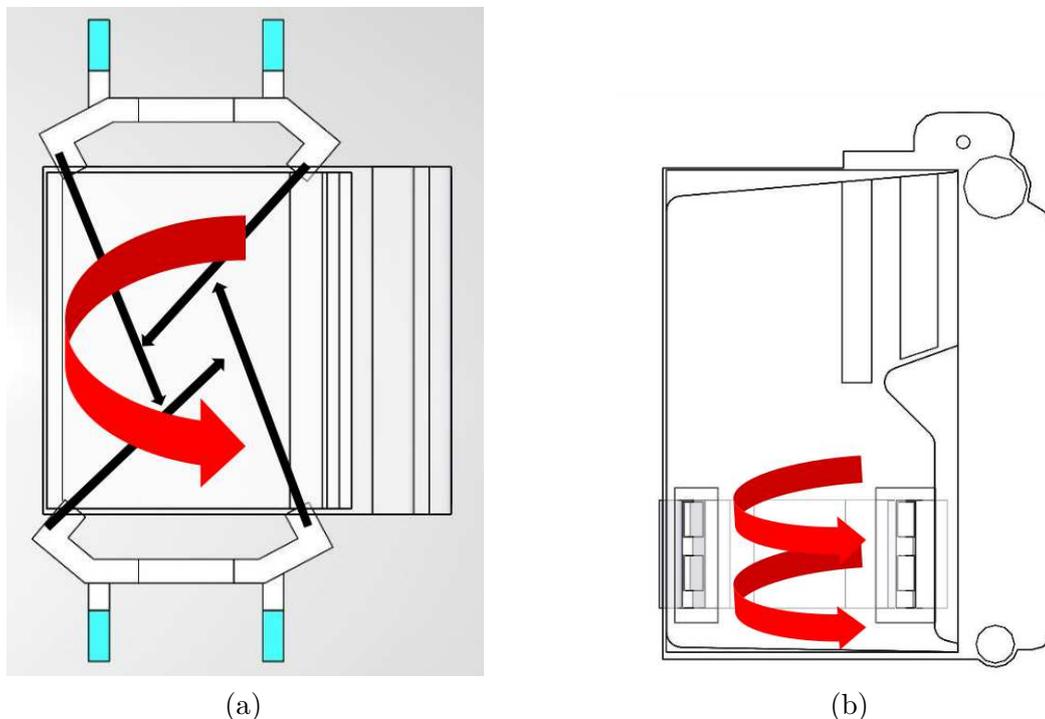
Fonte: PETROBRAS.

A entrada de gases se dá por meio de 8 aberturas, distribuídas nos quatro cantos do equipamento, em dois níveis de altura distintos, como pode ser visto na Fig. 3b. Em cada abertura, existem *dampers* que permitem alimentar a caldeira com gases provenientes do FCC e ar. Adicionalmente, entre duas aberturas de níveis diferentes, pode-se injetar gás complementar (gás natural). A caldeira opera em modo ciclônico, conforme ilustrado na Fig. 3a. Maiores detalhes sobre seu funcionamento são protegidos por sigilo. Entretanto, busca-se por meio de estudos de dinâmica de fluidos computacional, maior entendimento acerca do processo de combustão no interior da caldeira visando mitigar a emissão de poluentes.

Infelizmente, os únicos parâmetros de comparação são os valores de emissões registrados na saída da caldeira, uma vez que o ambiente interno não possui sensores que permitam a medição de concentrações de interesse, tampouco é acessível por técnicas óticas de experimentação. Logo, é interesse da empresa acessar o interior da caldeira por meio de simulações de dinâmica dos fluidos computacional reativas, o que permitiria

compreender melhor o efeito de possíveis modificações nos parâmetros de entrada em relação a emissão de poluentes.

Figura 3 – Vistas da caldeira de CO da REPAR-PETROBRAS.



Fonte: PETROBRAS.

A simulação inerte da caldeira, por si só, é um desafio, dada a complexidade dos fenômenos que precisam ser modelados. Porém, admitindo-se que a modelagem da parte inerte seja realizada da forma apropriada, ainda é necessário modelar os fenômenos químicos que ocorrem no interior da caldeira. Como já destacado na introdução, acrescentar cinética detalhada em uma simulação complexa como essa é impraticável. Entretanto, tampouco pode-se abrir mão de detalhamento cinético, uma vez que justamente as iterações cinéticas são responsáveis pelo aumento ou diminuição nas emissões observadas. Nesse contexto está inserido a presente tese, a qual busca viabilizar a simulação numérica da caldeira de CO da REPAR-PETROBRAS, especialmente no tocante à modelagem cinética do problema.

## 1.2 Objetivos

Os principais objetivos estabelecidos no presente trabalho podem ser apresentados como se segue:

- Revisar a literatura disponível em busca de mecanismos detalhados de referência, capazes de modelar a mistura de gases característica da caldeira de CO;

- Compilar um mecanismo detalhado de referência, caso os mecanismos encontrados sejam considerados incompletos para modelagem de toda cinética de interesse;
- Realizar a redução da complexidade cinética do mecanismo detalhado de referência por meio de técnicas clássicas e avaliar a viabilidade de sua utilização no estudo de CFD da caldeira de CO;
- Avaliar a possibilidade de incorporar a cinética do mecanismo detalhado de referência em um mecanismo virtual otimizado.

### 1.3 Metodologia

A avaliação de mecanismos cinéticos detalhados se deu por meio da simulação de reatores 0-D, do tipo *jet-stirred reactor* (JSR), *plug-flow reactor* (PFR), bem como cálculos de chamas laminares 1-D. Todos os cálculos foram realizados utilizando-se implementações próprias na linguagem Python, em conjunto com a biblioteca termo-química Cantera (GOODWIN *et al.*, 2022). Os mecanismos utilizados foram obtidos através de sua disponibilidade em publicações, bem como por meio de comunicação direta com os autores.

As reduções cinéticas foram realizadas utilizando a ferramenta pyMARS (MESTAS; CLAYTON; NIEMEYER, 2018; MESTAS; CLAYTON; NIEMEYER, 2019) em conjunto com uma extensão proposta por Moore e Niemeyer (2021). Pequenas modificações foram feitas nos cálculos das chamas laminares utilizadas no processo de redução. Mais uma vez foram utilizadas implementações em Python e a biblioteca Cantera.

Por fim, os desenvolvimentos envolvendo modelos virtuais otimizados também se apoiaram em implementações em Python em conjunto com a biblioteca Cantera. Adicionalmente, utilizaram-se as rotinas de otimização da biblioteca SciPy (VIRTANEN *et al.*, 2020).

## 2 Modelo Detalhado de Cinética Química

Um modelo cinético químico detalhado é composto de um mecanismo de reação combinado com propriedades termodinâmicas e coeficientes de transporte para todas as espécies envolvidas. Embora muitos mecanismos de reação estejam disponíveis na literatura, geralmente não é fácil encontrar mecanismos pré-existentes para problemas pouco comuns, como é o caso de algumas aplicações industriais. Em tais situações, é necessário compilar um novo mecanismo, seja do zero ou usando sub-mecanismos existentes.

A caldeira de CO investigada, alimentada com gases provenientes do regenerador do FCC, ar de combustão e gás natural, representa um desafio para os mecanismos conhecidos. O gás do regenerador do FCC é composto por  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$  e  $NO$ , enquanto o gás natural utilizado consiste de  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $CO$ ,  $C_4H_{10}$  e  $C_3H_8$ . Um resumo contendo faixas de concentração molar é apresentado na Tab. 1. A caracterização completa das correntes é protegida por sigilo. Um mecanismo de reação que tem potencial para ser usado no cenário mencionado precisa incluir sub-mecanismos para a oxidação de hidrocarbonetos  $C_1$ - $C_4$ , oxidação de  $HCN$  e toda a química relacionada, oxidação e formação de compostos contendo enxofre e possíveis interações entre todos esses subconjuntos químicos.

Além disso, as pressões e temperaturas operacionais, juntamente com a(s) razão(ões) de equivalência combustível-oxidante, devem ser levadas em consideração. Muitos mecanismos existentes têm reações calibradas de acordo com situações específicas para

Tabela 1 – Composição dos gases de entrada da caldeira de CO.

FCC		Gás Suplementar	
Componente	Concentração (% molar)	Componente	Concentração (% molar)
$CO_2$	10 - 20	$CO$	0 - 10
$CO$	0 - 10	$N_2$	0 - 10
$SO_2$	0 - 1	$H_2$	10 - 20
$H_2O$	10 - 20	$CH_4$	30 - 40
$O_2$	0 - 1	$C_2H_6$	10 - 20
$NO$	0,001 - 0,01	$C_2H_4$	10 - 20
$NH_3$	0,001 - 0,01	$C_3H_8$	0 - 1
$HCN$	0,001 - 0,01	$C_3H_6$	0 - 10
$N_2$	60 - 70	$C_4H_{10}$	0 - 1
$Ar$	0 - 1		

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da PETROBRAS.

aumentar seu desempenho (por exemplo, ignição em alta pressão, chamas em baixa pressão, combustão pobre/estequiométrica/rica, etc.). Portanto, a busca por subconjuntos químicos viáveis deve ser restringida por sua faixa de aplicação, considerando as características operacionais da caldeira de CO. Neste trabalho, consideram-se as seguintes condições de operação:

- pressão atmosférica;
- relação ar/combustível variando entre 0,7 - 1,5;
- temperaturas da corrente FCC na ordem de 900 K;
- temperaturas da corrente de gás suplementar na ordem de 400 K.

Faz-se importante ressaltar que a extração de um sub-mecanismo de um mecanismo detalhado qualquer deve ser feita com cautela. Ao extrair-se, por exemplo, o sub-mecanismo de NO<sub>x</sub> de um determinado mecanismo detalhado, deve-se levar em conta a dependência deste sub-mecanismo de outras cinéticas que não estão sendo levadas, como, por exemplo, do sub-mecanismo de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

Mesmo se tratando de um conjunto cinético comum, existem muitas atualizações do sub-mecanismo de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, o qual é extramente importante no processo de oxidação de qualquer espécie química, uma vez que modela a formação de radicais como H, O e OH. Logo, seguindo o exemplo em questão, ao se extrair o sub-mecanismo de NO<sub>x</sub> de um mecanismo detalhado, é importante avaliar a necessidade de se extrair juntamente o mecanismo de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> ou, até mesmo, de se ajustar as taxas das reações do sub-mecanismo de NO<sub>x</sub> de acordo com o sub-mecanismo de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> em uso, e vice-versa.

Adicionalmente, o mesmo cuidado deve ser tomado em relação às propriedades termodinâmicas das espécies existentes no sub-mecanismo. Com o passar dos anos, com o advento de novas técnicas, a avaliação de propriedades como a entalpia de formação se torna mais precisa, o que afeta diretamente o ajuste dos polinômios NASA, utilizados nos cálculos para obtenção da entalpia, entropia e calor específico. Logo, o uso de um sub-mecanismo compilado há 10 ou 20 anos, por exemplo, em conjunto com propriedades termodinâmicas recentemente calculadas, não produz, necessariamente, melhores resultados do que aqueles obtidos com as propriedades termodinâmicas do sub-mecanismo original. Pelo contrário, testes preliminares realizados durante o desenvolvimento do presente trabalho mostraram que a simples atualização das propriedades de transporte, sem nenhuma modificação adicional nas taxas das reações, afetam negativamente o desempenho do sub-mecanismo.

Neste capítulo, serão apresentados testes de caracterização para diversos mecanismos encontrados na literatura. Estes mecanismos foram selecionados por modelar cinéticas de interesse. Os modelos cinéticos serão testados em reatores do tipo *jet-stirred reactor*

(JSR), *plug-flow reactor* (PFR), além de cálculos de chamas laminares 1-D. Todos os cálculos de reatores e chamas foram realizados utilizando implementações na linguagem Python em conjunto com a biblioteca Cantera (GOODWIN *et al.*, 2022). Com base nos resultados, serão selecionados os melhores sub-mecanismos, com objetivo de compor um modelo cinético detalhado que contemple toda cinética característica da caldeira de CO.

## 2.1 Mecanismos Reacionais

O primeiro mecanismo cinético estudado foi o mecanismo de **Leeds** (78 espécies e 467 reações) para oxidação de metano (HUGHES *et al.*, 2001c), combinado com duas extensões que incluem cinéticas de NO<sub>x</sub> (HUGHES *et al.*, 2001a) e SO<sub>x</sub> (HUGHES *et al.*, 2001b; TOMLIN, 2006). Ele foi inicialmente apresentado pela PETROBRAS como opção para modelagem da cinética química da caldeira de CO. Embora não contemple toda a cinética de hidrocarbonetos presente na caldeira de CO, é a referência mais completa encontrada na literatura para o problema apresentado, podendo ser utilizada adotando-se algumas simplificações. O mecanismo data do início dos anos 2000 e não foram encontradas atualizações do mesmo durante as revisões bibliográficas realizadas.

O mecanismo **Dagaut** (41 espécies e 250 reações) foi proposto por DAGAUT, GLARBORG e ALZUETA (2008). O trabalho revisa o mecanismo cinético de oxidação e formação de HCN, discutindo também o papel dessa espécie na redução de NO via processos de requeima (do inglês *reburning*). As propriedades termodinâmicas para as espécies compostas por N, bem como as reações envolvendo HCN, são revisadas e atualizadas. O mecanismo proposto é validado, utilizando dados experimentais, para faixas de temperaturas e pressões de 800-3000 K e 0.033-10 atm, respectivamente.

O mesmo autor, em 2019, propôs uma atualização de seu mecanismo, chamado aqui de **Dagaut (2019)** (41 espécies e 250 reações) (DAGAUT, 2019). Duas reações foram modificadas, a saber  $\text{NH}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{NH} + \text{H}_2$  e  $\text{HNO} + \text{H} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2$ , baseando-se no trabalho de Otomo *et al.* (2018), com objetivo de melhorar os resultados obtidos para a velocidade de chama laminar de misturas de NH<sub>3</sub>-ar, sem prejudicar o desempenho do modelo em reatores do tipo JSR e em experimentos de tubo de choque. Considerando a semelhança entre os modelos **Dagaut** e **Dagaut (2019)**, além dos resultados observados durante as simulações, apenas os resultados obtidos com o último serão apresentados.

Glarborg *et al.* (2018), propuseram um mecanismo para modelagem de poluentes compostos por nitrogênio, provenientes do processo de combustão. O trabalho revisa 40 anos de estudos em cinética de compostos nitrogenados, apresentando também propriedades termodinâmica atualizadas por meio da técnica *Active Thermochemical Tables* (ATcT) (RUSCIC *et al.*, 2004; RUSCIC *et al.*, 2005). O mecanismo proposto (151 espécies e 1397 reações), aqui chamado de **Garborg et al. (2018)**, foi validado utilizando resultados

experimentais para chamas laminares pré-misturadas à pressão atmosférica e à baixas pressões, tubos de choque, além de reatores do tipo JSR e PFR.

O mecanismo proposto por Tian *et al.* (2009) (84 espécies e 703 reações), referido como **Tian et al. (2009)**, foi compilado para modelar chamas pré-misturadas de  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  a baixa pressão. Especificamente, a oxidação de misturas de  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ , recebeu maior atenção dos autores.

Zhang *et al.* (2017) propuseram um mecanismo para modelar a pirólise e oxidação de sistemas compostos por hidrogênio/ $\text{NO}_x$  e *syngas*/ $\text{NO}_x$ . O mecanismo, chamado aqui de **Zhang et al. (2017)** (44 espécies e 251 reações) apresenta atualizações nas taxas das reações associadas com o mecanismo de Zeldovich, o sub-mecanismo de N/O ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_3$ ), o sub-mecanismo de H/N/O ( $\text{HNO}/\text{HON}$ ,  $\text{HNO}_2/\text{HONO}$  e  $\text{HONO}_2$ ) e o sub-mecanismo de  $\text{NH}_3$  ( $\text{NNH}$  e  $\text{NH}_2\text{OH}$ ). O mecanismo foi validado por meio de uma grande variedade de experimentos como JSR, PFR, tubos de choque, bem como em cálculos de atraso de ignição e velocidade de chama laminar.

O mecanismo **GRI-Mech 3.0** (53 espécies e 325 reações) (SMITH *et al.*, 1999) talvez seja o mecanismo mais utilizado e validado pela comunidade científica. Trata-se de um mecanismo otimizado, projetado para modelar a combustão de gás natural, incluindo a formação de  $\text{NO}_x$  e a química de requeima.

O mecanismo desenvolvido pelo grupo de modelagem CRECK (RANZI *et al.*, 2014; RANZI *et al.*, 2015; BAGHERI *et al.*, 2020), do instituto Politécnico de Milão, chamado aqui de **CRECK** (159 espécies e 2459 reações), contempla a oxidação de hidrocarbonetos  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , além de incluir sub-mecanismo para formação de  $\text{NO}_x$  (SONG *et al.*, 2019).

Por fim, compostos contendo enxofre foram estudados utilizando dois mecanismos de referência. O primeiro foi proposto por Ravikumar *et al.* (2016) (258 espécies e 1695 reações), chamado simplesmente de **Ravikumar et al. (2016)**, desenvolvido para o estudo da produção de  $\text{H}_2$  a partir de misturas de  $\text{H}_2\text{S-CO}_2$  em unidades de recuperação de enxofre industriais. O mecanismo contempla novos caminhos para oxidação de  $\text{H}_2\text{S}$ , especialmente àqueles relacionados à presença de dissulfetos como  $\text{S}_2$ ,  $\text{HSS}$  e  $\text{HSSH}$ . O segundo,  **$\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$**  (GERSEN *et al.*, 2016), foi desenvolvido tendo como base o mecanismo proposto por Zhou, Sendt e Haynes (2013), modificado posteriormente para aplicações envolvendo ignição e oxidação a altas pressões de misturas de  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ . O mecanismo completo possui 132 espécies e 1143 reações, mas sua utilização foi limitada a simulações 0-D, uma vez que não foram obtidas propriedades de transporte para todas as espécies envolvidas no mecanismo.

## 2.2 Oxidação de HCN

No estudo de oxidação de HCN foram utilizados os mecanismos de **Leeds**, **Dagaut (2019)**, **Glarborg et al. (2018)**, **Tian et al. (2009)**, **Gri-Mech 3.0** e **CRECK**. Todos esses mecanismos apresentam sub-mecanismos para oxidação de HCN e foram avaliados na simulação de JSR, PFR e chamas laminares unidimensionais. A Tabela 2 apresenta um resumo dos reatores estudados, os quais são descritos a seguir, e os resultados obtidos são discutidos.

Tabela 2 – Resumo das condições experimentais estudadas na oxidação de HCN.

Exp.	HCN (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO (%)	NO (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)	$\tau_r$ (s)	P (atm)
A	670	0,1	0,02	-	-	-	0,12	1
B	670	0,2	0,02	-	-	-	0,12	1
C	670	2	0,02	-	-	-	0,12	1
D	670	0,2	0,02	-	500	-	0,12	1
E	348	4	2	0,5	158	95	122/T(K)	0,986923
F	346	4	2	2	158	95	122/T(K)	0,986923

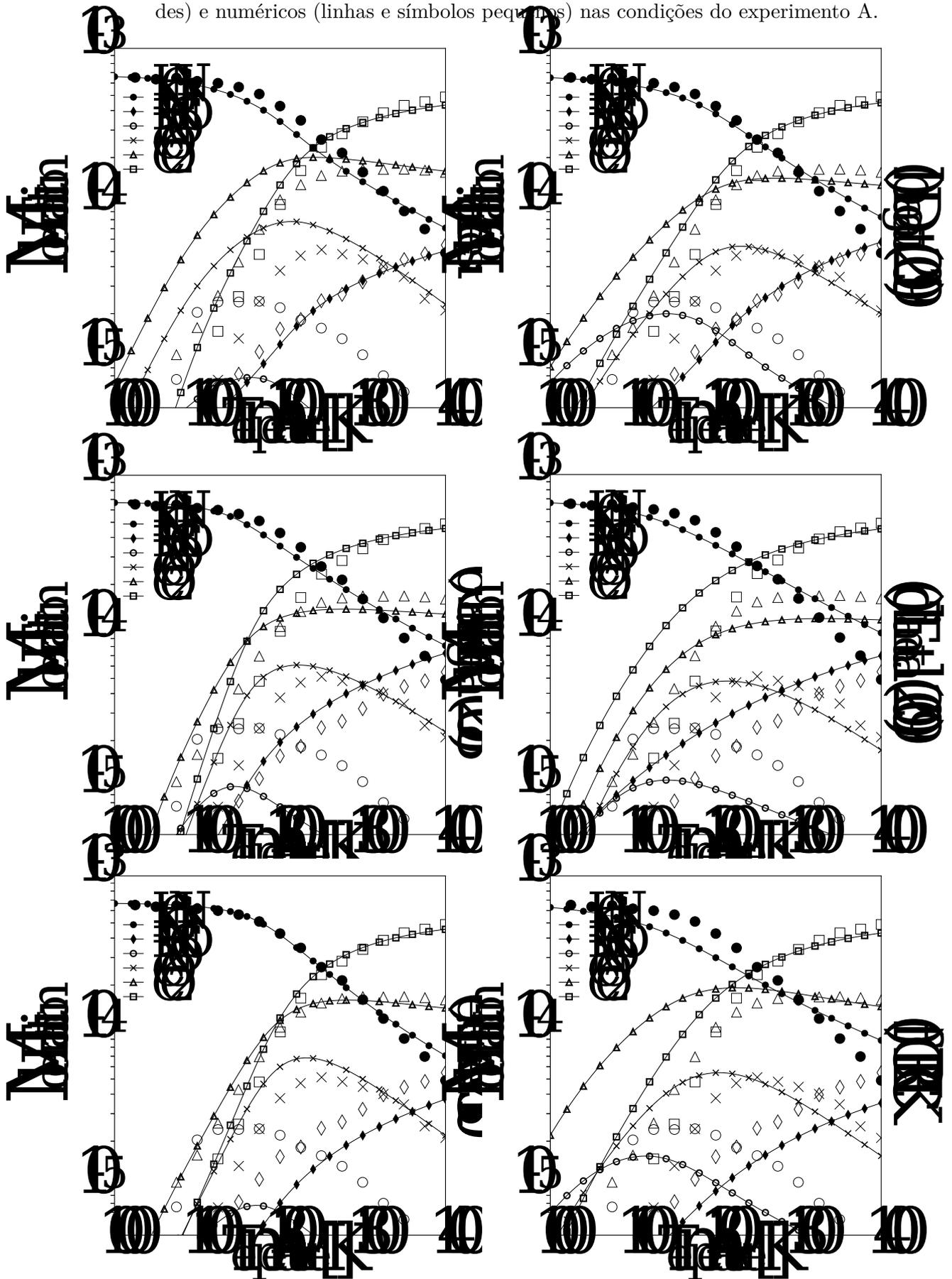
Fonte: Elaboração própria.

O primeiro caso estudado corresponde ao experimento realizado por DAGAUT *et al.* (2000), onde a oxidação de misturas de HCN e HCN-NO foram estudadas em um JSR, à pressão de 1 atm. Três misturas são inicialmente simuladas: a) 670 ppm de HCN, 1000 ppm de O<sub>2</sub>, 200 ppm de H<sub>2</sub>O (Fig. 4); b) 670 ppm de HCN, 2000 ppm de O<sub>2</sub>, 200 ppm de H<sub>2</sub>O (Fig. 5); c) 670 ppm de HCN, 20000 ppm de O<sub>2</sub>, 200 ppm de H<sub>2</sub>O (Fig. 6). As três misturas foram diluídas em N<sub>2</sub>. Em altas taxas de conversão de HCN, CO e CO<sub>2</sub> são os principais produtos medidos. As concentrações de NO e N<sub>2</sub>O aumentam com o aumento da oferta de oxigênio inicial. A concentração de HNCO, por sua vez, apresenta pico de concentração praticamente constante em todas as três condições descritas.

Nas figuras, os símbolos grandes representam as frações molares medidas experimentalmente, enquanto os símbolos pequenos com linhas representam os resultados numéricos. Como apresentado por DAGAUT *et al.* (2000), a oxidação de HCN inicialmente produz HNCO, seguida pela formação de CO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O. As concentrações de CO e N<sub>2</sub>O atingem o pico de forma simultânea, enquanto CO<sub>2</sub> e NO se acumulam à medida que o HCN continua a ser consumido.

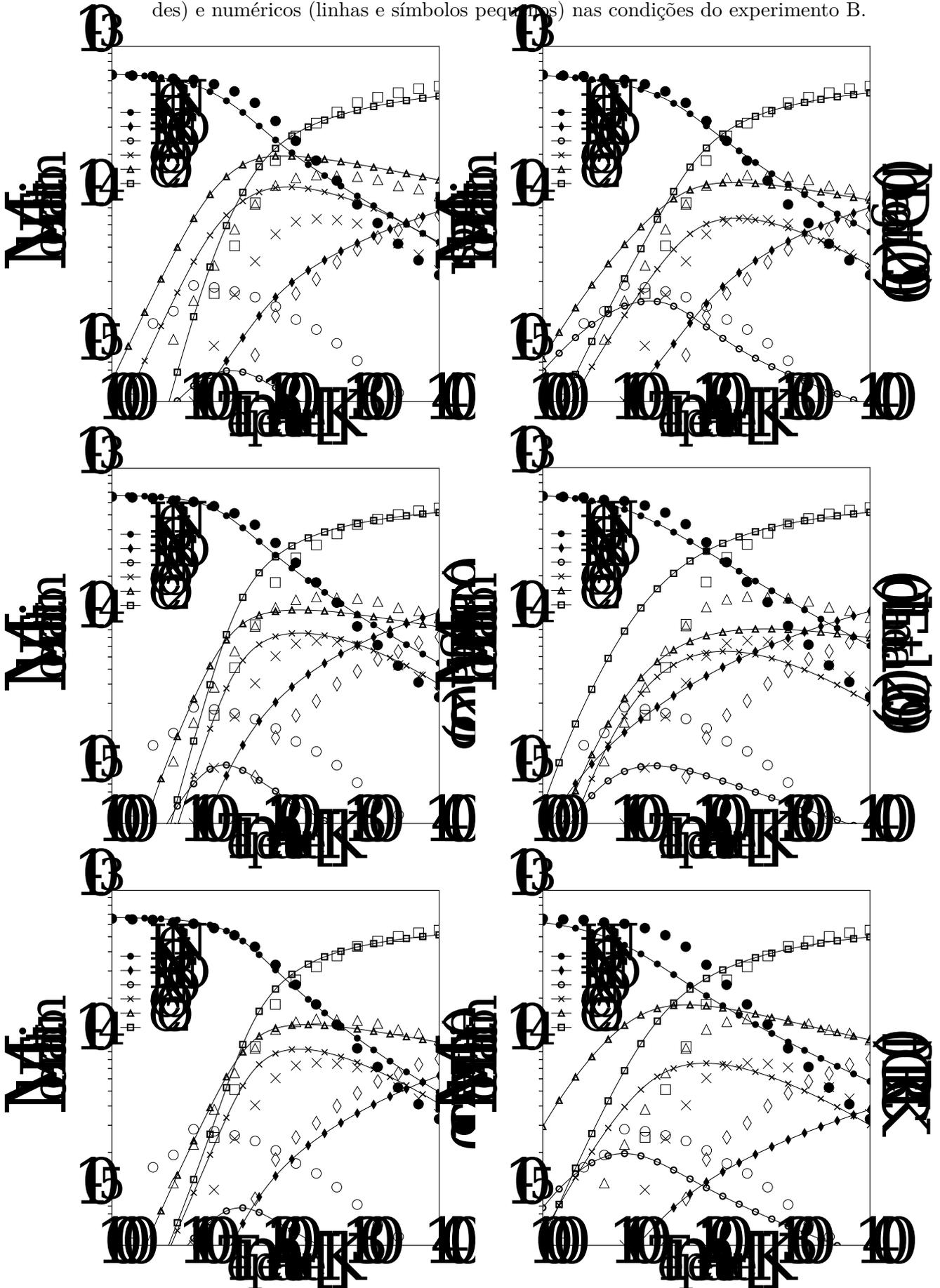
De forma geral, observa-se nas simulações reatividade ligeiramente maior em baixas temperaturas (1000 - 1200 K) e ligeiramente menor em temperaturas mais altas (1200 - 1400 K) para o HCN. As concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O são inicialmente superestimadas. Entretanto, em temperaturas mais altas, os valores simulados recuperam à aderência aos resultados experimentais. HNCO é subestimado em todas as simulações. Por fim, a formação de NO é bem descrita na maioria dos casos. Levando em consideração toda

Figura 4 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2000) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento A.



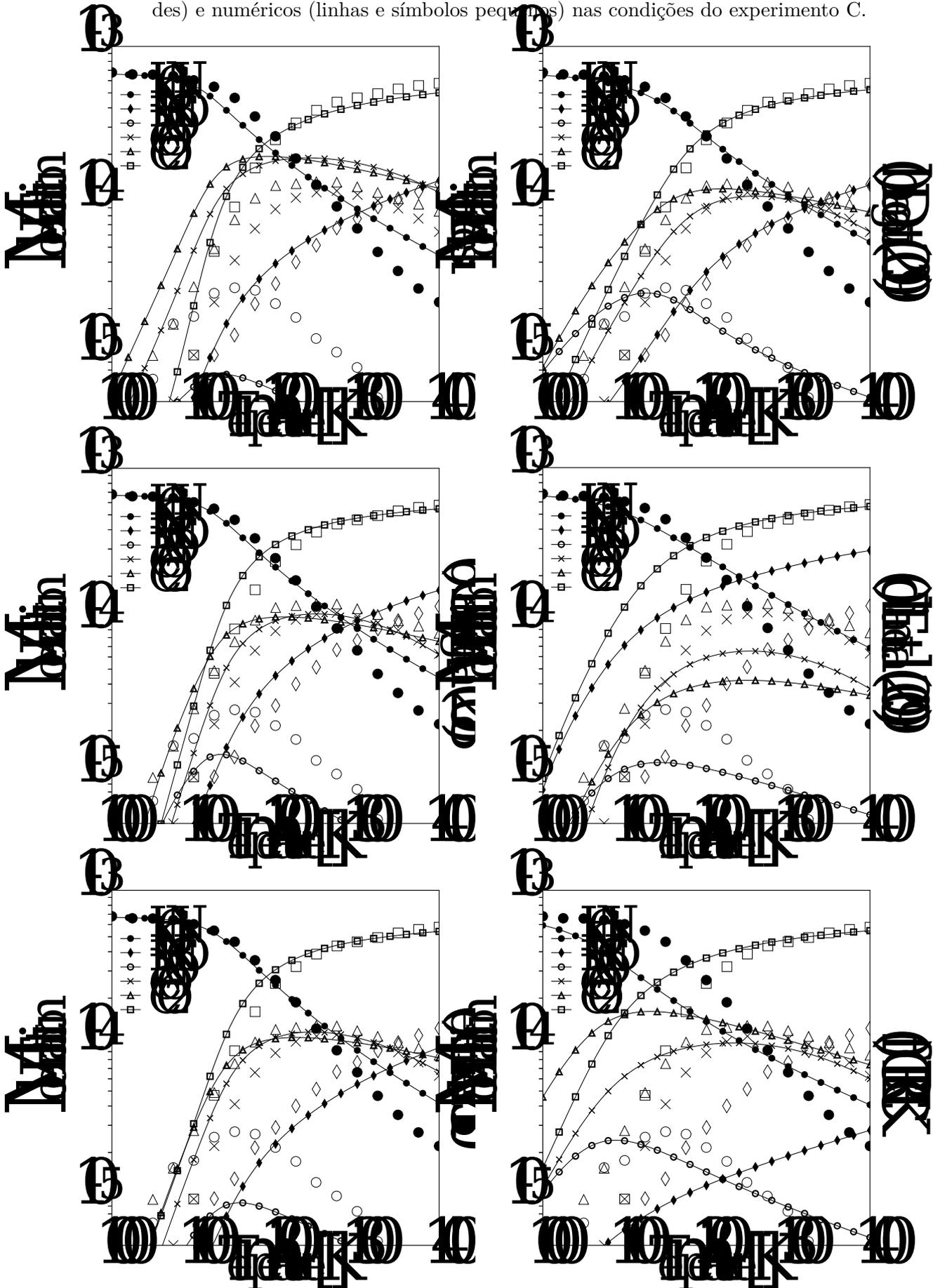
Fonte: Elaboração própria.

Figura 5 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2000) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento B.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 6 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2000) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento C.



Fonte: Elaboração própria.

a faixa de temperatura estudada, os melhores resultados foram obtidos utilizando os mecanismos **Glarborg et al. (2018)** e **Gri-Mech 3.0**.

O mecanismo **Dagaut (2019)** foi o que melhor recuperou as frações molares de HNCO medidas experimentalmente, embora tenha previsto prematura formação dessa espécie em todos os três casos. Os mecanismos **Tian et al. (2009)** e **CRECK** apresentam os piores resultados dos sub-mecanismos avaliados, embora **Tian et al. (2009)** tenha sido o único a identificar corretamente o início da formação de HNCO.

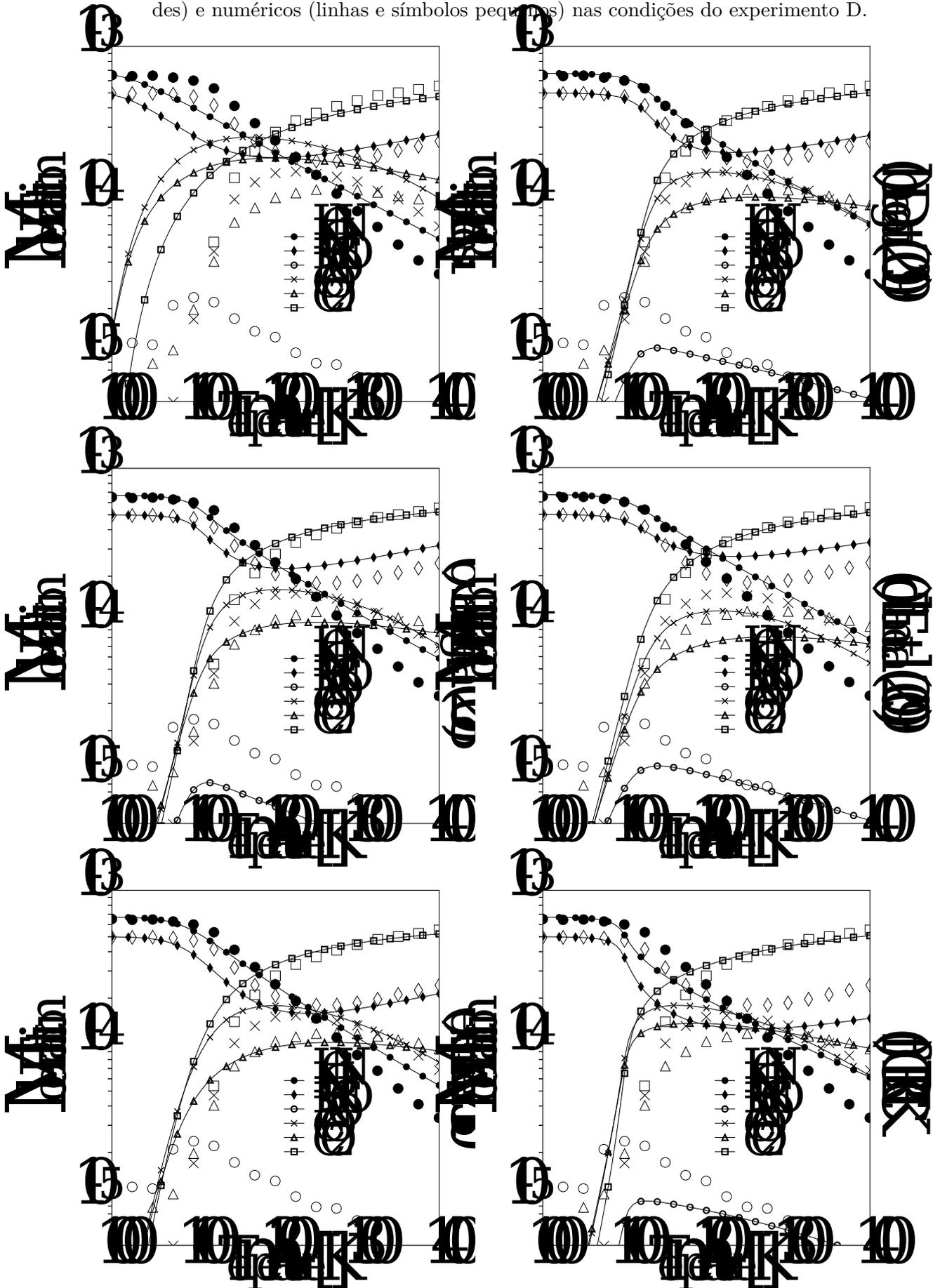
A oxidação de uma quarta mistura, composta por 670 ppm de HCN, 2000 ppm de O<sub>2</sub>, 200 ppm de H<sub>2</sub>O, contaminada com 500 ppm de NO, também foi estudada (**DAGAUT et al., 2000**) e os resultados são exibidos na Fig. 7. Essa é uma configuração interessante, uma vez que permite avaliar a influência desse contaminante nos resultados, bem como analisar o comportamento dos modelos no referido cenário. Na presença de NO, o mecanismo **Leeds** perde consideravelmente a capacidade de modelar a cinética química do problema. **Dagaut (2019)**, **Glarborg et al. (2018)** e **Tian et al. (2009)** apresentam resultados similares, embora uma melhor concordância seja observada para os dois primeiros. Destaca-se a melhora dos resultados obtidos por meio do mecanismo **CRECK** na mistura contaminada por NO. Mais uma vez, observam-se problemas na modelagem de HNCO.

O segundo caso estudado envolve a oxidação de HCN em reatores do tipo *plug-flow* (PFR). Encontram-se na literatura resultados experimentais para diversas condições de operação. O experimento realizado por Kristensen, Glarborg e Dam-Johansen (1996) foi selecionado por apresentar condições semelhantes às experimentadas na caldeira de CO de interesse. Duas misturas foram simuladas. A primeira contém 348 ppm de HCN, 4,0% de O<sub>2</sub>, 2,0% de H<sub>2</sub>O na presença de 158 ppm de NO, 0,5% de CO e 95 ppm de NH<sub>3</sub>, diluídos em N<sub>2</sub>. Os resultados para as frações molares de HCN, NO, N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> são exibidos na Fig. 8.

Na composição estudada, o modelo **Leeds** apresentou problemas de convergência em temperaturas inferiores a aproximadamente 850 K, o que não foi observado em nenhum outro modelo. Se atentando apenas para temperaturas acima desse valor, todos os modelos capturam a tendência de oxidação de HCN, embora apresentem reatividade ligeiramente maior do que a observada experimentalmente. Em relação à formação de NO, o comportamento não é o mesmo.

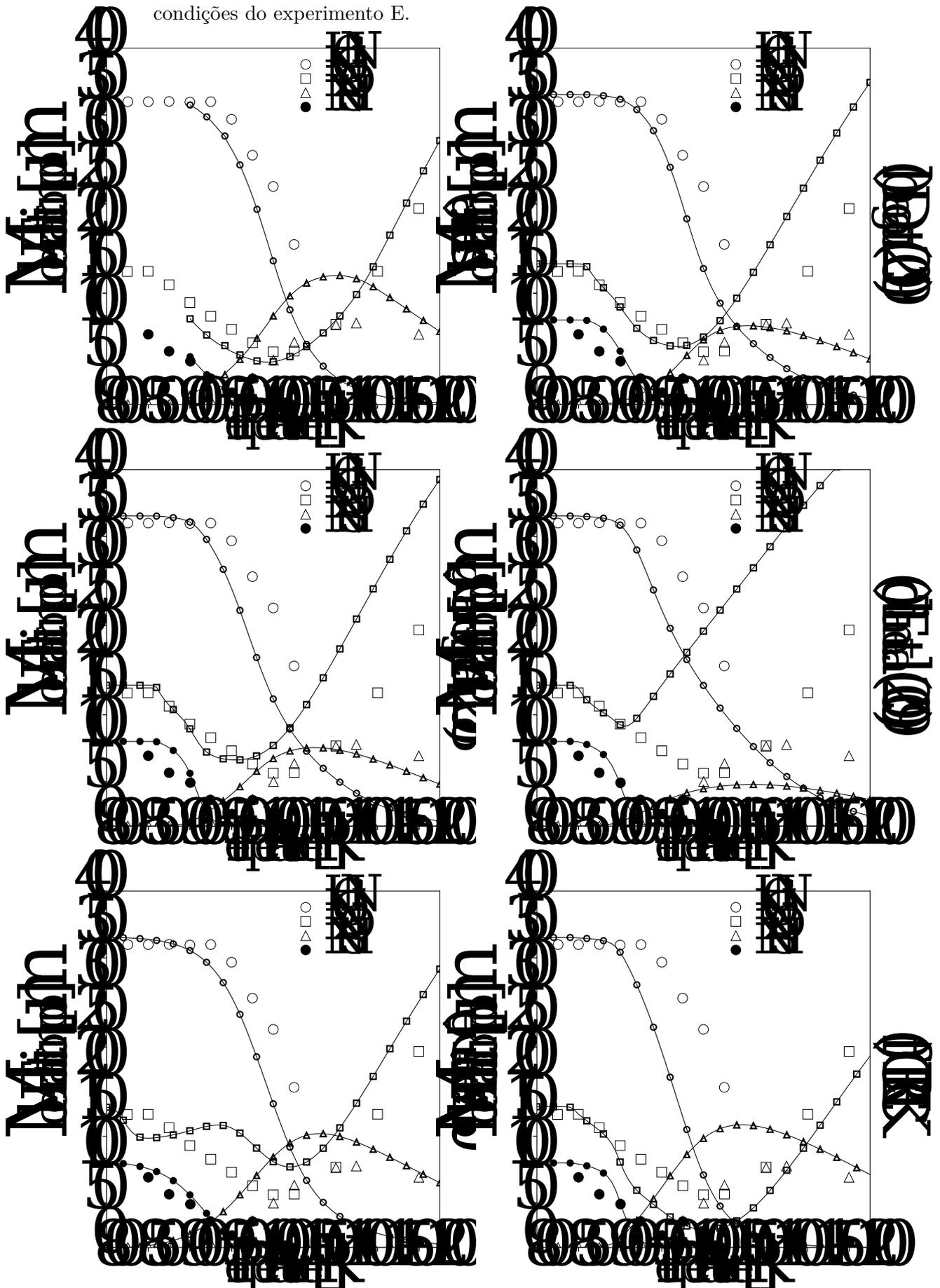
Fisicamente, em baixas temperaturas (até aproximadamente 1000 K), a oxidação de HCN não produz NO. Pelo contrário, observa-se uma redução de NO. Esse fato é atribuído ao processo de Redução Não Catalítica Seletiva (do inglês *Selective non-Catalytic Reduction* - SNCR), mecanismo pelo qual NH<sub>3</sub> age como agente redutor de NO em baixas temperaturas. Entretanto, à medida que a temperatura se eleva, a formação de NO se torna dominante, uma vez que ambos HCN e NH<sub>3</sub> são oxidados a NO. O melhor

Figura 7 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2000) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento D.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 8 – Comparação entre resultados experimentais (KRISTENSEN; GLARBORG; DAM-JOHANSEN, 1996) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento E.



Fonte: Elaboração própria.

resultado observado é atribuído ao modelo **Leeds**, seguido pelos modelos **Dagaut (2019)** e **Glarborg et al. (2018)** com resultados similares, porém com menor aderência em temperaturas acima de 1000 K. O modelo **Tian et al. (2009)** prevê a conversão imediata de HCN em NO, o que indica problemas de modelagem do processo de SNCR. **Gri-Mech 3.0** prevê consumo precoce de NO, embora recupere a tendência para temperaturas superiores a 950 K. Por fim, o modelo **CRECK** prevê uma redução de NO mais acentuada do que observado experimentalmente.

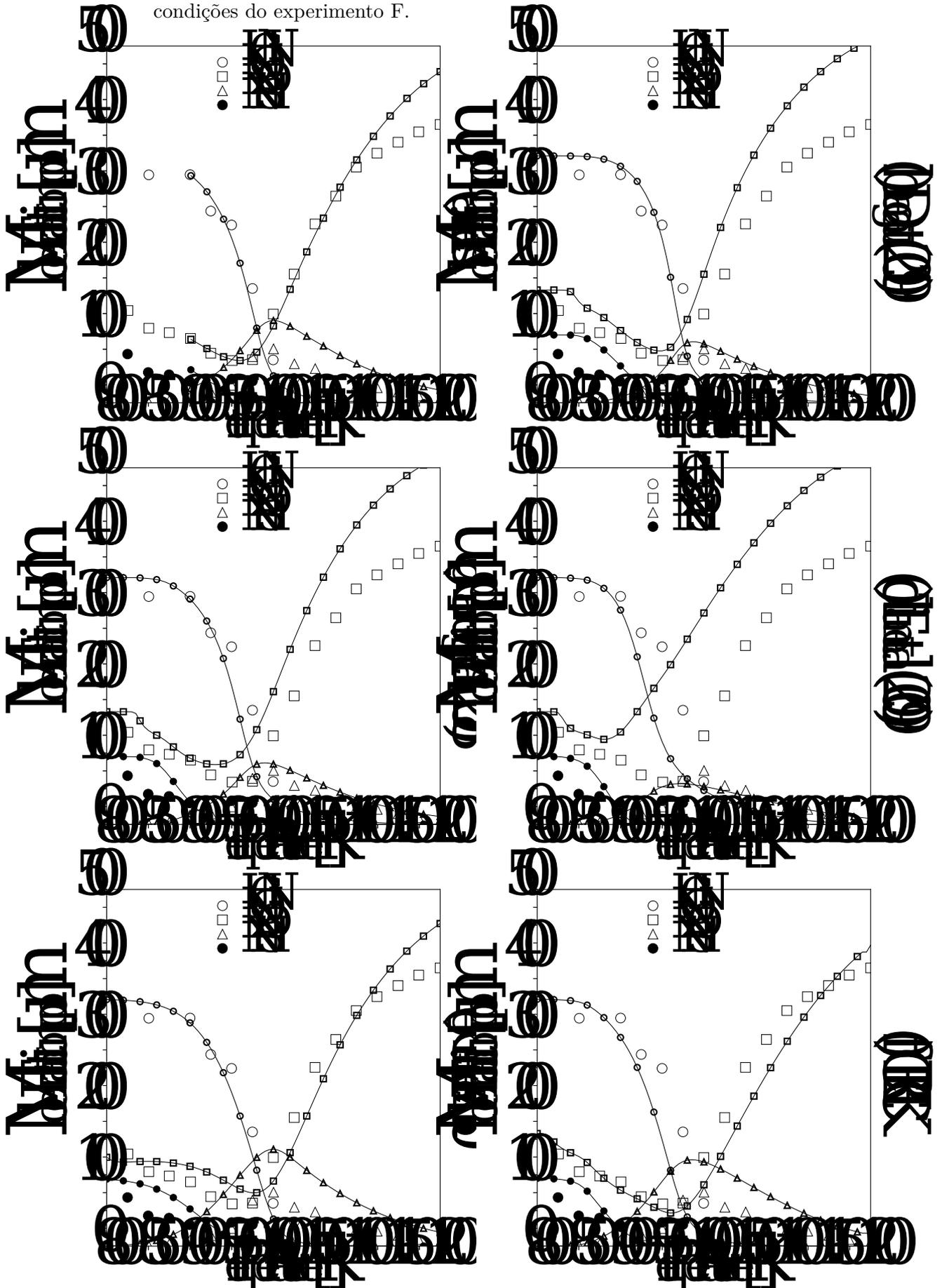
As concentrações de  $N_2O$  são superestimadas por **Leeds** e **CRECK** e subestimadas por **Tian et al. (2009)**. **Dagaut (2019)** e **Glarborg et al. (2018)** capturaram corretamente a formação e consumo dessa espécie. O consumo de  $NH_3$  foi modelado de forma similar por **Dagaut (2019)**, **Glarborg et al. (2018)**, **Tian et al. (2009)** e **CRECK**, onde observa-se a oxidação ligeiramente precoce da espécie, seguida de rápido consumo. **Gri-Mech 3.0** e **Leeds** acompanham melhor as tendências observadas no experimento.

A segunda composição simulada em PFR contém os mesmos elementos da primeira mistura, mas concentrações maiores de CO: 346 ppm de HCN, 4,0 % de  $O_2$ , 2,0 % de  $H_2O$  na presença de 158 ppm de NO, 2,0 % de CO e 95 ppm de  $NH_3$ , diluídos em  $N_2$ . Os resultados para as mesmas frações molares de HCN, NO,  $N_2O$  e  $NH_3$  são exibidos na Fig. 9. O aumento da concentração de CO desloca a janela de temperatura ideal para a redução de NO no sentido de menores temperaturas. Como pode ser visto na Fig. 8, na mistura contendo 0,5 % de CO, a formação de NO se inicia em torno de 1000 K e atinge pouco mais de 200 ppm em 1200 K. Já com 2,0 % de CO, a formação de NO se inicia em torno de 950 K e atinge praticamente o dobro do caso anterior, cerca de 400 ppm, em 1200 K.

No que tange a capacidade dos mecanismos de modelar o problema, de forma geral, observam-se comportamentos similares àqueles descritos anteriormente. O modelo **Leeds**, embora não tenha apresentado convergência para temperaturas inferiores a 950 K, prevê corretamente a conversão de HCN e  $NH_3$  em NO, ao mesmo tempo que superestima a concentração de  $N_2O$ . O mesmo se observa para os modelos **Gri-Mech 3.0** e **CRECK**, destacando-se a melhora deste último na presença de CO. **Dagaut (2019)** e **Glarborg et al. (2018)**, por sua vez, modelam melhor a formação e consumo de  $N_2O$ , ao custo superestimar a formação de NO após o pico de  $N_2O$ . Por fim, observam-se os mesmos problemas na modelagem do processo de SNCR nos resultados obtidos com **Tian et al. (2009)**. Dada a sua importância, o mecanismo de SNCR será melhor estudado mais adiante.

Por fim, foram realizados estudos de oxidação de HCN em chamas pré-misturadas de  $H_2$ -HCN- $O_2$ -Ar, a baixas pressões. As Fig. 10 - 12 apresentam resultados experimentais (MILLER *et al.*, 1985) e numéricos para a oxidação de HCN, em condições de misturas

Figura 9 – Comparação entre resultados experimentais (KRISTENSEN; GLARBORG; DAM-JOHANSEN, 1996) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento F.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 3 – Resumo das condições experimentais estudadas para chamas laminares de HCN.

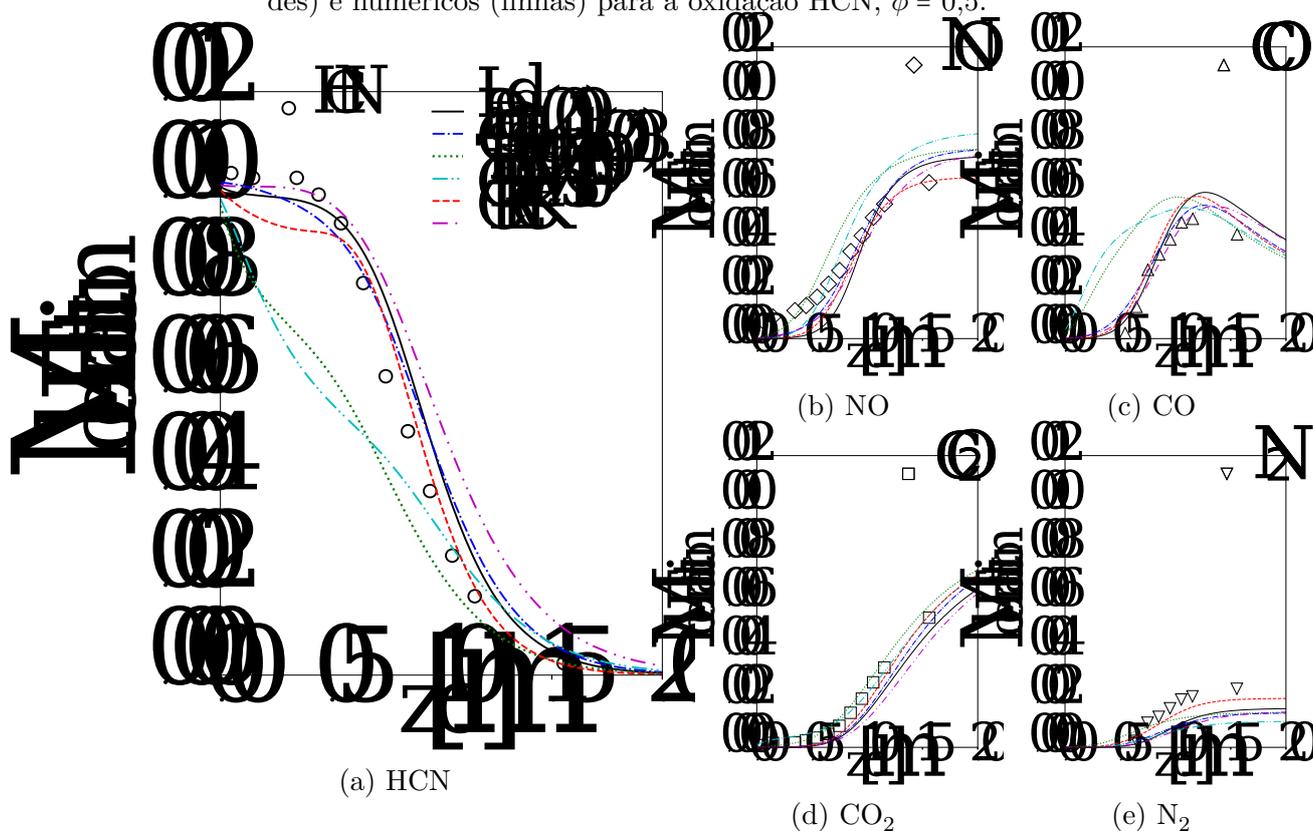
$\phi$	HCN (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	Ar (%)	P (torr)	Fluxo Mássico (g/cm <sup>2</sup> /s)
0,5	10000	24	24	51	25	0,0056
1,0	20000	13	27	58	25	0,0048
1,5	20000	9	28	61	25	0,0046

Fonte: Elaboração própria.

pobre, estequiométrica e rica, respectivamente, conforme descrito na tabela abaixo.

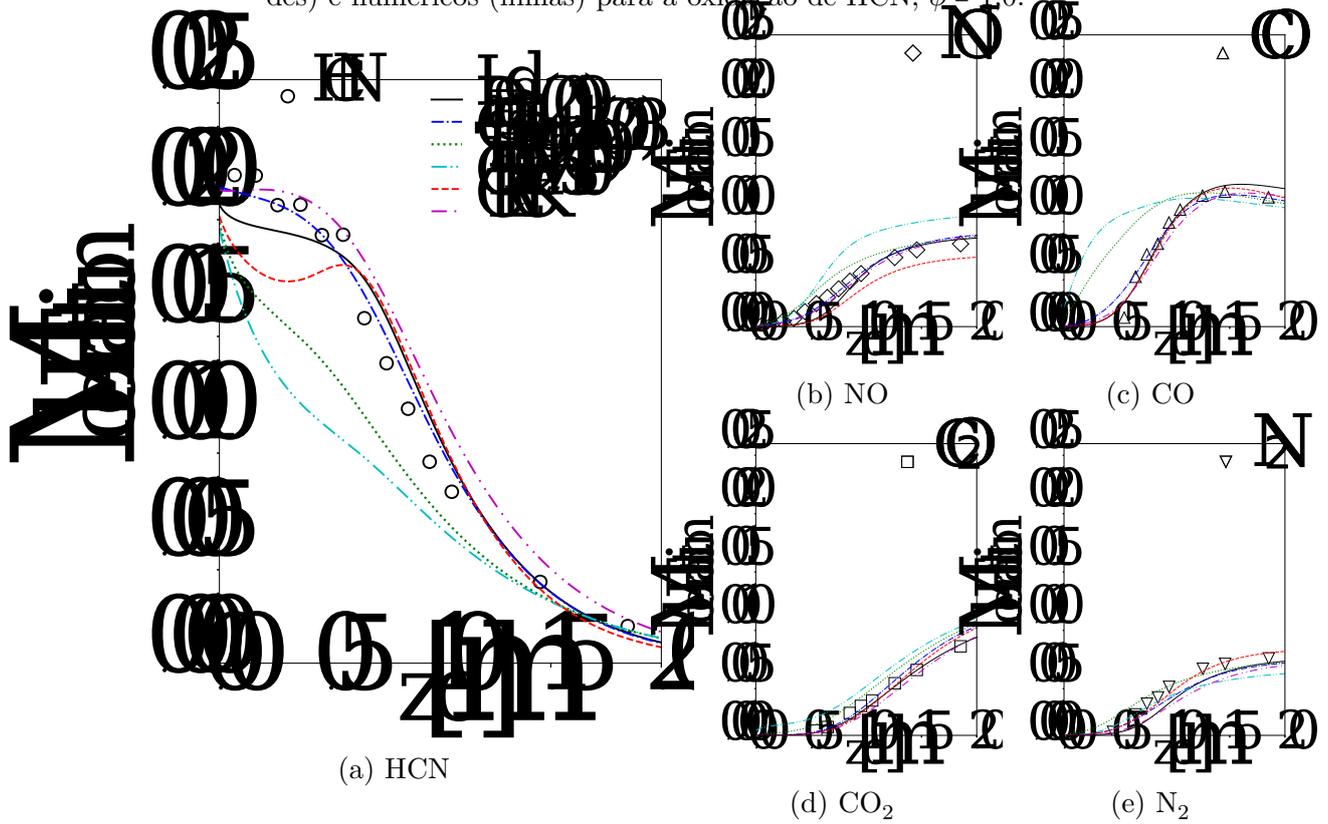
Praticamente todos os modelos apresentaram boa concordância para as frações molares de NO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, exceto **Tian et al. (2009)**, o qual não superestima a concentração de NO apenas na chama pobre. Entretanto, apenas os modelos **Leeds, Dagaut (2019)** e **CRECK** modelam de forma satisfatória as frações molares de HCN e CO.

Figura 10 – Comparação entre resultados experimentais (MILLER *et al.*, 1985) (símbolos grandes) e numéricos (linhas) para a oxidação HCN,  $\phi = 0,5$ .



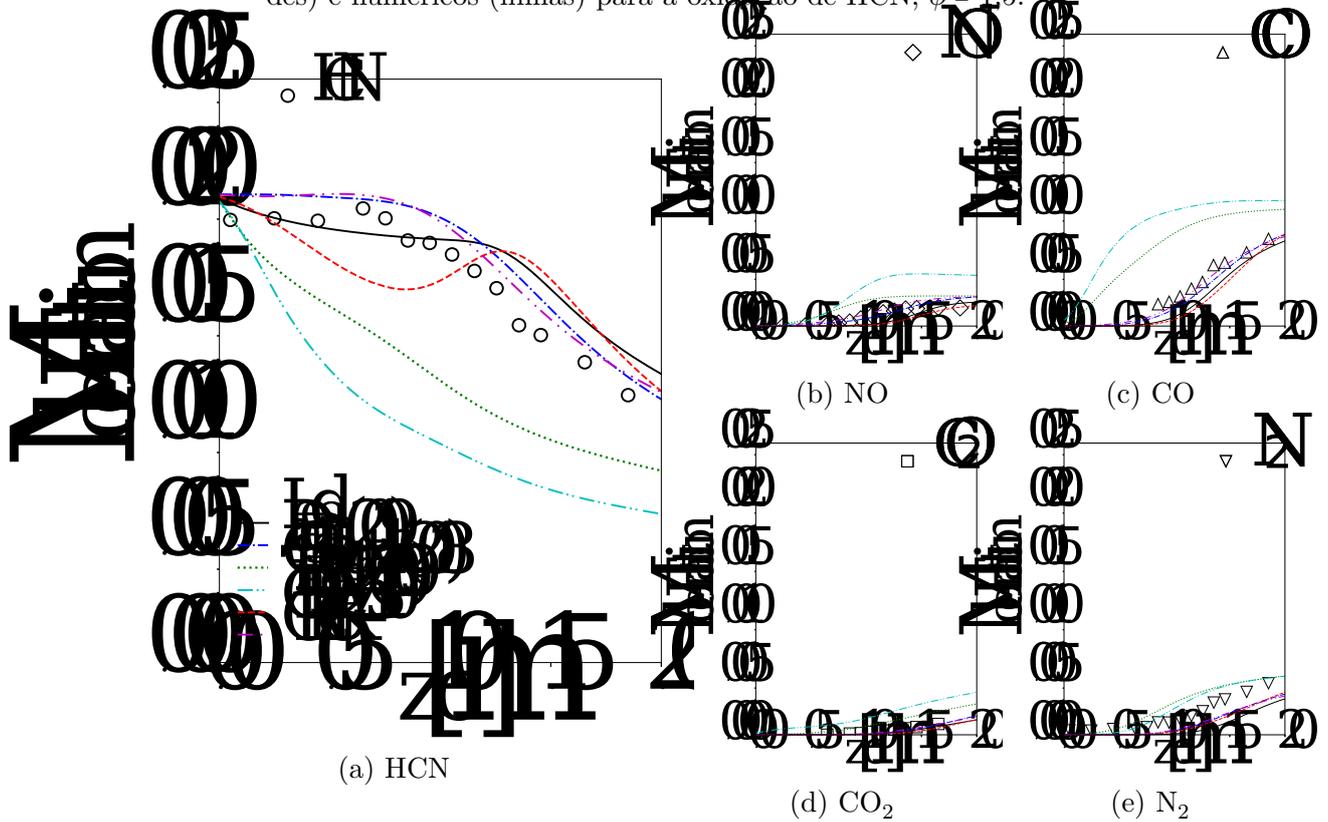
Fonte: Elaboração própria.

Figura 11 – Comparação entre resultados experimentais (MILLER *et al.*, 1985) (símbolos grandes) e numéricos (linhas) para a oxidação de HCN,  $\phi = 1.0$ .



Fonte: Elaboração própria.

Figura 12 – Comparação entre resultados experimentais (MILLER *et al.*, 1985) (símbolos grandes) e numéricos (linhas) para a oxidação de HCN,  $\phi = 1.5$ .

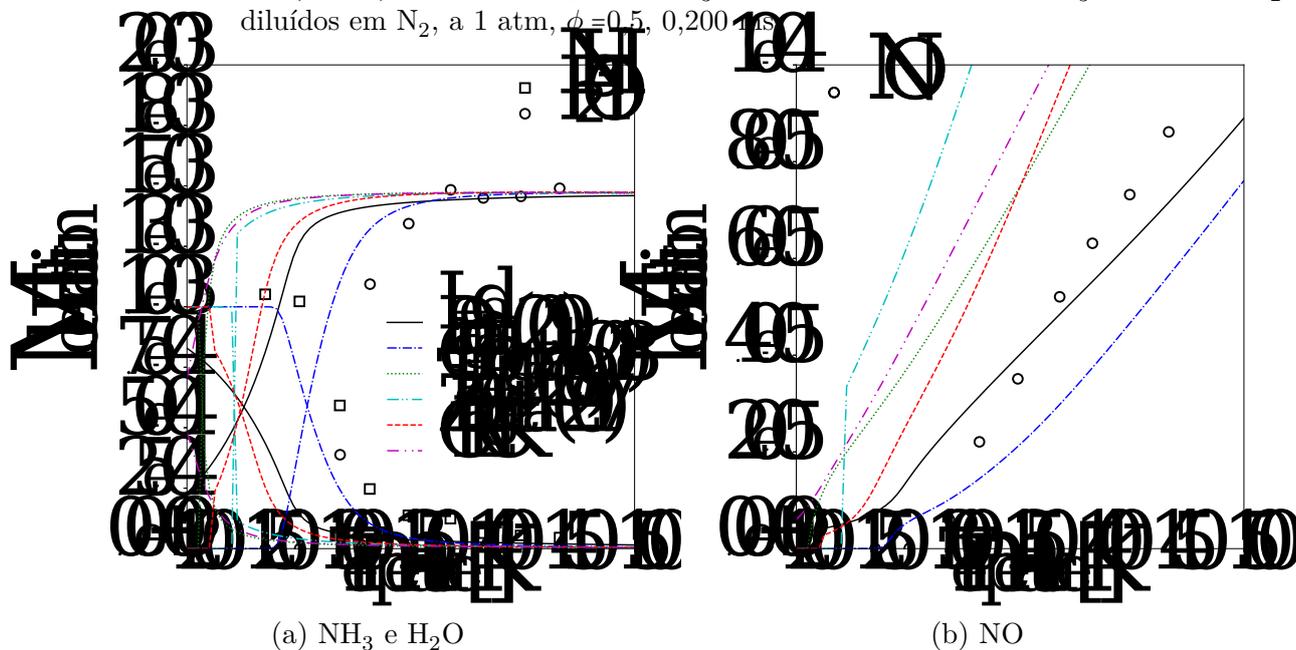


Fonte: Elaboração própria.

## 2.3 Oxidação de $\text{NH}_3$

Os modelos utilizados nos estudos de oxidação de HCN, a saber **Leeds**, **Dagaut (2019)**, **Glarborg et al. (2018)**, **Tian et al. (2009)** e **CRECK** também foram utilizados nos estudos de oxidação de  $\text{NH}_3$ , uma vez que se tratam de cinéticas complementares. Adicionalmente, também foi utilizado o modelo **Zhang et al. (2017)**. O modelo **GRI-Mech 3.0**, possui apenas 3 reações para descrever a oxidação de  $\text{NH}_3$ :  $\text{NH}_3 + \text{H} \longleftrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3 + \text{OH} \longleftrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3 + \text{O} \longleftrightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$ . Embora produzam valores satisfatórios nos cálculos de velocidade de chama laminar, essas reações se mostraram insuficientes para descrever a oxidação de  $\text{NH}_3$  nos reatores analisados.

Figura 13 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT, 2019) (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de  $\text{NH}_3$  em um JSR: 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 2500 ppm  $\text{O}_2$ , diluídos em  $\text{N}_2$ , a 1 atm,  $\phi = 0,5, 0,200$  e  $1,5$ .

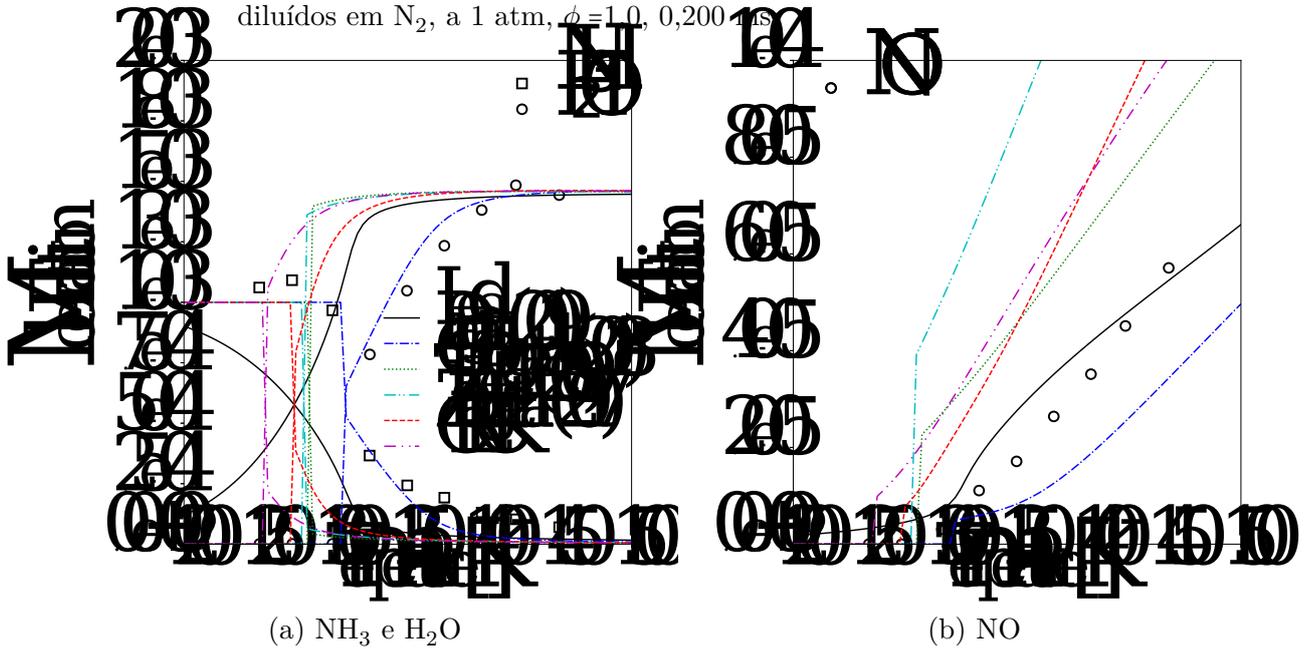


Fonte: Elaboração própria.

O primeiro caso estudado trata-se de um JSR, operando à pressão atmosférica. Três misturas de razões de equivalência diferentes foram analisadas. A primeira mistura, pobre, com razão de equivalência 0,5, consiste em 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  e 2500 ppm de  $\text{O}_2$ , diluídos em  $\text{N}_2$ . Os resultados para todos os modelos são apresentados na Fig. 13, onde são exibidas as frações molares de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 13a) e NO (Fig. 13b).

Nas condições supracitadas, apenas o modelo **Dagaut (2019)** não prevê oxidação de  $\text{NH}_3$  mais rápido do que o observado experimentalmente. Conseqüentemente, a modelagem da produção de NO, Fig. 13b, também fica comprometida, tendo início de maneira precoce em todos os modelos que preveem a rápida oxidação da amônia. Ressalta-se, como observado anteriormente nos casos de oxidação de HCN com presença de  $\text{NH}_3$ , Fig. 8 e 9,

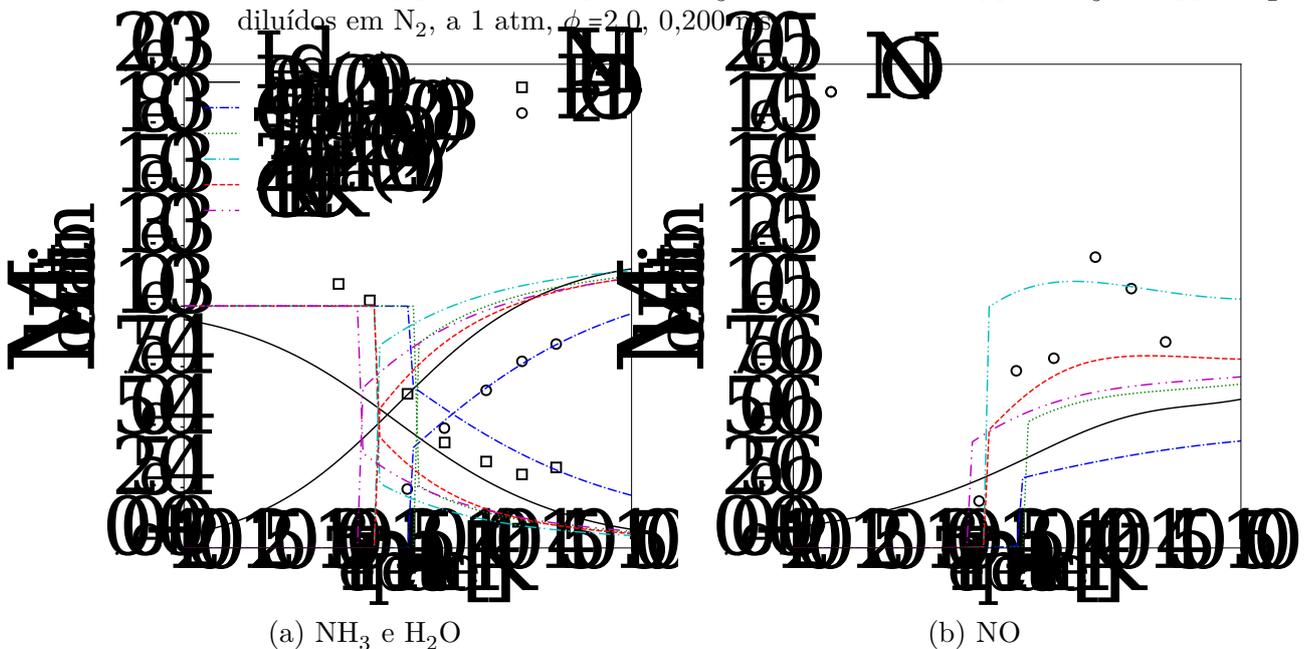
Figura 14 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT, 2019) (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de  $\text{NH}_3$  em um JSR: 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 1250 ppm  $\text{O}_2$ , diluídos em  $\text{N}_2$ , a 1 atm,  $\phi = 1.0$ ,  $0,200 \text{ ms}$



Fonte: Elaboração própria.

o mecanismo de SNCR não atua em temperaturas elevadas (nesse caso, superiores a 1250 K). Logo, com início do processo de oxidação de  $\text{NH}_3$ , NO é produzido.

Figura 15 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT, 2019) (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de  $\text{NH}_3$  em um JSR: 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 625 ppm  $\text{O}_2$ , diluídos em  $\text{N}_2$ , a 1 atm,  $\phi = 2.0$ ,  $0,200 \text{ ms}$



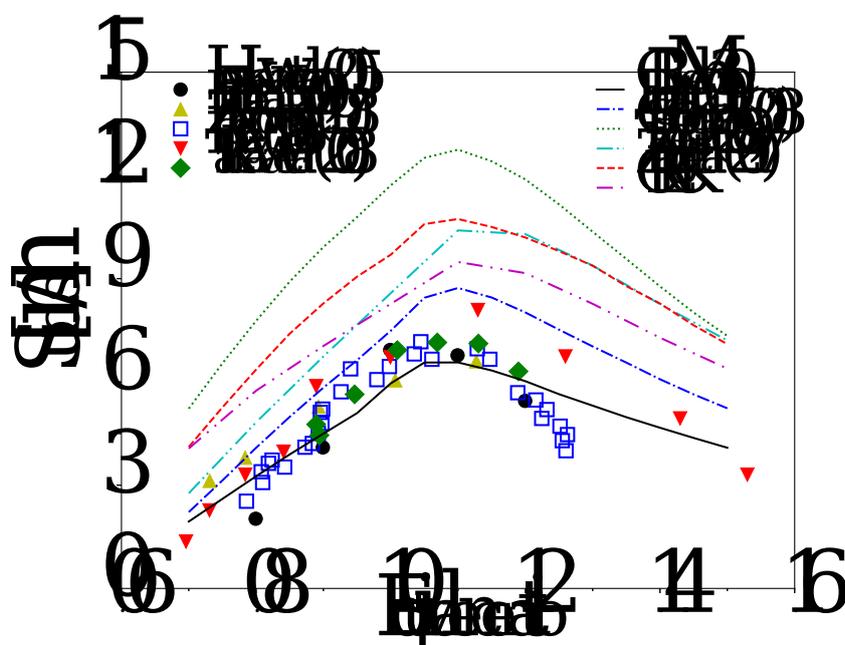
Fonte: Elaboração própria.

A segunda mistura simulada, estequiométrica, consiste em 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  e

1250 ppm de  $O_2$ , diluídos em  $N_2$ . Os resultados são exibidos na Fig. 14. Nessas condições, nota-se uma ligeira melhora, quando comparado com o caso anterior, na predição do início do processo de oxidação de  $NH_3$ , Fig. 14a. Entretanto, a velocidade do processo continua a ser superestimada por todos, exceto por **Dagaut (2019)**. Por sua vez, a produção de NO, Fig. 14b, acompanha o que foi observado nas frações molares de  $NH_3$ , ou seja, modelos que previram rápida oxidação de amônia tendem a superestimar a produção de NO. Apenas o modelo **Dagaut (2019)** subestimou a produção dessa espécie.

Por fim, a última composição estudada em reator do tipo JSR consiste de uma mistura rica, com razão de equivalência 2,0, de 1000 ppm de  $NH_3$  e 625 ppm de  $O_2$ , diluídos em  $N_2$ . Os resultados exibidos na Fig. 15 apresentam, no que tange a oxidação de  $NH_3$ , as mesmas tendências observadas até aqui. O modelo **Dagaut (2019)** concorda bem com os resultados experimentais, Fig. 15a, ao passo que os demais modelos tendem a superestimar a velocidade do processo de oxidação. Entretanto, a produção de NO, Fig. 15b, foi mais uma vez subestimada pelo modelo **Dagaut (2019)**, ao passo que modelos como **Zhang et al. (2017)** e **Tian et al. (2009)** se aproximaram mais do que foi observado experimentalmente.

Figura 16 – Velocidade de chama laminar ( $S_u$ ) vs razão de equivalência a pressão atmosférica. Comparação de resultados experimentais (HAYAKAWA *et al.*, 2015; TAKIZAWA *et al.*, 2008; PFAHL *et al.*, 2000; RONNEY, 1988; ZAKAZNOV; KURSHEVA; FEDINA, 1978) com resultados numéricos utilizando diversos modelos cinéticos.



Fonte: Elaboração própria.

Adicionalmente ao cálculo de reatores do tipo JSR, cálculos de velocidade de chama laminar ( $S_u$ ), para misturas de  $NH_3$  - ar, à pressão atmosférica, também foram realizados para avaliar a performance dos sub-mecanismos de amônia dos modelos selecionados. A

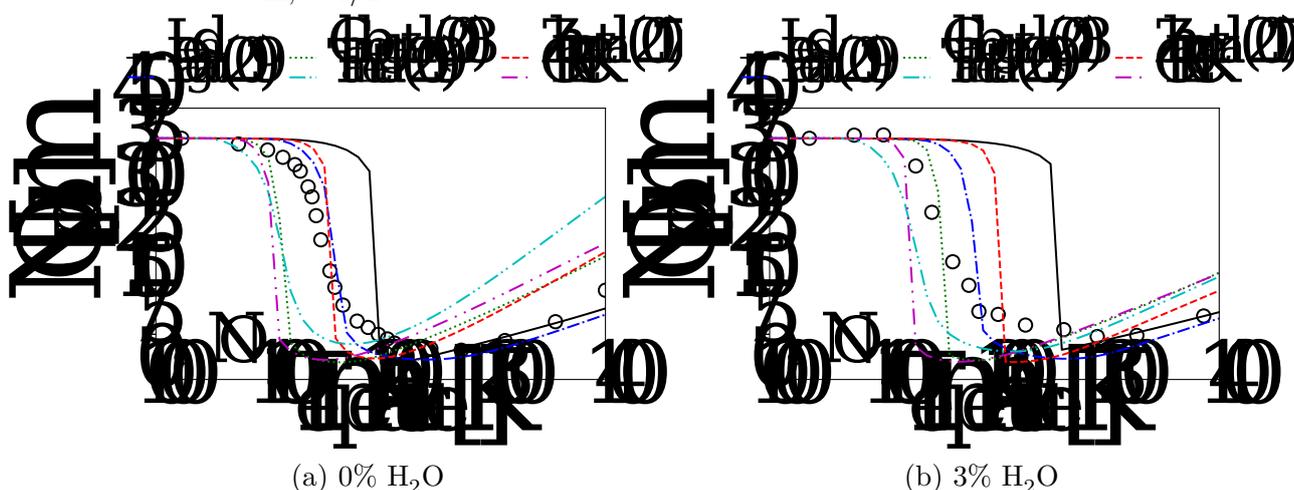
Fig. 16 apresenta os resultados numéricos obtidos para os diversos modelos utilizados, comparados com resultados experimentais (HAYAKAWA *et al.*, 2015; TAKIZAWA *et al.*, 2008; PFAHL *et al.*, 2000; RONNEY, 1988; ZAKAZNOV; KURSHEVA; FEDINA, 1978) disponíveis na literatura.

Embora apresente bons resultados para a velocidade de chama laminar, como já mencionado, o modelo **GRI-Mech 3.0** não possui reações suficientes para a modelagem de oxidação em reatores 0-D. O modelo **Dagaut (2019)** perde acurácia em misturas ricas. **Zhang et al. (2017)** e **Glarborg et al. (2018)** superestimam consideravelmente a velocidade de chama laminar na faixa de razões de equivalência analisada. **Tian et al. (2009)** tem boa acurácia apenas em misturas pobres. **CRECK** também superestima a velocidade de chama em toda a faixa, porém com menor amplitude.

## 2.4 SNCR com $\text{NH}_3$

O mecanismo de Redução Não Catalítica Seletiva (do inglês *Selective non-Catalytic Reduction* - SNCR) de NO usando  $\text{NH}_3$  como agente redutor, chamado também de DeNOx térmico, tem sido estudado extensamente desde sua proposição em 1976 (LYON, 1976). Sabe-se que a remoção de NO é possível apenas em uma faixa limitada de temperatura, centrada em 1250 K, e apenas na presença de oxigênio. Em temperaturas abaixo de 1100 K a reação é muito lenta para ser significativa, ao passo que acima de 1400 K,  $\text{NH}_3$  é oxidado a NO ao invés de  $\text{N}_2$ . As Figuras 17 e 18 apresentam resultados experimentais e numéricos para o estudo do processo de SNCR em reatores do tipo JSR (ROTA *et al.*, 2001) e PFR (DUO, 1990), respectivamente. Busca-se analisar o efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  no processo.

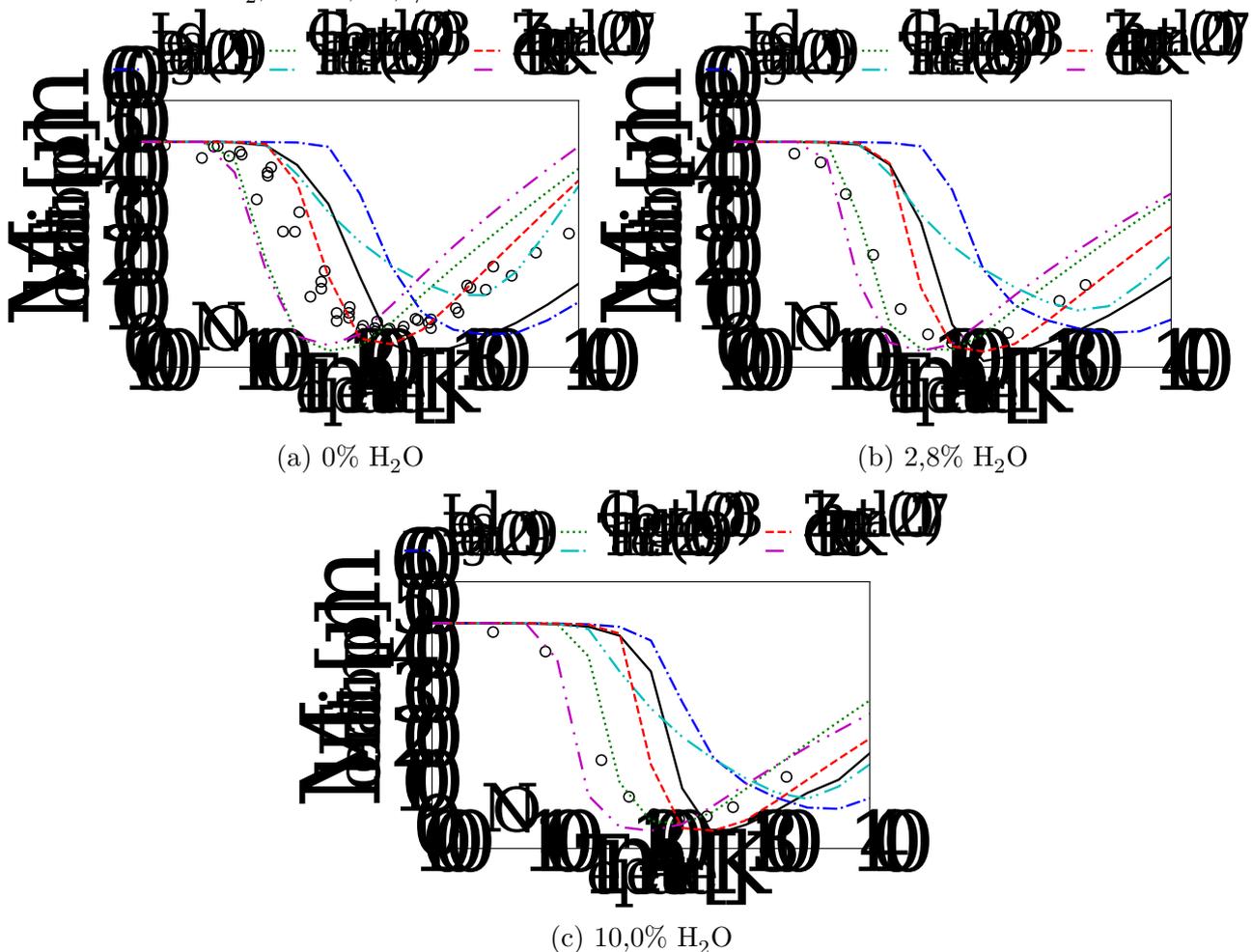
Figura 17 – Comparação entre resultados experimentais (ROTA *et al.*, 2001) (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por  $\text{NH}_3$  em um JSR. Efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{O}$ . 960 ppm  $\text{NH}_3$ , 400 ppm NO, 0,8%  $\text{O}_2$ , 0 ou 3%  $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em  $\text{N}_2$ , 1 atm, 374/T s.



Fonte: Elaboração própria.

Em reatores do tipo JSR, na ausência de  $H_2O$  (Fig. 17a), os modelos **Glarborg et al. (2018)**, **Tian et al. (2009)** e **CRECK** predizem o início da redução de  $NO$  de forma ligeiramente precoce, ao passo que o modelo **Leeds** inibe consideravelmente esse processo. **Dagaut (2019)** e **Zhang et al. (2017)** concordam razoavelmente com os resultados experimentais. Em temperaturas superiores a 1200 K, **Leeds** e **Dagaut (2019)** retêm melhor aderência. Com adição de  $H_2O$  (Fig. 17b), **Tian et al. (2009)** continua a prever precocemente o início da redução de  $NO$ , enquanto **Dagaut (2019)** e **Zhang et al. (2017)** predizem a inibição no processo de redução. **Leeds** superestima consideravelmente o efeito de adição de  $H_2O$ . **Glarborg et al. (2018)** e **CRECK** apresentam os melhores resultados.

Figura 18 – Comparação entre resultados experimentais (DUO, 1990) (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de  $NO$  por  $NH_3$  em um PFR. Efeito da concentração de  $H_2O$ . 832 ppm  $NH_3$ , 507 ppm  $NO$ , 4,0 %  $O_2$ , 0, 2,8 % ou 10 %  $H_2O$ , diluídos em  $N_2$ , 1 atm, 92,7/T s.



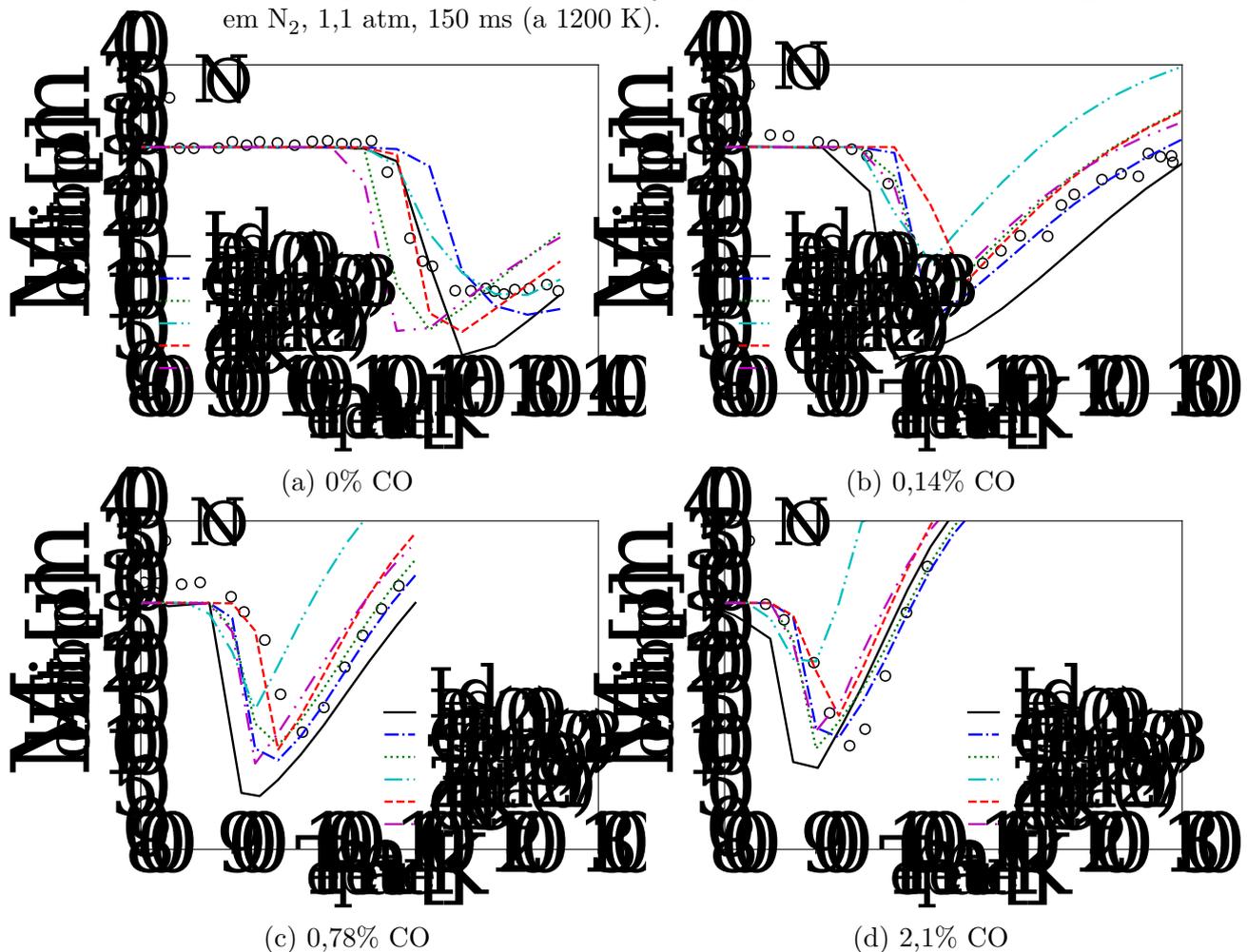
Fonte: Elaboração própria.

Os resultados são diferentes em condições de PFR. Na ausência de  $H_2O$ , Fig. 18a, os modelos **Leeds**, **Glarborg et al. (2018)**, **Zhang et al. (2017)** e **CRECK** apresentam comportamentos similares ao caso anterior (Fig. 17a). **Dagaut (2019)** e **Tian et al. (2009)** preveem maior inibição da redução de  $NO$ . Na presença de  $H_2O$ , em concentração

similar ao estudado em JSR (Fig. 17b), mais uma vez **Glarborg et al. (2018)** e **CRECK** apresentam os melhores resultados. O mesmo se observa em concentrações maiores de  $H_2O$ , como é o caso da Fig. 18c.

A presença de combustíveis como  $CO$  e  $H_2$ , como já observado no estudo de oxidação de  $HCN$ , desloca a janela de temperatura ideal para a redução de  $NO$  no sentido de menores temperaturas. Além disso, limita a faixa de temperatura na qual o processo ocorre. Essa é uma característica muito relevante do mecanismo de SNCR, que tem influência direta na modelagem do escoamento característico da caldeira de  $CO$  e precisa, portanto, ser modelada corretamente pelos mecanismos selecionados.

Figura 19 – Comparação entre resultados experimentais (**ALZUETA et al., 1997**) (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de  $NO$  por  $NH_3$  em um PFR. Efeito da concentração de  $CO$ . 300 ppm  $NH_3$ , 300 ppm  $NO$ , 4,0 %  $O_2$ , 4,5 %  $H_2O$ , diluído em  $N_2$ , 1,1 atm, 150 ms (a 1200 K).



Fonte: Elaboração própria.

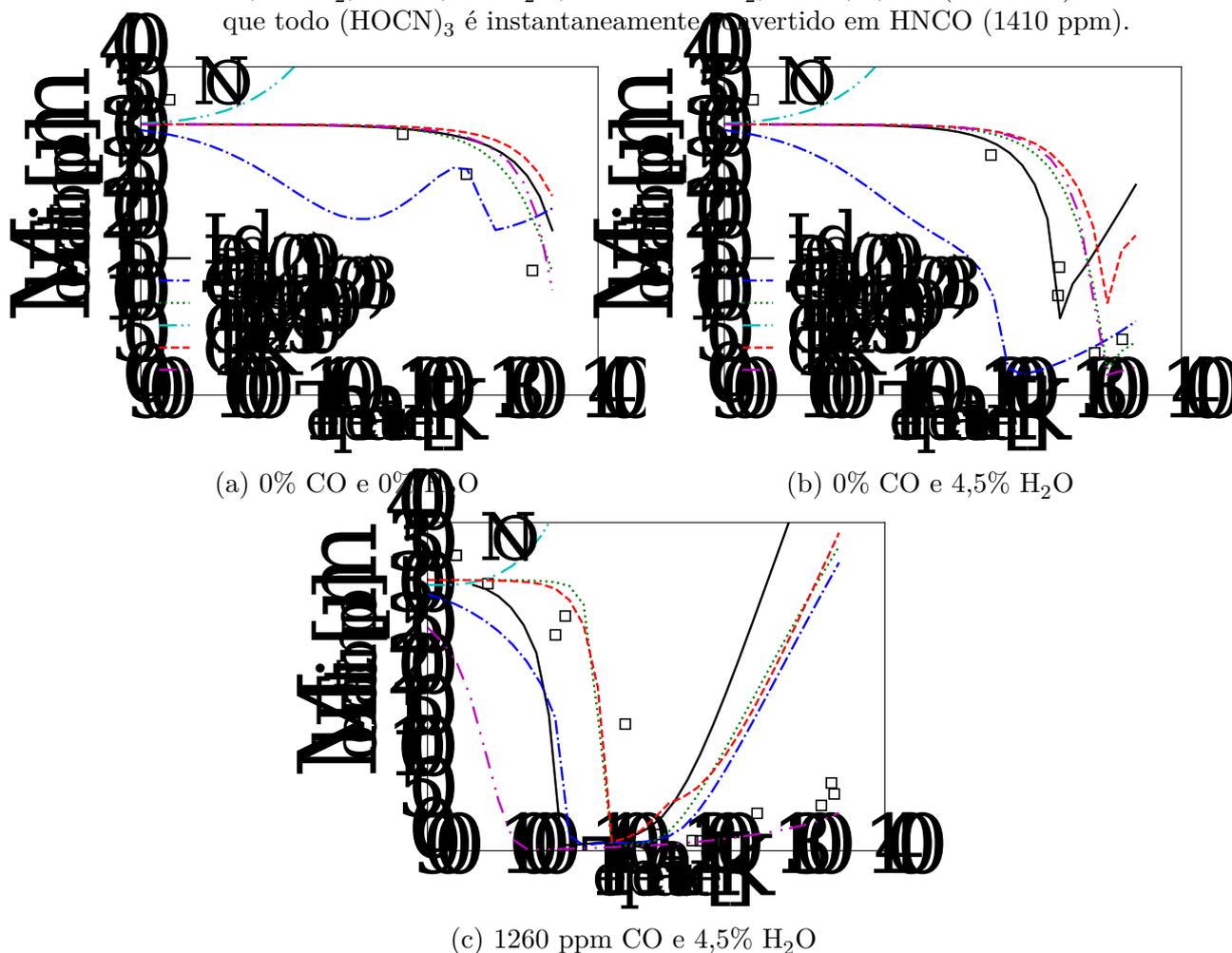
A Figura 19 ilustra a influência da adição de  $CO$  no mecanismo de SNCR. Resultados experimentais são comparados com as predições numéricas utilizando os mecanismos selecionados em um reator do tipo PFR, operando à pressão de 1,1 atm. De forma geral, os modelos **Dagaut (2019)**, **Glarborg et al. (2018)**, **Zhang et al. (2017)** e **CRECK** foram capazes de modelar tanto o deslocamento da janela de temperatura

ideal para a remoção de NO, quanto seu estreitamento. Ambos **Leeds** e **Tian et al. (2009)** apresentaram problemas na modelagem desses efeitos, especialmente no que tange o estreitamento da faixa de temperatura.

## 2.5 SNCR com $(\text{HOCN})_3$

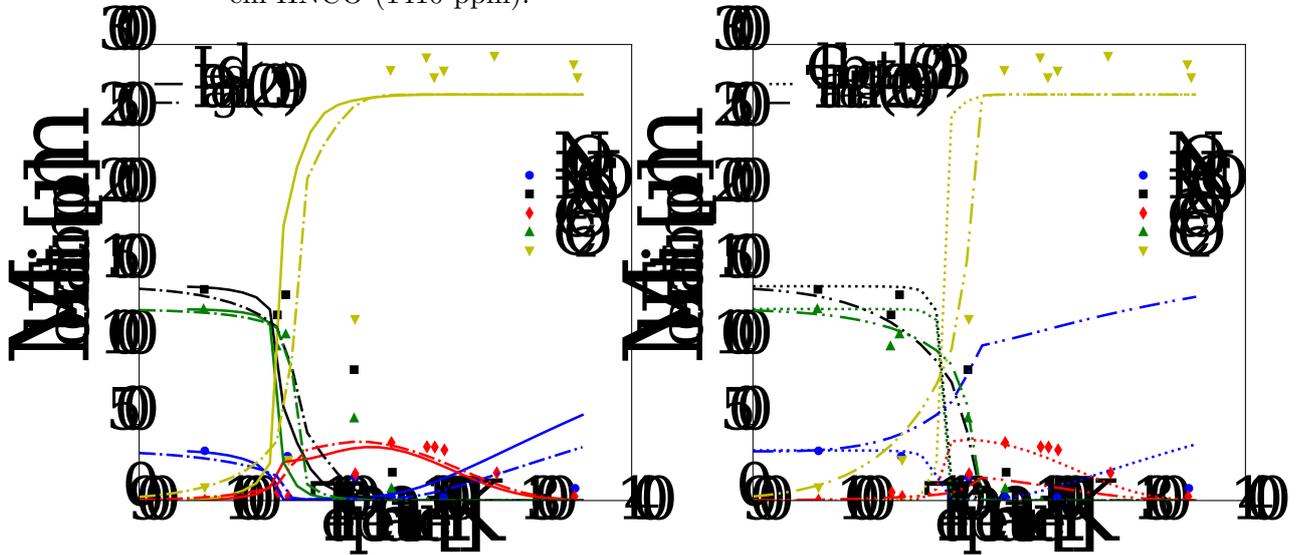
O ácido cianúrico,  $(\text{HOCN})_3$ , pode ser usado como alternativa ao uso de  $\text{NH}_3$  como agente redutor (processo chamado de RapReNOx (PERRY; SIEBERS, 1986)). Acima de 600 K,  $(\text{HOCN})_3$  se decompõe a ácido isocianico (HNCO) que, por sua vez, a elevadas temperaturas, inicia uma sequência de reações capaz de remover NO. Ressalta-se que a caldeira de CO em questão não é alimentada com ácido cianúrico. Entretanto, dada a operação em temperaturas acima de 950 K, faz-se importante estudar esse processo, uma vez que HNCO tende a ser produzido na oxidação de HCN, o qual está presente nos gases de entrada.

Figura 20 – Comparação entre resultados experimentais (CATON; SIEBERS, 1989) (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por  $(\text{HOCN})_3$  em um PFR. Efeito da concentração de CO e  $\text{H}_2\text{O}$ . 470 ppm  $(\text{HOCN})_3$ , 330 ppm NO, 0 ou 1260 ppm CO, 12,3 %  $\text{O}_2$ , 0 ou 4,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em  $\text{N}_2$ , 1 atm, 0,72 s (a 1200 K). Assume-se que todo  $(\text{HOCN})_3$  é instantaneamente convertido em HNCO (1410 ppm).



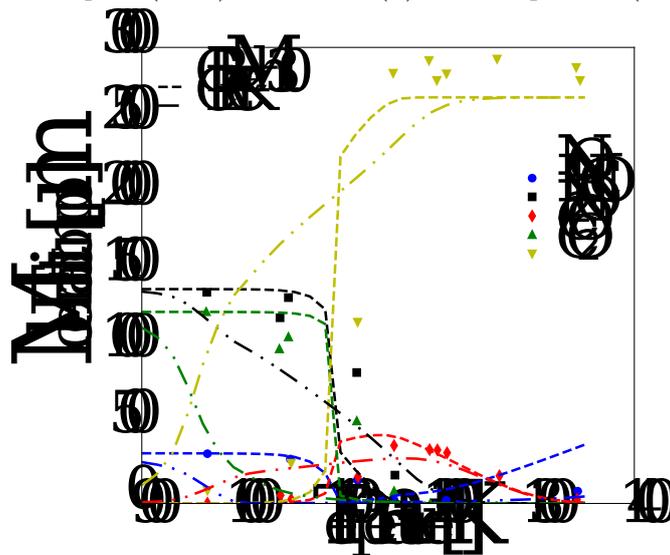
Fonte: Elaboração própria.

Figura 21 – Comparação entre resultados experimentais (CATON; SIEBERS, 1989) (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por  $(\text{HOCN})_3$  em um PFR. 470 ppm  $(\text{HOCN})_3$ , 330 ppm NO, 1260 ppm CO, 12,3 %  $\text{O}_2$ , 4,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em  $\text{N}_2$ , 1 atm, 0,72 s (a 1200 K). Assume-se que todo  $(\text{HOCN})_3$  é instantaneamente convertido em HNCO (1410 ppm).



(a) Leeds e Dagaut (2019)

(b) Glarborg et al. (2018) e Tian et al. (2009)

(c) GRI-Mech 3.0 e CRECK  
Fonte: Elaboração própria.

O PFR simulado (CATON; SIEBERS, 1989) ilustra os efeitos da adição de CO e  $\text{H}_2\text{O}$  a uma mistura de 470 ppm de  $(\text{HOCN})_3$  e 330 ppm de NO, diluída em  $\text{N}_2$ . Dadas as temperaturas iniciais acima de 900 K, assume-se que todo  $(\text{HOCN})_3$  é instantaneamente convertido em HNCO. Na ausência de CO e  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 21a), a janela de temperatura para remoção de NO ocorre acima de 1300 K. Os modelos Dagaut (2019) e Tian et al. (2009) não capturaram corretamente esse comportamento. Adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 21b), a janela de temperatura se desloca cerca de 100 K no sentido de menores temperaturas. Mais uma vez Dagaut (2019) e Tian et al. (2009) não modelaram

corretamente o comportamento observado nos experimentos, enquanto o modelo de **Leeds** também perdeu concordância em temperaturas acima de 1250 K. Na presença de ambos, CO e H<sub>2</sub>O (Fig. 20c), único dos três cenários que se faz presente na caldeira de CO, a janela de temperatura se desloca ainda mais no sentido de menores temperaturas, ampliando também a faixa ideal para a remoção de NO. Apenas o modelo **Tian et al. (2009)** não capturou as tendências observadas experimentalmente. Por sua vez, **Leeds, Dagaut (2019)** e, de forma mais pronunciada, **CRECK**, predisseram precocemente o início do processo de redução de NO. Os modelos **Glarborg et al. (2018)** e **GRI-Mech 3.0** apresentaram os melhores resultados.

Uma das preocupações relacionadas à ocorrência do processo de SNCR com (HOCN)<sub>3</sub> é a possibilidade de formação e, conseqüentemente, da emissão de N<sub>2</sub>O. A Figura 21 apresenta as frações molares de NO, HNCO, N<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> para o caso apresentado na Fig. 20c. Os resultados obtidos pelos modelos de **Leeds e Dagaut (2019)** são apresentados na Fig. 21a), **Glarborg et al. (2018)** e **Tian et al. (2009)** na Fig. 21b, enquanto **GRI-Mech 3.0** e **CRECK** na Fig. 21c. Uma parcela significativa de NO é convertida a N<sub>2</sub>O acima de 1150 K, sendo completamente depletada apenas em temperaturas superiores a 1300 K. Como já observado, **Tian et al. (2009)** apresenta problemas na modelagem da redução de NO, ao passo que o modelo **CRECK** apresenta aderência aos resultados experimentais apenas acima de 1150 K.

## 2.6 Requeima

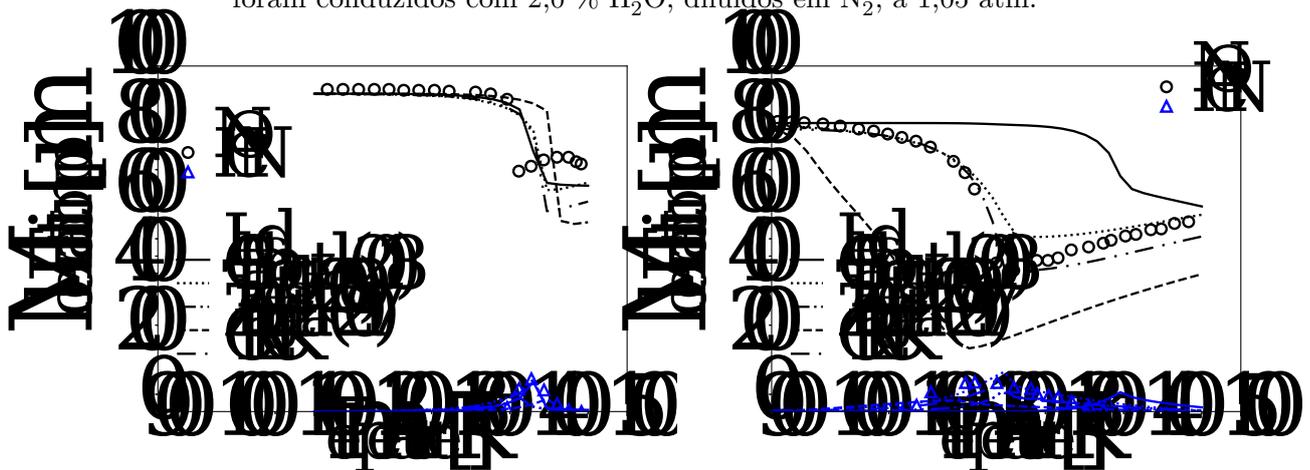
Essa técnica se beneficia do fato de que radicais de hidrocarbonetos reagem rápido com NO (MYERSON; TAYLOR; FAUNCE, 1957). Ela foi desenvolvida por Wendt, Sternling e Matovich (1973), que chamou o processo de requeima.

Na requeima, NO é removido por meio da ação redutora de um combustível complementar, injetado juntamente com ar de combustão na região pós-chama, caracterizando um processo de três estágios. No primeiro, onde cerca de 80 % do calor é liberado (GLARBORG *et al.*, 2018), cria-se uma região estequiométrica ou com excesso de ar. O combustível de requeima, que geralmente constitui 10-20 % do combustível total, é adicionado após o primeiro estágio, criando um segundo estágio com excesso de combustível, onde NO é reduzido. Por fim, após a região de requeima, mais ar de combustão é adicionado para garantir a queima completa do combustível.

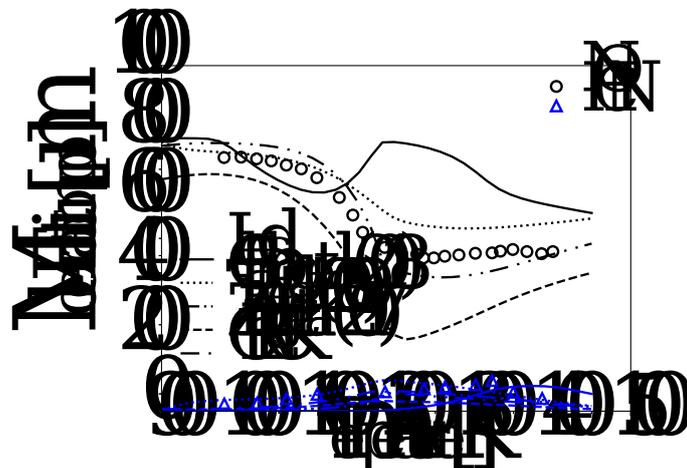
Na Figura 22 são apresentadas comparações entre resultados experimentais (ALZUETA; GLARBORG; DAM-JOHANSEN, 1997) e numéricos para a redução de NO, utilizando hidrocarbonetos, em condições de requeima, em um PFR. Percebe-se que a habilidade de reduzir NO varia consideravelmente entre os hidrocarbonetos utilizados. Nas condições do experimento, CH<sub>4</sub> reduz NO apenas acima de 1350 K (Fig. 22a), produzindo

um pequena quantidade de HCN. Uma mistura representativa de gás natural, contendo  $\text{CH}_4$  com cerca de 10 % de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) (Fig. 22b), se mostra mais eficiente na redução de NO, tendo também uma menor temperatura de início do processo, cerca de 1300 K. No caso da oxidação de  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Fig. 22c), o experimento mostra redução de NO a partir de 1050 K.

Figura 22 – Comparação entre resultados experimentais (ALZUETA; GLARBORG; DAM-JOHANSEN, 1997) (símbolos) e numéricos (linhas) para a redução de NO por hidrocarbonetos em condições de requeima em um PFR. Todos os experimentos foram conduzidos com 2,0 %  $\text{H}_2\text{O}$ , diluídos em  $\text{N}_2$ , a 1,05 atm.



(a) 2800 ppm  $\text{CH}_4$ , 4830 ppm  $\text{O}_2$ , 920 ppm NO, (b) 2770 ppm  $\text{CH}_4$ , 260 ppm  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 4885 ppm  $\text{O}_2$ , 850 ppm NO, 170/T s



(c) 1530 ppm  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 3970 ppm  $\text{O}_2$ , 870 ppm NO, 167/T s

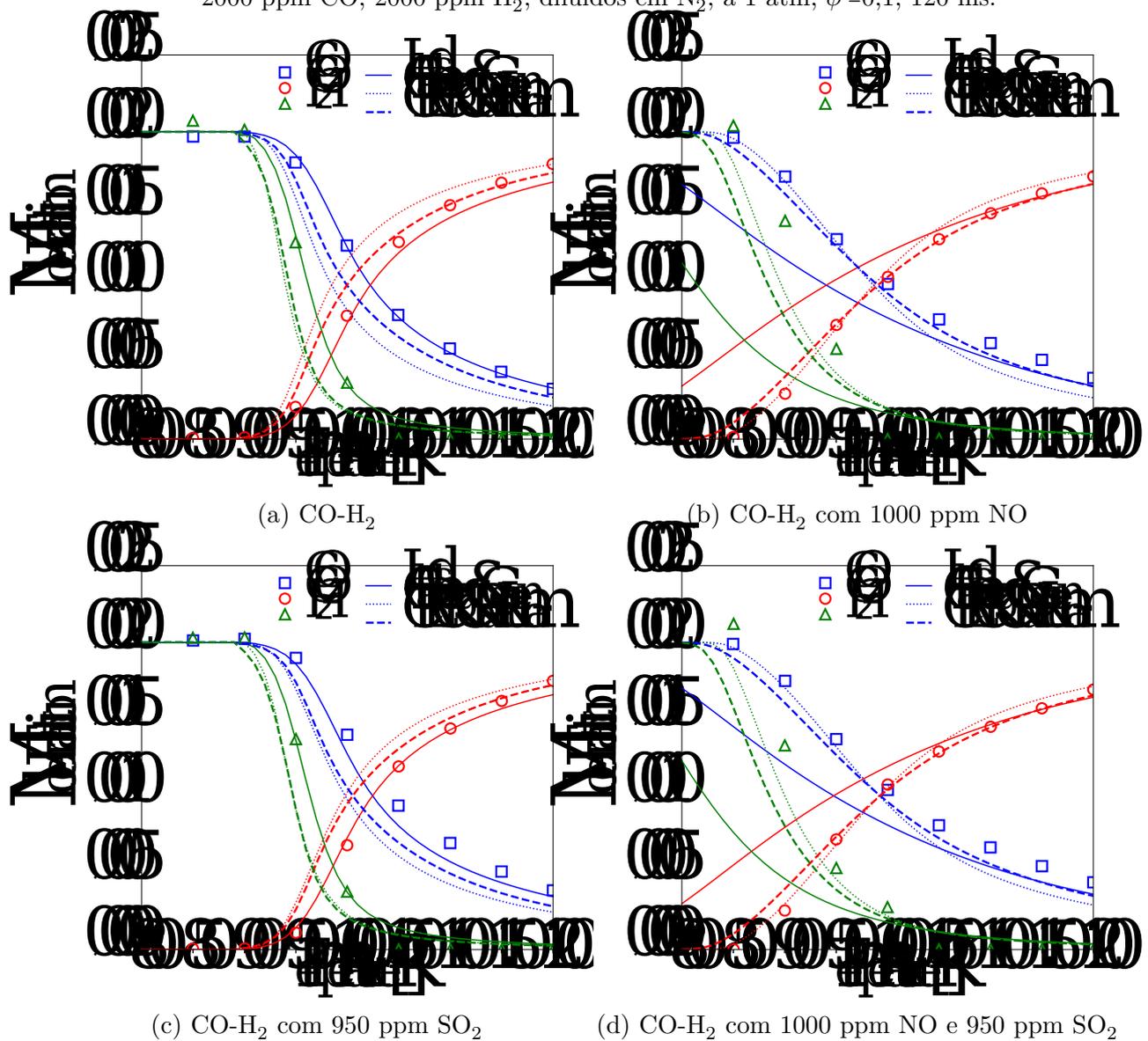
Fonte: Elaboração própria.

Todos os modelos utilizados apresentam bons resultados nos dois primeiros casos. Entretanto, apenas **Glarborg et al. (2018)** e **CRECK** modelam de forma satisfatória o caso contendo  $\text{C}_2\text{H}_6$  puro.

## 2.7 Modelagem de Óxidos de Enxofre (SOx)

A existência de enxofre nos gases que alimentam a caldeira de CO impõe um desafio a mais na modelagem do problema. Isso porque sua presença, mais comum na forma de SO<sub>2</sub>, tende a afetar a oxidação do combustível, bem como interagir com a cinética dos compostos nitrogenados. Visando estudar tais efeitos na oxidação de CO, especialmente aqueles relacionados à presença de SO<sub>2</sub>, bem como analisar a capacidade de predição dos modelos selecionados na literatura, alguns casos foram simulados.

Figura 23 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2003) (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura pobre de CO-H<sub>2</sub> em um JSR: 2000 ppm CO, 2000 ppm H<sub>2</sub>, diluídos em N<sub>2</sub>, a 1 atm,  $\phi = 0,1$ , 120 ms.



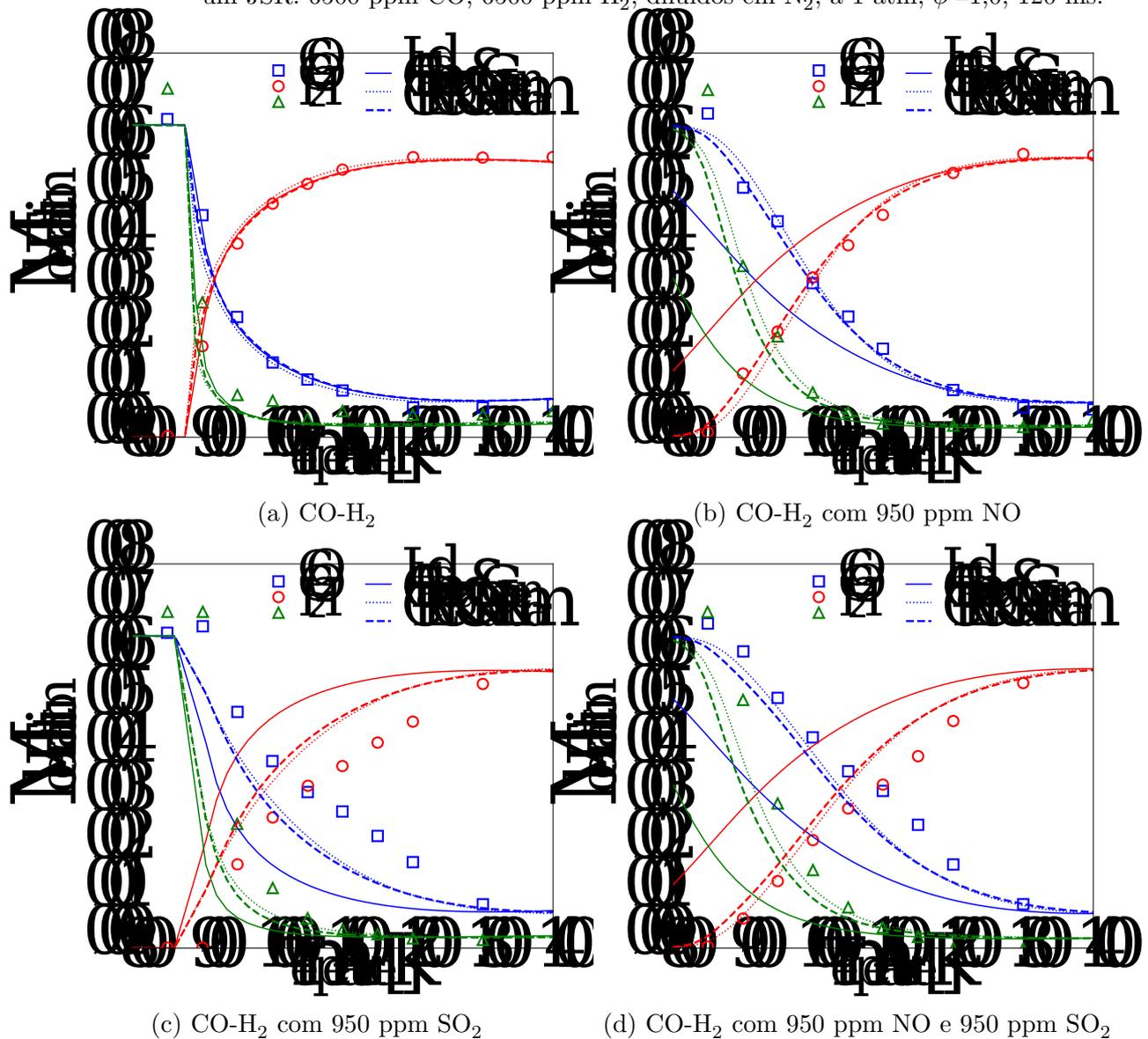
Fonte: Elaboração própria.

As Figuras 23 - 25 apresentam os resultados para as frações molares de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, obtidos a partir da oxidação de três misturas de CO-H<sub>2</sub> em reator do tipo JSR, à

pressão atmosférica. Em cada figura, quatro cenários distintos são analisados, nos quais são estudados os efeitos da adição de contaminantes, a saber NO e SO<sub>2</sub>, na mistura inicial.

Ao todo, três modelos foram aplicados nas simulações. Ao contrário do modelo de Leeds, os modelos Glarborg et al. (2018) e CRECK não contemplam a cinética de compostos contendo enxofre. Para tanto, os modelos CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S e Ravikumar et al. (2016) foram hibridados com os modelos citados, produzindo Glarborg & Gersen e CRECK & Ravikumar.

Figura 24 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2003) (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura estequiométrica de CO-H<sub>2</sub> em um JSR: 6500 ppm CO, 6500 ppm H<sub>2</sub>, diluídos em N<sub>2</sub>, a 1 atm,  $\phi=1,0$ , 120 ms.

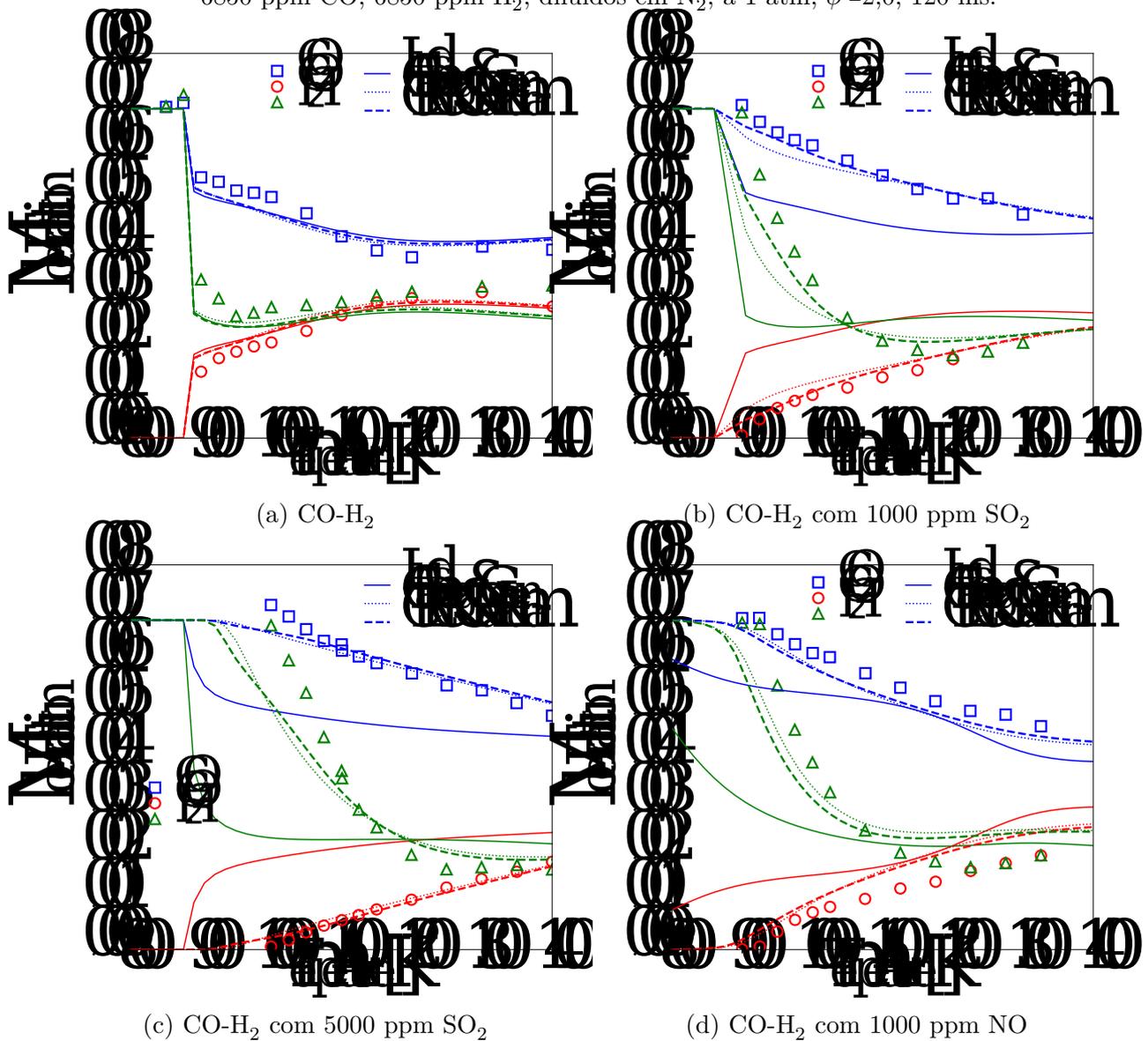


Fonte: Elaboração própria.

Sem a presença de contaminantes, o modelo de Leeds produz os melhores resultados quando comparado com dados experimentais, para uma mistura pobre de CO-H<sub>2</sub>, conforme

apresentando na Fig. 23a. Os demais modelos apresentam resultados semelhantes para as frações molares de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, se afastando levemente das tendências observadas experimentalmente. A adição de NO acelera a taxa de oxidação em temperaturas inferiores a 1000 K (Fig. 23b). Apenas o modelo Leeds apresenta dificuldades em modelar este comportamento. Por sua vez, a adição de SO<sub>2</sub> (Fig. 23c) resulta em um ligeira inibição da oxidação de CO e H<sub>2</sub>, o que foi modelado corretamente por todos os modelos. Mais uma vez, como no caso sem contaminantes, observa-se uma melhor aderência aos resultados experimentais com o modelo de Leeds. Na presença de ambos os contaminantes (Fig. 23d), NO e SO<sub>2</sub>, o comportamento é similar ao apresentado na Fig. 23b.

Figura 25 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2003) (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura rica de CO-H<sub>2</sub> em um JSR: 6850 ppm CO, 6850 ppm H<sub>2</sub>, diluídos em N<sub>2</sub>, a 1 atm,  $\phi = 2,0$ , 120 ms.



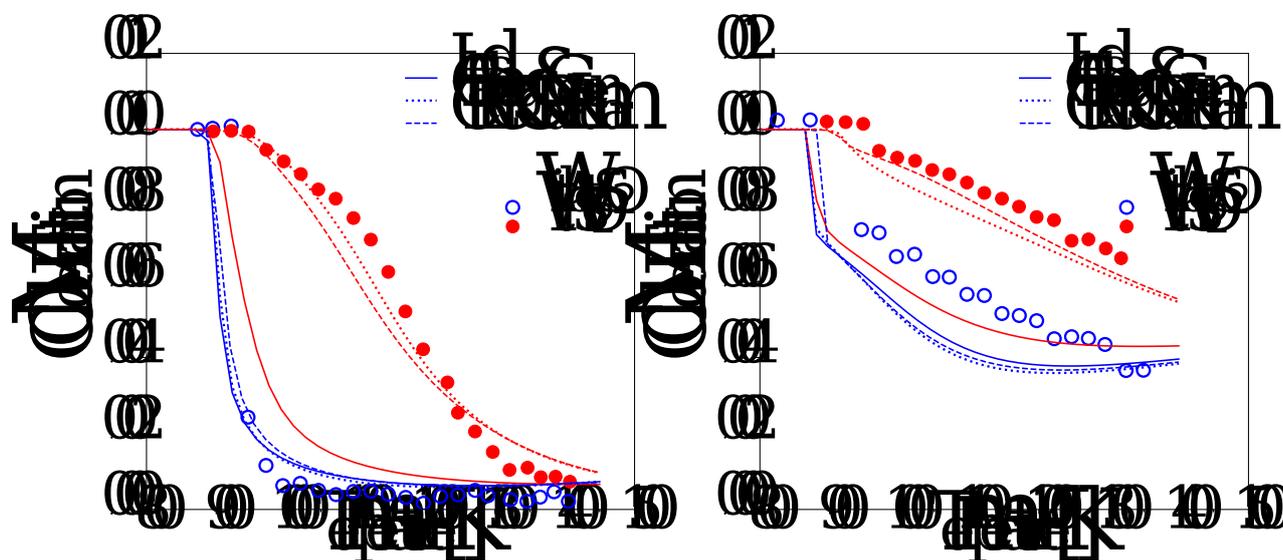
Fonte: Elaboração própria.

Em misturas estequiométricas, o comportamento dos modelos é similar na ausência

de contaminantes (Fig. 24a). Já com a presença de NO (Fig. 24b) a oxidação de ambos CO e H<sub>2</sub> é inibida. O mesmo é verdade para a adição conjunta de NO e SO<sub>2</sub> (Fig. 24d). Como ocorreu no caso anterior, mais uma vez o modelo de **Leeds** apresentou problemas em modelar misturas com adição de NO. Dessa vez, para temperaturas acima de 1100 K os resultados numéricos aderem aos dados experimentais, quando há adição apenas de NO, ao passo que com adição de ambos, NO e SO<sub>2</sub>, isso ocorre apenas acima de 1300 K. Quando adicionado apenas SO<sub>2</sub> à mistura (Fig. 24c), o modelo **Leeds** apresenta baixa aderência em temperaturas intermediárias (entre 900 - 1300 K). Para os demais modelos, a presença de NO, SO<sub>2</sub> ou ambos, não produziu dificuldades.

Semelhantemente ao que foi observado no caso de uma mistura estequiométrica, em misturas ricas de CO-H<sub>2</sub>, na ausência de contaminantes (Fig. 25a), todos os modelos utilizados são capazes de reproduzir os experimentos. A adição de NO mais uma vez inibe a oxidação de CO e H<sub>2</sub> (Fig. 25d). O mesmo pode ser observado ao se adicionar SO<sub>2</sub> (Fig. 25b e 25c). Com exceção do modelo **Leeds**, a presença de NO ou SO<sub>2</sub> não produziu dificuldades para os modelos utilizados.

Figura 26 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2003) (símbolos) e numéricos (linhas) para a oxidação de uma mistura de CO-H<sub>2</sub> em um PFR. Efeito da adição de SO<sub>2</sub>. 1,0 % CO, 1,0 % H<sub>2</sub>, 2,0 % H<sub>2</sub>O, tempo de residência 192,7/T ou 192,3/T.



(a) 1,0% O<sub>2</sub>, sem e com 1,2% SO<sub>2</sub>

(b) 0,5% O<sub>2</sub> sem e com 0,3% SO<sub>2</sub>

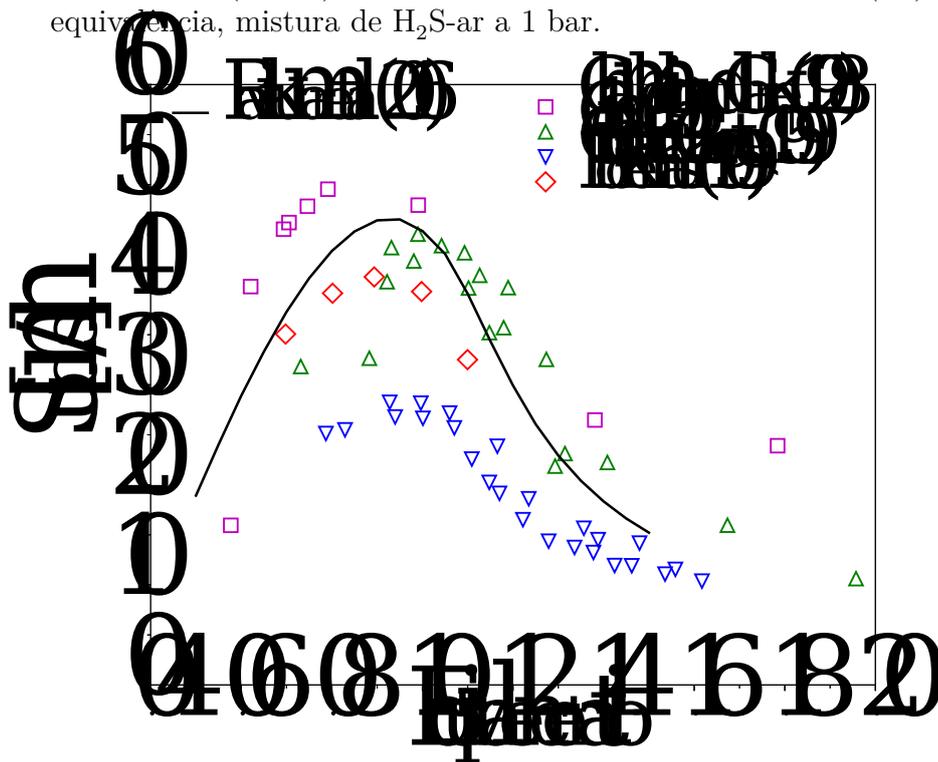
Fonte: Elaboração própria.

O efeito da adição de SO<sub>2</sub> à misturas de CO-H<sub>2</sub> também foi estudado em reatores do tipo PFR, à pressão ambiente. A Figura 26 apresenta os resultados para as frações molares de CO em duas misturas, uma estequiométrica (Fig. 26a) e outra rica (Fig. 26b). A presença de SO<sub>2</sub>, em ambos os casos, proporciona uma considerável inibição na oxidação de CO, similarmente ao que foi observado em reatores do tipo JSR (Figs. 24c e 25b).

Nas condições do experimento, o modelo de **Leeds** apresenta dificuldades de modelar os cenários contendo  $\text{SO}_2$ , ao passo que os demais modelos apresentam boa concordância com os resultados experimentais.

Um último teste foi feito apenas com o modelo **Ravikumar et al. (2016)**, uma vez que as propriedades de transporte do modelo  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$  não estavam disponíveis e o modelo **Leeds** apresentou grande instabilidade nos cálculos. Trata-se da velocidade de chama laminar de uma mistura de  $\text{H}_2\text{S}$ -ar, à pressão de 1 bar. O resultados são apresentados na Fig. 27 e confrontados com medições experimentais disponíveis na literatura (CHAMBERLIN; CLARKE, 1928; COHEN, 1955; FLOCKENHAUS, 1969; GIBBS; CALCOTE, 1959). Na faixa de razões de equivalência estudada, o modelo **Ravikumar et al. (2016)** capturou as tendências observadas experimentalmente, se mostrando confiável também em simulações 1-D.

Figura 27 – Comparação entre resultados experimentais (CHAMBERLIN; CLARKE, 1928; COHEN, 1955; FLOCKENHAUS, 1969; GIBBS; CALCOTE, 1959) (símbolos) e numéricos (linhas) para a velocidade de chama laminar ( $S_u$ ) vs razão de equivalência, mistura de  $\text{H}_2\text{S}$ -ar a 1 bar.



Fonte: Elaboração própria.

## 2.8 Atualização cinética do modelo CRECK

Como exibido até agora, o modelo **CRECK** apresentou bons resultados na maioria dos casos estudados, exceto nos estudos de oxidação de HCN. Adicionalmente, a presença da cinética de hidrocarbonetos  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , torna-o mais atrativo em relação aos demais, uma

vez que não se faz necessário o uso de hipóteses simplificadoras nas correntes de combustível da caldeira de CO. Ora, os hidrocarbonetos que alimentam a caldeira, constituem 75 % da corrente de gás suplementar. Desse valor, cerca de 95 % é formado por hidrocarbonetos  $C_1 - C_2$ . Logo, uma possível simplificação consiste em desprezar os 5 % de hidrocarbonetos  $C_3 - C_4$ , acomodando a massa dos mesmos na fração de  $CH_4$ .

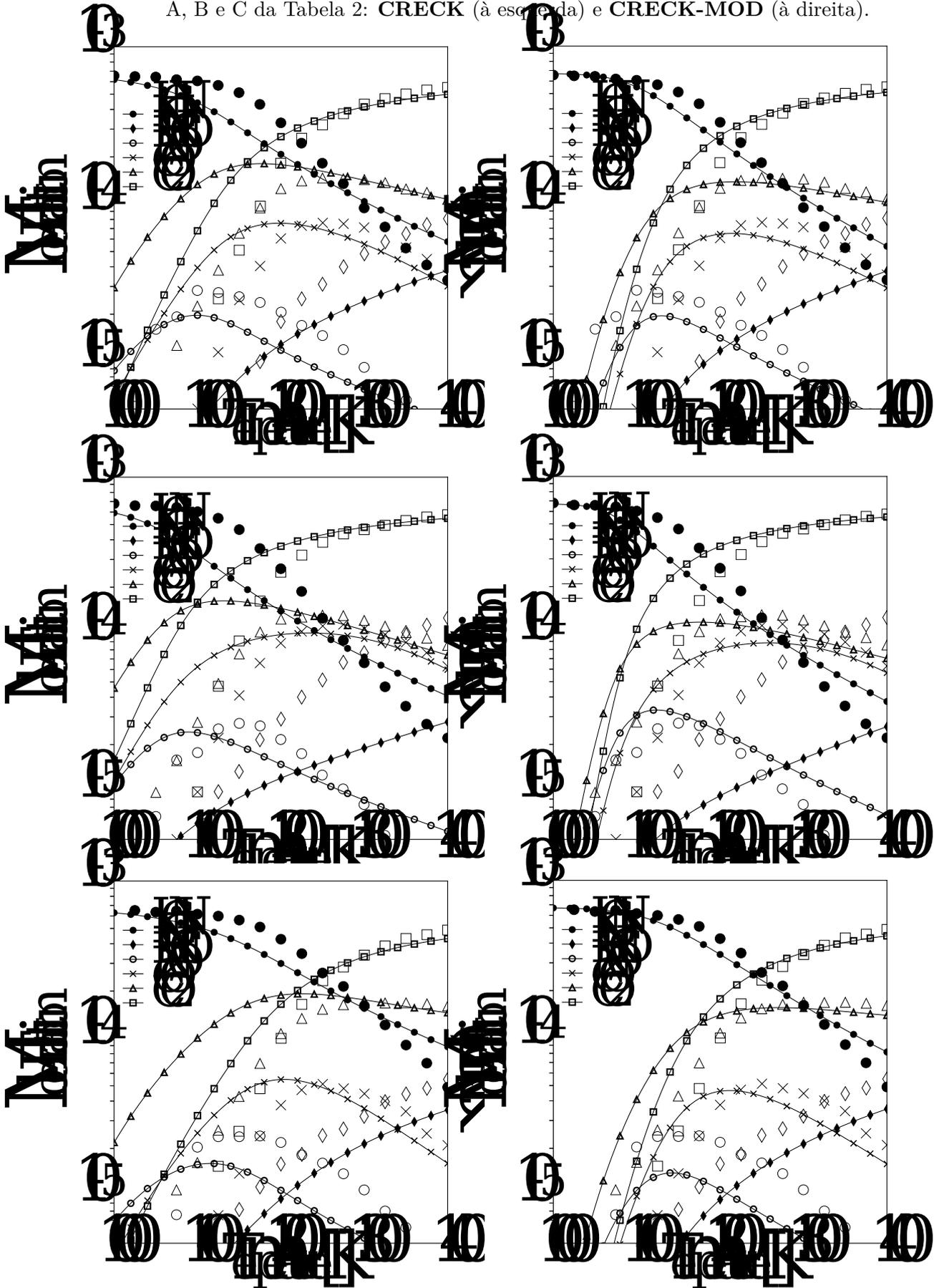
A dita hipótese simplificadora havia sido adotada nos estudos preliminares envolvendo a mistura de gases da caldeira de CO realizados pela PETROBRAS. Essa é uma das razões pela qual, como mencionado anteriormente, foi possível se utilizar o mecanismo **Leeds**. Entretanto, como deseja-se neste capítulo formatar um mecanismo detalhado de referência que contemple toda a cinética da caldeira, a simplificação mencionada não será adotada.

Dessa forma, buscou-se realizar ajustes na cinética de oxidação de HCN do modelo **CRECK**, com objetivo de melhorar os resultados nos reatores analisados, bem como aumentar a confiabilidade na utilização do mesmo. Para tanto, o mecanismo **Glarborg et al. (2018)** foi utilizado como referência, uma vez que apresentou bons resultados nas condições analisadas. A estratégia utilizada foi a seguinte:

- as reações existentes em ambos os mecanismos, foram alteradas seguindo o modelo **Glarborg et al. (2018)**;
- reações inexistentes no modelo **CRECK**, e existentes no modelo **Glarborg et al. (2018)**, foram adicionadas;
- reações existentes no modelo **CRECK** e inexistentes no modelo **Glarborg et al. (2018)** foram mantidas;
- propriedades termodinâmicas e de transporte das espécies envolvidas em todas as reações foram atualizadas conforme o modelo **Glarborg et al. (2018)**;
- nenhuma alteração foi feita na cinética de  $H_2-O_2$  do modelo **CRECK**.

A atualização das reações envolvidas na oxidação de HCN presentes no modelo **CRECK** é, de certa forma, um ponto pacífico, uma vez que se deseja o mesmo comportamento do modelo **Glarborg et al. (2018)**. Entretanto manter as reações existentes, bem como permanecer com as reações da cinética de  $H_2-O_2$  inalteradas, são pontos abertos a discussão. As duas ações mencionadas foram realizadas com objetivo de não afetar o bom desempenho do mecanismo **CRECK** nas demais cinéticas analisadas. Entende-se que o mecanismo de  $H_2-O_2$  é o principal submecanismo de qualquer conjunto cinético, pois é o responsável por fornecer radicais que iniciarão o ataque as demais moléculas existentes na mistura. Logo, essa cinética foi mantida inalterada.

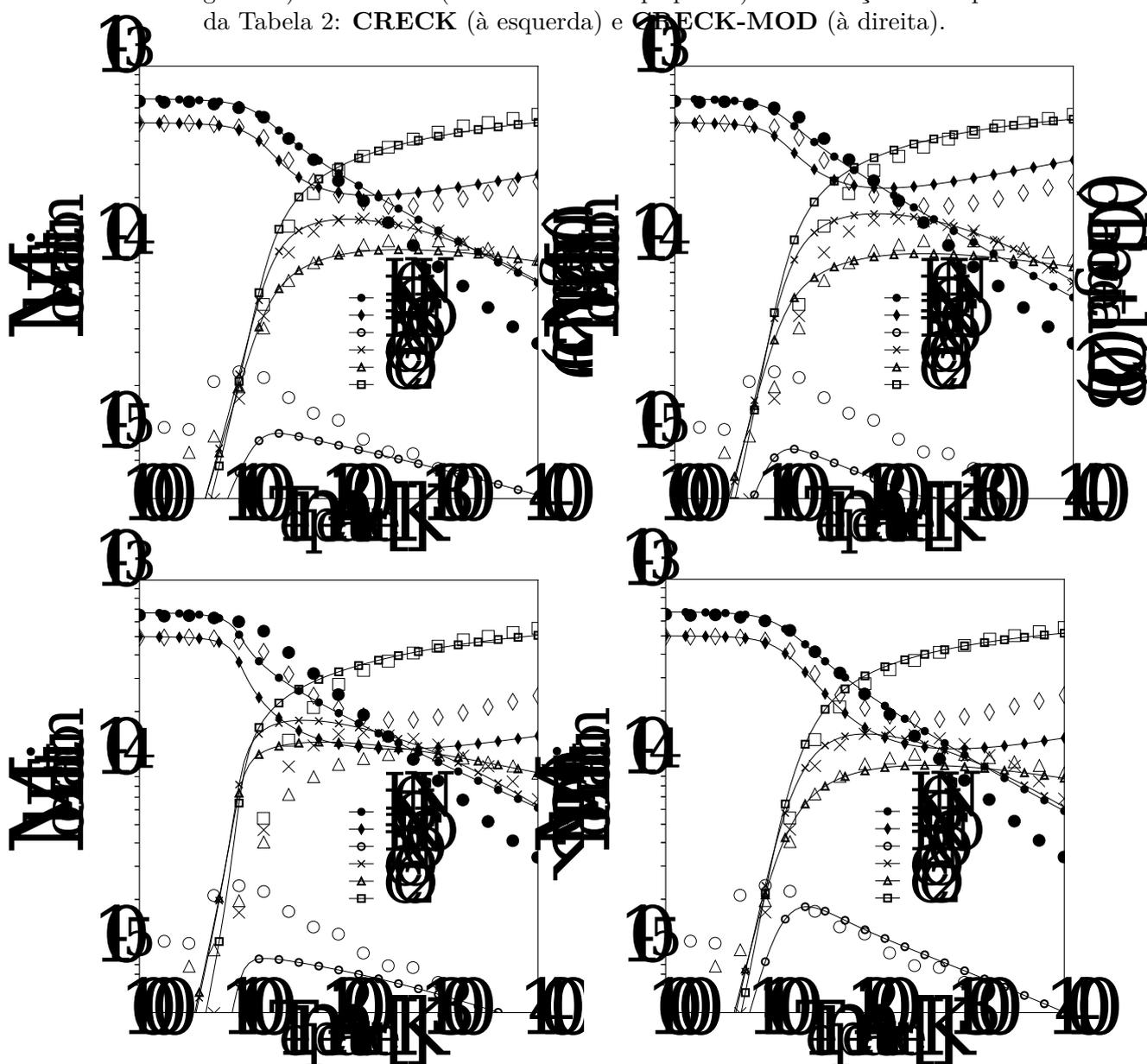
Figura 28 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2000) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições dos experimentos A, B e C da Tabela 2: CRECK (à esquerda) e CRECK-MOD (à direita).



Fonte: Elaboração própria.

Inicialmente, o modelo **CRECK** atualizado, chamado daqui em diante de **CRECK-MOD**, foi utilizado nos mesmos reatores descritos na Tab. 2. Na Figura 28, à esquerda, são reapresentados os resultados utilizando o modelo **CRECK** nas condições dos experimentos A, B e C, respectivamente, da Tab. 2. À direita, encontram-se os resultados utilizando o modelo **CRECK-MOD** nas mesmas condições. Percebe-se melhora significativa, nos três casos, na previsão do início do processo de oxidação de HCN. A mesma melhora é observada na modelagem das concentrações de HNCO, N<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>. Apenas as concentrações de NO permaneceram inalteradas.

Figura 29 – Comparação entre resultados experimentais (DAGAUT *et al.*, 2000) (símbolos grandes) e numéricos (linhas e símbolos pequenos) nas condições do experimento D da Tabela 2: **CRECK** (à esquerda) e **CRECK-MOD** (à direita).



Fonte: Elaboração própria.

Nas condições do experimento D, onde há presença de NO como poluente, o modelo **CRECK** já havia apresentado resultados satisfatórios. Entretanto, após a atualização, observou-se melhora nos resultados, conforme apresentado na Fig. 29. O modelo **CRECK-MOD** reteve a mesma tendência para oxidação de HCN observada no modelo **Glarborg et al. (2018)**, a qual é melhor do que o modelo **CRECK**, especialmente no início da oxidação (temperaturas em torno de 1100 K). As frações de NO também foram melhor previstas pelo modelo **CRECK-MOD**, quando comparado com o modelo **CRECK**. Entretanto, enquanto o modelo **Glarborg et al. (2018)** superestima ligeiramente a produção de NO em temperaturas acima de 1150 K, o modelo **CRECK-MOD** subestima, com amplitude semelhante, essas concentrações.  $N_2O$  e  $CO_2$  também apresentam melhora considerável em relação ao modelo **CRECK**, entre 1100 e 1200 K, a qual é mais discreta quando comparada com o modelo **Glarborg et al. (2018)**.  $CO_2$  apresenta melhora apenas em relação ao modelo **CRECK**. Por fim, as concentrações de HNCO foram modeladas de forma significativamente melhor pelo modelo **CRECK-MOD**.

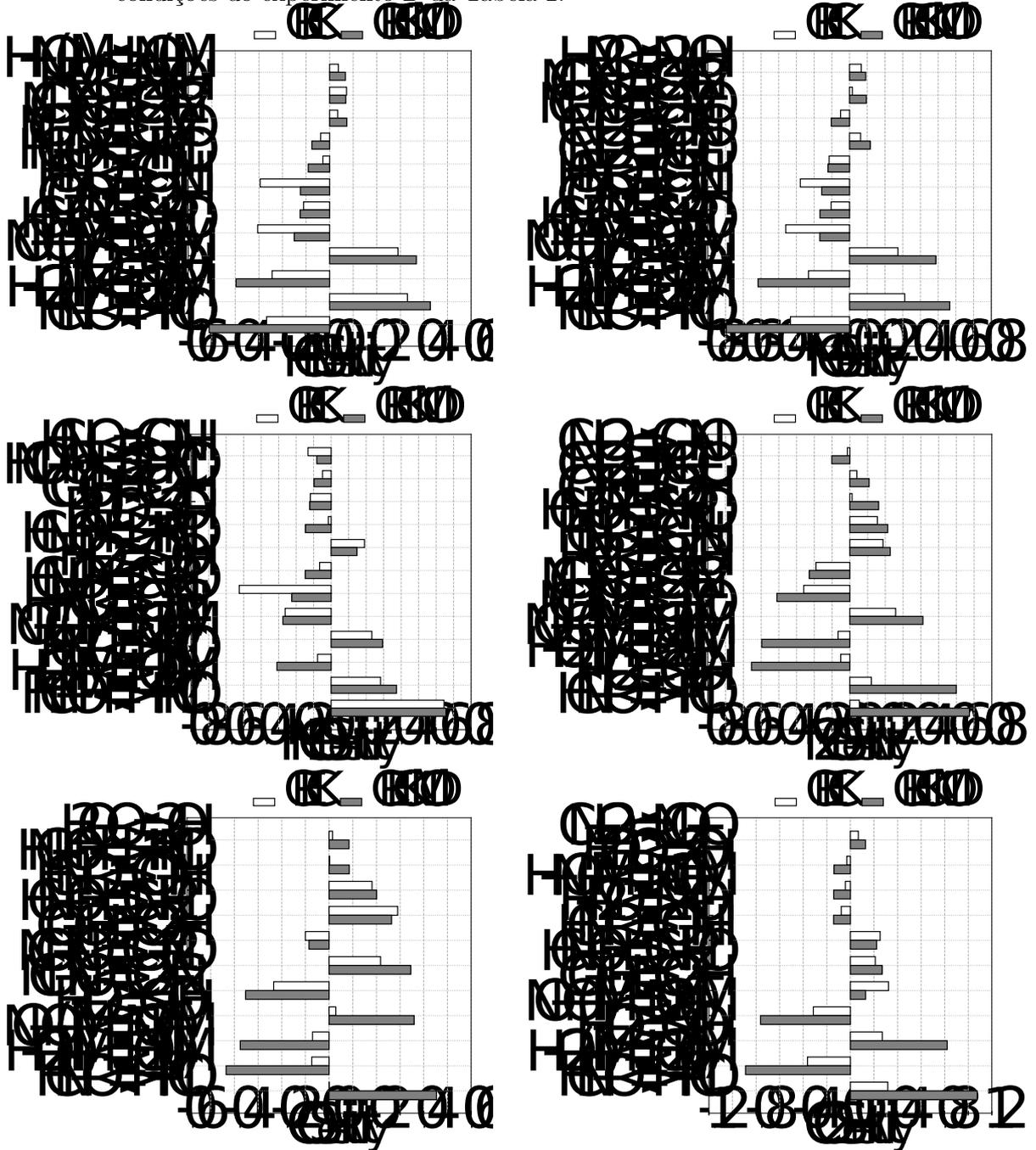
Para melhor compreender o efeito da atualização da cinética de HCN do modelo **CRECK**, realizou-se análise de sensibilidade, nas condições do experimento D da Tab. 2, na temperatura de 1150 K, em relação a todas as espécies medidas experimentalmente, para ambos os modelos, **CRECK** e **CRECK-MOD**, conforme apresentado na Fig. 30. Destaca-se que as  $N$  primeiras reações mais sensíveis (maiores coeficientes de sensibilidade) à oxidação de uma determinada espécie não são as mesmas em ambos os modelos. Portanto, para fins de comparação, tomaram-se as 12 reações mais sensíveis à oxidação de cada espécie, segundo o modelo **CRECK-MOD**. Em seguida, buscou-se os valores de sensibilidade das mesmas 12 reações, segundo o modelo **CRECK**.

No eixo  $y$  são apresentadas as reações mais importantes, enquanto que no eixo  $x$  os respectivos valores de sensibilidade. Valores negativos indicam que a reação contribui para a oxidação da espécie em questão, enquanto valores positivos indicam inibição do processo de oxidação da mesma. No modelo **CRECK**, a oxidação de HCN procede de igual forma, por meio das reações de propagação de cadeia  $HCN + O \rightleftharpoons CO + NH$  e  $HCN + OH \rightleftharpoons CN + H_2O$ . Em menor importância relativa, por meio da reação de ramificação de cadeia  $HCN + O \rightleftharpoons H + NCO$ . No modelo **CRECK-MOD**, esta última torna-se dominante, bem como a reação de ramificação  $H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$ . A atualização diminuiu a competição pelo radical O e aumenta a oferta de outros radicais, como H, O e OH.

Análise semelhante pode ser feita para os coeficientes de sensibilidade em relação a NO. Reações de finalização de cadeia como  $NO + O(+M) \rightleftharpoons NO_2(+M)$  e  $H + O_2(+M) \rightleftharpoons HO_2(+M)$  têm baixa importância relativa no modelo **CRECK**, permitindo que a oxidação de NO, na temperatura analisada, ocorra em taxas maiores àquelas observadas experimentalmente. No modelo **CRECK-MOD**, dada a maior oferta de

radicais provenientes da oxidação de HCN, as duas reações citadas são favorecidas, levando à maior inibição da oxidação de NO.

Figura 30 – Coeficientes de sensibilidade para oxidação de HCN em um reator do tipo JSR, nas condições do experimento D da Tabela 2.



Fonte: Elaboração própria.

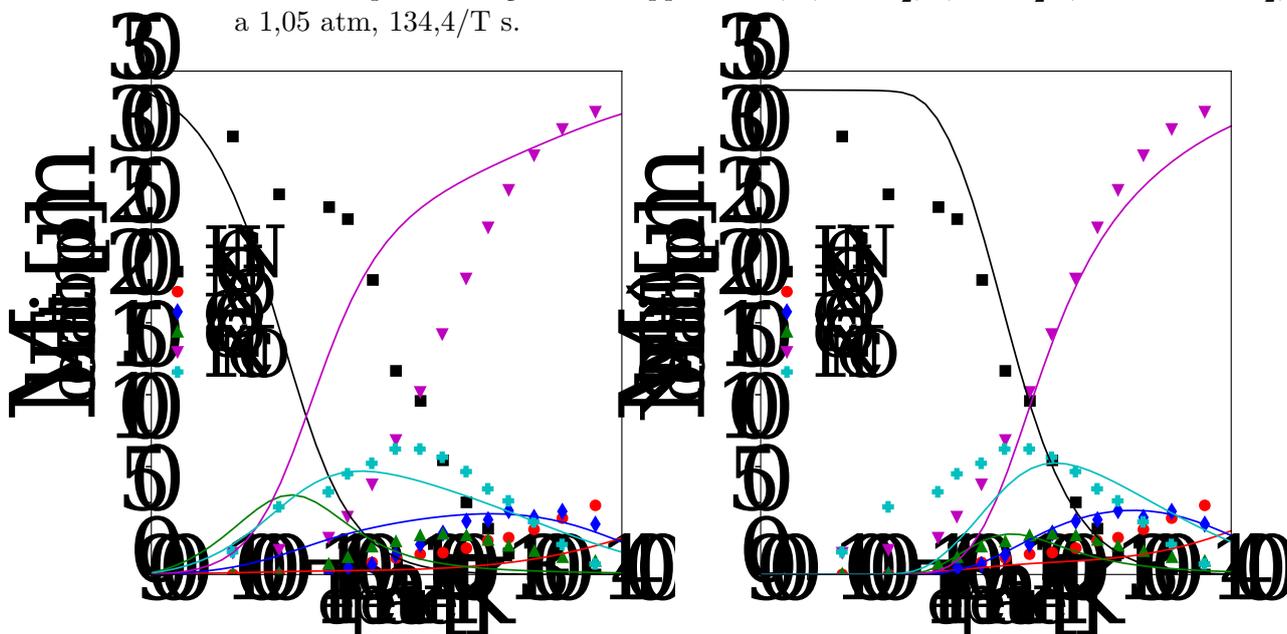
A oxidação de HCN é inibida de forma similar em ambos os modelos pela reação de ramificação  $\text{HNC} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{HNC}$  e reações de finalização como  $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2 (+\text{M})$  e  $\text{NO} + \text{O} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (+\text{M})$ . A maior diferença é observada nas reações de propagação  $\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  e de ramificação  $\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NCO}$ . Esta

tem maior importância relativa no modelo **CRECK-MOD**, enquanto aquela tem maior importância relativa no modelo **CRECK**.

As modelagem das concentrações de  $N_2O$ ,  $CO$  e  $CO_2$  apresentou melhora significativa no modelo **CRECK-MOD** na temperatura analisada. Atribui-se essa melhora, principalmente, à competição estabelecida entre reações de ramificação,  $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$  e  $HCN+O \rightleftharpoons H+NCO$ , e reações de finalização, como  $NO+O(+M) \rightleftharpoons NO_2(+M)$ ,  $H+O_2(+M) \rightleftharpoons HO_2(+M)$ .

Por fim, os modelos **CRECK** e **CRECK-MOD** foram utilizados em mais dois PFR distintos, com objetivo de verificar o efeito da atualização cinética em reatores diferentes dos já analisados. A Figura 31 apresenta resultados obtidos para oxidação de 337 ppm HCN, 2,6 %  $O_2$ , 3,1 %  $H_2O$ , diluídos em  $N_2$ , à pressão de 1,05 atm e tempo de residência de  $134,4/T$  s, conforme o experimento realizado por Glarborg e Miller (1994). À esquerda estão os resultados utilizando o modelo **CRECK**, enquanto à direita os resultados utilizando o modelo **CRECK-MOD**. Nota-se melhora na modelagem da oxidação de HCN, bem como na formação dos principais produtos, com destaque para as frações de  $CO_2$ ,  $N_2O$  e  $CO$ . A melhora na descrição de  $NO$  é mais sutil, ao passo que  $HNCO$  apresentou oxidação mais intensa do que observado experimentalmente em temperaturas inferiores a 1200 K.

Figura 31 – Comparação entre resultados experimentais (GLARBORG; MILLER, 1994) e numéricos para oxidação de 337 ppm HCN, 2,6 %  $O_2$ , 3,1 %  $H_2O$ , diluídos em  $N_2$ , a 1,05 atm,  $134,4/T$  s.

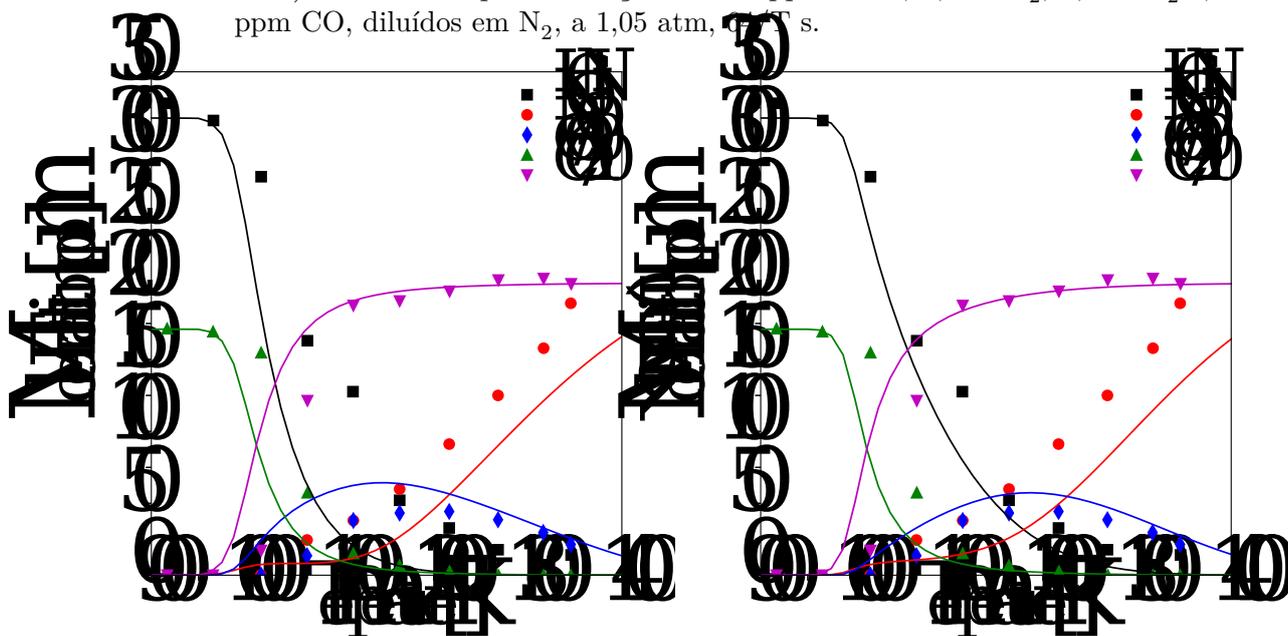


Fonte: Elaboração própria.

Condições semelhantes foram utilizadas no experimento realizado por Hulgaard e Dam-Johansen (1993), porém com adição de  $CO$  como contaminante. Na Figura 32

são apresentados resultados para oxidação de 318 ppm HCN, 2,4 % O<sub>2</sub>, 2,8 % H<sub>2</sub>O, 1710 ppm CO, diluídos em N<sub>2</sub>, à pressão de 1,05 atm e tempo de residência de 64/T s. Como já observado em outros casos, na presença de contaminantes como CO e NO, o modelo **CRECK** apresenta bons resultados para oxidação de HCN. Entretanto, utilizando o modelo **CRECK-MOD**, observa-se ligeira melhora na oxidação de HCN, bem como na produção de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, sem comprometer a modelagem das demais espécies mensuradas.

Figura 32 – Comparação entre resultados experimentais (HULGAARD; DAM-JOHANSEN, 1993) e numéricos para oxidação de 318 ppm HCN, 2,4 % O<sub>2</sub>, 2,8 % H<sub>2</sub>O, 1710 ppm CO, diluídos em N<sub>2</sub>, a 1,05 atm, 64/T s.



Fonte: Elaboração própria.

## 2.9 Conclusões

Uma série de simulações envolvendo reatores do tipo JSR/PFR, bem como cálculos de chamas unidimensionais, foram realizadas com objetivo de avaliar a performance de diversos mecanismos encontrados na literatura, em condições de operação de interesse. Buscou-se por meio dos testes, encontrar um mecanismo, ou uma composição de sub-mecanismos, capaz de modelar misturas de gases contendo hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, na presença de poluentes como CO, NO, HCN, NH<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>.

De forma abreviada, com base nos resultados apresentados, propõe-se a utilização do modelo **CRECK-MOD** como referência para oxidação de toda cinética de nitrogênio e hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. A atualização proposta na cinética de HCN proporcionou melhor modelagem da oxidação dessa espécie em cenários onde o modelo **CRECK** apresenta baixa aderência aos resultados experimentais. Mesmo na presença de contaminantes, como CO e NO, onde o modelo **CRECK** exibe bons resultados, o modelo **CRECK-**

**MOD** se mostrou confiável, retendo ou, em alguns casos, melhorando a modelagem das concentrações observadas.

No que tange a modelagem de óxidos de enxofre, propõe-se a utilização do mecanismo **Ravikumar et al. (2016)**, uma vez que este apresentou, nos casos de interesse, melhores resultados que o mecanismo **Leeds**, sendo comparáveis ao mecanismo **CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S**, o qual é consideravelmente mais completo. Destaca-se ainda que, mesmo nos cenários onde **Leeds** apresentou bons resultados, observou-se grande instabilidade numérica, sendo necessários frequentes ajustes nas tolerâncias e/ou número de pontos utilizados.

Dessa forma, o modelo detalhado, composto pela hibridação dos modelos **CRECK-MOD** e **Ravikumar et al. (2016)**, chamado daqui em diante apenas de **CRECKS**, será utilizado como referência nas seções seguintes, tanto na aplicação das estratégias de redução clássica, como para otimização de mecanismos virtuais.

Destaca-se ainda que os reatores simulados no presente trabalho permitem ampliar a faixa de aplicação conhecida dos mecanismos utilizados, especialmente no que diz respeito ao uso do mecanismo **CRECK** no estudo de oxidação de compostos nitrogenados. Adicionalmente, a atualização cinética proposta, bem como as análises de sensibilidade realizadas, permitem melhor compreensão das rotas de oxidação de HCN e, conseqüentemente, da formação de espécies intermediárias e produtos, no âmbito do mecanismo **CRECK**.

### 3 Redução por Métodos Clássicos

O ponto de partida para qualquer redução é um mecanismo detalhado capaz de modelar de forma satisfatória o problema em questão. Como já mencionado ao longo do presente trabalho, os mecanismos detalhados são construídos para serem abrangentes, no sentido de modelarem com acurácia uma ampla faixa de condições de operação (ou seja, temperatura, pressão e razões estequiométricas). Do ponto de vista cinético, essa abrangência se traduz em diferentes rotas ou caminhos de reação.

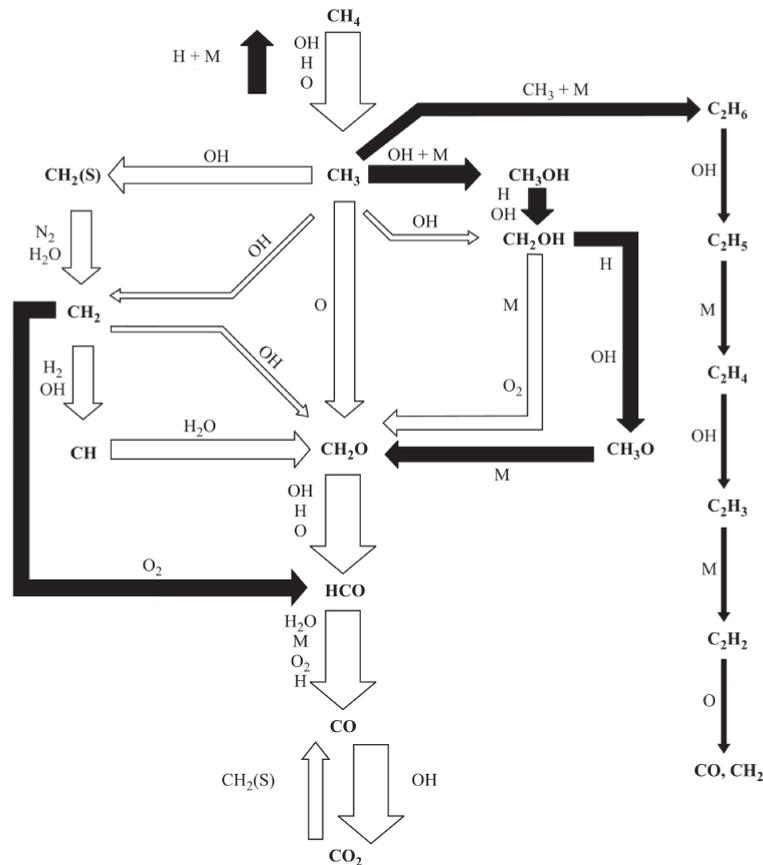
Na Figura 33 são apresentadas as rotas de reação observadas na conversão de  $\text{CH}_4$  em  $\text{CO}_2$  em um PSR à pressão atmosférica, com tempo de residência de 0,1 s. Cada seta representa uma ou mais reações elementares entre as espécies que estão à sua volta. O reagente mais importante é apresentado na base da seta, enquanto que o principal produto é colocado na ponta. Demais espécies participantes são colocadas ao longo do corpo da seta. A largura das setas indica a importância relativa de um dado caminho. Seguindo o caminho formado pelas setas brancas, em destaque no centro da figura, tem-se a sequência principal de eventos que levam à oxidação do metano, nas condições mencionadas, a uma temperatura de 2200 K.

Inicialmente,  $\text{CH}_4$  é atacado pelos radicais OH, H e O, formando o radical  $\text{CH}_3$ , a partir das reações  $\text{OH} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  e  $\text{O} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$ .  $\text{CH}_3$  se combina com um radical O, formando  $\text{CH}_2\text{O}$  via  $\text{O} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$ .  $\text{CH}_2\text{O}$  é atacado pelos radicais OH, H e O, produzindo HCO a partir das reações  $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$  e  $\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{HCO}$ . O radical HCO é convertido em CO por meio de reações com  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  e H, a saber  $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO} + \text{M} \longrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ ,  $\text{HCO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$  e  $\text{H} + \text{HCO} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ . Por fim, CO é convertido em  $\text{CO}_2$ , por meio de uma reação com OH,  $\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ .

Além da rota principal, descrita acima, também se formam rotas secundárias, de menor importância relativa, mas igualmente necessárias para o processo de combustão em questão. Por exemplo,  $\text{CH}_2\text{O}$ , além de ser formado diretamente a partir do radical  $\text{CH}_3$  pelo ataque do radical O, também pode se formar via  $\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O}$  ou ainda, seguindo uma rota menor, que converte  $\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O}$ . Também pode-se observar setas em sentidos duplos, como é o caso da relação entre CO e  $\text{CO}_2$ , embora a formação desta última aconteça em taxas maiores.

Usando as mesmas condições de pressão e tempo de residência, diminuindo, porém, a temperatura de operação do reator para valores inferiores a 1500 K, observam-se o surgimento de novas rotas, apresentadas pelas setas pretas.  $\text{CH}_4$ , que em altas temperaturas

Figura 33 – Rotas de reação para a combustão de metano em um PSR a 1 atm e  $\tau = 0,1$  s: setas brancas indicam as rotas em alta temperatura (2200 K), enquanto as setas pretas completam as rotas em baixas temperaturas ( $< 1500$  K).



Fonte: Adaptado de Turns (2012).

necessariamente se convertia em  $\text{CH}_3$ , agora apresenta uma nova rota de recombinação, sendo produzido a partir de  $\text{CH}_3$ . Este, por sua vez, além das rotas descritas anteriormente, pode ser combinado com outro radical  $\text{CH}_3$  para formar  $\text{C}_2\text{H}_6$ , que por fim será oxidado a  $\text{CO}$  via  $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CO}$ .

Com o cenário descrito, ilustra-se uma característica comum da cinética química: nem todas as espécies/reações de um mecanismo detalhado são necessárias em uma dada aplicação. Caso tenha-se interesse de estudar, por exemplo, a oxidação de metano à pressão atmosférica e temperaturas da ordem de 2200 K, reações que envolvam a formação e oxidação de combustíveis pesados como  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ , são dispensáveis, uma vez que essa rota não é relevante nas condições descritas. Esse é cenário no qual se aplicam as estratégias clássicas de redução que serão descritas a seguir.

Tais estratégias são costumeiramente utilizadas seja como ferramenta principal ou como ferramenta acessória. Na função de ferramenta principal, as técnicas utilizadas são as responsáveis por eliminar a grande maioria das espécies e reações químicas consideradas

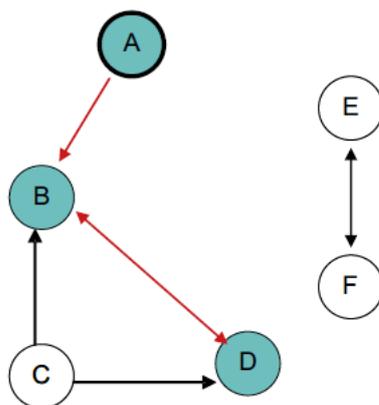
desnecessárias para o mecanismo cinético, nas condições de interesse. Já na posição de ferramenta acessória, o uso dessas técnicas é feito em uma etapa inicial, aplicando-se margens de erro conservadoras, com objetivo de ser a primeira limpeza do mecanismo cinético estudado, a um baixo custo computacional.

A metodologia utilizada para redução do mecanismo detalhado descrito no capítulo anterior, segue a proposta de Niemeyer e Sung (2015). Inicialmente será aplicado o método DRGEP (PEPIOTDESJARDINS; PITSCH, 2008), seguido pelo uso de análise de sensibilidade em um grupo pré-determinado de espécies remanescentes (NIEMEYER; SUNG; RAJU, 2010).

### 3.1 DRG com Propagação de Erro (DRGEP)

O método DRGEP (PEPIOTDESJARDINS; PITSCH, 2008) foi proposto como uma melhoria do método DRG, originalmente proposto por Lu e Law (2005). Em ambos, um gráfico de relação direta entre as espécies é usado para mapear o acoplamento entre elas, conforme ilustrado na Fig. 34. Os vértices representam as espécies existentes no mecanismo.

Figura 34 – Gráfico de relação direta exemplificando o acoplamento entre as espécies.



Fonte: (LU; LAW, 2009).

Caso a remoção da espécie  $B$  contribua de forma significativa no cálculo da taxa de produção/consumo de  $A$ , uma seta de  $A$  para  $B$  indicará essa dependência. A contribuição de  $B$  na taxa de produção/consumo de  $A$  é definida conforme:

$$r_{AB} = \frac{|\sum_{i=1}^{N_r} \nu_{A,i} \omega_i \delta_B^i|}{\max(P_A, C_A)} \quad (3.1)$$

onde,

$$P_A = \sum_{i=1}^{N_r} \max(0, \nu_{A,i} \omega_i), \quad (3.2)$$

$$C_A = \sum_{i=1}^{N_r} \max(0, -\nu_{A,i} \omega_i), \quad (3.3)$$

$$\delta_B^i = \begin{cases} 1 & , \text{ se a } i\text{-ésima reação elementar envolver a espécie } B, \\ 0 & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (3.4)$$

$A$  e  $B$  representam as espécies de interesse,  $i$  é a  $i$ -ésima reação,  $\nu_{A,i}$  é o coeficiente estequiométrico da espécie  $A$  na reação  $i$ ,  $\omega_i$  é a taxa de progresso da reação  $i$  e  $N_r$  é o número total de reações. A quantia  $r_{AB}$  é uma estimativa do erro induzido na taxa de produção/consumo da espécie  $A$  ao se remover a espécie  $B$ .

Uma vez criado o mapeamento, realiza-se uma busca utilizando o algoritmo de Dijkstra (DIJKSTRA, 1959), partindo-se de uma espécie alvo pré-determinada, com objetivo de encontrar todos os caminhos dependentes da espécie alvo. Um coeficiente de interação dependente do trajeto (PIC),  $r_{AB,p}$ , é utilizado para quantificar a propagação de erro ao longo de um certo caminho:

$$r_{AB,p} = \prod_{j=1}^{n-1} r_{S_j S_{j+1}}, \quad (3.5)$$

onde  $n$  é o número de espécies entre  $A$  e  $B$  ao longo do caminho  $p$ , e  $S$  é a atual espécie intermediária, começando de  $A$  e terminando em  $B$ . Por fim, um coeficiente de interação global (OIC) é definido como o máximo de todos os PIC entre o alvo e cada espécie de interesse, conforme:

$$R_{AB} = \max_{\text{todos } p} (r_{AB,p}). \quad (3.6)$$

Espécies com OIC menor que um certo valor de corte  $\epsilon_{EP}$ , determinado iterativamente baseado em um limite de erro pré-definido, são consideradas sem importância e removidas do mecanismo reduzido.

## 3.2 Análise de Sensibilidade (SA)

Após a aplicação do método DRGEP, é feita a análise de sensibilidade em um grupo remanescente de espécies, chamado apenas de  $S$ . Esse grupo é composto por espécies com OIC maior  $\epsilon_{EP}$ , porém menor que uma segunda margem de corte,  $\epsilon^*$ , ou seja,

$\epsilon_{EP} < R_{AB} < \epsilon^*$ . Espécies com  $R_{AB} > \epsilon^*$  são automaticamente mantidas no mecanismo reduzido.

Para a etapa de análise de sensibilidade, duas estratégias são consideradas. A primeira, e mais comum, consiste em remover as espécies do grupo  $S$  uma a uma, arranjando-as em ordem ascendente de importância. Importância essa avaliada baseando-se no erro induzido no mecanismo esquelético uma vez que a espécie em questão é removida. Organizadas dessa forma, as espécies são eliminadas uma a uma até que o erro máximo permitido seja atingido. Essa estratégia será chamada de inicial.

A segunda estratégia utilizada foi proposta por Niemeyer e Sung (2015). Nela, inicialmente se avalia o erro induzido pela remoção de cada espécie presente no grupo  $S$ ,

$$\delta_S = |\delta_{S,ind} - \delta_{skel}|, \quad (3.7)$$

onde  $\delta_{skel}$  é o erro do modelo esquelético atual, sem considerar a remoção de nenhuma espécie presente em  $S$ , e  $\delta_{S,ind}$  é o erro induzido pela remoção individualizada de cada espécie de  $S$ . Posteriormente, a espécie que produzir o menor erro, segundo a Eq. (3.7), é eliminada do mecanismo. Esse processo se repete até que todas as espécies de  $S$  tenham sido eliminadas, ou a tolerância global máxima seja atingida. Essa estratégia será referida como agressiva no decorrer do texto.

### 3.3 Resultados

O mecanismo detalhado descrito no capítulo anterior é utilizado como referência para os estudos de redução utilizando métodos clássicos. Busca-se aqui avaliar a capacidade de redução das técnicas descritas, tendo como objetivo a utilização do mecanismo reduzido em simulações tridimensionais de dinâmica dos fluidos computacional de escoamentos reativos.

Para aplicação do método DRGEP foram utilizados como alvos todas as espécies presentes nos combustíveis de entrada, a saber: CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN e NO. Adicionalmente, os diluentes N<sub>2</sub> e Ar foram marcados como espécies a serem retidas. As velocidades de chama laminar em três pontos distintos, ao longo da faixa de estequiometria de interesse, foram utilizadas como referência para o processo de redução. As condições de cada chama estudada são resumidas na Tabela 4, onde  $\phi$  é a razão estequiométrica,  $T_0$  é a temperatura inicial da mistura,  $S_l$  é a velocidade de chama laminar,  $\delta_l$  é a espessura de chama laminar e  $T_{eq}$  é a temperatura de equilíbrio da mistura. Todos os cálculos são feitos à pressão atmosférica.

A composição e a temperatura inicial utilizados nos cálculos de velocidade de chama laminar provêm de um cálculo preliminar de equilíbrio das correntes de FCC, gás

suplementar e ar. Para tanto, utiliza-se a composição de cada corrente, juntamente com sua vazão e temperatura inicial, para alimentar um reator. Esse reator é integrado até o equilíbrio químico. A composição e temperatura final são usados como condição inicial para o cálculo das chamas laminares. Destaca-se que, para modificar a razão estequiométrica, faz-se necessário modificar a vazão de ar e/ou combustível. Logo, como essas correntes possuem temperaturas diferentes, variando a razão estequiométrica, varia-se também a temperatura de equilíbrio da mistura.

Tabela 4 – Condições das chamas utilizadas como referência no processo de redução.

$\phi$ [-]	$T_0$ [K]	$S_l$ [cm/s]	$\delta_l$ [mm]	$T_{eq}$ [K]
0,80	784,27	22,025	1,783	1429,66
1,00	804,55	25,610	1,797	1478,09
1,20	819,23	23,325	1,738	1400,53

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5 apresenta um resumo dos resultados obtidos para diferentes estratégias de redução. Estão indicados o modelo utilizado, a segunda margem de corte,  $\epsilon^*$ , o número final de espécies e reações do mecanismo reduzido, bem como o valor máximo de erro obtido no cálculo da velocidade de chama laminar. Em todos os casos, definiu-se 10 % como o erro máximo aceitável. A letra "i" no início do nome do modelo indica a utilização da estratégia inicial, enquanto a letra "g" indica o uso da estratégia agressiva, na aplicação da análise de sensibilidade.

Tabela 5 – Resumo dos resultados em diferentes estágios do processo de redução.

Modelo	$\epsilon^*$	espécies	reações	erro máx. [%]
detalhado	-	208	2807	-
DRGEP	-	79	625	9,06
iDRGEP-0.4	0,4	57	474	9,70
iDRGEP-0.5	0,5	57	474	9,70
iDRGEP-0.6	0,6	57	474	9,70
gDRGEP-0.4	0,4	49	406	9,77
gDRGEP-0.5	0,5	48	402	9,82
gDRGEP-0.6	0,6	48	402	9,82

Fonte: Elaboração própria.

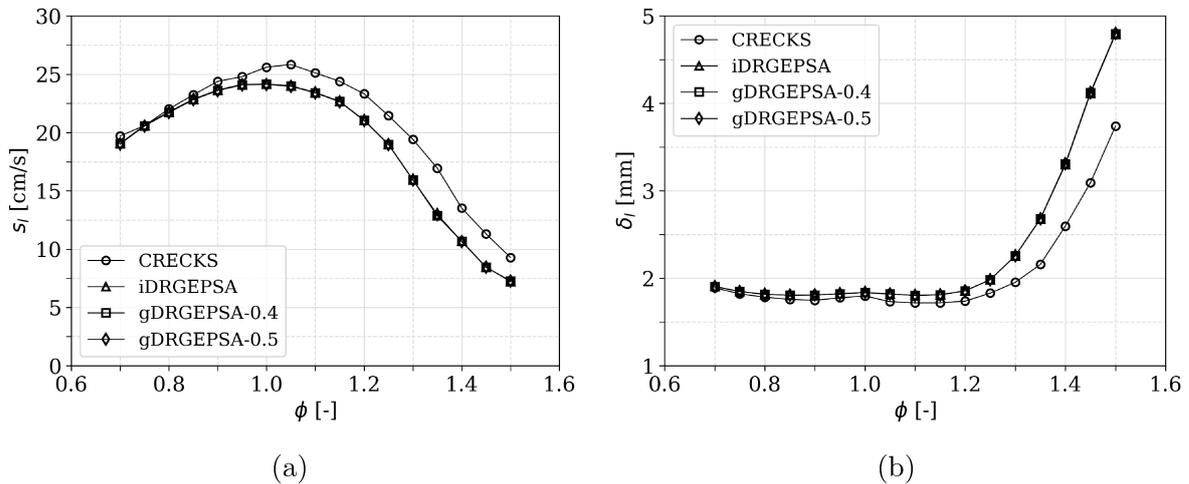
Realizando-se apenas a redução por meio da técnica DRGEP, obtêm-se um mecanismo esquelético com 79 espécies e 625 reações, cometendo-se 9,06 % de erro máximo no cálculo da velocidade de chama laminar. A subsequente aplicação de análise de sensibilidade, utilizando a estratégia inicial, produz um mecanismo esquelético com 57 espécies e 474 reações, atingindo 9,70 % de erro máximo no cálculo da velocidade de chama laminar.

Observa-se que a estratégia inicial se mostrou insensível à variação da segunda margem de corte,  $\epsilon^*$ . O mesmo número de espécies foi obtido utilizando-se  $\epsilon^*$  de 0,4, 0,5 e 0,6.

No caso da estratégia agressiva, o resultado é diferente. Utilizando  $\epsilon^*$  de 0,4, obtêm-se um mecanismo esquelético contendo 49 espécies e 406 reações, cometendo-se erro máximo de 9,77 % na velocidade de chama laminar. Aumentado-se  $\epsilon^*$  para 0,5, obtêm-se nova melhora no processo de redução, atingindo-se 48 espécies e 402 reações, com erro máximo de 9,82 % na velocidade de chama laminar. Por fim, um novo aumento de  $\epsilon^*$  para 0,6 não produz mais melhoria na redução.

A estratégia agressiva produz melhores resultados do que a estratégia inicial, uma vez que a remoção de uma determinada espécie é feita baseado em um cálculo atualizado do erro induzido. Isso não ocorre na estratégia inicial, onde o valor do erro é determinado e não é atualizado à medida que espécies são removidas. Entretanto, quanto maior o valor de  $\epsilon^*$ , menor o número de espécies que são automaticamente mantidas no mecanismo esquelético e, portanto, maior o número de espécies retidas para realização da análise de sensibilidade. Embora seja uma análise computacionalmente dispendiosa, devido à contínua reavaliação do erro induzido, sua utilização em um grupo previamente reduzido de espécies, a torna viável.

Figura 35 – Resultados obtidos utilizando o mecanismo detalhado e mecanismos com diferentes graus de redução: (a) Velocidade de chama laminar ( $s_l$ ); (b) espessura de chama laminar ( $\delta_l$ ).



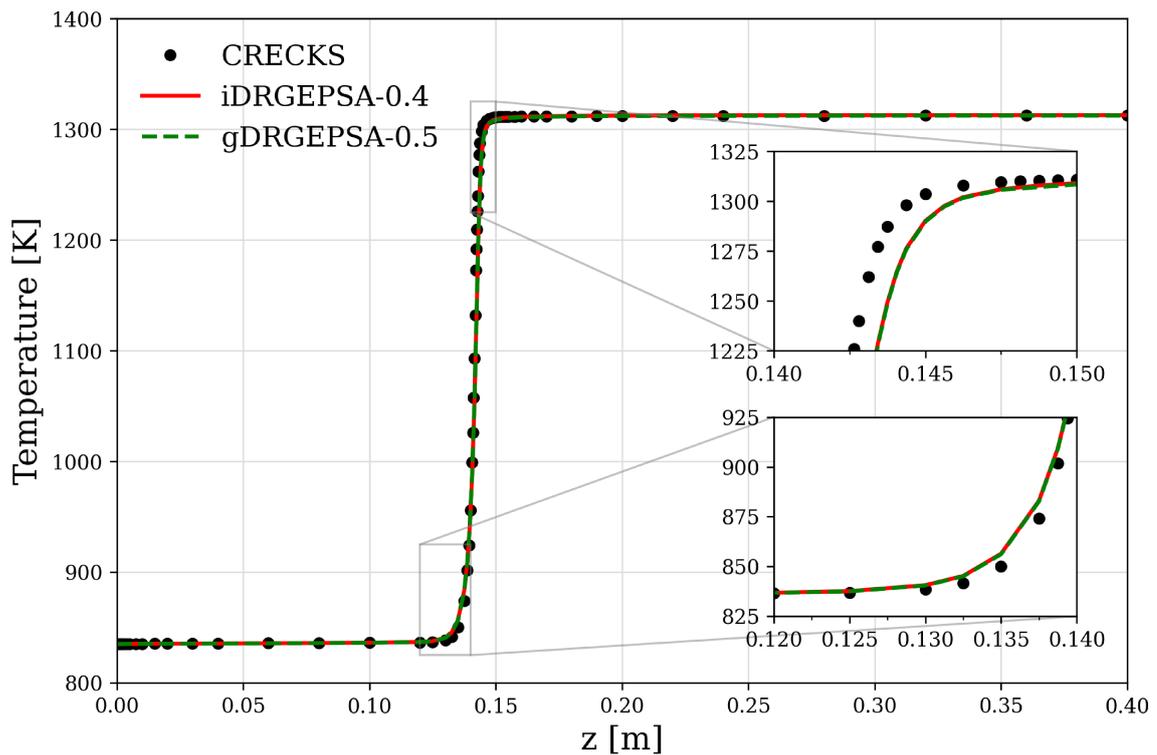
Fonte: Elaboração própria.

Os melhores mecanismo obtidos com cada uma das estratégias, a saber iDRGEPSA, gDRGEPSA-0.4 e gDRGEPSA-0.5, foram utilizados no cálculo da velocidade de chama laminar nos demais pontos da faixa de razões estequiométricas de interesse. Buscou-se avaliar o comportamento dos mecanismos reduzidos nos pontos que estão compreendidos entre os pontos utilizados como referência para a redução. Os resultados para a velocidade

de chama laminar e a espessura de chama laminar são apresentados na Fig. 35. Observa-se que o erro é maior para razões estequiométricas maiores que a unidade, o que permite concluir que o processo de redução é limitado pelos valores de erro observados no ponto  $\phi = 1,20$ . A inclusão de qualquer ponto acima desse valor de razão estequiométrica permitiria mais acurácia no cálculo das propriedades, porém ao custo do acréscimo do número de reações e espécies.

O perfil de temperatura da chama calculada em  $\phi = 1,50$ , limite superior do intervalo de razões estequiométricas de interesse, é apresentada na Fig. 36. Embora os erros no perfil de temperatura sejam desprezíveis, a velocidade de chama laminar prevista pelos mecanismos reduzidos é cerca de 20 % menor do que o mecanismo detalhado, enquanto a espessura de chama laminar é cerca de 30 % maior.

Figura 36 – Perfil de temperatura para chama laminar calculada em  $\phi = 1,50$  utilizando mecanismos com diferentes estratégias de redução.



Fonte: Elaboração própria.

### 3.4 Conclusões

Nesta seção foram apresentados resultados para redução do mecanismo cinético detalhado utilizando técnicas clássicas encontradas na literatura. A aplicação do método DRGEP, com subsequente utilização de análise de sensibilidade permitiu reduzir o meca-

nismo detalhado de 208 espécies e 2807 reações para 57 espécies e 474 reações, por meio da estratégia inicial e 48 espécies e 402 reações, por meio da estratégia agressiva de avaliação do erro induzido.

Embora a redução seja expressiva, o número de espécies resultante ainda é considerado grande para aplicação em uma simulação de dinâmica dos fluidos computacional reativa. Logo, buscou-se explorar outras técnicas de redução de complexidade cinética. A técnica de otimização de espécies virtuais, acopladas a um mecanismo global, desenvolvida na presente tese é apresentada na seção seguinte.

## 4 Construção de Modelos Virtuais Otimizados

Como já mencionado anteriormente, um modelo cinético químico detalhado é composto de um mecanismo de reação combinado com propriedades termodinâmicas e coeficientes de transporte para todas as espécies envolvidas. Como são construídos para serem abrangentes, mecanismos detalhados tendem a possuir um número muito grande de espécies e reações para modelar com acurácia uma ampla faixa de razões estequiométricas, pressões e temperaturas. Para uma dada condição de interesse, estratégias clássicas de redução podem ser empregadas com objetivo de reduzir o tamanho do mecanismo a ser utilizado. Entretanto, como já demonstrado, o número de espécies e reações remanescentes ainda é elevado para utilização em simulações de dinâmica dos fluidos computacional reativas.

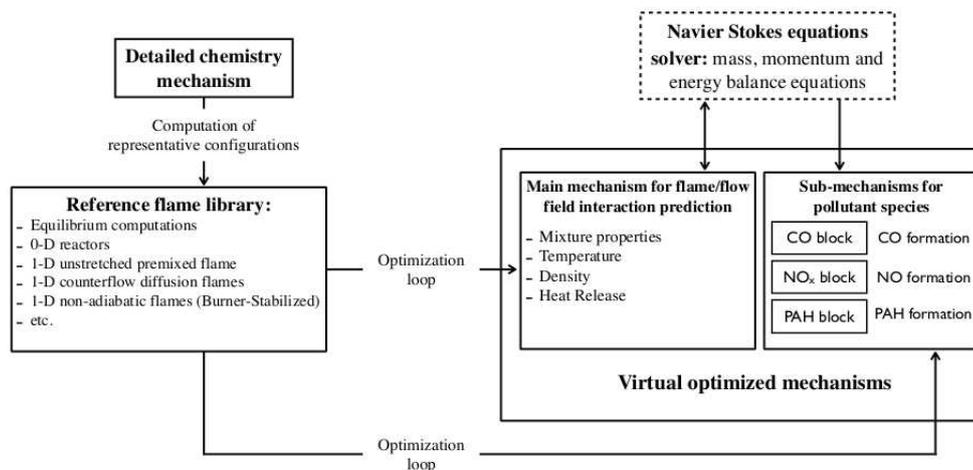
A partir dessa dificuldade, a comunidade científica explorou, ao longo dos anos, diversas estratégias visando a diminuição da complexidade cinética dos mecanismos utilizados. Diferentemente do que foi apresentado até agora, essas estratégias buscam, ao invés da redução de um mecanismo complexo, incorporar a um mecanismo simplificado a acurácia de um mecanismo detalhado.

Mecanismos simplificados são compilados a partir de um número pequeno de espécies, interagindo por meio de uma (mecanismo global) ou mais (mecanismo semi-global ou quasi-global) reações. São construídos para reproduzir propriedades globais de uma chama, como a temperatura adiabática de chama, a velocidade de chama laminar ou atraso de ignição. Entretanto, a grande maioria dos mecanismos globais existentes na literatura tem como objetivo final modelar a queima de hidrocarbonetos (WESTBROOK; DRYER, 1981; JONES; LINDSTEDT, 1988; FRANZELLI *et al.*, 2010). Adicionalmente, têm seu uso limitado a uma faixa restrita de razões de estequiometria.

No presente capítulo, é apresentada a metodologia utilizada para a criação de um mecanismo cinético virtual, otimizado a partir de um mecanismo cinético detalhado de referência, capaz de cobrir uma ampla faixa de razões estequiométricas sem perda significativa de acurácia. Os desenvolvimentos se baseiam no trabalho original de Cailler *et al.* (2017). O procedimento de construção de um mecanismo virtual otimizado é resumido na Fig. 37. Ao contrário das estratégias clássicas, que buscam sistematicamente reduzir o tamanho do mecanismo final, a construção de um mecanismo virtual aumenta gradualmente a dimensão do modelo utilizado, em função do resultado desejado.

Tudo começa pela compilação de uma biblioteca de soluções canônicas, utilizando

Figura 37 – Visão geral do procedimento de construção de mecanismos virtuais otimizados.



Fonte: Adaptado de Cailler (2018).

um mecanismo cinético detalhado de referência. A princípio, a biblioteca é construída utilizando-se chamas pré-misturadas unidimensionais, varrendo toda a faixa de razões estequiométricas de interesse. Adicionalmente, chamas difusivas unidimensionais ou reatores 0-D também podem ser adicionados. Os resultados obtidos com mecanismo detalhado de referência são utilizados no primeiro ciclo de otimização das propriedades termodinâmicas das espécies virtuais do mecanismo virtual principal, dedicado à modelagem de propriedades globais da mistura, como temperatura e a taxa de liberação de energia. Completado esse processo, uma nova rodada de otimização é feita para ajuste dos parâmetros utilizados no cálculo da taxa de progresso das reações do mecanismo virtual principal, com objetivo de recuperar as mesmas temperaturas de equilíbrio e velocidades de chama laminar das soluções de referência.

No segundo ciclo de otimização, são derivados mecanismos virtuais satélites, os quais serão usados na modelagem de poluentes de interesse, como CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, etc. Apenas as taxas de progresso das reações virtuais são otimizadas para os mecanismos satélites, uma vez que as propriedades da mistura são fornecidas pelo mecanismo virtual principal. Na prática, os mecanismos satélite funcionam como uma ferramenta de pós-processamento, otimizada para prever a formação de poluentes nas condições de interesse. Apenas o mecanismo virtual principal participa dos balanços de massa, quantidade de movimento linear e energia.

Desde sua proposição, o método descrito foi utilizado por Cailler *et al.* (2017) apenas na modelagem de misturas de hidrocarbonetos e ar. A técnica nunca foi aplicada em uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurosos, como é o caso da presente tese. Os trabalhos que seguiram a proposta original, estenderam a

utilização dos mecanismos satélites para previsão de CO (CAILLER, 2018; CAILLER; DARABIHA; FIORINA, 2020), NO (MAIO, 2020; MAIO *et al.*, 2020) e fuligem (COLMAN, 2021; COLMÁN *et al.*, 2022; COLMÁN *et al.*, 2023). Destaca-se que todos foram desenvolvidos pelo mesmo grupo de pesquisa, o que certamente permite maior celeridade nos desenvolvimentos. Ademais, em todos os casos, foi feito uso do mesmo otimizador, MelOptim (CAILLER, 2018), acoplado ao código REGATH (DARABIHA; CANDEL, 1992), utilizado nos cálculos termo-químicos.

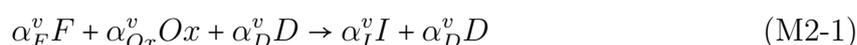
No presente trabalho, os esforços foram direcionados para criação de um modelo cinético virtual capaz de representar a mistura complexa de gases característica da caldeira de CO. Apenas os resultados para o mecanismo virtual principal serão apresentados, uma vez que os mecanismos satélites ainda estão em desenvolvimento. Todos os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos utilizando implementações próprias na linguagem Python. Para realização dos cálculos termo-químicos, aplicou-se a biblioteca Cantera (GOODWIN *et al.*, 2022), enquanto que para solução dos problemas de otimização foi utilizado o método de evolução diferencial (STORN; PRICE, 1997) implementado pela biblioteca SciPy (VIRTANEN *et al.*, 2020), referido como DE-SciPy daqui em diante.

Observa-se ainda que, assim como a mistura complexa de gases de interesse, o uso do método de evolução diferencial (DE) também confere originalidade ao presente trabalho. O otimizador MelOptim, mencionado acima, implementa um algoritmo genético (GA) para solução dos problemas de otimização. No presente trabalho, buscou-se a utilização de otimizadores de código aberto, visando acelerar os desenvolvimentos. Além da biblioteca DE-SciPy, diferentes implementações de GA foram utilizadas em testes preliminares. Observou-se maior robustez utilizando-se o método DE-SciPy, o qual produziu resultados em menor tempo de processamento. Além disso, se mostrou menos sensível à definição de parâmetros, como limites para as variáveis otimizadas.

Inicialmente, serão apresentados resultados para o mecanismo virtual principal otimizado para queima de misturas de metano-ar, no intervalo de razões de equivalência de  $0,5 < \phi < 2,0$ . Por se tratar de uma mistura já estudada nos trabalhos anteriores, busca-se por meio dela verificar as diversas implementações realizadas. Em sequência, serão apresentados resultados para o mecanismo virtual principal otimizado para queima da mistura característica da caldeira de CO.

## 4.1 Mecanismo virtual principal

O mecanismo virtual principal, composto por duas reações, tem a seguinte estrutura:



$$\alpha_I^v I \rightarrow \sum_{k=1}^{N_p^v} \alpha_{P_k}^v P_k \quad (\text{M2-2})$$

onde  $\alpha_\eta^v$  são coeficientes estequiométricos por unidade de massa da espécie virtual  $\eta$ . Os símbolos  $F$ ,  $Ox$ ,  $D$  e  $I$  representam, respectivamente, o combustível, o oxidante, o diluente principal inerte e uma espécie virtual intermediária. A composição de gases queimados é modelada por uma mistura de  $N_p^v$  produtos virtuais  $P_k$ . Destaca-se que ambos os passos são constituídos por reações irreversíveis. No primeiro passo, o combustível e oxidante se transformam na espécie intermediária que, no segundo passo, é convertido em produtos virtuais.

Observa-se que, na proposta original, um modelo considerando apenas uma reação global entre combustível e oxidante, formando diretamente produtos virtuais, também foi considerada. Entretanto, o modelo se mostrou incapaz de prever as propriedades das misturas de hidrocarbonetos/ar analisadas com acurácia. Logo, considera-se apenas o melhor modelo segundo Cailler *et al.* (2017).

Duas etapas consecutivas de otimização são necessárias para construção do mecanismo virtual principal:

- otimização das propriedades termodinâmicas e de transporte das espécies virtuais, com objetivo de reproduzir as propriedades da mistura de referência;
- otimização das taxas de progresso das reações, com objetivo de reproduzir corretamente o perfil de temperatura e a velocidade de chama laminar características da mistura de referência.

É importante destacar que as etapas precisam ser executadas na ordem apresentada, uma vez que os cálculos 1D realizados na segunda etapa são dependentes das propriedades termodinâmicas e de transporte. A seguir, são apresentadas as funções objetivas utilizadas para realização de cada uma das etapas descritas.

#### 4.1.1 Propriedades termodinâmicas das espécies virtuais

As propriedades termodinâmicas de cada uma das espécies virtuais podem ser definidas pelo vetor  $\psi_k^v = (c_{pk}^v, h_k^v)$ , onde  $c_{pk}^v$  e  $h_k^v$  representam, respectivamente, o calor específico e a entalpia. O formalismo utilizado para descrever as ditas propriedades é o mesmo utilizado para descrever as propriedades das espécies reais, a saber, as funções polinomiais NASA (MCBRIDE; GORDON; RENO, 1993):

$$\frac{c_{pk}}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4 \quad (4.1)$$

$$\frac{h_{pk}}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T + \frac{a_{3k}}{3}T^2 + \frac{a_{4k}}{4}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^4 + \frac{a_{6k}}{T} \quad (4.2)$$

Cada um dos coeficientes NASA  $a_{lk}$  para cada uma das  $k$  espécies são otimizados visando a correta reprodução das propriedades termodinâmicas médias da mistura detalhada de referência. Para tanto, a seguinte função objetivo é utilizada:

$$f_{obj}^{termo} = \psi^v|^{eq}(\phi_i) - \psi^d|^{eq}(\phi_i) \quad (4.3)$$

onde  $\psi^v$  e  $\psi^d$  representam, respectivamente, as propriedades termodinâmicas médias da mistura virtual e detalhada. O símbolo  $|^{eq}$  indica que as propriedades são consideradas na condição de equilíbrio. Tais propriedades podem ser avaliadas como se segue:

$$\psi^v = \sum_{k=1}^{N_s^v} \psi_k^v Y_k^v \quad (4.4)$$

$$\psi^d = \sum_{k=1}^{N_s^d} \psi_k^d Y_k^d \quad (4.5)$$

onde  $Y_k^v$  e  $Y_k^d$  representam as frações mássicas da  $k$ -ésima espécie presente na mistura virtual e detalhada, respectivamente.  $N_s^v$  e  $N_s^d$  são o número de espécies envolvidas nos mecanismos virtual e detalhado, respectivamente.

Recupera-se o equilíbrio termo-químico da mistura real quando a mistura virtual, composta por  $N_p^v$  produtos virtuais, mais F, Ox, D e I, reproduz as propriedades termodinâmicas médias da mistura real, composta por  $N_s^d$  espécies reais. Essa condição é atendida uma vez que minimiza-se  $f_{obj}^{termo}$ .

Na mistura de gases frescos, essa condição é prontamente atendida quando se atribuem a F, Ox, D as propriedades das espécies reais. Toma-se como exemplo uma mistura de CH<sub>4</sub>-ar, onde as propriedades de CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> seriam diretamente associadas a F, Ox, D. A espécie intermediária I, na condição de equilíbrio, é completamente consumida pela reação M2-1. Logo, não faz parte da função objetiva.

Já na mistura de gases queimados, recupera-se o equilíbrio termo-químico da mistura real quando a mistura virtual, composta por  $N_p^v$  produtos virtuais, mais F, Ox e D remanescentes, reproduz as propriedades termodinâmicas médias da mistura real, composta por  $N_s^d$  espécies reais. Dessa forma, podemos reescrever a Eq. (4.3) utilizando as Eqs. (4.4) e (4.5) da seguinte maneira:

$$f_{obj}^{termo} = \sum_{k=1}^{N_s^v} \psi_k^v Y_k^v |^{eq}(\phi_i) - \sum_{k=1}^{N_s^d} \psi_k^d Y_k^d |^{eq}(\phi_i) \quad (4.6)$$

Explicitando a contribuição de F, Ox, D da mistura virtual, escreve-se:

$$f_{obj}^{termo} = \sum_{k \in A} \psi_k^v Y_k^v |^{eq}(\phi_i) + \sum_{k=1}^{N_p^v} \psi_{P_k}^v Y_{P_k}^v |^{eq}(\phi_i) - \sum_{k=1}^{N_s^d} \psi_k^d Y_k^d |^{eq}(\phi_i) \quad (4.7)$$

onde  $Y_{P_k}^v$  é a fração mássica de cada produto  $P_k$ ,  $\psi_{P_k}$  suas respectivas propriedades termodinâmicas e  $A = \{F, Ox, D\}$  o conjunto formado pelas espécies F, Ox e D. Na condição de equilíbrio, as frações mássicas das espécies virtuais,  $Y_{P_k}^v$ , podem ser relacionadas com os coeficientes estequiométricos  $\alpha_{P_k}^v$  como se segue:

$$Y_{P_k}^v |^{eq} = \alpha_{P_k}^v Y_P^v |^{eq} \quad (4.8)$$

onde  $Y_P^v |^{eq} = \sum_{k=1}^{N_p^v} Y_{P_k}^v |^{eq}$  é a fração mássica total de produtos virtuais presente nos gases queimados. Utilizando os polinômios NASA, pode-se escrever a função objetiva conforme:

$$f_{obj}^{termo} = \sum_{l=1}^{N_T} [\bar{a}_{lA}^v |^{eq}(\phi_i) + \bar{a}_{lP}^v |^{eq}(\phi_i) - \bar{a}_l^d |^{eq}(\phi_i)] \quad (4.9)$$

onde  $\bar{a}_l$  são os coeficientes NASA médios da mistura, expressados pela combinação linear dos coeficientes NASA  $a_{lk}$  de cada grupo de espécies:

$$\bar{a}_{lA}^v |^{eq}(\phi_i) = \sum_{k \in A} a_{lk}^v Y_k^v |^{eq}(\phi_i) \quad (4.10)$$

$$\bar{a}_{lP}^v |^{eq}(\phi_i) = \sum_{k=1}^{N_p^v} a_{lP_k}^v \alpha_{P_k}^v Y_{P_k}^v |^{eq}(\phi_i) \quad (4.11)$$

$$\bar{a}_l^d |^{eq}(\phi_i) = \sum_{k=1}^{N_s^d} a_{lk}^d Y_k^d |^{eq}(\phi_i) \quad (4.12)$$

$N_T$  é o número total de coeficientes NASA considerados. No âmbito da cinética virtual  $N_T = 6$ , o que permite definir o calor específico e a entalpia. A inclusão do sétimo coeficiente, prevista na formulação de McBride, Gordon e Reno (1993), permitiria descrever a entropia da espécie virtual, o que, por sua vez, não proporciona ganhos na modelagem dos problemas em questão.  $Y_P^v |^{eq}$  é uma quantidade acessível por meio da estequiometria do problema, sendo avaliada pela expressão:

$$Y_P^v |^{eq} = 1 - \sum_{k \in A} Y_k^v |^{eq}. \quad (4.13)$$

As únicas incógnitas do problema são os coeficientes NASA das espécies virtuais,  $a_{lP_k}^v$ , e os coeficientes estequiométricos mássicos dos produtos virtuais,  $\alpha_{P_k}^v$ . Por fim,

a função objetiva apresentada na Eq. (4.9) para uma condição de operação, pode ser facilmente generalizada conforme se segue:

$$\left(f_{obj}^{termo}\right)^{total} = \sum_{j=1}^{N_c} f_{obj,j}^{termo} \quad (4.14)$$

onde  $N_c$  é o número de condições operacionais consideradas na montagem da biblioteca de soluções de referência. A estratégia de solução da Eq. (4.14) será descrita na próxima seção.

#### 4.1.1.1 Otimização das propriedades termodinâmicas dos produtos virtuais

A função objetivo definida pela Eq. (4.9), pode ser reescrita da seguinte forma:

$$f_{obj}^{termo} = \sum_{l=1}^{N_T} [\bar{a}_{lP}^v|^{eq}(\phi_i) - \sigma_l(\phi_i)] \quad (4.15)$$

onde  $\sigma_l(\phi_i)$  é dado por:

$$\sigma_l(\phi_i) = \bar{a}_l^d|^{eq}(\phi_i) - \bar{a}_{lA}^v|^{eq}(\phi_i). \quad (4.16)$$

O termo  $\bar{a}_{lA}^v|^{eq}(\phi_i)$  é totalmente definido pelas propriedades das espécies reais, bem como pelas frações mássicas de equilíbrio dos reagentes.  $\bar{a}_l^d|^{eq}(\phi_i)$ , por sua vez, é obtido através dos cálculos de equilíbrio utilizando o mecanismo detalhado de referência. Dessa forma, o termo  $\sigma_l(\phi_i)$  é conhecido, caracterizando o alvo do processo de otimização. Por fim, o termo  $\bar{a}_{lP}^v|^{eq}(\phi_i)$ , definido pela Eq. (4.11), é desconhecido e precisa ser otimizado, com objetivo de minimizar a função objetiva definida pela Eq. (4.15).

O cálculo de otimização requer a avaliação de  $N_T \times N_P^v$  coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{lP_k}^v$ , além de  $(N_P^v - 1) \times N_c$  coeficientes estequiométricos mássicos  $\alpha_{P_k}^v$ . Considerando a utilização de apenas dois produtos virtuais e  $N_c = 31$  razões estequiométricas, 43 variáveis teriam que ser determinadas.

Visando facilitar a solução do problema, conforme proposto por Cailler *et al.* (2017), o cálculo é dividido em duas partes. Primeiro, considera-se que, para um dado número de produtos  $N_P^v$ , um subconjunto  $m$  de coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{lP_k}^v$  são conhecidos, garantindo a reprodução dos coeficientes alvo em toda a faixa de razões estequiométricas. Expressa-se essa hipótese pelo seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^{N_P^v} a_{1P_k}^v \alpha_{P_k}^v Y_{P_k}^v|^{eq}(\phi_i) = \sigma_1(\phi_i) \\ \vdots \\ \sum_{k=1}^{N_P^v} a_{mP_k}^v \alpha_{P_k}^v Y_{P_k}^v|^{eq}(\phi_i) = \sigma_m(\phi_i) \end{cases} \quad (4.17)$$

Utilizando a restrição de que  $\sum_{k=1}^{N_P^v} \alpha_{P_k}^v = 1$ , pode-se reescrever o sistema acima como se segue:

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^{N_P^v-1} [a_{l_1 k}^v \alpha_{P_k}^v (\phi_i)] + a_{l_1 N_P}^v [1 - \sum_{k=1}^{N_P^v-1} \alpha_{P_k}^v (\phi_i)] = \frac{\sigma_{l_1} (\phi_i)}{Y_P^{v|eq}} \\ \vdots \\ \sum_{k=1}^{N_P^v-1} [a_{l_m k}^v \alpha_{P_k}^v (\phi_i)] + a_{l_m N_P}^v [1 - \sum_{k=1}^{N_P^v-1} \alpha_{P_k}^v (\phi_i)] = \frac{\sigma_{l_m} (\phi_i)}{Y_P^{v|eq}} \end{cases} \quad (4.18)$$

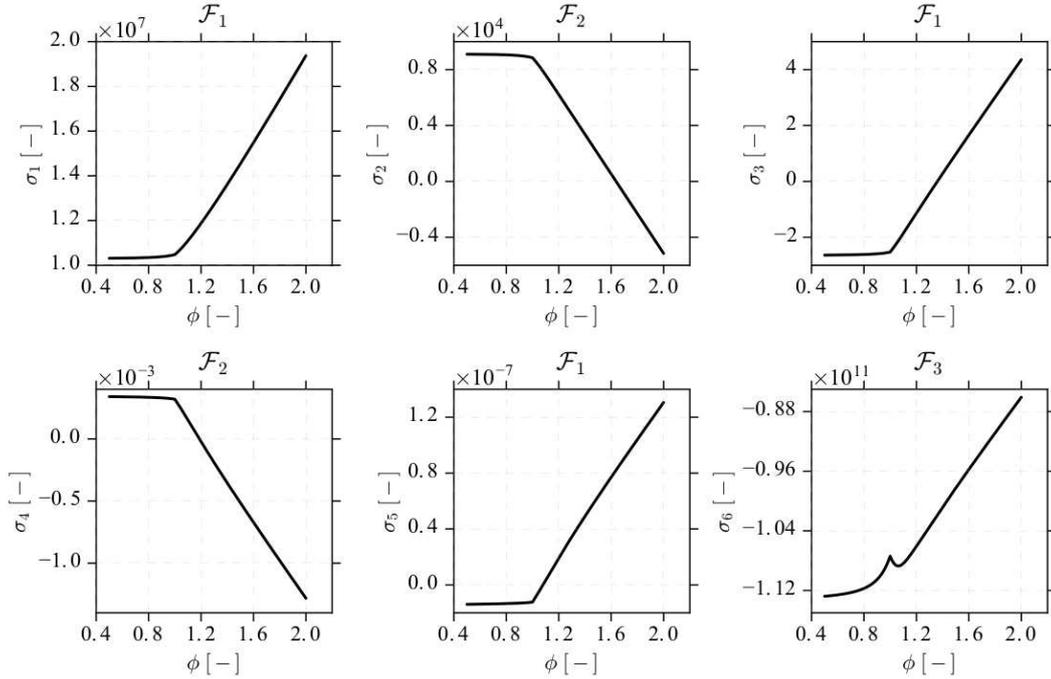
Se  $m = N_P^v - 1$ , o sistema definido pela Eq. (4.18) é possível e determinado. Logo, os coeficientes estequiométricos mássicos  $\alpha_{P_k}^v (\phi_i)$  podem ser avaliados por meio da solução do sistema definido pela Eq. (4.18). Entretanto, para que a solução seja consistente fisicamente, a avaliação dos  $N_P^v - 1$  coeficientes estequiométricos mássicos é feita por meio de otimização, respeitando-se a restrição  $0 < \alpha_{P_k}^v (\phi_i) < 1$ . Na prática, essa condição é garantida minimizando-se a seguinte função objetiva:

$$f_{obj,aux}^{termo} = \sum_{k=1}^{N_P^v} \delta_{P_k} \quad (4.19)$$

onde  $\delta_{P_k}$  é definido conforme:

$$\delta_{P_k} = \begin{cases} 0, & \text{se } \alpha_{P_k}^v (\phi_i) \in ]0, 1[ \\ 1, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.20)$$

Na segunda parte da solução, é feita a avaliação dos  $m' = N_T - m$  coeficientes termodinâmicos NASA restantes. Para tanto, uma vez que os coeficientes estequiométricos mássicos  $\alpha_{P_k}^v$  são conhecidos, utiliza-se a função objetiva definida pela Eq. (4.15).

Figura 38 – Evolução dos 6 coeficientes  $\sigma_l$ , em função da razão de equivalência  $\phi$ .

Fonte: (CAILLER; DARABIHA; FIORINA, 2020).

Conforme discutido por Cailler, Darabiha e Fiorina (2020), a escolha dos  $m$  coeficientes termodinâmicos escolhidos na primeira etapa não pode ser aleatória. Na Figura 38 apresenta-se a evolução dos 6 coeficientes  $\sigma_l$ , em função da razão de equivalência  $\phi$ , para uma mistura de  $\text{CH}_4$ -ar, à temperatura de 300 K e 1 atm de pressão, avaliada no intervalo  $0,5 < \phi < 2,0$ . Observam-se três famílias distintas de coeficientes alvo  $\sigma_l$ :

- $\mathcal{F}_1 = \{\sigma_1, \sigma_3, \sigma_5\}$  exibem comportamento constante na região de mistura pobre, enquanto apresentam crescimento à uma taxa constante acima do ponto de estequiometria;
- $\mathcal{F}_2 = \{\sigma_2, \sigma_4\}$  exibem comportamento constante na região de mistura pobre, enquanto apresentam decaimento à uma taxa constante acima do ponto de estequiometria;
- $\mathcal{F}_3 = \{\sigma_6\}$  exibe um comportamento diferente dos demais, apresentando uma região de descontinuidade nas proximidades do ponto de estequiometria.

Em termos práticos, no caso da mistura  $\text{CH}_4$ -ar em questão, se  $m = 3$  coeficientes termodinâmicos NASA são utilizados para identificar a evolução de  $N_P^v = 4$  coeficientes estequiométricos mássicos  $\alpha_{P_k}^v$ , dado o comportamento auto-similar das curvas  $\sigma_l$ , a otimização dos demais  $m' = 3$  coeficientes NASA é facilitada. Para tanto, escolhe-se um representante de cada uma das famílias de curvas auto-similares.

#### 4.1.1.2 Constante específica dos gases

Da mesma forma que se otimizam os coeficientes termodinâmicos NASA das espécies virtuais, com objetivo de se obter as propriedades termodinâmicas médias da mistura, faz-se necessário otimizar as constantes específicas dessas espécies (ou, de forma equivalente, as massas moleculares) visando reproduzir a constante específica de gases da mistura,  $r$ , avaliada segundo:

$$r = \frac{R}{\bar{W}} = R \sum_{k=1}^{N_s} \frac{Y_k}{\bar{W}_k} = \sum_{k=1}^{N_s} Y_k r_k^v \quad (4.21)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $r_k^v$  e  $\bar{W}_k$  são a constante específica dos gases e a massa molecular da espécie virtual  $k$ , respectivamente.

Aplica-se o mesmo raciocínio utilizado para otimização das propriedades termodinâmicas. Por meio da Eq. (4.7), considerando  $\psi_{P_k} = r_k^v$  como a nova propriedade de interesse, usando também a Eq. (4.8), escreve-se:

$$f_{obj,r_k}^{termo} = \sum_{k \in A} r_k^v Y_k^{v|eq}(\phi_i) + \sum_{k=1}^{N_p^v} r_{P_k}^v \alpha_{P_k}^v Y_{P_k}^{v|eq}(\phi_i) - \sum_{k=1}^{N_s^d} r_k^d Y_k^{d|eq}(\phi_i) \quad (4.22)$$

#### 4.1.1.3 Propriedades termodinâmicas da espécie intermediária

Embora não participe dos cálculos de equilíbrio, uma vez que é completamente consumida, a espécie intermediária atinge grandes concentrações na frente de chama, tendo papel importante na estrutura final da chama laminar. Logo, faz-se necessário a otimização de suas propriedades termodinâmicas, ou seja, dos 6 coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{6I}^v$ .

Nos trabalhos citados anteriormente, o processo de otimização dos coeficientes foi simplificado, tendo em vista a estrutura característica das chamas das misturas de hidrocarboneto-ar estudadas. Como apresentado por Cailler, Darabiha e Fiorina (2020), as chamas de misturas ricas de hidrocarboneto-ar atingem, na frente de chama, temperaturas superiores à temperatura final de equilíbrio dos gases queimados. Visando modelar propriamente esse fenômeno, a entalpia padrão de formação da espécie I é escolhida de tal forma que a reação M2-2 seja exotérmica abaixo de uma razão de equivalência de corte,  $\phi_\Gamma$ , e endotérmica acima de  $\phi_\Gamma$ , o que permite-se escrever  $a_{6I}^v$  em função dos demais coeficientes, conforme:

$$a_{6I}^v = \frac{\Delta H_{f,I}^v}{R} - \left( a_{1I}^v T_0 + \frac{a_{2I}^v}{2} T_0^2 + \frac{a_{3I}^v}{3} T_0^3 + \frac{a_{4I}^v}{4} T_0^4 + \frac{a_{5I}^v}{5} T_0^5 \right) \quad (4.23)$$

onde  $\Delta H_{f,I}^v$  é o valor da entalpia padrão de formação da espécie virtual intermediária, considerada igual à entalpia padrão de formação dos produtos reais em  $\phi_\Gamma = 1,4$ . Na

prática, não é necessário otimizar os valores dos coeficientes de  $a_{1I}^v - a_{5I}^v$ , mas apenas garantir que o coeficiente  $a_{6I}^v$  respeite a equação acima, dados  $a_{1I}^v - a_{5I}^v$  quaisquer.

A mistura de gases característica da caldeira de CO não apresenta o mesmo comportamento das misturas de hidrocarboneto-ar estudadas nas referências citadas. Avaliações preliminares indicaram que, dentro do intervalo de razões de equivalência de interesse, as chamas laminares pré-misturas unidimensionais calculadas não apresentam o comportamento endotérmico que permitiu a simplificação supracitada. Logo, faz-se necessária a inclusão dos 6 coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{iI}^v$  no ciclo de otimização dos parâmetros envolvidos no cálculo das taxas de progresso das reações virtuais, como descrito mais adiante.

#### 4.1.2 Propriedades de transporte das espécies virtuais

As propriedades de transporte das espécies virtuais são avaliadas por meio de modelos simplificados. A viscosidade dinâmica da mistura,  $\mu^v$  é dada por uma lei de potência da forma:

$$\mu^v = \mu_0^v \left( \frac{T^v}{T_0^v} \right)^{\beta^v} \quad (4.24)$$

onde  $\mu_0^v$  é a viscosidade dinâmica na temperatura de referência  $T_0^v$ . O coeficiente  $\beta^v$  é um parâmetro otimizado por meio da função objetivo dada pela Eq. (4.25), para permitir que a viscosidade dinâmica  $\mu^v$  exiba a mesma dependência da temperatura observada na mistura real. No presente trabalho, usa-se  $\mu_0^v$  característica do ponto de estequiometria.

$$f_{obj}^{tran} = \mu^v - \mu^d \quad (4.25)$$

A condutividade térmica é avaliada segundo:

$$\lambda^v = \frac{\mu^v c_p^v}{Pr_0^v} \quad (4.26)$$

onde  $Pr_0^v$  é o número de Prandtl de referência. Assume-se que este valor é constante e igual ao número de Prandtl característico dos gases queimados de uma chama pré-misturada estequiométrica.

Por fim, os coeficientes de difusão molecular das espécies virtuais são considerados constantes, e avaliados utilizando as hipótese de Lewis constante e unitário, conforme:

$$D^v = \frac{\lambda^v}{\rho^v c_p^v Le_k^v}. \quad (4.27)$$

### 4.1.3 Taxas de progresso das reações

Após a otimização das propriedades termodinâmicas e dos parâmetros de transporte das espécies virtuais, passa-se à otimização da taxa de progresso das reações que compõem o mecanismo principal. São utilizados como alvo do processo de otimização o valor da velocidade de chama laminar, e o perfil de temperatura, ambos obtidos no cálculo de chamas laminares pré-misturadas unidimensionais.

Assume-se que as reações M2-1 e M2-2 evoluem, respectivamente, segundo as taxas  $q_1$  e  $q_2$  abaixo (CAILLER *et al.*, 2017):

$$q_1 = A_1^v f_1^v(\phi) \exp\left(\frac{-E_{a,1}^v}{RT^v}\right) [F]^{F_F^v} [Ox]^{F_{Ox}^v} \quad (4.28)$$

$$q_2 = A_2^v \exp\left(\frac{-E_{a,2}^v}{RT^v}\right) [I]^{F_I^v f_2^v(\phi)} \quad (4.29)$$

onde  $A_j^v$  e  $E_{a,j}^v$  são o fator pré-exponencial de Arrhenius e a energia de ativação da  $j$ -ésima equação,  $F_\chi^v$  corresponde à ordem da reação em relação à espécie  $\chi$ ,  $[\chi]$  é a concentração molar da espécie  $\chi$ .  $f_1^v$  é um parâmetro de correção dependente da razão estequiométrica aplicado ao fator pré-exponencial de Arrhenius, que auxilia na correta reprodução da velocidade de chama laminar dentro da faixa de interesse. De igual forma,  $f_2^v$  é um segundo parâmetro de correção dependente da razão estequiométrica aplicado, entretanto, ao coeficiente de ordem da segunda reação, com objetivo de garantir a correta reprodução da espessura da chama.

A função objetivo utilizada na otimização dos parâmetros citados é descrita pela Eq. (4.30) abaixo:

$$f_{obj}^{taxa} = \sum_{i=1}^{N_c} w_{S_i} \frac{|S_{l_i}^v - S_{l_i}^d|}{S_{l_i}^d} + w_T \frac{\|T_i^v(x) - T_i^d(x)\|_{L_2}}{\|T_i^d(x)\|_{L_2}} \quad (4.30)$$

onde  $S_{l_i}$  e  $T_i(x)$  representam, respectivamente, a velocidade de chama laminar e a norma  $L_2$  do perfil de temperatura da  $i$ -ésima condição de operação  $\phi_i$ .  $w_{S_i}$  e  $w_T$  são pesos atribuídos a cada parâmetro com intuito de atribuir a devida importância relativa a cada parcela da função objetivo.

Adicionalmente, como já mencionado, além dos coeficientes pré-exponenciais de Arrhenius,  $A_1^v$  e  $A_2^v$ , das energias de ativação,  $E_{a,1}^v$  e  $E_{a,2}^v$ , dos parâmetros de correção  $f_1^v(\phi)$  e  $f_2^v(\phi)$ , e dos coeficientes de ordem das reações,  $F_F^v$ ,  $F_{Ox}^v$  e  $F_I^v$ , faz-se necessária a inclusão dos 6 coeficientes termodinâmicos NASA da espécie intermediária,  $a_{II}^v$ , no processo de otimização. Destaca-se que essa etapa nunca foi utilizada em trabalhos anteriores. Aplicou-se, em todos os trabalhos que fizeram uso da metodologia de construção de mecanismos virtuais descrita neste capítulo, a simplificação apresentada na Eq. (4.23).

## 4.2 Considerações em relação ao trabalho original

Considera-se importante destacar algumas diferenças entre as implementações realizadas no presente trabalho e o trabalho original proposto por Cailler *et al.* (2017). A maioria delas estão ligadas ao uso das diferentes bibliotecas termo-químicas. Abaixo é apresentado um mecanismo virtual otimizado, disponibilizado em uma publicação dos autores de referência (CAILLER; DARABIHA; FIORINA, 2020).

```

ELEMENTS
AA N
END
SPECIES
F Ox I P1 P2 P3 P4 N2
END
REACTIONS
0.2F + 0.8Ox => I 1.5384796696859927E+18 0.0000000000000000E+00 3.5075174514637045E+04
FORD /F 1.7099829697856470/
FORD /Ox 0.8686294702424591/
I => 0.25P1+0.25P2+0.25P3+0.25P4 3.9225000838284247E+18 0.0000000000000000E+00 8.5680603523860715E+04
FORD /I 2.3399221348980621/
END

```

A primeira observação importante se refere ao uso da massa molecular das espécies virtuais (ou de forma equivalente, da constante específica de gases). Essa propriedade é otimizada apenas para obtenção do perfil de densidade médio da mistura. As massas moleculares não são utilizadas como ponderação nas equações de balanço. Considera-se que todas as espécies virtuais tem peso unitário. Em função disso, todos os coeficientes otimizados são mássicos, ou seja, são dados por unidade de massa da mistura. De igual forma, valores de calores específicos e entalpias da mistura.

Essa hipótese permite escrever a primeira reação do mecanismo sempre na forma:  $0.2F + 0.8Ox \longrightarrow I$ . Se considerarmos as massas reais das espécies, 16,043 kg/kmol no caso de  $F=CH_4$  e 63,996 kg/kmol no caso de  $Ox=2O_2$ , necessariamente a expressão da reação deveria ser modificada para razões de equivalência maiores que 1. Ora, para razões de equivalência menores que 1, a formação de produtos é limitada pela quantidade de combustível presente na mistura. Por isso, sempre se formam a mesma massa de produtos I. Entretanto, para razões de equivalência maiores que 1, a ausência de oxidante limita cada vez mais a formação de produtos, o que diminuiria a massa da espécie I.

O fato de se manter a expressão das reações inalteradas em função da razão de equivalência é interessante para utilização dos mecanismos virtuais otimizados de forma plena. Isso porque, dado um mecanismo otimizado utilizando-se um conjunto de condições de operação específico, deseja-se ajustar o cálculo das taxas das reações em qualquer ponto intermediário aos pontos utilizados como referência. Tal operação, por sua vez,

seria dificultada se o balanço de massa tivesse que ser refeito, para acomodar as condições locais.

No trabalho original, o código REGATH, desenvolvido pelos autores, foi modificado para acomodar todas essas exigências. No presente trabalho, em função da dificuldade encontrada para se modificar a biblioteca Cantera para esses fins, trabalha-se com as massas moleculares otimizadas das espécies virtuais. Logo, o mecanismo otimizado possui expressões diferentes para a reação  $0.2F + 0.8Ox \longrightarrow I$  ao longo da faixa de razões de equivalência. Adicionalmente, todos os coeficientes mássicos são convertidos para base molar.

Outro ponto importante está relacionado à otimização dos 6 coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{II}^v$  da espécie intermediária. Como já mencionado, todos os trabalhos anteriormente desenvolvidos sobre mecanismos virtuais otimizados se concentraram no estudo de misturas de hidrocarbonetos-ar. Mais precisamente, metano-ar e querosene-ar, onde a querosene foi modelada como uma composição de  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_9H_{12}$  e  $C_9H_{18}$ . Nesses casos, adotou-se a simplificação descrita na Eq. (4.23). Embora a inclusão dos coeficientes em conjunto com os parâmetros de Arrhenius, em uma mesma etapa de otimização, seja uma estratégia possível, do ponto de vista teórico, na prática, nunca foi feita.

A mistura de gases característica da caldeira de CO não apresenta o comportamento endotérmico utilizado como base para simplificação do problema. Logo, faz-se necessário a inclusão de 6 variáveis a um conjunto já grande de parâmetros a ser otimizados, o que pode afetar negativamente a convergência da solução.

### 4.3 Resultados para mistura de metano-ar

Nesta seção são apresentados resultados para o mecanismo virtual principal otimizado para queima de misturas de metano-ar. Como já mencionado, busca-se através dessa mistura verificar as implementações realizadas, por se tratar de um combustível já estudado nos trabalhos anteriores.

A biblioteca de referência é composta por 31 chamas laminares pré-misturadas unidimensionais, distribuídas de maneira equidistante no intervalo de razões de equivalência de  $0,5 < \phi < 2,0$ . Para os cálculos detalhados, utilizou-se o mecanismo **GRI-Mech 3.0**, dada a simplicidade da mistura e a reconhecida acurácia do mesmo na oxidação de misturas compostas por metano-ar. Todas as chamas são avaliadas considerando temperatura inicial dos gases frescos de 300 K, e 1 atm de pressão. Além disso, utiliza-se aproximação de primeira ordem proposta por Hirschfelder, Curtiss e Bird (1964) na avaliação das velocidades de difusão das espécies.

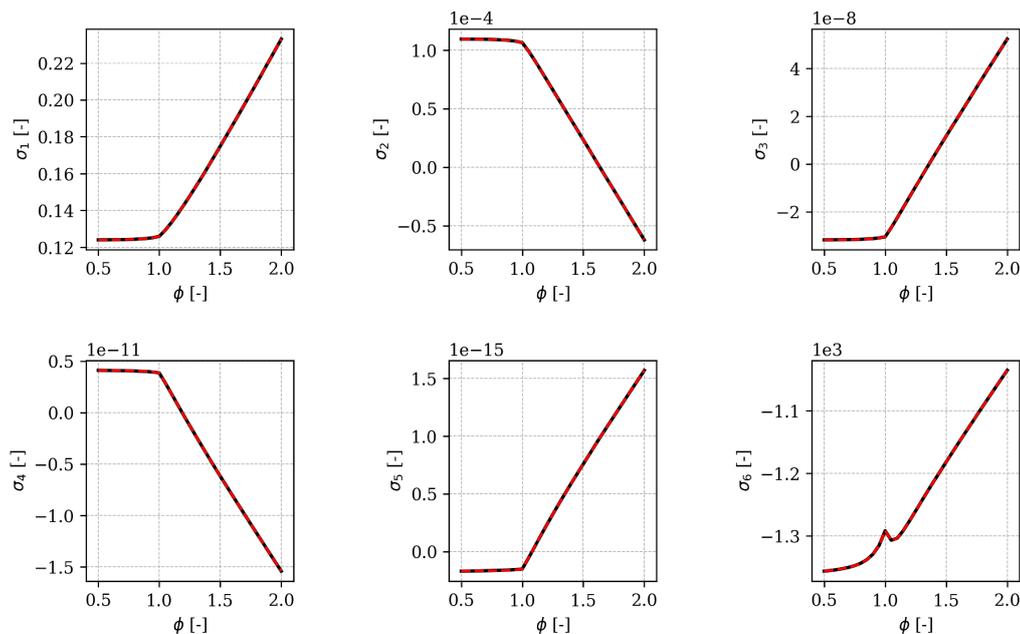
No que tange o uso do otimizador DE-SciPy, empregaram-se os seguintes parâme-

tros:

- estratégia de evolução: *best1bin*;
- tamanho da população: 15 vezes o número de variáveis do problema;
- tolerância relativa exigida para convergência: 1E-4;
- constante de mutação: entre 0,5 e 1,0 utilizando a estratégia de *dithering*;
- constante de recombinação: 0,7.

Atribuiu-se ao número máximo de iterações um valor grande o suficiente para evitar que a simulação fosse interrompida precocemente. Os demais parâmetros foram variados buscando melhorar a relação custo/benefício das simulações. O caso mais crítico envolve a otimização dos parâmetros de Arrhenius. Observou-se que populações muito grandes (100 vezes o número de variáveis) tendem a dificultar o trabalho de busca do otimizador. Valores muito grandes para a constante de mutação (0,8 - 0,9) também diminuem consideravelmente a velocidade de convergência, assim como valores elevados para a constante de recombinação (0,8 - 0,9).

Figura 39 – Evolução dos 6 coeficientes alvo  $\sigma_i$ , em função da razão de equivalência  $\phi$ , para a mistura de metano-ar.

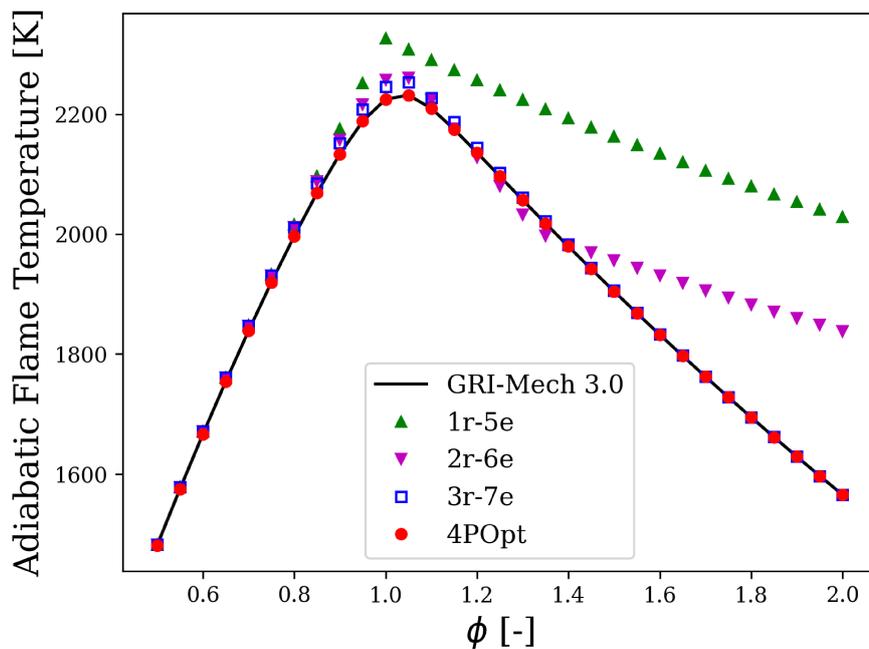


Fonte: Elaboração própria.

O primeiro cálculo a ser feito envolve a determinação dos coeficientes mássicos  $\alpha_{P_k}^v(\phi_i)$ . Seguindo o que foi descrito no procedimento de solução, admitindo-se  $a_{1P_k}^v$ ,  $a_{2P_k}^v$  e  $a_{6P_k}^v$  conhecidos, determina-se todos os  $\alpha_{P_k}^v(\phi_i)$ . O otimizador DE-SciPy foi utilizado para, dentro de um intervalo dado, escolher os melhores valores de coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{lP_k}^v$ , com  $l = 1, 2, 6$ , capazes de resolver o sistema linear descrito pela Eq. (4.18) ao mesmo tempo que obedece a restrição física imposta pela Eq. (4.19). Posteriormente, com os coeficientes mássicos  $\alpha_{P_k}^v(\phi_i)$  determinados, os coeficientes termodinâmicos NASA restantes, a saber  $a_{lP_k}^v$ , com  $l = 3, 4, 5$ , são avaliados pelo otimizador DE-SciPy a partir da Eq. (4.15).

Na Figura 39 são apresentados os resultados para os 6 coeficientes alvo  $\sigma_l$  avaliados utilizando o mecanismo de referência **GRI-Mech 3.0** (linha contínua). Apresenta-se também os mesmos coeficientes alvo avaliados utilizando-se os coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{lP_k}^v$  resultantes do processo de otimização para o mecanismo virtual otimizado (linha tracejada), considerando-se  $N_P^v = 4$  produtos virtuais. Observa-se boa concordância entre os resultados, os quais exibem as mesmas tendências verificadas no trabalho de Cailler *et al.* (2017). Destaca-se a diferença de magnitude nos coeficientes, atribuída ao uso de diferentes sistemas de unidades (CGS no trabalho original e SI no presente trabalho).

Figura 40 – Comparação da temperatura adiabática de chama para a mistura de  $\text{CH}_4$ -ar, à temperatura inicial de 300 K e 1 atm de pressão, utilizando-se diversos conjuntos de espécies.



Fonte: Elaboração própria.

A mesma concordância é observada nos valores de temperatura adiabática de chama, exibidos na Fig. 40. São apresentados resultados utilizando o mecanismo de referência, o conjunto de espécies virtuais otimizadas considerando-se quatro produtos virtuais, chamado apenas de 4POpt, bem como resultados utilizando-se um número crescente de espécies, a saber:

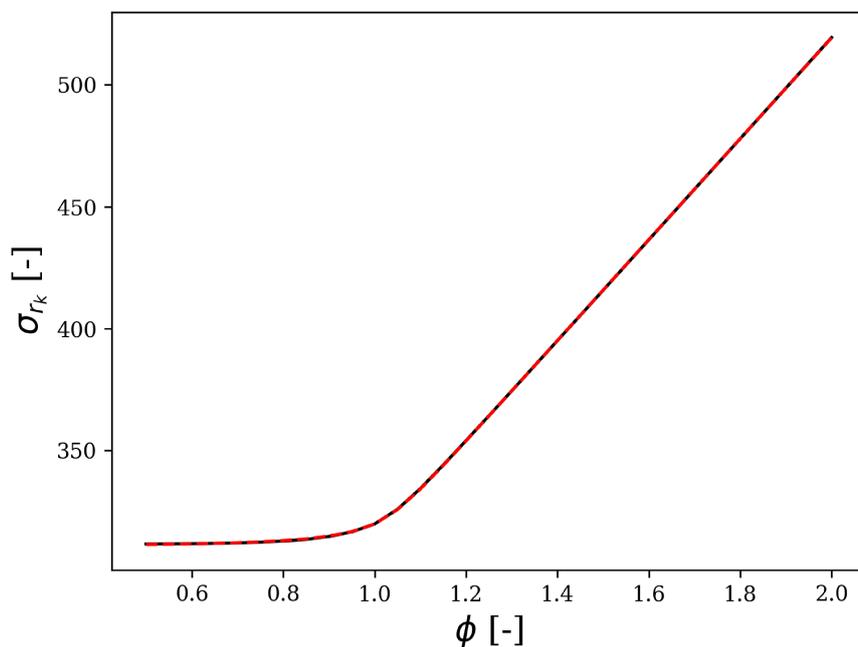
- 1r-5e: formado por  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , interagindo através da reação  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2r-6e: formado pelas mesmas espécies do conjunto anterior, mais  $\text{CO}$ , interagindo através das reações  $\text{CH}_4 + 1.5\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2$ ;
- 3r-7e: formado pelas mesmas espécies do conjunto anterior, mais  $\text{H}_2$ , interagindo através das reações  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \longleftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

Verifica-se que, com aumento do número mínimo de espécies presentes no cálculo de equilíbrio, melhora-se a descrição da temperatura adiabática de chama ao longo das diferentes razões de equivalência. No caso de baixas razões de equivalência, mesmo o conjunto 1r-5e apresenta boa concordância com mecanismo detalhado de referência. A inclusão de  $\text{CO}$  melhora a descrição próximo ao ponto de estequiometria e em regiões ligeiramente ricas. Por fim, com a inclusão de ambos  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , 3r-7e, torna-se possível também descrever corretamente regiões ricas. Entretanto, com exceção do conjunto de espécies virtuais otimizadas, todos os demais conjuntos apresentaram problemas para modelar a temperatura adiabática em regiões próximas ao ponto de estequiometria.

A otimização das propriedades termodinâmicas se encerra com o ajuste das constantes específicas de gases das espécies virtuais,  $r_k^v$ . Partindo-se de um intervalo de valores, utiliza-se o otimizador DE-SciPy na solução da Eq. (4.22). Os resultados são apresentados na Fig. (41).

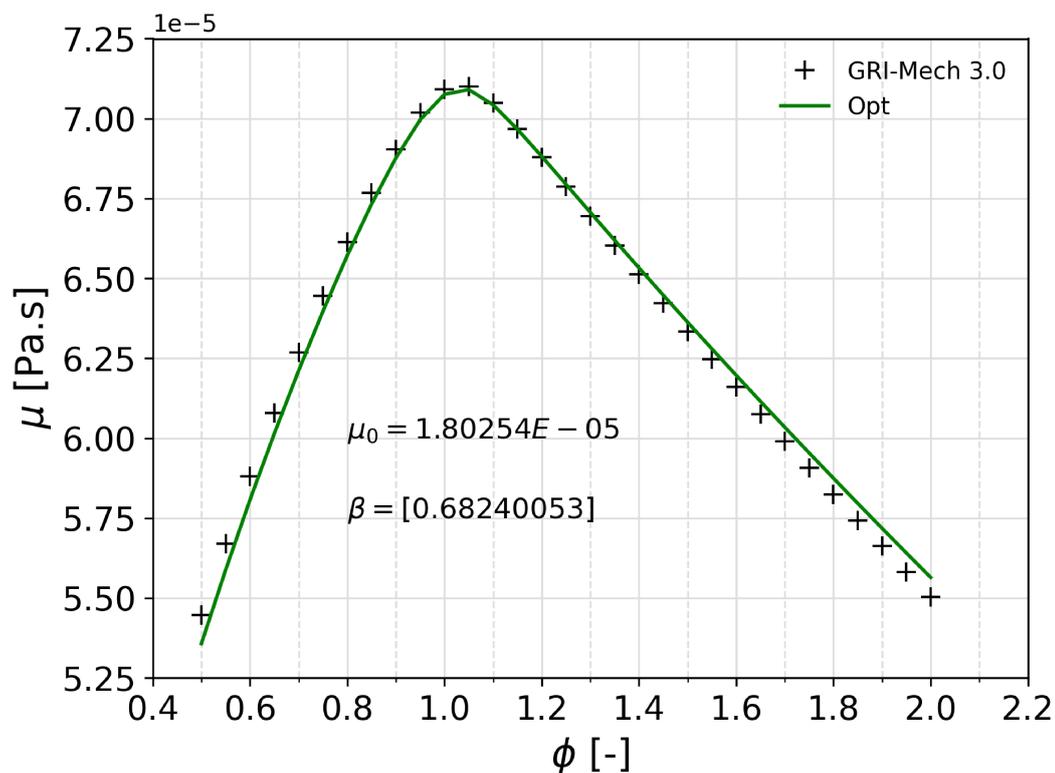
As propriedades de transporte das espécies virtuais são avaliadas segundo os modelos simplificados apresentados anteriormente. Na Figura 42 é apresentado a evolução da viscosidade dinâmica de equilíbrio das misturas de  $\text{CH}_4$ -ar analisadas. Considerando a temperatura de referência  $T_0^v = 300$  K e a viscosidade do ponto de estequiometria  $\mu_0^v = 1,80254E - 5$  Pa.s, utiliza-se o otimizador DE-SciPy para avaliar  $\beta^v$ , minimizando-se a Eq. (4.25). Para os cálculos de condutividade térmica e difusividade das espécies virtuais por meio das Eq. (4.26) e Eq. (4.27), respectivamente, faz-se necessário o número de Prandtl de referência,  $Pr_0^v$ .

Figura 41 – Constante específica de gases da mistura metano-ar.



Fonte: Elaboração própria.

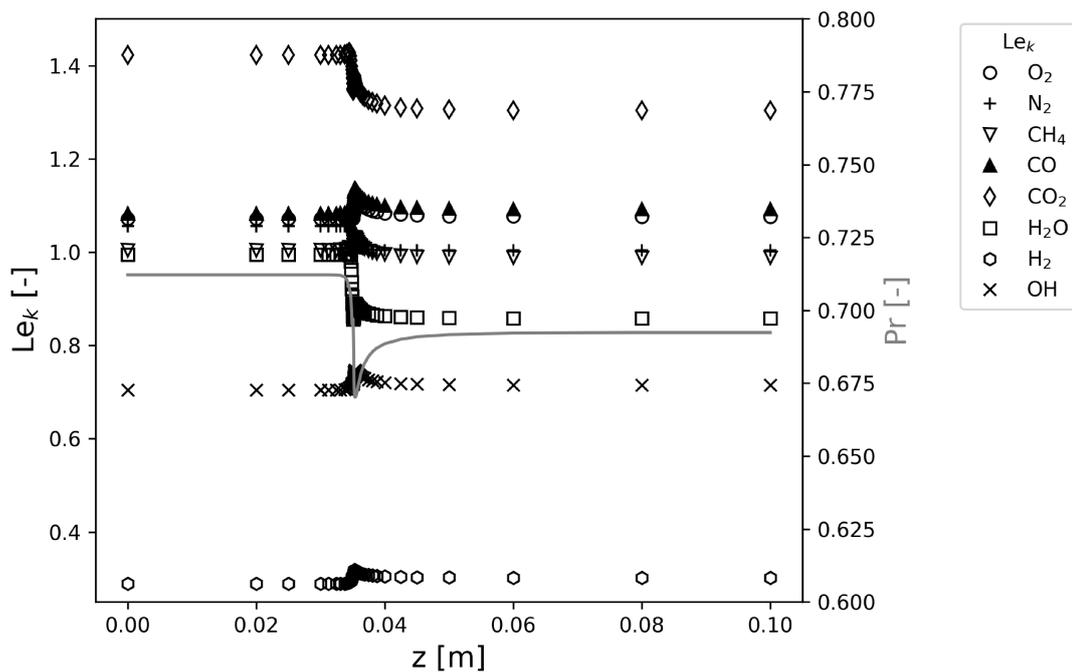
Figura 42 – Evolução da viscosidade dinâmica  $\mu$  da mistura em equilíbrio, em função da razão de equivalência  $\phi$ .



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 43, apresenta-se a evolução do número de Prandtl, bem como do número de Lewis para diversas espécies, ao longo de uma chama pré-misturada estequiométrica de metano-ar. Por meio da imagem busca-se verificar a viabilidade das hipóteses simplificadoras adotadas. A primeira, consiste em considerar que o número de Prandtl é constante e igual a seu valor nos gases queimados. De fato, as variações do número de Prandtl são pequenas,  $Pr = 0,71220$  na mistura fresca e  $Pr = 0,69241$  na mistura queimada, sendo este último valor aquele considerado nos cálculos. A segunda hipótese consiste em assumir número de Lewis constante e unitário para todas as espécies virtuais. Mais uma vez, como foi observado para o número de Prandtl, observam-se variações pequenas para os diferentes números de Lewis ao longo da chama. Por sua vez, embora a hipótese de Lewis unitário seja forte, Cailler *et al.* (2017), Cailler (2018) constataram que ela não limita a avaliação da velocidade de chama laminar, uma vez que efeitos de difusão diferencial estão inclusos na biblioteca de soluções de referência.

Figura 43 – Evolução do número de Lewis,  $Le_k$ , e do número de Prandtl,  $Pr$ , ao longo de uma chama laminar pré-misturada estequiométrica de  $\text{CH}_4$ -ar.



Fonte: Elaboração própria.

Com as propriedades termodinâmicas e de transporte avaliadas, parte-se à otimização dos parâmetros de Arrhenius utilizados no cálculo da taxa de progresso das reações virtuais. A otimização simultânea de todos os parâmetros é computacionalmente dispendiosa. Seria necessária a avaliação de 75 parâmetros, a saber:

- 2 parâmetros pré-exponenciais de Arrhenius:  $A_1^v$  e  $A_2^v$ ;

- 2 energias de ativação:  $E_{a,1}^v$  e  $E_{a,2}^v$ ;
- 3 coeficientes de ordem das reações:  $F_F^v$ ,  $F_{Ox}^v$  e  $F_I^v$ ;
- 6 coeficientes termodinâmicos NASA da espécie intermediária:  $a_{II}^v$ .
- 31 parâmetros de correção pré-exponencial:  $f_1^v(\phi_i)$ ;
- 31 parâmetros de correção de ordem:  $f_2^v(\phi_i)$ ;

Para contornar esse problema, aplica-se uma estratégia em duas etapas. Em um primeiro momento realiza-se a otimização de um número reduzido de condições de operação  $N_c^* < N_c$ . Dessa forma, o número de parâmetros de correção  $f_1^v(\phi_i)$  e  $f_2^v(\phi_i)$  é reduzido de 62 para  $2 \times N_c^*$ . Posteriormente, um segundo passo de otimização é utilizado, mantendo-se todos os parâmetros otimizados na primeira etapa constantes, visando avaliar de forma independente os demais parâmetros de correção.

Para garantir que os resultados do primeiro passo de otimização sejam representativos, a escolha das  $N_c^*$  condições de operação deve ser feita de forma cuidadosa. Cailler *et al.* (2017), propõe:

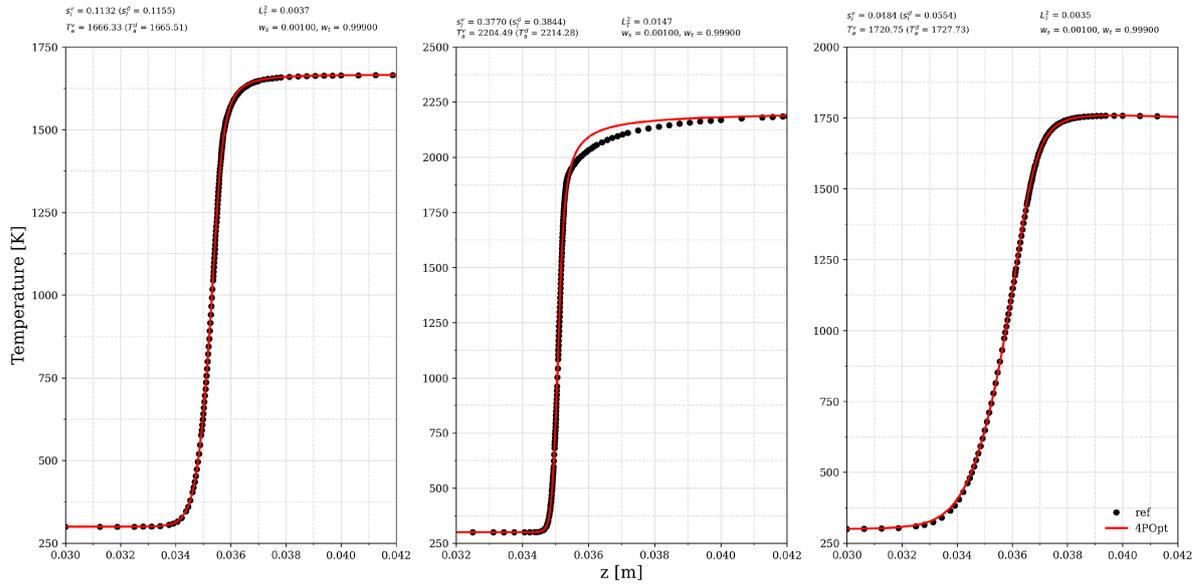
- uma chama pré-misturada pobre, com estrutura de 1 camada de oxidação;
- uma chama pré-misturada próxima ao ponto de estequiometria, com estrutura de 2 camadas de oxidação;
- uma chama pré-misturada rica onde o comportamento endotérmico ocorra.

Em chamas pré-misturadas pobres de misturas de hidrocarboneto-ar, diz-se que a oxidação ocorre em 1 camada, quando ambos, combustível e oxidante, são consumidos em uma mesma região da frente de chama. Já em chamas pré-misturadas ligeiramente ricas, o consumo de combustível e oxidante também se inicia no mesmo ponto, entretanto, o combustível principal é completamente consumido antes do fim da disponibilidade de oxidante, o que define a primeira camada. O processo de oxidação continua utilizando como combustível algum dos subprodutos, como CO, que é oxidado enquanto resta oxidante na frente de chama, o que caracteriza a segunda camada (SESHADRI; BAI; PITTSCH, 2001).

Seguindo essa recomendação, foram escolhidas três condições de operação, a saber  $\phi = 0,60$ ,  $\phi = 1,10$  e  $\phi = 1,80$ , para realização da primeira etapa de otimização dos parâmetros de Arrhenius. Para os pesos da função objetiva, uma bom compromisso foi obtido utilizando-se  $w_{S_i} = 0,001$  e  $w_T = 0,999$ . Na Figura 44 são apresentados os resultados finais para a evolução do perfil de temperatura ao longo da chama. No geral, observa-se boa concordância entre os resultados obtidos com o mecanismo virtual otimizado (linha

vermelha) e o modelo detalhado de referência (pontos pretos). Apenas a região da frente de chama, no ponto de estequiometria, apresentou maior desvio dos resultados de referência.

Figura 44 – Evolução espacial da temperatura para chamas pré-misturadas unidimensionais de metano-ar (gases frescos a 300 K e 1 atm).

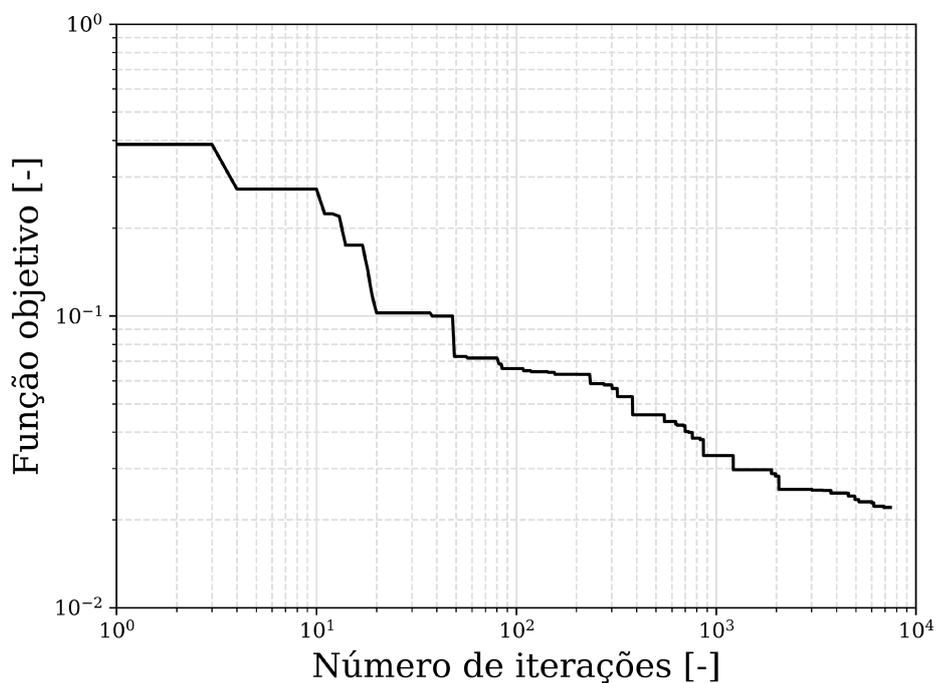


Fonte: Elaboração própria.

É importante ressaltar que os resultados apresentados na Fig. 44 não atingiram o critério de convergência do otimizador. A evolução da função objetiva ao longo das iterações é apresentada na Fig. 45. Percebe-se que, mesmo após mais de 7000 iterações, os valores ainda apresentam melhora. Entretanto, a melhora é irrisória, não proporcionando ganhos significativos. Modificações foram feitas nas três condições de operação utilizadas como referência, porém, sem mudança de comportamento. O ponto próximo a  $\phi = 1,00$ , seja ele  $\phi = 1,00$ ,  $\phi = 1,05$  ou  $\phi = 1,10$ , sempre apresenta ligeiro desvio no perfil de temperatura. De igual forma, os pesos utilizados na função objetiva foram modificados, buscando conferir maior importância relativa à norma  $L2$  do perfil de temperatura, porém os ganhos foram marginais.

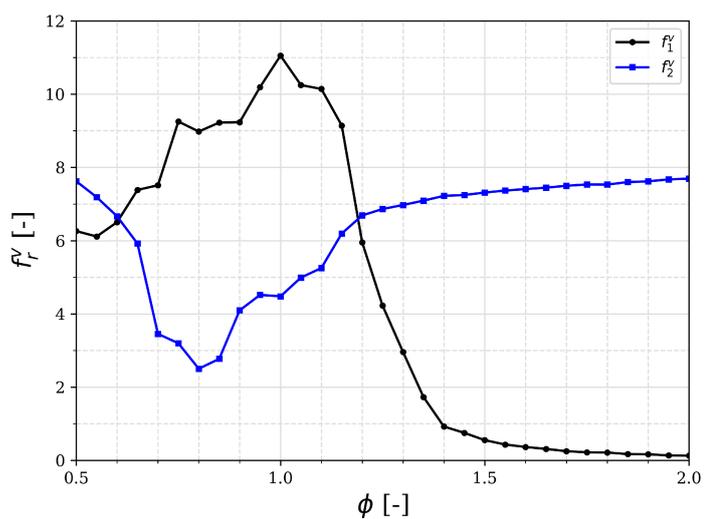
Na Figura 46 apresenta-se o ajuste para os demais parâmetros de correção pré-exponencial e de ordem, tendo fixos os parâmetros otimizados na etapa anterior. Utilizando-se o conjunto de parâmetros de Arrhenius, adicionado dos parâmetros de correção, tem-se o mecanismo virtual completo. Por fim, na Fig. 47 são apresentados valores de velocidade de chama laminar, obtidos para todos os pontos no intervalo de razões de equivalência de interesse, o que permite verificar a acurácia do modelo virtual otimizado.

Figura 45 – Evolução da função objetivo em função do número de iterações realizadas pelo otimizador: mistura de metano-ar.



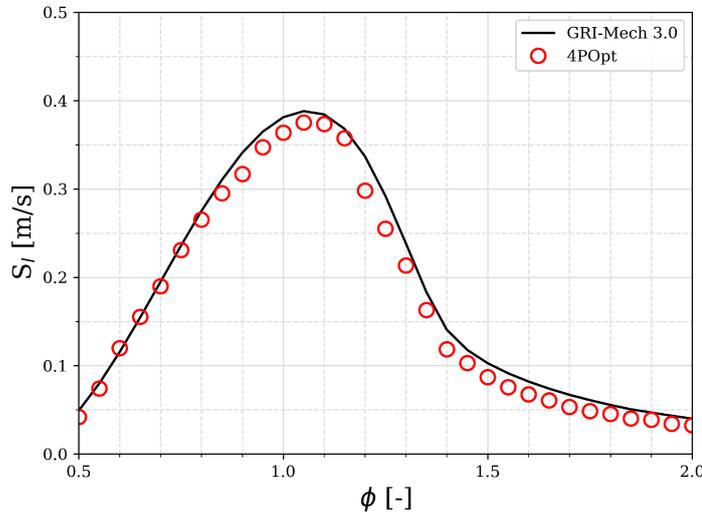
Fonte: Elaboração própria.

Figura 46 – Evolução dos parâmetros de correção pré-exponencial  $f_1^v$  e de ordem  $f_2^v$  em função da razão de equivalência  $\phi$ .



Fonte: Elaboração própria.

Figura 47 – Evolução da velocidade de chama laminar  $S_l$  em função da razão de equivalência  $\phi$  para chamas pré-misturadas unidimensionais de metano-ar (gases frescos a 300 K e 1 atm).



Fonte: Elaboração própria.

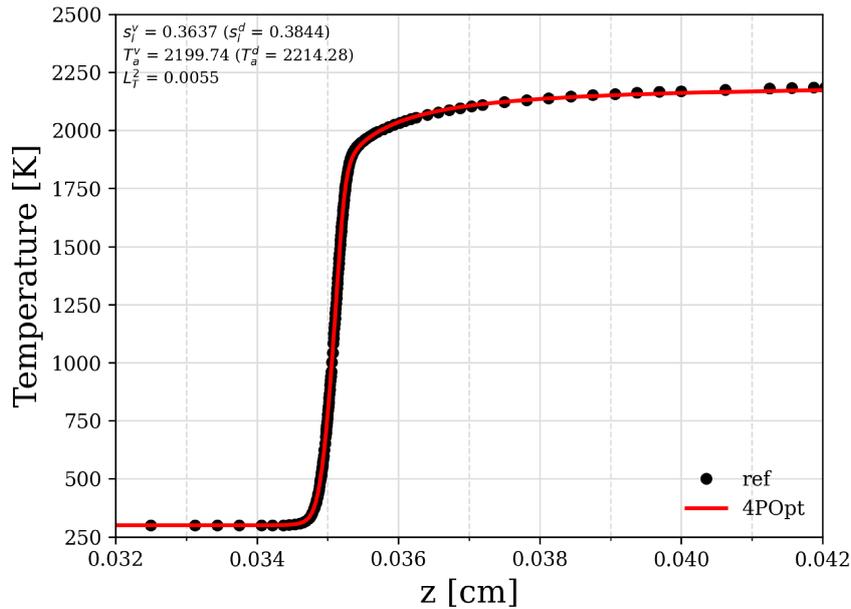
Dados os desvios observados no perfil de temperatura utilizando-se pontos próximos a  $\phi = 1,00$ , buscou-se investigar a consistência da metodologia implementada, fazendo-se a otimização para apenas um ponto, a saber  $\phi = 1,10$ . Na Figura 48 apresenta-se a evolução do perfil de temperatura ao longo da chama. Observa-se boa concordância, mesmo na frente de chama. Tal resultado descaracteriza a hipótese de inconsistência nas implementações.

Acredita-se que dois fatores podem contribuir para a dificuldade observada na convergência da função objetivo e, conseqüentemente, nos desvios observados no perfil de temperatura para chamas próximas ao ponto de estequiometria, em casos os três pontos são otimizados de forma conjunta. O primeiro fator está relacionado ao aumento da dimensão do problema, quando comparado com o trabalho original. Como destacado anteriormente, na presente tese otimizam-se os 6 coeficientes termodinâmicos NASA da espécie intermediária. Otimização essa feita em conjunto com os parâmetros de Arrhenius para cálculo das taxas de progresso das reações virtuais. Ao todo, trata-se de um problema de otimização de 19 parâmetros, o que certamente dificulta a convergência do método, exigindo maior expertise na sua utilização.

O segundo fator está ligado ao uso da massa das espécies virtuais nos cálculos. Como já mencionado, o uso das massas das espécies virtuais obriga o ajuste da equação de balanço, em função da razão de equivalência. Adicionalmente, embora não afete diretamente o cálculo da taxa de progresso das reações, os coeficientes estequiométricos das equações atuam no cálculo da taxa de produção/consumo das espécies. Assim, o uso

de reações com coeficientes de balanço diferentes pode afetar a tomada de decisão do otimizador, interferindo na convergência.

Figura 48 – Evolução espacial da temperatura para uma chama pré-misturada unidimensional de metano-ar (gases frescos a 300 K e 1 atm) com razão de equivalência  $\phi = 1, 10$ .



Fonte: Elaboração própria.

#### 4.4 Resultados para mistura de gases da caldeira de CO

A metodologia proposta foi aplicada ao combustível característico da caldeira de CO de interesse. Inicialmente, dada a estrutura do mecanismo virtual principal, faz-se necessário determinar as características do combustível F a ser utilizado. No caso envolvendo a queima de metano-ar, atribui-se a F as mesmas propriedades da espécie  $\text{CH}_4$ . Entretanto, no caso do combustível da caldeira de CO, a determinação das propriedades de F é feita em função de todos os constituintes das correntes de FCC e gás suplementar.

Dadas as vazões dessas duas correntes, utilizando-se de uma lei de mistura, como a Eq. (4.4), pode-se escrever os coeficientes termodinâmicos NASA de F como uma combinação linear dos coeficientes termodinâmicos das espécies reais existentes na mistura, ponderada pelas respectivas frações mássicas. De igual forma, a massa de F é dada pela combinação linear das massas das espécies reais existentes na mistura, ponderada pelas respectivas frações mássicas. A composição final para o combustível virtual F é apresentada na Tab. 6.

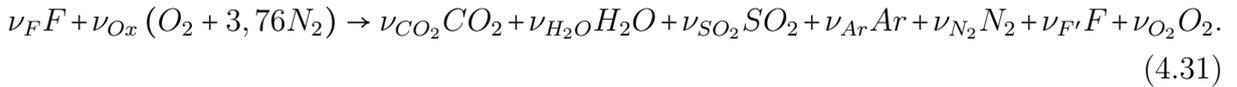
Tabela 6 – Composição do combustível virtual F característico da caldeira de CO.

Massa [kg/kmol]	12,011	1,008	15,999	14,007	32,06	39,95
Elementos	C	H	O	N	S	Ar
Número de mols	0,19657	0,31154	0,42857	1,32473	0,00128	0,00760
Massa Total [kg/kmol]	28,432					

Fonte: Elaboração própria.

Uma vez conhecida a composição e as propriedades da espécie virtual F, para otimização das propriedades termodinâmicas, faz-se necessário ainda o conhecimento da fração mássica total de produtos no equilíbrio,  $Y_p^v|^{eq}$ , expressa pela Eq. (4.13). No caso da mistura de metano-ar, essa quantidade é facilmente obtida aplicando-se relações estequiométricas em uma reação global, como no caso da reação para  $\phi = 1,00$ :  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , onde  $Y_p^v|^{eq}$  será dada, na prática, pela soma das frações dos produtos  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O mesmo procedimento se repete ao longo de toda faixa de razões de equivalência de interesse.

Entretanto, no caso do combustível da caldeira de CO, não se tem, a priori, um modelo global definido para obtenção  $Y_p^v|^{eq}$ . Portanto, definiu-se a seguinte equação global:



onde  $\nu_q$  representa o coeficiente estequiométrico molar da espécie  $q$ . Segundo esse modelo, admite-se que todo combustível F é convertido nas espécies estáveis  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ , além dos diluentes Ar e  $\text{N}_2$ . Considera-se também possíveis excessos de F e  $\text{O}_2$ . Por sua vez, a obtenção dos coeficientes estequiométricos exige atenção.  $\nu_F$  é ajustado para produzir a mesma entrada de massa observada na caldeira de CO.  $\nu_{O_x}$  é definido pela razão de equivalência desejada. Em condições de excesso de ar,  $\phi$  menor que a unidade, os valores de  $\nu_{\text{CO}_2}$ ,  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{SO}_2}$ ,  $\nu_{\text{Ar}}$ ,  $\nu_{\text{N}_2}$  e  $\nu_{\text{O}_2}$  são facilmente obtidos realizando o balanço de espécies entre reagentes e produtos. Como há excesso de ar,  $\nu_{F'}$  é zero.

Porém, no caso onde há excesso de combustível,  $\phi$  maior que a unidade, o simples balanço de espécies não é suficiente. O excesso de F, produz do lado direito, excesso de todos os elementos que compõem F, a saber C, H, O, N, S e Ar, o que dificulta avaliações ordinárias de balanço de massa. Na prática, a solução encontrada foi a solução de um problema de otimização para obtenção dos coeficientes estequiométricos  $\nu_{\text{CO}_2}$ ,  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{SO}_2}$ ,  $\nu_{\text{Ar}}$  e  $\nu_{F'}$ . Como há falta de ar,  $\nu_{\text{O}_2}$  é zero.

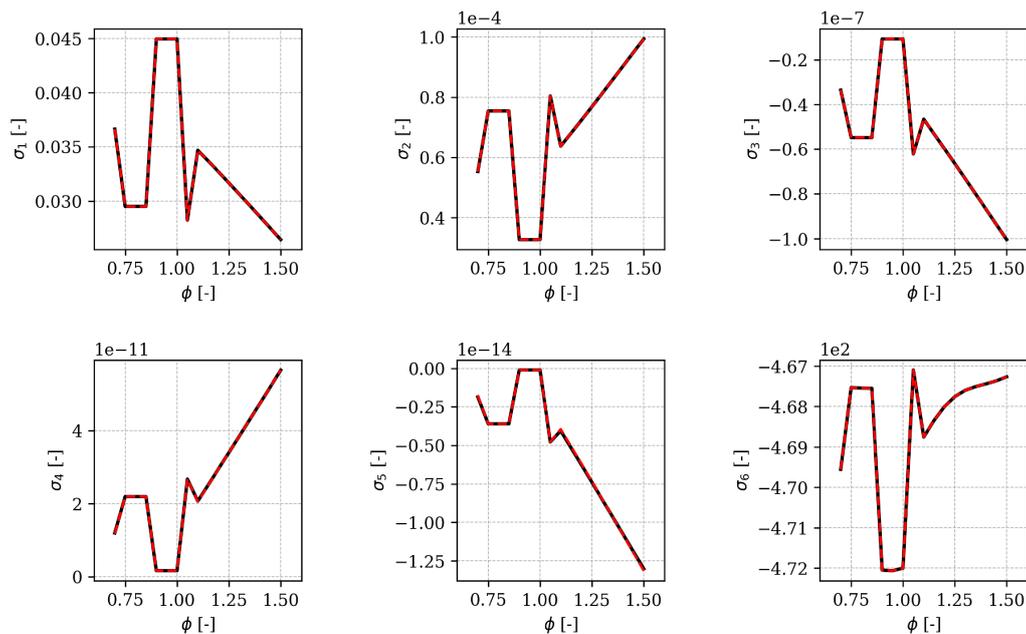
Adicionalmente, foram imposta restrições aos limites de busca do otimizador,

visando garantir a obtenção de soluções com sentido físico para os coeficientes. Sabe-se que, com o aumento da razão de equivalência, diminui-se a oferta de ar e, conseqüentemente, a formação de produtos. Logo, para a otimização dos coeficientes da razão de equivalência  $\phi^n$ , utilizaram-se como limite superior os valores dos coeficientes em  $\phi^{n-1}$ . Findado o processo, pôde-se avaliar os valores de  $Y_P^{v|eq}$ , seguindo a Eq. (4.13).

A faixa de razões de equivalência de interesse é dada pelo intervalo  $0,7 < \phi < 1,5$ , discretizado em 17 pontos equidistantes. Nesses pontos, avaliaram-se 17 chamadas laminares pré-misturadas unidimensionais, que compõem a biblioteca de soluções de referência, utilizando o combustível F descrito acima, à temperatura de equilíbrio de 790,8 K e 1 atm de pressão.

Definidos a mistura e as condições de interesse, partiu à otimização dos coeficientes mássicos  $\alpha_{P_k}^v(\phi_i)$  e dos coeficientes termodinâmicos NASA  $a_{iP_k}^v$  das espécies virtuais. Os resultados para os coeficientes alvo  $\sigma_l$  são apresentados na Fig. 49. Diferentemente do que foi observado para a mistura de metano-ar, os coeficientes alvo  $\sigma_l$  apresentam vários pontos de descontinuidade. Entretanto, ainda se observa certa similaridade entre as curvas. Pode-se identificar os mesmos três grupos similares observados na mistura de metano-ar:  $\sigma_1, \sigma_3$  e  $\sigma_5$ ;  $\sigma_2$  e  $\sigma_4$ ;  $\sigma_6$ . Logo, adota-se a mesma estratégia descrita para o caso da mistura de metano-ar.

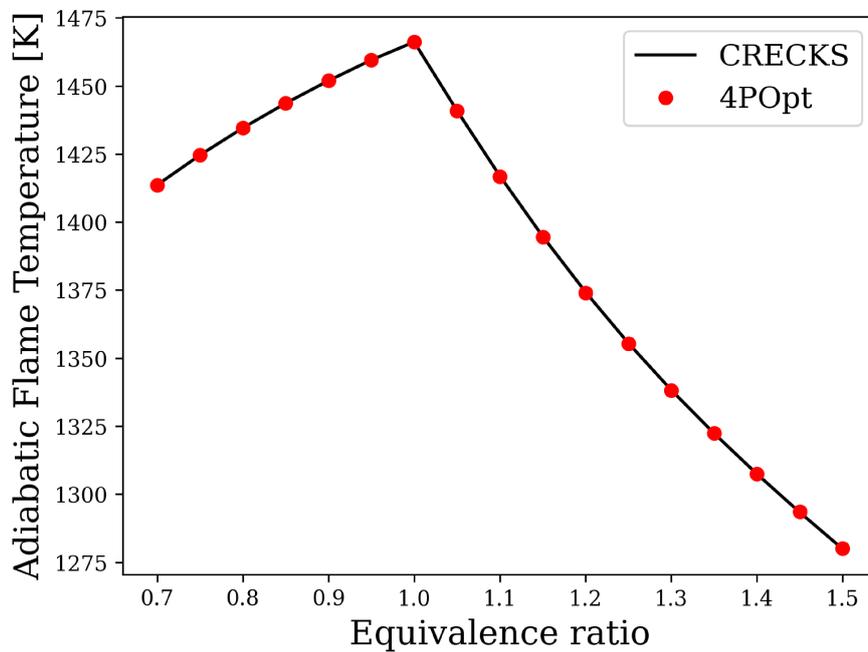
Figura 49 – Evolução dos 6 coeficientes alvo  $\sigma_l$ , em função da razão de equivalência  $\phi$ , para mistura da caldeira de CO.



Fonte: Elaboração própria.

Os resultados para a temperatura adiabática de chama da mistura estudada são apresentados na Fig. 50. Observa-se boa aderência entre os valores obtidos com o modelo virtual otimizado e o modelo detalhado CRECKS, o que indica que, apesar das descontinuidades no coeficiente alvo, após a otimização das propriedades termodinâmicas das espécies virtuais, a mistura foi representada com fidelidade. O mesmo pode ser dito da constante de gases específica da mistura, apresentada na Fig. 51. Apenas dois leves desvios são identificados em  $\phi = 0,70$  e em torno de  $\phi = 1,10$ .

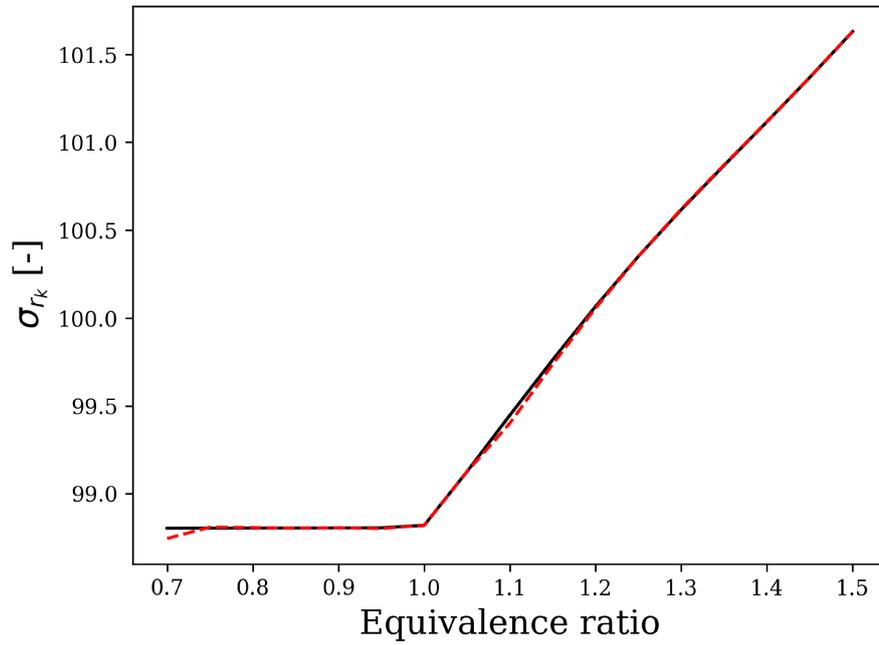
Figura 50 – Comparação da temperatura adiabática de chama para a mistura da caldeira de CO, à temperatura inicial de 790,8 K e 1 atm de pressão.



Fonte: Elaboração própria.

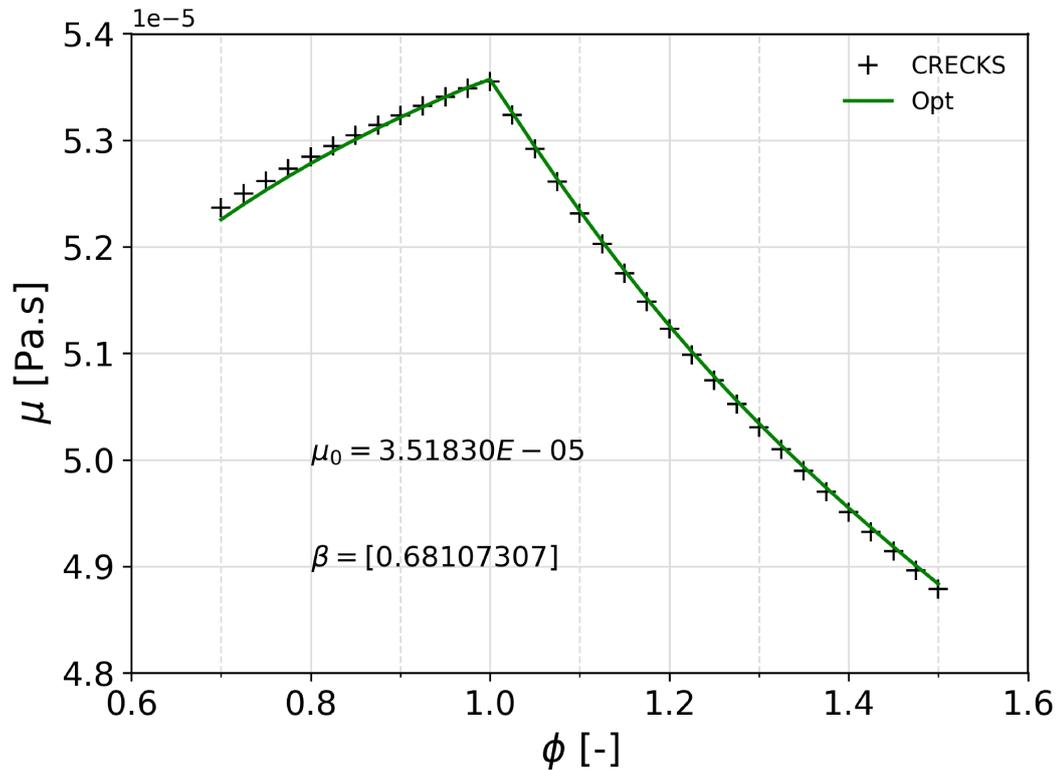
As propriedades de transporte são otimizadas seguindo os mesmos modelos simplificados descritos anteriormente. Na Figura 52 apresentam-se a variação da viscosidade dinâmica de equilíbrio da mistura, bem como o ajuste feito para o modelo simplificado. Considerando-se  $T_0^v = 790,8$  K e  $\mu_0^v = 3,51830E - 5$  Pa.s, obtém-se  $\beta^v = 0,68107307$ .

Figura 51 – Constante específica de gases da mistura da caldeira de CO.



Fonte: Elaboração própria.

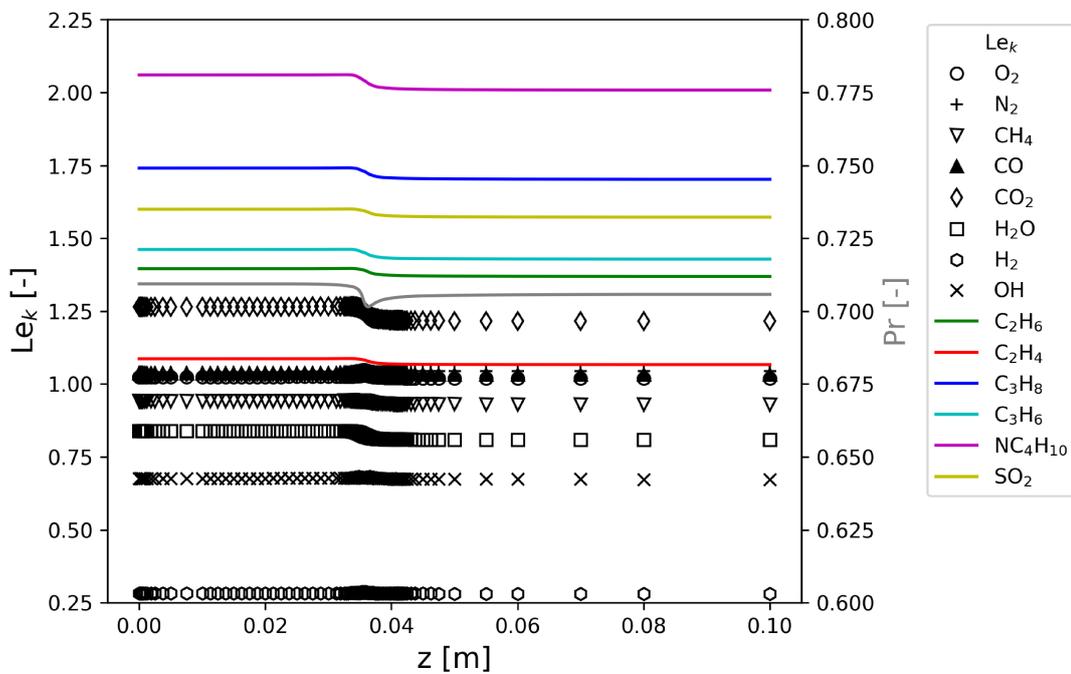
Figura 52 – Evolução da viscosidade dinâmica  $\mu$  da mistura da caldeira de CO em equilíbrio, em função da razão de equivalência  $\phi$ .



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 53 apresentam-se as evoluções do número de Prandtl e do número de Lewis de algumas espécies presentes na mistura real da caldeira de CO. Observa-se pequena variação entre os números de Prandtl característico da mistura fresca,  $Pr = 0,70933$ , e da mistura queimada,  $Pr = 0,70577$ . Como no caso da mistura de metano-ar, o valor característico da mistura queimada foi utilizado como  $Pr_0^v$  de referência. Adicionalmente, de forma análoga ao que foi observado na mistura de metano-ar, nota-se uma variação considerável do número de Lewis das diferentes espécies. No caso da mistura da caldeira de CO, a variação é ainda mais acentuada em função da presença de  $SO_2$ , além de hidrocarbonetos pesados como  $C_4H_{10}$ ,  $C_3H_8$  e  $C_3H_6$ .

Figura 53 – Evolução do número de Lewis,  $Le_k$ , e do número de Prandtl,  $Pr$ , ao longo de uma chama laminar pré-misturada estequiométrica da mistura da caldeira de CO.



Fonte: Elaboração própria.

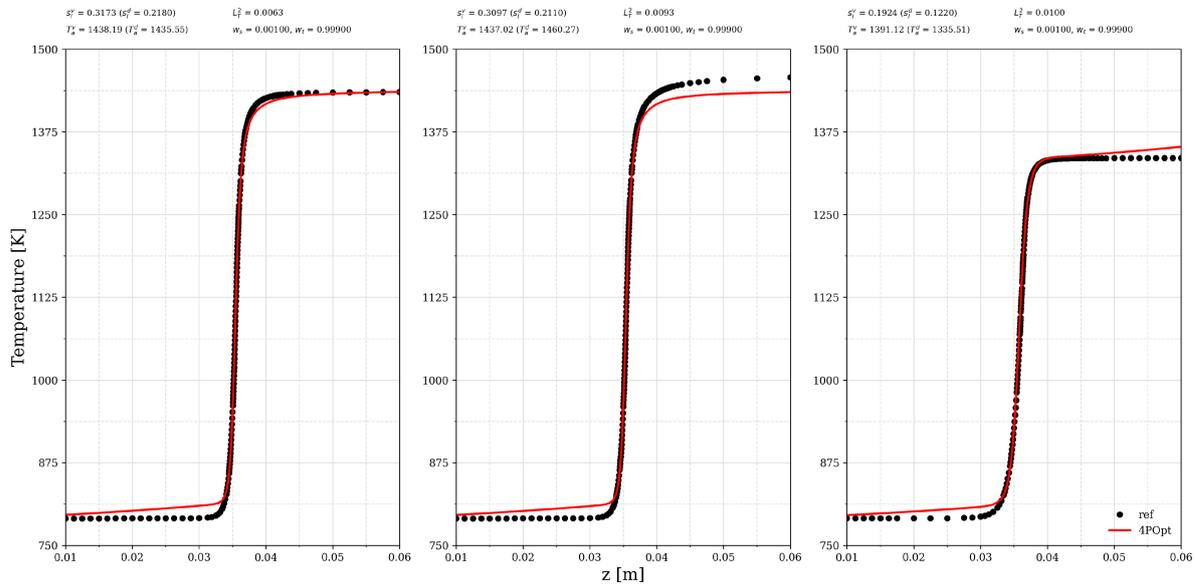
Por fim, na etapa de otimização dos parâmetros de Arrhenius, observaram-se maiores dificuldades. Cailler *et al.* (2017) recomenda a otimização em duas etapas. Em um primeiro momento, um número reduzido de condições de operação é selecionado para otimização simultânea dos parâmetros. Posteriormente, é feita uma segunda etapa de otimização, retendo os parâmetros obtidos na primeira etapa, com objetivo de avaliar apenas os fatores de correção restantes. Entretanto, as recomendações para seleção dos pontos iniciais representativos, não se aplicam no caso da mistura da caldeira de CO.

Nenhuma das chamas pré-misturadas unidimensionais analisadas apresenta comportamento endotérmico. Ademais, a presença de grande quantidade de combustíveis

diferentes na mistura dificulta a identificação de características, como o número de camadas de oxidação, utilizado como critério para seleção nas misturas de metano-ar.

Com esses fatores em mente, inicialmente optou-se por selecionar 3 pontos distribuídos ao longo da faixa de razões estequiométricas de interesse. Um ponto na região pobre,  $\phi = 0,80$ , um ponto onde ocorrem as temperaturas mais elevadas,  $\phi = 1,00$  e um ponto na região rica,  $\phi = 1,30$ . Resultados preliminares são apresentados na Fig. 54 utilizando-se os mesmos pesos da mistura metano-ar na função objetiva,  $w_{S_i} = 0,001$  e  $w_T = 0,999$ . Observa-se que as tendências de evolução do perfil de temperatura estão sendo capturadas, porém valores de velocidade de chama laminar apresentam erros de cerca de 40 %.

Figura 54 – Evolução espacial da temperatura de chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790.8 K e 1 atm):  $w_{S_i} = 0,001$  e  $w_T = 0,999$ .



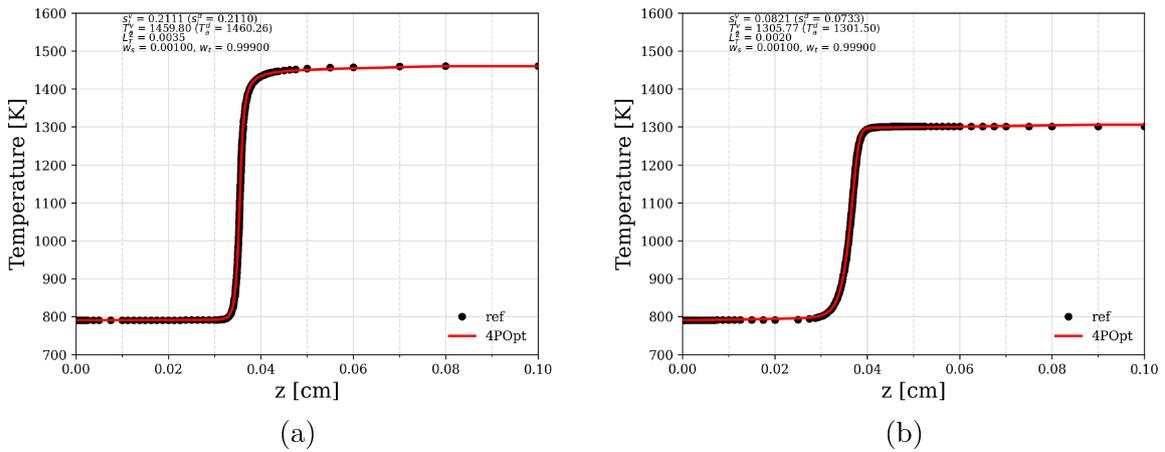
Fonte: Elaboração própria.

Os pesos  $w_{S_i} = 0,001$  e  $w_T = 0,999$  foram verificados em otimizações de condições de operação individualizadas. Na Figura 55 apresentam-se resultados obtidos utilizando-se o mecanismo CRECKS de referência e o mecanismo virtual otimizado para as razões de equivalência de  $\phi = 1,00$  e  $\phi = 1,40$ . Observa-se uma boa concordância entre os resultados de ambos os modelos, tanto para os valores da velocidade de chama, quanto para os perfis de temperatura. Isso mostra que a modelagem termodinâmica e cinética do problema é consistente, e que o uso de mecanismos de espécies virtuais otimizadas é possível, mesmo em misturas complexas, como a mistura característica da caldeira de CO.

Sabendo-se que a formulação é consistente, e que os pesos utilizados inicialmente na otimização de condições de operação simultâneas não produziram resultados satisfatórios, outras alternativas foram avaliadas. Inicialmente, mantendo-se os mesmos pontos de

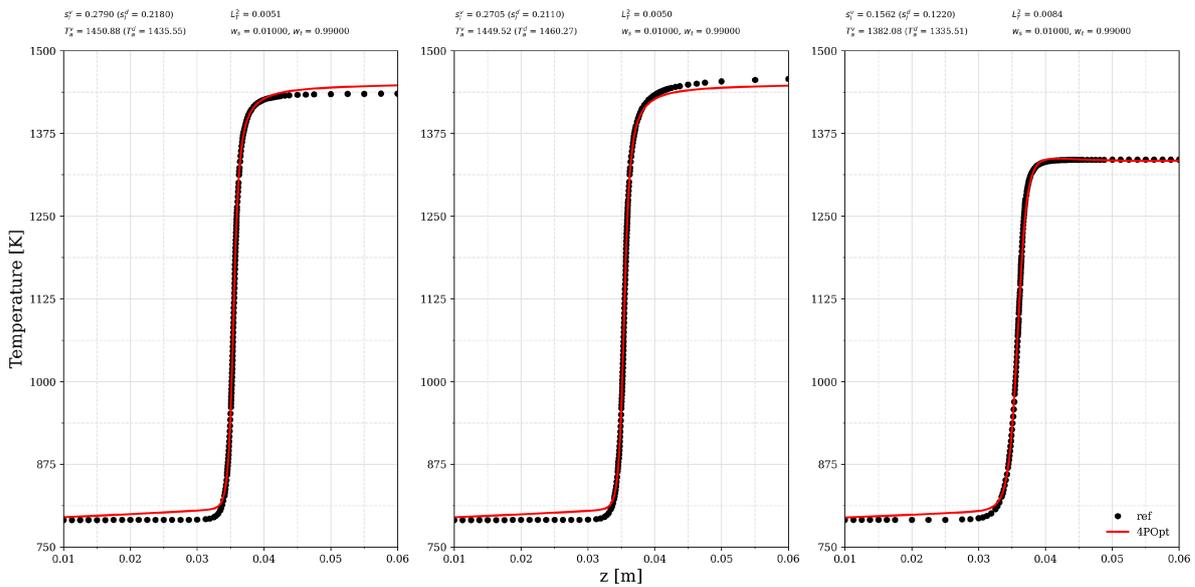
operação, buscou-se alterar os pesos, visando conferir maior importância para os valores de velocidade de chama na função objetiva. Na Figura 56 apresentam-se resultados utilizando-se  $w_{S_l} = 0,01$  e  $w_T = 0,99$ . Observa-se que a concordância se manteve satisfatória para os perfis de temperatura. Nota-se também melhora em relação ao valores de velocidade de chama, embora ainda apresentem erros de cerca de 30 %.

Figura 55 – Evolução espacial da temperatura para uma chama pré-misturada unidimensional para a mistura da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm) com razão de equivalência: (a)  $\phi = 1,00$ ; (b)  $\phi = 1,40$ .



Fonte: Elaboração própria.

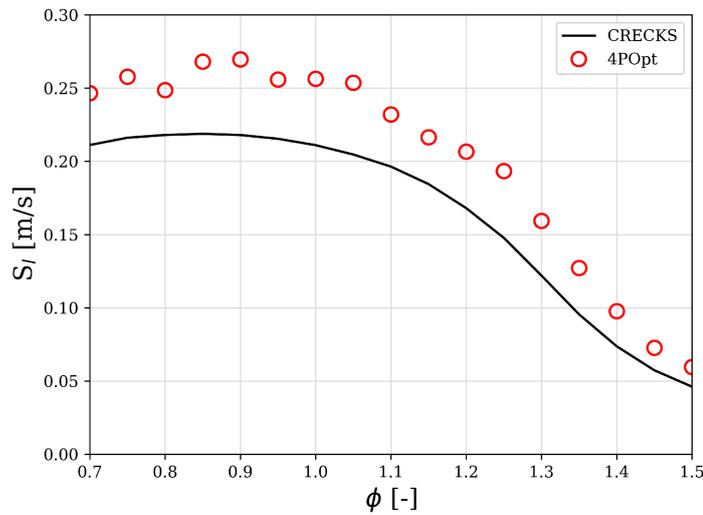
Figura 56 – Evolução espacial da temperatura de chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm):  $w_{S_l} = 0,01$  e  $w_T = 0,99$ .



Fonte: Elaboração própria.

Utilizando os coeficientes otimizados com os pesos  $w_{S_l} = 0,01$  e  $w_T = 0,99$ , fez-se a segunda etapa de otimização das taxas de reação, com objetivo de avaliar os fatores de correção para todo o intervalo de interesse. Os valores da velocidade de chama no intervalo de  $0,7 < \phi < 1,5$  foram avaliados e são apresentados na Fig. 57. Verifica-se que o mesmo desvio é observado em toda a faixa de razões de equivalência, embora diminua com o aumento de  $\phi$ .

Figura 57 – Evolução da velocidade de chama laminar  $S_l$  em função da razão de equivalência  $\phi$  para chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm).

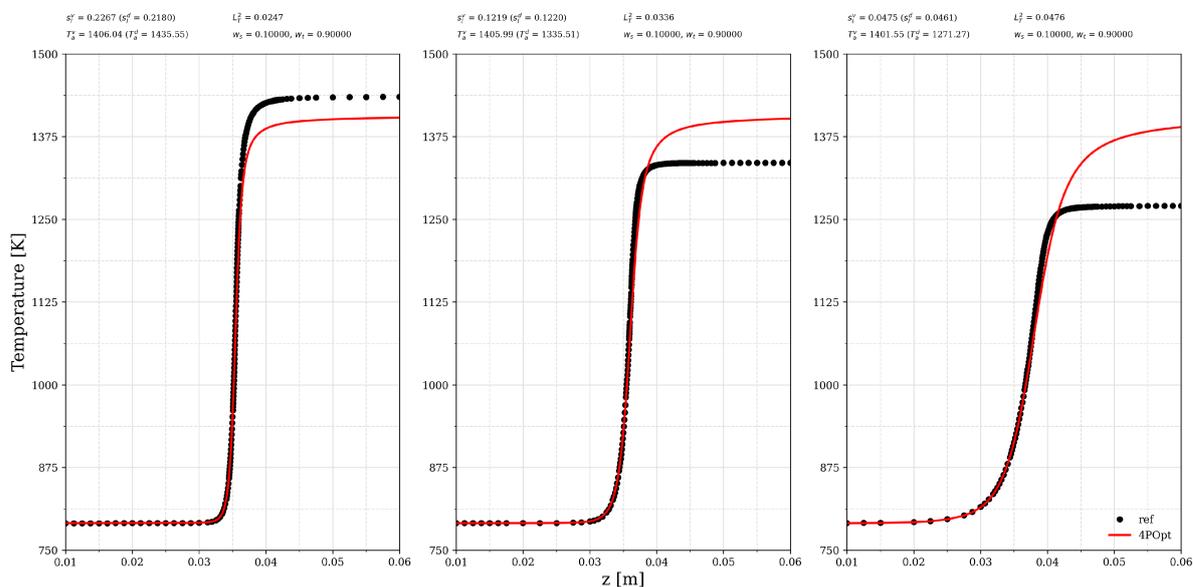


Fonte: Elaboração própria.

Conclui-se a partir dos resultados que fazem-se necessário pesos ainda maiores para que a velocidade de chama seja modelada de forma satisfatória. Adicionalmente, nota-se que os valores de velocidade de chama dos dois primeiros pontos de operação selecionados têm valores muito próximos. Isso pode indicar que as chamas em  $\phi = 0,80$  e  $\phi = 1,00$  possuem características semelhantes. Logo, pode-se dizer que ambas contribuem de igual forma para a função objetiva, talvez sendo necessária apenas uma para representar seu entorno. Optou-se, portanto, em realizar a mudança dos valores dos pesos para  $w_{S_l} = 0,1$  e  $w_T = 0,9$ , bem como a seleção de novos pontos representativos, a saber:  $\phi = 0,80$ ,  $\phi = 1,30$  e  $\phi = 1,50$ , baseado-se nos diferentes patamares de velocidade de chama laminar ao longo do intervalo de interesse.

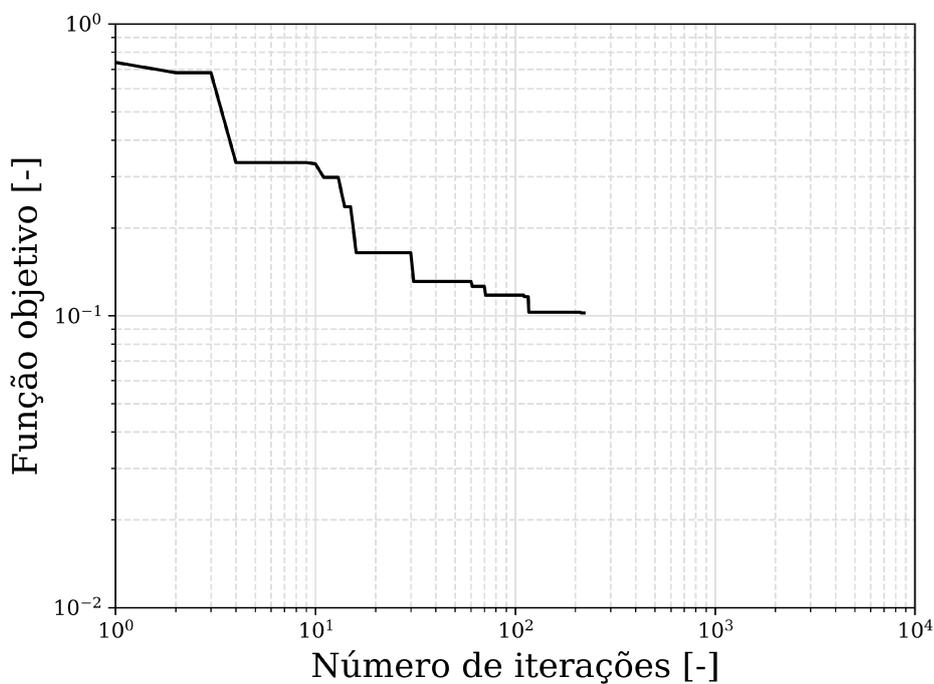
Resultados iniciais para a referida configuração são apresentados na Fig. 58. Embora o processo de otimização ainda esteja em seu início, conforme pode ser visto na convergência da função objetivo (Fig. 59), é evidente a melhora nos valores de velocidade de chama laminar, que, por hora, apresentam erros de aproximadamente 10 %. A concordância dos perfis de temperatura nos estágios iniciais do processo de otimização se encontra dentro do que foi observado nos demais casos, tendendo a apresentar melhoras significativas.

Figura 58 – Evolução espacial da temperatura de chamas pré-misturadas unidimensionais da mistura de gases da caldeira de CO (gases frescos a 790,8 K e 1 atm):  $w_{S_i} = 0,1$  e  $w_T = 0,9$ .



Fonte: Elaboração própria.

Figura 59 – Evolução da função objetivo em função do número de iterações realizadas pelo otimizador: mistura da caldeira de CO.



Fonte: Elaboração própria.

## 5 Conclusões e Perspectivas

A presente tese apresenta contribuições em ramos sinérgicos na solução numérica de escoamentos reativos. Primeiro, um mecanismo cinéticos detalhado foi compilado baseando-se em mecanismos existentes na literatura, com objetivo de modelar a cinética de interesse de uma mistura complexa de combustíveis gasosos. O mecanismo foi avaliado em simulações numéricas de reatores 0-D, do tipo JSR e PFR, bem como no cálculo de chamas laminares 1-D. Além do mecanismo proposto, a tese contribui para estender o domínio de utilização de alguns mecanismos conhecidos. Adicionalmente, uma atualização para cinética de HCN do mecanismo **CRECK** foi proposta.

O mecanismo detalhado compilado foi submetido a redução utilizando uma combinação das técnicas DRGEP e análise de sensibilidade, tendo como parâmetros a velocidade de chama laminar em três pontos da faixa de razão de equivalência de interesse. Viu-se que o ponto de maior razão de equivalência limita o processo de redução. Embora tenha se observado redução considerável no número de espécies e reações, a utilização do mecanismo reduzido em simulações numéricas de escala industrial é inviável.

Por fim, utilizando o mecanismo detalhado proposto como referência, aplicou-se à mistura de combustíveis gasosos de interesse a metodologia de construção de mecanismos cinéticos virtuais otimizados. Inicialmente, buscou-se reproduzir os resultados apresentados no trabalho original, estudando-se uma mistura de metano-ar. Em relação ao trabalho original, destaca-se o uso de diferentes estratégias, como: a utilização do método de evolução diferencial nas etapas de otimização, a utilização das massas virtuais otimizadas e a otimização das propriedades termodinâmicas da espécie intermediária.

As etapas de otimização das propriedades termodinâmicas e de transporte foram concluídas com sucesso. Diferentemente do que foi apresentado originalmente, pequenos desvios foram observados no processo de otimização das taxas de progresso das reações em condições simultâneas de operação. Acredita-se que dois fatores podem ter influência nos resultados apresentados: o aumento do número de variáveis a serem otimizadas simultaneamente, e a utilização das massas virtuais otimizadas. Este por obrigar o ajuste da equação de balanço em função da razão de equivalência e, conseqüentemente, incluir não-linearidades no processo de otimização e aquele por aumentar a dimensão do problema de otimização.

Posteriormente, essa metodologia, aplicada anteriormente apenas para misturas de hidrocarboneto-ar, foi estendida para misturas complexas de combustíveis de interesse da presente tese, mostrando-se capaz de reproduzir o comportamento obtido com o mecanismo detalhado de referência em condições de operação individuais. A otimização simultânea

de condições de operação, processo necessário na generalização do mecanismo para toda a faixa de razões de equivalência, apresentou desvios. Além dos fatores já destacados, observados no estudo da mistura de metano-ar, faz-se necessária uma melhor estratégia para escolha das condições de operação representativas da mistura, as quais precisam ser otimizadas de forma simultânea.

Tendo em vista os resultados apresentados, e a necessidade de se explorar de forma mais detalhada a utilização de mecanismos cinéticos virtuais otimizados, especialmente no que diz respeito à sua utilização em misturas complexas de combustíveis gasosos, propõem-se os seguintes tópicos para pesquisas futuras:

- utilizar outros algoritmos de otimização para solução do problema de otimização das taxas progresso das reações virtuais, levando em consideração a inclusão dos coeficientes termodinâmicos NASA da espécie intermediária;
- implementar na biblioteca termo-química Cantera alternativas para o uso da metodologia de construção mecanismo cinéticos virtuais em bases mássicas, utilizando as massas moleculares das espécies virtuais apenas na obtenção de propriedades médias da mistura;
- estender a metodologia para utilização de números de Lewis não-unitários para as espécies virtuais;
- implementar mecanismos satélites já existentes para modelagem de poluentes de interesse, como CO, NO<sub>x</sub>, fuligem, etc;
- desenvolver um mecanismo satélite para modelagem de SO<sub>x</sub>;
- acoplar os mecanismos virtuais otimizados com os modelos de combustão existentes no código de dinâmica de fluidos computacional MFSim, desenvolvido no MFlab.

## Referências

- ALZUETA, M. U.; GLARBORG, P.; DAM-JOHANSEN, K. Low temperature interactions between hydrocarbons and nitric oxide: An experimental study. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 109, n. 1-2, p. 25–36, abr. 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0010-2180\(96\)00146-0](https://doi.org/10.1016/s0010-2180(96)00146-0)>. 30, 31
- ALZUETA, M. U.; RØJEL, H.; KRISTENSEN, P. G.; GLARBORG, P.; DAM-JOHANSEN, K. Laboratory study of the CO/NH<sub>3</sub>/NO/O<sub>2</sub> system: Implications for hybrid reburn/SNCR strategies. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 3, p. 716–723, maio 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef960140n>>. 27
- BAGHERI, G.; RANZI, E.; PELUCCHI, M.; PARENTE, A.; FRASSOLDATI, A.; FARAVELLI, T. Comprehensive kinetic study of combustion technologies for low environmental impact: MILD and OXY-fuel combustion of methane. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 212, p. 142–155, fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.014>>. 10
- CAILLER, M. *Virtual chemical mechanisms optimized to capture pollutant formation in turbulent flames*. Tese (Doutorado) — Université Paris-Saclay, 2018. Chemical and Process Engineering. English. NNT:2018SACL084. tel-02283226. 3, 55, 56, 72
- CAILLER, M.; DARABIHA, N.; FIORINA, B. Development of a virtual optimized chemistry method. application to hydrocarbon/air combustion. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 211, p. 281–302, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.09.013>>. 3, 56, 62, 63, 66
- CAILLER, M.; DARABIHA, N.; VEYNANTE, D.; FIORINA, B. Building-up virtual optimized mechanism for flame modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier BV, v. 36, n. 1, p. 1251–1258, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.028>>. 3, 54, 55, 57, 60, 65, 66, 69, 72, 73, 82
- CATON, J. A.; SIEBERS, D. L. Comparison of nitric oxide removal by cyanuric acid and by ammonia. *Combustion Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 65, n. 4-6, p. 277–293, jun. 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102208908924054>>. 28, 29
- CHAMBERLIN, D. S.; CLARKE, D. R. Flame speed of hydrogen sulfide. *Industrial & Engineering Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 20, n. 10, p. 1016–1018, out. 1928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie50226a010>>. 36
- COHEN, L. Burning velocities of hydrogen sulfide in air and in oxygen. *Fuel*, v. 34, p. 119–122, 1955. 36
- COLMAN, H. M. *Modeling soot formation in turbulent flames using a virtual chemistry approach*. Tese (Doutorado) — Université Paris-Saclay, 2021. Chemical and Process Engineering. English. NNT:2021UPAST060. tel-03419930. 3, 56
- COLMÁN, H. M.; CUOCI, A.; DARABIHA, N.; FIORINA, B. A virtual chemistry model for soot prediction in flames including radiative heat transfer. *Combustion and Flame*,

Elsevier BV, v. 238, p. 111879, abr. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111879>>. 3, 56

COLMÁN, H. M.; DARABIHA, N.; VEYNANTE, D.; FIORINA, B. A turbulent combustion model for soot formation at the LES subgrid-scale using virtual chemistry approach. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 247, p. 112496, jan. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112496>>. 3, 56

DAGAUT, P. On the oxidation of ammonia and mutual sensitization of the oxidation of NO and ammonia: Experimental and kinetic modeling. *Combustion Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 194, n. 1, p. 117–129, out. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1678380>>. 9, 22, 23

DAGAUT, P.; GLARBORG, P.; ALZUETA, M. The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier BV, v. 34, n. 1, p. 1–46, fev. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.02.004>>. 9

DAGAUT, P.; LECOMTE, F.; CHEVAILLER, S.; CATHONNET, M. The oxidation of HCN and reactions with nitric oxide: Experimental and detailed kinetic modeling. *Combustion Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 155, n. 1, p. 105–127, jun. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102200008947286>>. 11, 12, 13, 14, 15, 16, 38, 39

DAGAUT, P.; LECOMTE, F.; MIERITZ, J.; GLARBORG, P. Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO<sub>2</sub> on the oxidation of CO/H<sub>2</sub> mixtures. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley, v. 35, n. 11, p. 564–575, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/kin.10154>>. 32, 33, 34, 35

DARABIHA, N.; CANDEL, S. The influence of the temperature on extinction and ignition limits of strained hydrogen-air diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 86, n. 1-6, p. 67–85, nov. 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102209208947188>>. 56

DIJKSTRA, E. W. A note on two problems in connexion with graphs. *Numerische Mathematik*, Springer Science and Business Media LLC, v. 1, n. 1, p. 269–271, dez. 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf01386390>>. 48

DUO, W. *Kinetic studies of the reactions involved in selective non-catalytic reduction of nitric oxide*. Tese (Doutorado) — DTU Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 1990. 25, 26

FLOCKENHAUS, C. Rates of flame propagation of hydrogen sulfide/air mixtures. *Gas Waerme Int.*, v. 18, p. 153–156, 1969. 36

FRANZELLI, B.; RIBER, E.; SANJOSÉ, M.; POINSOT, T. A two-step chemical scheme for kerosene-air premixed flames. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 157, n. 7, p. 1364–1373, jul. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.03.014>>. 54

GERSEN, S.; ESSEN, M. van; DARMEVEIL, H.; HASHEMI, H.; RASMUSSEN, C. T.; CHRISTENSEN, J. M.; GLARBORG, P.; LEVINSKY, H. Experimental and modeling investigation of the effect of H<sub>2</sub>S addition to methane on the ignition and oxidation at high

pressures. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 31, n. 3, p. 2175–2182, dez. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02140>>. 10

GIBBS, G. J.; CALCOTE, H. F. Effect of molecular structure on burning velocity. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 3, p. 226–237, jul. 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jc60003a011>>. 36

GLARBORG, P.; MILLER, J. A. Mechanism and modeling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 99, n. 3-4, p. 475–483, dez. 1994. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90039-6)>. 42

GLARBORG, P.; MILLER, J. A.; RUSCIC, B.; KLIPPENSTEIN, S. J. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier BV, v. 67, p. 31–68, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002>>. 9, 30

GOODWIN, D. G.; MOFFAT, H. K.; SCHOEGL, I.; SPETH, R. L.; WEBER, B. W. *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. 2022. <<https://www.cantera.org>>. Version 2.6.0. 6, 9, 56

HAYAKAWA, A.; GOTO, T.; MIMOTO, R.; ARAKAWA, Y.; KUDO, T.; KOBAYASHI, H. Laminar burning velocity and markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures. *Fuel*, Elsevier BV, v. 159, p. 98–106, nov. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.070>>. 24, 25

HERBINET, O.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 154, n. 3, p. 507–528, ago. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.03.003>>. 1

HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1964. ISBN 978-0-471-40065-3. 67

HUGHES, K.; TOMLIN, A.; HAMPARTSOUMIAN, E.; NIMMO, W.; ZSÉLY, I.; UJVÁRI, M.; TURÁNYI, T.; CLAGUE, A.; PILLING, M. An investigation of important gas-phase reactions of nitrogenous species from the simulation of experimental measurements in combustion systems. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 124, n. 4, p. 573–589, mar. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0010-2180\(00\)00228-5](https://doi.org/10.1016/s0010-2180(00)00228-5)>. 9

HUGHES, K. J.; TOMLIN, A. S.; DUPONT, V. A.; POURKASHANIAN, M. Experimental and modelling study of sulfur and nitrogen doped premixed methane flames at low pressure. *Faraday Discussions*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 119, n. 1, p. 337–352, set. 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b102061g>>. 9

HUGHES, K. J.; TURÁNYI, T.; CLAGUE, A. R.; PILLING, M. J. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley, v. 33, n. 9, p. 513–538, ago. 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/kin.1048>>. 9

HULGAARD, T.; DAM-JOHANSEN, K. Homogeneous nitrous oxide formation and destruction under combustion conditions. *AIChE Journal*, Wiley, v. 39, n. 8, p. 1342–1354, ago. 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aic.690390811>>. 42, 43

- JONES, W.; LINDSTEDT, R. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 73, n. 3, p. 233–249, set. 1988. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(88\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(88)90021-1)>. 54
- KRISTENSEN, P. G.; GLARBORG, P.; DAM-JOHANSEN, K. Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 107, n. 3, p. 211–222, nov. 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0010-2180\(96\)00081-8](https://doi.org/10.1016/s0010-2180(96)00081-8)>. 15, 17, 19
- LU, T.; LAW, C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier BV, v. 30, n. 1, p. 1333–1341, jan. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.145>>. 47
- LU, T.; LAW, C. K. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier BV, v. 35, n. 2, p. 192–215, abr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.10.002>>. 1, 2, 47
- LYON, R. K. The NH<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley, v. 8, n. 2, p. 315–318, mar. 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/kin.550080213>>. 25
- MAIO, G. *Pollutant prediction in numerical simulations of laminar and turbulent flames using virtual chemistry*. Tese (Doutorado) — Université Paris-Saclay, 2020. Chemical and Process Engineering. English. NNT:2020UPASC003. tel-02893174. 3, 56
- MAIO, G.; CAILLER, M.; CUOCI, A.; FIORINA, B. A virtual chemical mechanism for prediction of NO emissions from flames. *Combustion Theory and Modelling*, Informa UK Limited, v. 24, n. 5, p. 872–902, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/13647830.2020.1772509>>. 3, 56
- MCBRIDE, B. J.; GORDON, S. D.; RENO, M. A. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. In: NASA-TM-4513. [S.l.], 1993. 57, 59
- MESTAS, P.; CLAYTON, P.; NIEMEYER, K. pyMARS: automatically reducing chemical kinetic models in Python. *Journal of Open Source Software*, v. 4, n. 41, p. 1543, set. 2019. 6
- MESTAS, P. O.; CLAYTON, P.; NIEMEYER, K. E. *pyMARS v1.1.0*. 2018. Disponível em: <<https://github.com/Niemeyer-Research-Group/pyMARS>>. 6
- MILLER, J. A.; BRANCH, M. C.; MCLEAN, W. J.; CHANDLER, D. W.; SMOOKE, M. D.; KEE, R. J. The conversion of HCN to NO and N<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-HCN-Ar flames at low pressure. *Symposium (International) on Combustion*, Elsevier BV, v. 20, n. 1, p. 673–684, jan. 1985. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(85\)80557-9](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(85)80557-9)>. 18, 20, 21
- MOORE, C.; NIEMEYER, K. E. Improved chemical kinetic model reduction in pyMARS for liquid propellants. In: *AIAA Propulsion and Energy 2021 Forum*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.2514/6.2021-3635>>. 6

MYERSON, A. L.; TAYLOR, F. R.; FAUNCE, B. G. Ignition limits and products of the multistage flames of propane-nitrogen dioxide mixtures. *Symposium (International) on Combustion*, Elsevier BV, v. 6, n. 1, p. 154–163, jan. 1957. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(57\)80024-1](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(57)80024-1)>. 30

NIEMEYER, K. E.; SUNG, C.-J. Reduced chemistry for a gasoline surrogate valid at engine-relevant conditions. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 29, n. 2, p. 1172–1185, jan. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef5022126>>. 47, 49

NIEMEYER, K. E.; SUNG, C.-J.; RAJU, M. P. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 157, n. 9, p. 1760–1770, set. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.12.022>>. 47

OTOMO, J.; KOSHI, M.; MITSUMORI, T.; IWASAKI, H.; YAMADA, K. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier BV, v. 43, n. 5, p. 3004–3014, fev. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.066>>. 9

PEPIOTDESJARDINS, P.; PITSCHE, H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 154, n. 1-2, p. 67–81, jul. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.020>>. 47

PERRY, R. A.; SIEBERS, D. L. Rapid reduction of nitrogen oxides in exhaust gas streams. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 324, n. 6098, p. 657–658, dez. 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/324657a0>>. 28

PFAHL, U.; ROSS, M.; SHEPHERD, J.; PASAMEHMETOGLU, K.; UNAL, C. Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>–NH<sub>3</sub>–N<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> mixtures. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 123, n. 1-2, p. 140–158, out. 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0010-2180\(00\)00152-8](https://doi.org/10.1016/s0010-2180(00)00152-8)>. 24, 25

RANZI, E.; CAVALLOTTI, C.; CUOCI, A.; FRASSOLDATI, A.; PELUCCHI, M.; FARAVELLI, T. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 162, n. 5, p. 1679–1691, maio 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.030>>. 10

RANZI, E.; FRASSOLDATI, A.; STAGNI, A.; PELUCCHI, M.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T. Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley, v. 46, n. 9, p. 512–542, jul. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/kin.20867>>. 10

RAVIKUMAR, A.; RAJ, A.; IBRAHIM, S.; RAHMAN, R. K.; SHOAIBI, A. A. Kinetic simulations of H<sub>2</sub> production from H<sub>2</sub>S pyrolysis in sulfur recovery units using a detailed reaction mechanism. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 30, n. 12, p. 10823–10834, nov. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01549>>. 10

RONNEY, P. D. Effect of chemistry and transport properties on near-limit flames at microgravity. *Combustion Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 59, n. 1-3, p.

- 123–141, maio 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102208808947092>>. 24, 25
- ROTA, R.; ANTOS, D.; ZANOELO, E.; CARRA, S. Experimental study and kinetic modelling of nitric oxide reduction with ammonia. *Combustion Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 163, n. 1, p. 25–47, fev. 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102200108952150>>. 25
- RUSCIC, B.; PINZON, R. E.; LASZEWSKI, G. von; KODEBOYINA, D.; BURCAT, A.; LEAHY, D.; MONTROY, D.; WAGNER, A. F. Active thermochemical tables: thermochemistry for the 21st century. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 16, p. 561–570, jan. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1742-6596/16/1/078>>. 9
- RUSCIC, B.; PINZON, R. E.; MORTON, M. L.; LASZEWSKI, G. von; BITTNER, S. J.; NIJSURE, S. G.; AMIN, K. A.; MINKOFF, M.; WAGNER, A. F. Introduction to active thermochemical tables: Several “key” enthalpies of formation revisited. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society (ACS), v. 108, n. 45, p. 9979–9997, out. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp047912y>>. 9
- SESHADRI, K.; BAI, X.; PITTSCH, H. Asymptotic structure of rich methane-air flames. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 127, n. 4, p. 2265–2277, dez. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0010-2180\(01\)00327-3](https://doi.org/10.1016/s0010-2180(01)00327-3)>. 73
- SMITH, G. P.; GOLDEN, D. M.; FRENKLACH, M.; MORIARTY, N. W.; EITENEER, B.; GOLDENBERG, M.; BOWMAN, C. T.; HANSON, R. K.; SONG, S.; Gardiner Jr., W. C.; LISSIANSKI, V. V.; QIN, Z. *GRI-Mech mechanism version 3.0 7/30/99*. 1999. Disponível em: <<http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>>. 10
- SONG, Y.; MARRODÁN, L.; VIN, N.; HERBINET, O.; ASSAF, E.; FITTSCHEN, C.; STAGNI, A.; FARAVELLI, T.; ALZUETA, M.; BATTIN-LECLERC, F. The sensitizing effects of NO<sub>2</sub> and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier BV, v. 37, n. 1, p. 667–675, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.115>>. 10
- STORN, R.; PRICE, K. *Journal of Global Optimization*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 4, p. 341–359, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/a:1008202821328>>. 56
- TAKIZAWA, K.; TAKAHASHI, A.; TOKUHASHI, K.; KONDO, S.; SEKIYA, A. Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier BV, v. 155, n. 1-2, p. 144–152, jun. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.089>>. 24, 25
- TIAN, Z.; LI, Y.; ZHANG, L.; GLARBORG, P.; QI, F. An experimental and kinetic modeling study of premixed NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames at low pressure. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 156, n. 7, p. 1413–1426, jul. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.005>>. 10
- TOMLIN, A. S. The use of global uncertainty methods for the evaluation of combustion mechanisms. *Reliability Engineering & System Safety*, Elsevier BV, v. 91, n. 10-11, p. 1219–1231, out. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.res.2005.11.026>>. 9

TURNES, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. 3. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2012. 46

VIRTANEN, P.; GOMMERS, R.; OLIPHANT, T. E.; HABERLAND, M.; REDDY, T.; COURNAPEAU, D.; BUROVSKI, E.; PETERSON, P.; WECKESSER, W.; BRIGHT, J.; WALT, S. J. van der; BRETT, M.; WILSON, J.; MILLMAN, K. J.; MAYOROV, N.; NELSON, A. R. J.; JONES, E.; KERN, R.; LARSON, E.; CAREY, C. J.; POLAT, İ.; FENG, Y.; MOORE, E. W.; VANDERPLAS, J.; LAXALDE, D.; PERKTOLD, J.; CIMRMAN, R.; HENRIKSEN, I.; QUINTERO, E. A.; HARRIS, C. R.; ARCHIBALD, A. M.; RIBEIRO, A. H.; PEDREGOSA, F.; MULBREGT, P. van; VIJAYKUMAR, A.; BARDELLI, A. P.; ROTHBERG, A.; HILBOLL, A.; KLOECKNER, A.; SCOPATZ, A.; LEE, A.; ROKEM, A.; WOODS, C. N.; FULTON, C.; MASSON, C.; HÄGGSTRÖM, C.; FITZGERALD, C.; NICHOLSON, D. A.; HAGEN, D. R.; PASECHNIK, D. V.; OLIVETTI, E.; MARTIN, E.; WIESER, E.; SILVA, F.; LENDERS, F.; WILHELM, F.; YOUNG, G.; PRICE, G. A.; INGOLD, G.-L.; ALLEN, G. E.; LEE, G. R.; AUDREN, H.; PROBST, I.; DIETRICH, J. P.; SILTERRA, J.; WEBBER, J. T.; SLAVIČ, J.; NOTHMAN, J.; BUCHNER, J.; KULICK, J.; SCHÖNBERGER, J. L.; MIRANDA CARDOSO, J. V. de; REIMER, J.; HARRINGTON, J.; RODRÍGUEZ, J. L. C.; NUNEZ-IGLESIAS, J.; KUCZYNSKI, J.; TRITZ, K.; THOMA, M.; NEWVILLE, M.; KÜMMERER, M.; BOLINGBROKE, M.; TARTRE, M.; PAK, M.; SMITH, N. J.; NOWACZYK, N.; SHEBANOV, N.; PAVLYK, O.; BRODTKORB, P. A.; LEE, P.; MCGIBBON, R. T.; FELDBAUER, R.; LEWIS, S.; TYGIER, S.; SIEVERT, S.; VIGNA, S.; PETERSON, S.; MORE, S.; PUDLIK, T.; OSHIMA, T.; PINGEL, T. J.; ROBITAILLE, T. P.; SPURA, T.; JONES, T. R.; CERA, T.; LESLIE, T.; ZITO, T.; KRAUSS, T.; UPADHYAY, U.; HALCHENKO, Y. O.; AND, Y. V.-B. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in python. *Nature Methods*, Springer Science and Business Media LLC, v. 17, n. 3, p. 261–272, fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>>. 6, 56

WENDT, J.; STERNLING, C.; MATOVICH, M. Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection. *Symposium (International) on Combustion*, Elsevier BV, v. 14, n. 1, p. 897–904, jan. 1973. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(73\)80082-7](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(73)80082-7)>. 30

WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. *Combustion Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 27, n. 1-2, p. 31–43, dez. 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102208108946970>>. 54

ZAKAZNOV, V. F.; KURSHEVA, L. A.; FEDINA, Z. I. Determination of normal flame velocity and critical diameter of flame extinction in ammonia-air mixture. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 6, p. 710–713, nov. 1978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf00786097>>. 24, 25

ZHANG, Y.; MATHIEU, O.; PETERSEN, E. L.; BOURQUE, G.; CURRAN, H. J. Assessing the predictions of a NO<sub>x</sub> kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 182, p. 122–141, ago. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.03.019>>. 10

ZHOU, C. R.; SENDT, K.; HAYNES, B. S. Experimental and kinetic modelling study of h<sub>2</sub>s oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier BV, v. 34, n. 1, p. 625–632, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.083>>. 10