



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ  
Setor de Tecnologia

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos três dias do mês de fevereiro de 2011, na Sala do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Setor de Tecnologia no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. Éverton Fernando Zanoelo, professor orientador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a décima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Éverton Fernando Zanoelo (PPGEQ/UFPR); Marcos Lúcio Corazza (PPGEQ/UFPR); Luiz Augusto da Cruz Meleiro (DEQ/UFRRJ). Às 08h30min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Ana Flávia Ariello** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Simulação de Auto-Ignição e Propagação de Chamas Laminares de Etanol, N-Heptano e Iso-Octano com Modelos Cinéticos Detalhados”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 03 de fevereiro de 2011.

Prof. Dr. Éverton Fernando Zanoelo  
(PPGEQ/UFPR) – Orientador

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza  
(PPGEQ/UFPR) – Membro

Prof. Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro  
(DEQ/UFRRJ) – Membro

ANA FLÁVIA ARIELLO

**SIMULAÇÃO DE AUTO-IGNIÇÃO E PROPAGAÇÃO DE CHAMAS LAMINARES  
DE ETANOL, N-HEPTANO E ISOCTANO COM MODELOS CINÉTICOS  
DETALHADOS**

CURITIBA

2010

ANA FLÁVIA ARIELLO

**SIMULAÇÃO DE AUTO-IGNIÇÃO E PROPAGAÇÃO DE CHAMAS LAMINARES  
DE ETANOL, N-HEPTANO E ISOCTANO COM MODELOS CINÉTICOS  
DETALHADOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Everton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2010

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas e pela força para que eu pudesse concluir mais uma etapa em minha vida.

Ao meu orientador, professor Dr. Everton Fernando Zanoelo, pela orientação, dedicação e por todo o ensinamento transmitido.

A minha família e amigos.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, acreditaram e me incentivaram a correr atrás dos meus ideais.

## RESUMO

Diferentes modelos cinéticos detalhados envolvendo entre 46 a 1034 espécies e 235 a 4235 reações elementares foram utilizados para investigação teórica dos fenômenos de auto-ignição e propagação de chamas laminares de etanol, n-heptano e isoctano. Simulações em reatores tubulares ideais (PFR) de volume constante foram realizadas para reproduzir temperaturas de auto-ignição (TAI) e atrasos de ignição (AI) encontrados experimentalmente em vasos explosivos e em tubos de choque, respectivamente. Perfis de concentração de espécies estáveis ( $H_2O$ ,  $CO$  e  $O_2$ ) durante a oxidação dos combustíveis mencionados em PFR's a pressão constante e reatores de mistura perfeita (PSR) também foram calculados. Resultados experimentais e estimados das referidas variáveis foram comparados a fim de verificar a validade dos modelos cinéticos investigados. Dois modelos cinéticos detalhados para oxidação de etanol (1E) e gasolina (1LT) foram selecionados a partir desta análise, e utilizados para cálculo de propagação de chamas livres, pré-misturadas, homogêneas, adiabáticas, estacionárias e unidimensionais de etanol, n-heptano e isoctano. Um sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes de balanços de massa e energia foi empregado no cálculo das velocidades de chama. As mencionadas equações são idênticas às encontradas para representar um PFR de volume constante, porém consideram termos de dispersão axial e de condução de calor da mistura. Os dois modelos cinéticos selecionados reproduziram os resultados experimentais das propriedades investigadas com desvios reduzidos, sem envolver qualquer procedimento de ajuste de parâmetros. A consistência dos modelos 1E e 1LT permite que os mesmos sejam aplicados para desenvolvimento de um mecanismo detalhado para combustão de misturas de etanol, n-heptano e isoctano. Este modelo alternativo seria de grande utilidade na definição de procedimentos de prevenção de explosões ou incêndios nas crescentes operações de estocagem e transporte de misturas comerciais de bioetanol-gasolina, bem como na definição de condições ótimas de queima destas misturas com o objetivo de maximizar a geração de energia ou trabalho e reduzir emissões de poluentes como  $CO$ ,  $NO_x$  e hidrocarbonetos não-queimados.

## ABSTRACT

Different detailed kinetic models with a number of elementary reactions in the range of 235 to 4235 involving between 46 and 1034 chemical species were used to investigate theoretically the autoignition and freely propagating laminar flames of ethanol, n-heptane and iso-octane. Simulations in ideal tubular reactors at constant volume were performed to reproduce data of autoignition temperatures and ignition delays experimentally found in explosion vessels and shock tubes, respectively. Concentration profiles of stable chemical species ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$ ) for the oxidation of the investigated fuels in plug flow reactors at constant pressure and in continuous stirred reactors were also estimated. Experimental and calculated results of the aforementioned variables were compared in order to verify the reliability of the detailed kinetic models. Based on this comparison two kinetic models for ethanol (1E) and gasoline oxidation (1LT) were elected to calculate premixed, steady, homogenous, adiabatic and one-dimensional flame propagation of ethanol, n-heptane and iso-octane. A system of ordinary differential equations emerged from mass and energy balances were applied to compute the flame speeds at these conditions. These models are identical to those founds to represent reactions in a plug flow reactor at constant volume, but they take terms of axial dispersion and thermal conduction of the mixture into account. Both the chosen detailed kinetic models for ethanol and gasoline oxidation correctly reproduced the experimental results of the investigated properties without involving any procedure of tuning. The reliability of the model 1E and 1LT allows applying them for the development of a detailed kinetic mechanism for combustion of blends of ethanol, n-heptane and iso-octane. This novel kinetic model would be useful to define procedures to prevent explosions and fires in the growing storage and transport operations of commercial mixtures of bioethanol-gasoline. Moreover it would be an important tool to optimize industrial burning operations in order to maximize energy and work production or to reduce emission of pollutants, such as  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  and unburned hydrocarbons.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática de um processo de auto-ignição (detonação ou <i>knock</i> ) em um motor de combustão interna por centelha.....	5
Figura 2.2. Esquema de cálculo dos limites inferior (LII) e superior (LSI) de inflamabilidade a partir de velocidades laminares de chama.....	9
Figura 2.3. Esquema para cálculo de velocidade laminar de chama em queimador de Bunsen.....	12
Figura 2.4. Esquema para cálculo de velocidade laminar de chama em tubo cilíndrico transparente.....	13
Figura 2.5. Esquema para cálculo de velocidade laminar de chama pelo método da bolha de sabão.....	14
Figura 2.6. Variação típica de temperatura em uma chama laminar.....	17
Figura 3.1. Esquema representativo das fronteiras da zona de reação.....	31
Figura 4.1. Temperatura de auto-ignição de etanol calculada (barras) e experimental média (linha) considerando dados da literatura (Salvi, 1968; Thompson, 1929; Smith e Stinson, 1952; Goldenberg e Macedo, 1994; API, 1998; Hansen et al., 2005; Mujumdar, 2006; Quintiere, 2006). $\tau=900$ s; $P_f=1$ atm, $x_{C_2H_5OH}=0,0654$ e ar para completar.....	33
Figura 4.2. Temperatura de auto-ignição da gasolina com 100% de octanagem (barras claras) e somente com n-heptano (barras escuras) calculada e experimental média (linha) considerando dados da literatura (Salvi, 1968; Mujumdar, 2006; Quintiere, 2006). $\tau=900$ s; $P_f=1$ atm, ar e $x_{NC_7H_{16}}=0,0187$ ou $x_{C_8H_{18}}=0,0165$ .....	33

Figura 4.3. Atraso de ignição experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=1$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,0143$ ,  $x_{O_2}=0,0857$  e Ar ou  $N_2$ .....35

Figura 4.4. Atraso de ignição experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=2$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,0143$ ,  $x_{O_2}=0,0857$  e Ar ou  $N_2$ .....35

Figura 4.5. Atraso de ignição experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=1$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,025$ ,  $x_{O_2}=0,075$  e Ar ou  $N_2$ .....36

Figura 4.6. Atraso de ignição de experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=2$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,025$ ,  $x_{O_2}=0,075$  e Ar ou  $N_2$ .....37

Figura 4.7. Atraso de ignição do n-heptano experimental (Smith et al., 2005) (símbolos) e calculado (linhas). Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua; modelo 3G: linha pontilhada. Condições experimentais:  $\tau=0,001$  s;  $P=1,05$  atm, 0,4% de n- $C_7H_{16}$ , 4,4% de  $O_2$  e 95,2% de argônio ou nitrogênio.....39

Figura 4.8. Atraso de ignição do isoctano experimental (Vermeer et al., 1972) (símbolos) e calculado (linhas). Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha

contínua; modelo 3G: linha pontilhada. Condições experimentais:  $\tau=0,01$  s;  $P=2,1$  atm, 2,2% de iso-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, 27,8% de O<sub>2</sub> e 70% de argônio ou nitrogênio.....40

Figura 4.9. Percentual molar de etanol experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil deslocado de -15 ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais:  $\tau=0,072$  s;  $T_f=1092$  K;  $P=1$  atm, 0,565% de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 2,786% de O<sub>2</sub> e 96,649% de N<sub>2</sub>.....41

Figura 4.10. Percentual molar de O<sub>2</sub> experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil deslocado de -15 ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais: reportadas na Figura 4.9.....42

Figura 4.11. Percentual molar de H<sub>2</sub>O experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil deslocado de -15 ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais: reportadas na Figura 4.9.....42

Figura 4.12. Percentual molar de CO experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil deslocado de -15 ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais: reportadas na Figura 4.9.....43

Figura 4.13. Percentual molar de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> experimental (Held et al., 1997) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha

tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $\tau=0,45$  s;  $T_f=1075$  K;  $P=3$  atm, 0,113% de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 1,58% de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> até 100%.....44

Figura 4.14. Percentual molar de O<sub>2</sub> experimental (Held et al., 1997) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.13.....45

Figura 4.15. Percentual molar de i-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de -40 ms) em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $\tau=0,12$  s;  $T_f=1080$  K;  $P=1$  atm, 0,14% de i-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, 1,73% de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> até 100%.....45

Figura 4.16. Percentual molar de CO experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de -40 ms) em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.15.....46

Figura 4.17. Percentual molar de CH<sub>4</sub> experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de -40 ms) em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.15.....46

Figura 4.18. Percentual molar de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de -40 ms) em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.15.....47

Figura 4.19. Percentual molar de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $T=950$  K;  $P=1$  atm, 0,15% de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 8,25% de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> até 100%.....48

Figura 4.20. Percentual molar de CO experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.19.....49

Figura 4.21. Percentual molar de CH<sub>4</sub> experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.19.....49

Figura 4.22. Percentual molar de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.19.....50

Figura 4.23. Percentual molar de i-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> experimental (Simon et al., 1996; Côme et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $T=923$  K;  $P=0,29$  atm, 9,5% de i-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, 19% de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> até 100%.....50

Figura 4.24. Percentual molar de O<sub>2</sub> experimental (Simon et al., 1996; Côme et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: especificadas na Figura 4.23.....51

Figura 4.25. Percentual molar de CO experimental (Simon et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: especificadas na Figura 4.23.....51

Figura 4.26. Percentual molar de H<sub>2</sub>O experimental (Simon et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: especificadas na Figura 4.23.....52

Figura 4.27. Velocidade laminar de chama de ar-etanol. Losangos: experimentos de Gulder (1982); triângulos: experimentos de Egolfopoulos et al. (1992); linha contínua: Modelo 1E. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.....53

Figura 4.28. Velocidade laminar de chama de n-heptano com ar. Losangos: experimentos de Davis e Law, (1998); triângulos: experimentos de Kwon et al., (2000); círculos: Huong et al., (2004); linha contínua: Modelo 1LT. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.....53

Figura 4.29. Velocidade laminar de chama de isoctano com ar. Losangos: experimentos de Davis e Law, (1998); triângulos: experimentos de Kwon et al., (2000); círculos: Huong et al., (2004); linha contínua: Modelo 1LT. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.....54

Figura 4.30. Velocidade laminar de chama de gasolina padrão com 90% de octanagem. Losangos: Huong et al., (2004); linha contínua: Modelo 1LT. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.....55

Figura 4.31. Comparação entre as velocidades de chama de etanol, n-heptano e isoctano. Símbolos: médias dos resultados experimentais considerados nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29; linhas: resultados calculados.....56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Modelos cinéticos detalhados para combustão de etanol e gasolina..	20
Tabela 3.2. Dados de temperatura de auto-ignição de etanol e gasolina.....	21
Tabela 3.3. Investigações experimentais de determinação de atraso de ignição de etanol em tubos de choque com as respectivas condições de operação.....	22
Tabela 3.4. Investigações de auto-ignição de n-heptano em tubos de choque e respectivas condições de operação adotadas nos experimentos.....	22
Tabela 3.5. Investigações experimentais de auto-ignição de isoctano em tubos de choque e respectivas condições de operação adotadas.....	22
Tabela 3.6. Investigações experimentais de oxidação de $C_2H_5OH$ , n- $C_7H_{16}$ e i- $C_8H_{18}$ em reatores tubulares, e respectivas condições de operação adotadas.....	24
Tabela 3.7. Investigações experimentais de oxidação de n- $C_7H_{16}$ e i- $C_8H_{18}$ em reatores de mistura, e respectivas condições de operação adotadas.....	24

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

$A_f$  – Área lateral da chama ( $m^2$ );

$AI$  – Atraso de ignição;

$A_t$  – Área da seção transversal do tubo de alimentação da mistura ( $m^2$ );

$\alpha$  – Ângulo de inclinação do cone de chama com o eixo do queimador;

$\beta$  – Termo de simplificação da equação 2.11 ( $\beta = \lambda/\rho_i C_p$ );

$C_p$  – Calor específico a pressão constante da mistura combustível/ar (eq. 2.11) ( $J/kg.K$ );

$C_{p,k}$  – Calor específico a pressão constante da k-ésima espécie (eq. 3.5) ( $J/kg.K$ );

$C_v$  – Calor específico a volume constante ( $J/kg.K$ );

$C_{v,k}$  – Calor específico a volume constante da k-ésima espécie (eq. 3.6) ( $J/kg.K$ );

$D_k$  – Coeficiente de difusão da k-ésima espécie na mistura multicomponente ( $m^2/s$ );

$D_{k,l}$  – Coeficiente de difusão da k-ésima espécie em uma mistura binária ( $m^2/s$ );

$D_{KT}$  – Difusividade térmica ( $m^2/s$ );

$\delta$  – Espessura da zona de reação;

$E_a$  – Energia de ativação da reação ( $J$ );

$e_k$  – Energia interna da k-ésima espécie (Eq. 3.3) ( $J/kg$ );

$est$  – Condição estequiométrica;

$\phi$  – Razão equivalente;

$h$  – Altura do cone de chama ( $m$ );

$h_k$  – Entalpia da k-ésima espécie ( $J/kg$ );

$i$  – coeficiente (Eqs. 3.7 e 3.8) que corresponde às condições iniciais definidas;

$k_0$  – Fator de frequência para a reação (equação de Arrhenius);

$l$  – Altura lateral do cone de chama ( $m$ );

LII – Limite inferior de inflamabilidade;

LSI – Limite superior de inflamabilidade;

$\lambda$  – Condutividade térmica da mistura ( $W/mK$ );

$\dot{M}$  – Fluxo mássico ( $kg/m^2s$ );

$P$  – Pressão da mistura ( $atm$ );

$P_i$  – Pressão inicial da mistura ( $atm$ );

$q$  – Calor perdido ao longo do reator (Eq. 3.8) (J/s);  
 $Q$  – Vazão volumétrica da mistura combustível/ar ( $\text{m}^3/\text{s}$ );  
 $r$  – Raio da base do cone de chama;  
 $R$  – Constante universal dos gases (8,31 J/molK);  
 $r_i$  e  $r_f$  – Raio inicial e final da bolha de sabão, respectivamente (Eq. 2.8);  
 $\rho$  - Densidade mássica da mistura ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );  
 $\rho_i$  - Densidade mássica da espécie  $i$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );  
 $S$  – Velocidade da chama (m/s ou cm/s);  
 $t$  – Tempo espacial (s);  
 $T$  – Temperatura da mistura não queimada (Eq. 2.10) (K);  
 $T_a$  – Temperatura de auto-ignição do combustível (K);  
 $T_i$  – Temperatura inicial dos produtos da reação (reagentes) (K);  
 $T_{AI}$  – Temperatura de auto-ignição;  
 $\tau$  - Tempo de reação (s);  
 $u$  – Velocidade da mistura reagente no tubo (m/s ou cm/s);  
 $v_0$  – Velocidade de frente de combustão em tubo cilíndrico transparente (m/s);  
 $V_c$  – Coeficiente de correção da Equação (3.12);  
 $V_k$  – Velocidade de difusão da  $k$ -ésima espécie (m/s);  
 $w_k$  – taxa de consumo/produção da  $k$ -ésima espécie ( $\text{kmol}/\text{m}^3\text{s}$ );  
 $W$  – Peso molecular da mistura (kg/kmol);  
 $W_k$  – Peso molecular da  $k$ -ésima espécie (kg/kmol);  
 $x$  – direção característica da propagação da chama;  
 $X_f$  – Fração molar do combustível;  
 $X_{O_2}$  – Fração molar do oxigênio;  
 $X_k$  – Fração molar da  $k$ -ésima espécie;  
 $Y_k$  – Fração mássica da  $k$ -ésima espécie;

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 AUTO-IGNIÇÃO: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DE PARÂMETROS RELACIONADOS A ESTE FENÔMENO.....	3
2.2 PROPAGAÇÃO DE CHAMAS LAMINARES: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DE VELOCIDADE LAMINAR DE CHAMA.....	7
2.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE DETERMINAÇÃO DE VELOCIDADE LAMINAR DE CHAMA.....	10
2.3.1 Queimador de Bunsen.....	10
2.3.2 Tubo Cilíndrico Transparente.....	13
2.3.3 Bolha de Sabão e Bomba Esférica.....	14
2.4 MÉTODOS DE CÁLCULO DE VELOCIDADE LAMINAR DE CHAMA.....	16
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
3.1 MODELOS CINÉTICOS DETALHADOS.....	19
3.2 DADOS EXPERIMENTAIS DE REFERÊNCIA.....	21
3.4 EQUACIONAMENTO.....	25
MATEMÁTICO E SOLUÇÃO DOS MODELOS.....	25
3.4.1 Oxidação em Reatores Tubulares Ideais (PFR).....	25
3.4.2 Oxidação em Reatores Contínuos de Mistura Perfeita (PSR).....	27
3.4.3 Propagação de Chamas Unidimensionais.....	28
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>32</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>59</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A auto-ignição é um evento espontâneo de combustão observado quando uma mistura combustível-oxidante é submetida por um determinado intervalo de tempo a uma fonte de calor fornecida por uma superfície, um objeto ou uma corrente de gás. A temperatura de auto-ignição e o atraso de ignição são os principais parâmetros de inflamabilidade associados ao fenômeno. Dentre as inúmeras aplicações em engenharia, estes dados são requeridos para o projeto e operação segura de equipamentos envolvendo espécies químicas inflamáveis, como referência em ações preventivas para evitar a detonação em motores de combustão interna por centelha, no desenvolvimento de antidetonantes e na investigação de motores alternativos de combustão que propiciem melhor desempenho e redução de emissões de gases poluentes.

A velocidade laminar de chama é por sua vez o parâmetro característica do fenômeno de deflagração, e é definida como a velocidade de uma mistura reagente que se move em direção normal à superfície da chama, ou simplesmente o volume de gases não-queimados por unidade de tempo dividido pela área da chama. Entre outros propósitos, esta variável é de suma importância para estabilização de chamas em queimadores de gases, para dimensionamento de sistemas de prevenção de incêndios e explosões, para cálculo de limites de inflamabilidade e para modelagem de combustão turbulenta.

O objetivo deste trabalho é simular os fenômenos reportados acima com o propósito de calcular as temperaturas de auto-ignição, atraso de ignição e velocidade laminar de chama de etanol, n-heptano e isoctano, além da estimativa de perfis de concentração de espécies estáveis durante a oxidação dos referidos combustíveis em reatores contínuos ideais. As equações que governam os fenômeno de auto-ignição e de propagação de uma chama unidimensional, pré-misturada e adiabática são essencialmente representadas por um balanço de energia, um balanço de massa por espécie e uma equação de estado. Neste sentido, o cálculo das variáveis de interesse requer basicamente a solução de um sistema algébrico-diferencial, a qual demanda o conhecimento de propriedades de transporte, termodinâmicas e parâmetros cinéticos, além de mecanismos

detalhados para descrição do complexo conjunto de reações ocorrendo simultaneamente durante a combustão.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O propósito deste capítulo é descrever os fenômenos de auto-ignição e de propagação de chamas laminares. O conceito e a importância da temperatura de auto-ignição, atraso de ignição, limites de inflamabilidade e velocidade laminar de chama, os quais são parâmetros relacionados aos fenômenos investigados, são aspectos adicionais que serão abordados neste capítulo. Em uma última seção serão considerados os principais métodos experimentais e teóricos reportados na literatura para determinação de velocidade laminar de chama.

### 2.1 AUTO-IGNIÇÃO: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DE PARÂMETROS RELACIONADOS A ESTE FENÔMENO

A auto-ignição é um processo espontâneo que ocorre na ausência de fontes externas de ignição, como centelhas, chamas piloto, arcos-voltaicos e fios quentes (Kuo, 1986). De acordo com Spalding (1979), este fenômeno pode ser observado quando uma mistura reativa com concentração de combustível dentro dos limites de inflamabilidade é submetida por um certo intervalo de tempo a uma condição particular de temperatura e pressão. Nestes casos, o agente promotor da auto-ignição é o calor fornecido por uma superfície, um objeto ou uma corrente de gás em contato com a mistura reacional (Strehlow, 1985). O aumento rápido da temperatura e da pressão, o aparecimento de uma chama, e a emissão de radiação visível são as principais evidências da ocorrência do evento (Kuo, 1986).

Visto que a ignição espontânea é dependente de um certo tempo de exposição da mistura reacional a um evento térmico, sua ocorrência encontra-se associada a um tempo característico e a uma temperatura crítica referenciados na literatura como atraso de ignição e temperatura de auto-ignição, respectivamente. De acordo com Kuo (1986), o atraso de ignição é o tempo transcorrido entre a exposição da mistura a um estímulo externo e a ignição sustentada. Esta definição não é suficientemente abrangente, pois o fenômeno de retardo não é exclusivamente característico de uma ignição induzida, mas também de um processo de combustão que ocorre na ausência de uma fonte externa de ignição. A temperatura de auto-ignição é por sua vez definida como a menor temperatura

que provoca a queima espontânea de uma mistura contendo uma espécie oxidante e um combustível com concentração dentro dos limites de inflamabilidade. Conceitos ligeiramente diferentes, mas consistentes com a definição apresentada de temperatura de auto-ignição, são reportados por diversos autores (Tetteh et al., 1996; Albahri e George, 2003; Glassman, 1996; Crowl e Louvar, 2002, Norman, 2008). Uma definição complementar relacionada ao mecanismo de auto-ignição, postulada por van't Hoff, assume que esta seria uma temperatura limite que iguala a taxa de calor perdida por condução e a taxa de calor produzida pela reação exotérmica que caracteriza a combustão (Kuo, 1986).

Uma vez explicado o fenômeno de auto-ignição e definidos os principais parâmetros mensuráveis que são utilizados para caracterizá-lo (atraso de ignição e temperatura de auto-ignição), a expectativa é reportar potenciais aplicações da teoria de ignição espontânea para sistemas práticos. No caso particular da temperatura de auto-ignição, pode-se adiantar que o conhecimento da mesma é fundamental para o projeto seguro de equipamentos, de processos e de sistemas de combustão (Norman, 2008). A prevenção de incêndios e explosões em operações com substâncias químicas (Albahri e George, 2003), como transporte e armazenamento (Glassman, 1996), é um caso clássico que demanda dados de temperatura de auto-ignição. O fenômeno de detonação (*knock*) em motores de combustão interna por centelha é outra situação de interesse em engenharia relacionada a auto-ignição de uma mistura comburente. Esta situação é encontrada quando a chama iniciada junto a fonte de ignição propaga-se apenas por uma fração do volume da mistura contida na câmara de combustão, pois a compressão do pistão e o aumento de pressão devido a queima parcial do combustível provocam a auto-ignição abrupta do restante da mistura não queimada (Kuo, 1986; Lämmle, 2006) (ver Figura 2.1). A detonação prematura e descontrolada causa elevações de pressão e temperatura acima das projetadas, as quais não podem ser absorvidas, causando esforços mecânicos em vários elementos do motor, como nos pistões e anéis. Além destes danos irreversíveis ao motor, o fenômeno de detonação provoca redução de rendimento. O

superaquecimento dos eletrodos de ignição, válvulas de escape e cabeçote do pistão contribuem para a auto-ignição. O desenvolvimento de aditivos antidetonantes a serem alimentados em combustíveis com temperatura de auto-ignição baixa, ou seja, mais suscetíveis a sofrerem detonação por aumento da pressão (ex.: gasolinas de baixa octanagem) também é um campo de exploração com interesses práticos vinculado ao fenômeno de auto-ignição (Litzinger, 1990; Liberman et al., 2005; Mehl et al., 2006). Cabe ressaltar que o aumento da pressão provoca uma maior frequência de colisões entre as moléculas, o que ocasiona um abaixamento da temperatura de auto-ignição (Caron et al., 1999; Rota e Zanoelo, 2003; Norman, 2008).

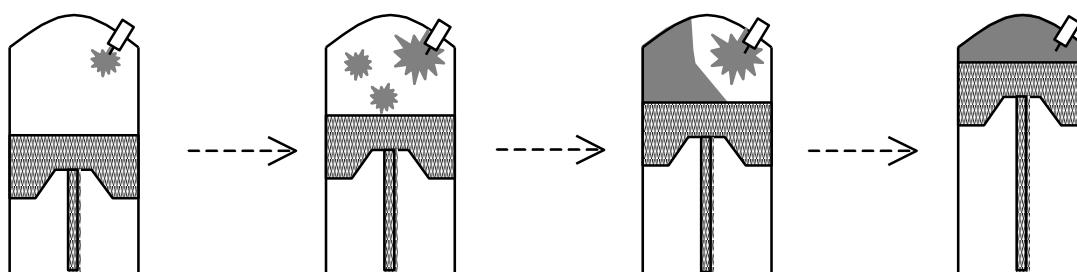


Figura 2.1. Representação esquemática de um processo de auto-ignição (detonação ou *knock*) em um motor de combustão interna por centelha.

Um aspecto importante relacionado a este assunto, vinculado aos combustíveis investigados neste trabalho, é o fato de que o índice de octanagem reflete a resistência que um combustível apresenta em queimar espontaneamente. Devido a baixa temperatura de auto-ignição do n-heptano ( $\approx 500 \pm 16$  K) (Salvi, 1968, Cheremisinoff, 2000; Mujumdar, 2006; Quintiere, 2006; Glassman, 2008), o que contribui para o indesejável fenômeno de detonação, quando comparado ao valor da mesma propriedade do isoctano ( $\approx 747 \pm 61$  K) (Glassman, 2008), estes hidrocarbonetos foram tomados como padrão para definição do índice de octanagem. Desta forma, gasolinas com 0 e 100% de octanagem apresentam resistências a auto-ignição análogas as encontradas para o n-heptano e isoctano, respectivamente. Estas espécies também são empregadas como substitutos

(*surrogates*) da gasolina no desenvolvimento de modelos cinéticos detalhados para descrição de fenômenos oxidativos e de auto-ignição envolvendo este combustível comercial (Battin-Leclerc, 2008). Além de propriedades de auto-ignição similares ao do combustível original, os combustíveis de referência, ou substitutos, empregados para investigações de mecanismos cinéticos de combustão, devem apresentar uma série de características reportadas na literatura (Battin-Leclerc, 2008), segundo uma estratégia detalhadamente definida por Violi et al. (2002) e Ranzi (2006). A cinética de oxidação de gasolinas com octanagens intermediárias (entre 0 e 100 %) pode ser estudada por utilização de misturas de n-heptano e isoctano. Em resumo, estes fatos destacam a importância da cinética de oxidação do n-heptano e isoctano em investigações teóricas focadas em algum aspecto relacionado à combustão de gasolina, como sua propensão a detonação (auto-ignição) em motores de ignição por centelha (Chaos et al., 2007).

Retornando a importância prática do fenômeno de auto-ignição, cabe ainda ressaltar que o atraso de ignição é um parâmetro que tem relação com o desempenho de motores de combustão interna, e com a octanagem do combustível. De modo geral, assume-se que um combustível com reduzido retardo de ignição tem alto número de octanos (Leiva et al., 2006), características que proporcionam menor emissão de gases tóxicos, menor ruído e maior homogeneidade de queima (Leiva et al., 2006), com consequente aumento de potência.

A disponibilidade de modelos cinéticos detalhados para simulação de oxidação e auto-ignição de combustíveis, validados por dados experimentais de temperatura de auto-ignição, atraso de ignição, perfis de concentração em reatores ideais e de velocidade laminar de chama, permite a aplicação dos mesmos com diferentes propósitos práticos. Dentre estes, destacam-se a investigação da formação de matéria particulada (*SOOT*) (principalmente durante a combustão de óleo diesel) (Richter e Howard, 2000; McEnally et al., 2006), a redução de poluentes atmosféricos como monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio (Battin-Leclerc, 2008), cujos efeitos negativos são extensivamente

reportados na literatura (ex.: Zanoelo, 2000), e a simulação e otimização de combustão em motores inovadores, como os motores de ignição por compressão de cargas homogêneas (HCCI) (Battin-Leclerc, 2008). Os principais efeitos negativos da matéria particulada anteriormente mencionada são a redução do tempo de vida útil de rotores de turbinas devido a erosão e a adsorção de espécies carcinogênicas formadas na combustão de diesel (por exemplo), durante o processo de nucleação da matéria particulada (Glassman, 1996). O interesse em motores alternativos como o acima mencionado, e outros reportados na literatura (Nagore, 2003), é motivado pela necessidade de aumentar a eficiência e desempenho das operações de combustão e ao mesmo tempo reduzir a formação de poluentes (Curran et al., 2002).

## 2.2 PROPAGAÇÃO DE CHAMAS LAMINARES: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DE VELOCIDADE LAMINAR DE CHAMA

A velocidade laminar de chama é definida como a velocidade da mistura reagente que se move em direção normal à superfície da chama (Lewis e von Elbe, 1961; Salvi, 1968; Strehlow, 1985; Kuo, 1986), ou simplesmente o volume de gases não-queimados por unidade de tempo dividido pela área da chama. Na definição anterior, a chama também é tratada como onda de combustão (Kuo, 1986), frente de reação ou onda exotérmica de reação (Strehlow, 1985). A velocidade laminar de chama é um processo característico do fenômeno de deflagração, ou seja, quando a onda de combustão propaga-se em velocidade subsônica (Vidal et al., 2004). Neste caso, a diferença de pressão entre as zonas fria e quente de reação, assim como de velocidade, temperatura e densidade dos gases, é bem menor do que os mesmos gradientes encontrados em um fenômeno de detonação (Kuo, 1986; Vidal et al., 2004).

A primeira aplicação interessante da velocidade laminar de chama é no cálculo de limites de inflamabilidade. Este parâmetro, já citado no início da seção anterior, define a mínima e máxima fração volumétrica de combustível em uma mistura com oxidante que em contato com uma fonte de ignição provoca a formação de uma chama estável. Ainda que o cálculo desta propriedade não

esteja vinculado aos objetivos deste trabalho, cabe destacar que estes dados são extremamente importantes, pois são utilizados para projetar e operar plantas químicas com segurança, bem como para o transporte seguro das matérias primas e produtos envolvidos nos processos (Bui-Pham et al., 1995; Pfahl et al., 2000; Sung et al., 2001).

O cálculo dos limites de inflamabilidade a partir de velocidades laminares de chama é inspirado na definição mais aceita para este fenômeno (Bui-Pham et al., 1995). Segundo este conceito, estas composições críticas de combustível correspondem a um estado da mistura que impossibilita a propagação estável de uma chama pré-misturada e unidimensional (Spalding, 1957; Law e Egolfopoulos, 1992). Visto que em geral os modelos de cálculo de velocidades de chama, como o que será aplicado nesta investigação, são propostos para sistemas adiabáticos, o que faz com que a chama propague-se para qualquer composição da mistura, assume-se de forma simplificada (Bui-Pham et al., 1995) que os limites de inflamabilidade correspondem as composições críticas de uma mistura que quando em ignição gera uma chama com velocidade inferior a  $5 \text{ cm s}^{-1}$ . A Figura 2.2 representa esquematicamente as razões equivalentes que permitem a identificação dos limites inferior e superior de inflamabilidade, os quais correspondem aos pontos de extinção da chama.

A razão equivalente reportada na Figura 2.2 é estimada pela Equação (2.1), onde  $X_f$  e  $X_{O_2}$  são as frações molares de combustível e de oxigênio, enquanto que o subscrito *est.* no denominador denota a razão entre estas variáveis em uma condição estequiométrica.

$$\phi = \frac{(X_f / X_{O_2})}{(X_f / X_{O_2})_{est.}} \quad (2.1)$$

A velocidade laminar de chama é também envolvida no dimensionamento de queimadores de gases e de sistemas de prevenção de incêndios e explosões. Em ambas as situações o conhecimento desta variável é utilizado com o propósito de estabilizar a chama. Quando este aspecto não é observado pode ocorrer

descolamento ou retorno da frente reacional (Salvi, 1968) com consequências desastrosas aos equipamentos (Quentiere, 2006). Estes fenômenos são característicos de quando a velocidade de alimentação da mistura combustível-oxidante é maior e menor do que a velocidade de chama, respectivamente.

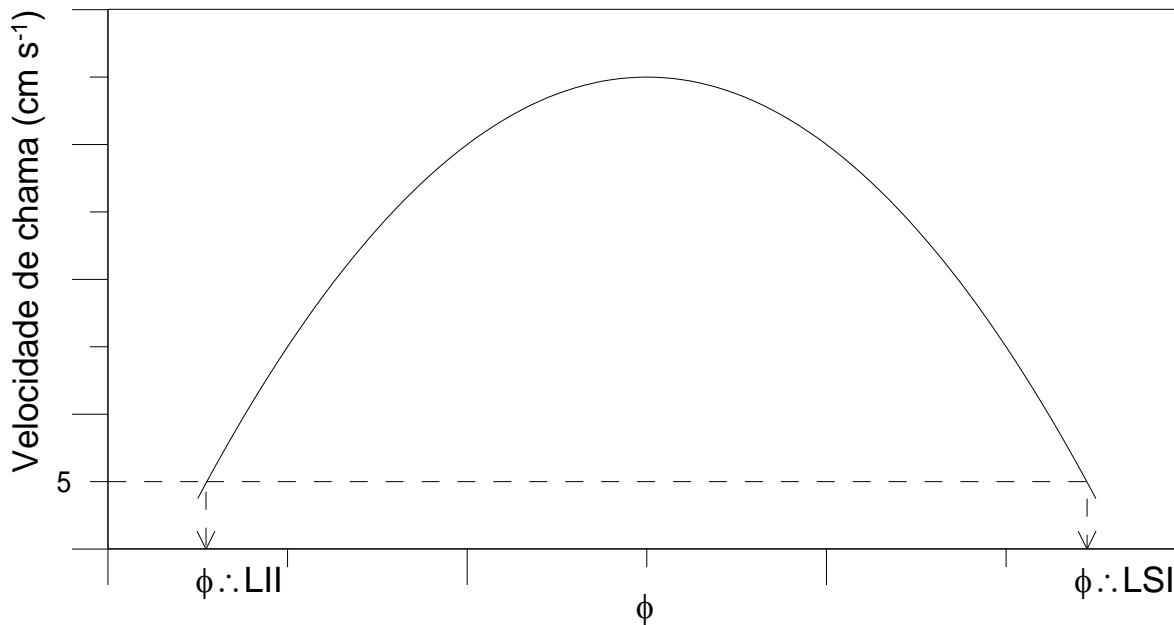


Figura 2.2. Esquema de cálculo dos limites inferior (LII) e superior (LSI) de inflamabilidade a partir de velocidades laminares de chama.

Ainda que o interesse prático de chamas laminares seja reduzido (Salvi, 1968; Vlassov, 2001) as velocidades típicas deste regime são utilizadas para modelagem de combustão turbulenta (Keck, 1982) e servem de referência para estimativas de velocidades turbulentas tipicamente encontradas em equipamentos industriais de combustão. As velocidades turbulentas são muito maiores que as velocidades laminares porque as irregularidades da superfície da chamas em regime turbulento provocam a formação de turbilhões que aumentam drasticamente a área total de chama e a quantidade de mistura queimada por unidade de tempo (Sharma e Mohan, 1984; Vlassov, 2001).

## 2.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE DETERMINAÇÃO DE VELOCIDADE LAMINAR DE CHAMA

Nesta secção serão apresentados apenas alguns métodos clássicos dentre as várias técnicas experimentais de investigação de velocidade laminar de chama. Todos os métodos tratados envolvem chamas pré-misturadas, e as diferenças entre os mesmos limitam-se à técnica de medida da propagação da onda de combustão e ao fato da chama ser considerada estacionária ou em movimento. A maioria dos métodos descritos também requer processos fotográficos para observação da chama, os quais podem ser: *i*) de fotografia direta ou visível; *ii*) de fotografia tipo frente de sombra; *iii*) de fotografia tipo Schlieren; ou *iv*) interferometria (Glassman, 2008). Descrições de outros procedimentos experimentais mais modernos de determinação de velocidade laminar, os quais geralmente envolvem a formação de uma chama estável e plana, como o queimador de chapa plana ou de Spalding, são disponíveis na literatura (Kuo, 1986; Glassman, 1986; Quintiere, 2006).

### 2.3.1 Queimador de Bunsen

O bico de Bunsen é um queimador de chama do tipo pré-misturada, o que significa que uma mistura homogênea de combustível e oxidante é alimentada na câmara de combustão. As chamas desses queimadores são relativamente limpas, pois não provocam fumaça nem depósitos de carbono nas superfícies do queimador em contato com a chama, e geram combustão mais intensa com temperaturas efetivas mais elevadas. O princípio do projeto deste queimador foi incorporado nos fogões, fornos e queimadores de gás (Kuo, 1986).

No bico de Bunsen tradicional, empregado em laboratórios de química, o gás combustível alimentado a partir da base do bico arrasta um pouco de ar primário através de orifícios laterais com regulação manual de abertura. A mistura escoar ao longo do tubo em uma velocidade suficiente para impedir a reversão da chama para dentro do tubo. Assim, a queima ocorre no topo do queimador e a combustão é auxiliada pelo ar secundário ao redor da chama, visto que geralmente o ar primário não é suficiente para a combustão completa do gás.

Neste ponto é preciso evidenciar que o clássico bico de Bunsen descrito acima não pode ser empregado para medida de velocidades laminares de chama, todavia o princípio de queima se mantenha quando da medida desta variável em queimadores de Bunsen. O equacionamento matemático para estimativa de velocidades laminares de chama em queimadores de Bunsen, o qual será descrito a seguir, requer medidas precisas da vazão volumétrica da mistura comburente, assim como a alimentação do combustível e oxidante em um pré-misturador com características diferentes do encontrado em um bico de Bunsen clássico.

Um balanço material em regime permanente entre os pontos 1 e 2 do terminal de queima de um queimador de Bunsen, desenhado na Figura 2.3a, permite o cálculo da velocidade laminar de chama. A Equação (2.2) representa o referido balanço, enquanto que a Equação (2.3) é obtida a partir desta, simplesmente isolando-se a variável que denota a velocidade dos gases não-queimados em direção normal à superfície da chama.

$$(\rho_i u A_t)_1 = (\rho_i S A_f)_2 \quad (2.2)$$

$$S = u \left( \frac{A_t}{A_f} \right) \quad (2.3)$$

A velocidade da mistura reagente no tubo ( $u$ ) é obtida pela razão entre a vazão volumétrica e a área de secção transversal do tubo de alimentação da mistura ( $A_t$ ). Normalmente, a área lateral da chama ( $A_f$ ) é considerada igual a de um cone circular reto, o que permite o cálculo da velocidade de chama com a Equação (2.4).

$$S = \left( \frac{Q}{A_t} \right) \left( \frac{A_t}{A_f} \right) = \frac{Q}{\pi r l} = \frac{Q}{\pi r \sqrt{r^2 + h^2}} \quad (2.4)$$

Uma forma alternativa de cálculo da velocidade laminar de chama em queimadores de Bunsen origina-se no conceito desta propriedade. A Figura 2.3b

demonstra de modo explícito que a velocidade laminar de chama é a componente de velocidade dos gases não-queimados normal à superfície da chama, o que permite escrever a Equação (2.5) (Quintiere, 2006).

$$S = u(\sin \alpha) = \frac{Q}{A_t} (\sin \alpha) = \left(\frac{Q}{\pi r^2}\right) \left(\frac{r}{l}\right) = \frac{Q}{\pi r l} = \frac{Q}{\pi r \sqrt{r^2 + h^2}} \quad (2.5)$$

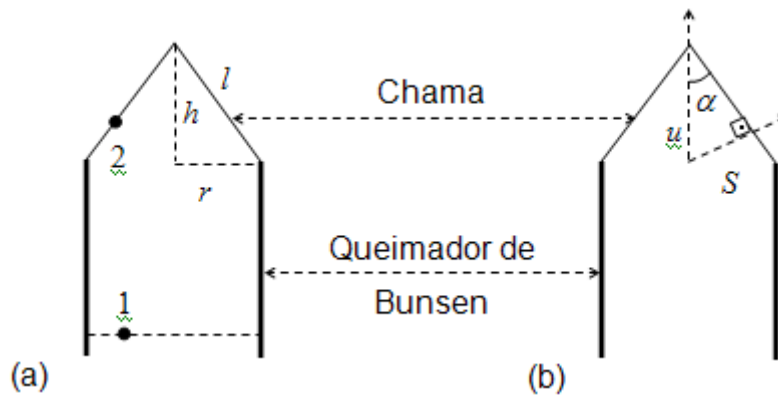


Figura 2.3. Esquema para cálculo de velocidade laminar de chama em queimador de Bunsen.

As vantagens do presente método incluem simplicidade e flexibilidade do equipamento, além de facilidade de adaptação do mesmo para testes em diversas temperaturas e pressões (Ismail, 2000). Dentre as desvantagens, a principal é a incerteza na determinação da área superficial da chama, pois os valores de velocidade calculados com as Equações (2.4) ou (2.5) variam em função do método ótico de medida empregado para definição da área do cone. Outras desvantagens classicamente reportadas na literatura (Glassman, 2008; Kuo, 1986; Carvalho, 2007) são: *i)* o contato difusivo com o ambiente altera a razão combustível oxidante de modo que a velocidade de chama observada pode não representar a razão medida de combustível-ar; *ii)* as temperaturas mais baixas próximas às paredes levam a menores taxas de reação e consequentemente menores velocidades de chama; *iii)* o cone da chama pode atuar como lente no caso de determinação da área superficial da chama com a técnica de sombra, o que causa incerteza no tamanho do cone; *iv)* é possível que ocorra arraste de ar

com retorno da chama no caso de queimadores com grandes diâmetros; v) uma fonte estável de gás é sempre requerida, o que para gases raros ou puros pode ser um problema.

### 2.3.2 Tubo Cilíndrico Transparente

Neste método alimenta-se uma mistura homogênea de ar e combustível em um tubo cilíndrico e transparente cuja extremidade oposta a de entrada destes reagentes é aberta para a atmosfera (Figura 2.4).

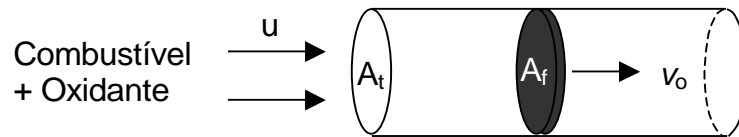


Figura 2.4. Esquema para cálculo de velocidade laminar de chama em tubo cilíndrico transparente.

Se a mistura sofre ignição no terminal de alimentação e a vazão total de reagentes for maior que a velocidade laminar de chama do combustível na condição investigada, ocorrerá a propagação de uma frente de combustão com velocidade  $v_o$  que se desloca no mesmo sentido de escoamento da mistura (descolamento da chama). Um balanço material em um elemento de volume de gás análogo ao delimitado pelos pontos 1 e 2 na Figura 2.3a, porém com movimento da frente de reação, resulta na Equações (2.6) e (2.7).

$$(\rho_i u A_t)_1 = (\rho_i S A_f + \rho_i v_o A_t)_2 \quad (2.6)$$

$$S = (u - v_o) \left( \frac{A_t}{A_f} \right) \quad (2.7)$$

É interessante observar que se a chama for mantida estável por meio da manipulação da vazão da mistura comburente, então  $v_o$  será nula e a Equação (2.7) torna-se idêntica a Equação (2.3), porém com a particularidade de que a

superfície da chama passa a apresentar um formato aproximadamente parabólico (Kuo, 1986) ou planar (Warnatz et al., 2001).

Assim como no caso do queimador de Bunsen, esta técnica apresenta certas limitações ou incertezas principalmente relacionadas a variação de pressão devido a combustão, aos efeitos de parede e a diferença de densidade entre a mistura queimada e não queimada (Kuo, 1986; Glassman, 2008).

### 2.3.3 Bolha de Sabão e Bomba Esférica

No primeiro método utiliza-se uma mistura homogênea combustível-oxidante para formar uma bolha de sabão em torno de um par de eletrodos de ignição (Kuo, 1986), como demonstrado na Figura 2.5.

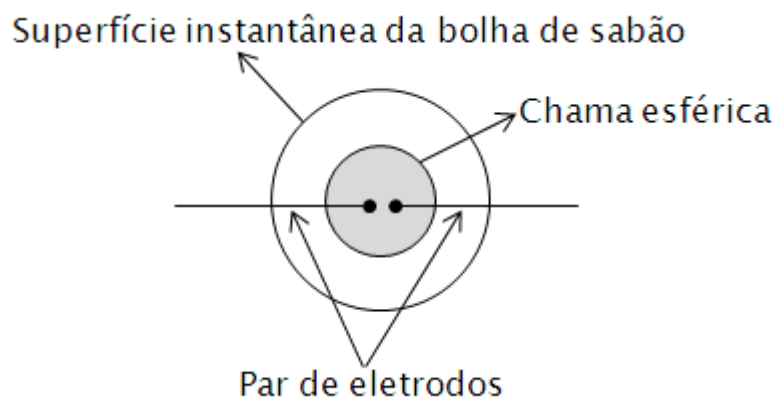


Figura 2.5. Esquema para cálculo de velocidade laminar de chama pelo método da bolha de sabão.

Uma chama esférica se espalha radialmente através da mistura a pressão constante, e o crescimento da frente de chama registrado por meios fotográficos é utilizado para determinar a variável  $v_o$ , necessária para o cálculo da velocidade laminar de chama por meio da Equação (2.8) (Kuo, 1986; Glassman, 2008). Nesta expressão,  $r_i$  e  $r_f$  denotam os raios inicial e final da bolha de sabão, respectivamente.

$$S = \frac{v_o (r_i)^3}{(r_f)^2} \quad (2.8)$$

Uma expressão alternativa à equação acima pode ser obtida igualando-se as vazões mássicas na interface entre os gases não-queimados e queimados (Equação 2.9). Neste caso, a velocidade laminar de chama torna-se proporcional a razão entre a densidade dos gases queimados ( $\rho$ ) e reagentes, ou inversamente proporcional a razão entre a temperatura dos produtos da reação e da mistura não queimada (Equação 2.10).

$$\rho v_o A_f = \rho_i S A_f \quad (2.9)$$

$$S = v_o \frac{\rho}{\rho_i} = v_o \frac{T_i}{T} \quad (2.10)$$

Além das dificuldades óbvias do método, ou seja, medida dos tamanhos inicial e final da bolha no caso de aplicação da Equação (2.8) ou de determinação da temperatura dos gases de combustão caso pretenda-se empregar a Equação (2.10), existem outras desvantagens inerentes ao procedimento experimental adotado que são frequentemente reportadas na literatura (Kuo, 1986).

O método da bomba esférica é similar ao da bolha de sabão, porém diferentemente do procedimento anteriormente descrito, a pressão do sistema varia após a ignição (Carvalho, 2007), pois os experimentos são conduzidos em uma esfera rígida geralmente de 0,3 m de diâmetro. A queima da mistura é iniciada no centro do reservatório e a medida que a chama se propaga, a expansão do gás queimado causa aumento na pressão e na temperatura devido à compressão adiabática. O aumento da temperatura causa aumento contínuo na velocidade de chama do centro para as paredes. Neste método, registros simultâneos do tamanho da zona esférica do gás e da pressão no reservatório

esférico devem ser feitos para possibilitar a determinação da velocidade laminar de chama (Kuo, 1986).

## 2.4 MÉTODOS DE CÁLCULO DE VELOCIDADE LAMINAR DE CHAMA

Várias teorias têm sido propostas na literatura para cálculo de velocidades laminar de chama, as quais todavia podem ser agrupadas em somente quatro classes: 1) teorias térmicas (de Mallard e Le Chatelier; de Damköhler; de Bartholomé; de Emmons, Harr e Strong; de Bechert); 2) teoria completa (de Lewis e von Elbe; de Zeldovich, Frank-Kamenetsky e Semenov; de Boys e Corner; de Hirschfelder e Curtiss; de von Karman e Penner); 3) teorias de difusão (de Tanford e Pease; de van Tiggelen; de Manson; de Gaydon e Wofhard); 4) teoria contemporânea (Kuo, 1986).

Dentre as teorias acima reportadas somente a teoria de Mallard e Le Chatelier, pertencente ao conjunto de teorias térmicas, será apresentada nesta secção. A teoria completa e a teoria de difusão são demasiadamente complexas para serem entendidas com uma descrição simplificada, enquanto que a teoria contemporânea é empregada nos cálculos de velocidade laminar conduzidos nesta investigação e, portanto encontra-se detalhadamente explicada no próximo capítulo.

Na teoria de Mallard e Le Chatelier a variação de temperatura da chama é esquematizada como indicado na Figura 2.4. Esta variação ocorre aproximadamente em uma espessura de 1 mm em uma zona delimitada entre reagentes e produtos de combustão. De acordo com a teoria em questão esta região pode ser dividida entre uma zona de pré-aquecimento dos gases reagentes (não-queimados) e uma zona de reação. O pré-aquecimento dos gases reagentes, os quais se deslocam para a chama a uma velocidade  $S$ , ocorre por condução de calor a partir da zona 2.

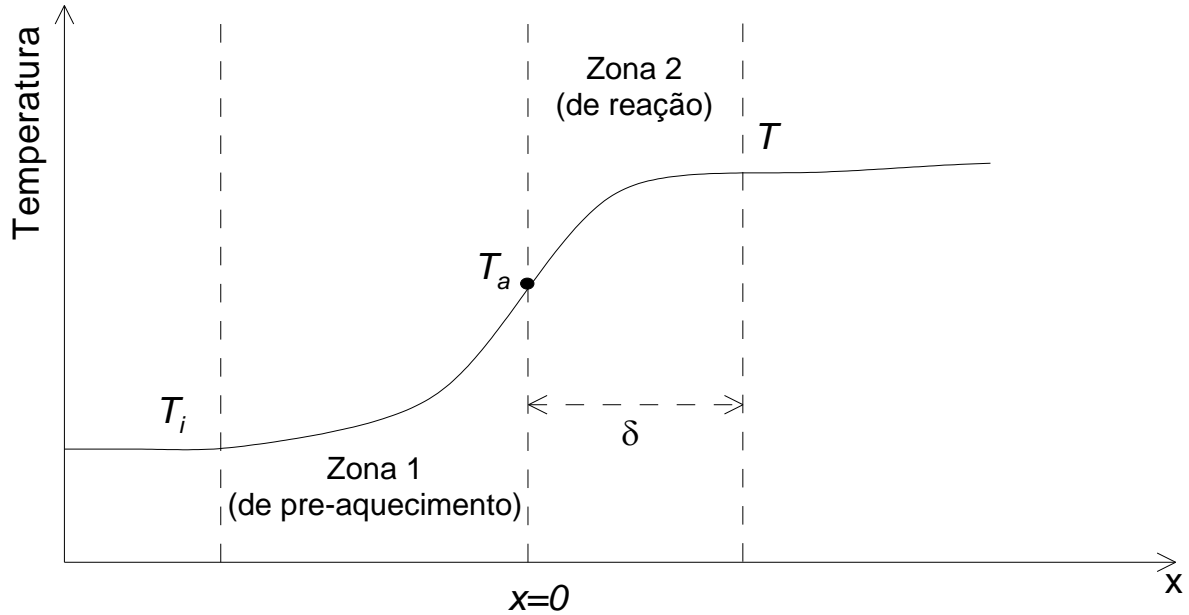


Figura 2.6. Variação típica de temperatura em uma chama laminar

No esquema acima, o limite inferior de temperatura na zona de reação é a temperatura de auto-ignição do combustível,  $T_i$  é a temperatura dos reagentes e  $T$  denota a temperatura dos gases de combustão. Um balanço de energia na zona 1 gera a seguinte equação:

$$(\rho_i S A_f) C_p (T_a - T_i) = \lambda A_f \frac{(T - T_a)}{\delta} \quad (2.11)$$

Assumindo que a espessura da zona de reação é produto da velocidade de chama laminar pelo tempo de reação  $\tau$  isolando a variável  $S$  da Equação (2.11) obtém-se a Equação (2.12).

$$S = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho_i C_p} \left( \frac{T - T_a}{T - T_i} \right) \frac{1}{\tau}} \quad (2.11)$$

Entretanto, se uma única reação irreversível de 1ª ordem puder descrever a queima da mistura combustível, então o tempo de reação é dado pelo inverso da

constante de velocidade desta reação, a qual pode ser representada pela expressão de Arrhenius.

$$S = \sqrt{\beta \left( \frac{T - T_a}{T - T_i} \right) k_o \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right)} \quad (2.12)$$

A Equação (2.12) não é suficientemente representativa do processo de propagação de uma chama laminar, pois os parâmetros cinéticos deste mecanismo global não são conhecidos. Neste sentido, a maior contribuição da teoria de Mallard e Le Chatelier, geralmente apontada na literatura (Kuo, 1986; Warnatz et al., 2001), é de que a mesma reproduz o incremento exponencial da velocidade laminar de chama em função da temperatura, indicado pelo último termo da Equação (2.12).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta inicialmente os modelos cinéticos utilizados para simulação da combustão de etanol e gasolina (3.1 Modelos Cinéticos Detalhados), e em seguida o conjunto de resultados experimentais de referência para validação destes modelos e das rotinas de cálculo das variáveis de interesse (3.2 Dados Experimentais de Referência). O equacionamento matemático e as rotinas comerciais empregadas para solução numérica de equações diferenciais que descrevem a oxidação dos combustíveis investigados em reatores tubulares ideais (PFR) e de mistura perfeita (PSR), assim como a propagação de uma chama unidimensional serão os últimos aspectos abordados neste capítulo (3.3 Equacionamento Matemático e Solução dos Modelos).

#### 3.1 MODELOS CINÉTICOS DETALHADOS

A Tabela 3.1 apresenta os modelos cinéticos detalhados utilizados nesta investigação, os quais são representados por um conjunto de reações elementares envolvendo um grupo de espécies participantes. Os parâmetros da equação de Arrhenius modificada acompanham o modelo. As propriedades termodinâmicas requeridas no cálculo da constante inversa de velocidade foram calculadas usando o código CHEMKIN database (Kee et al., 1990). As propriedades de transporte necessárias para o cálculo da velocidade de chama são reportadas juntamente com os modelos cinéticos nas referências citadas.

Na Tabela abaixo os modelos 1LT e 1HT são indicados para temperaturas inferiores e superiores a 1000 K, respectivamente (Jerzembeck et al., 2009). A divisão do modelo em dois mecanismos têm por principal objetivo reduzir o número de espécies químicas envolvidas na combustão. Ainda que o impacto do número de reações sobre o tempo de simulação não possa ser desprezado, é de fato o número de espécies que incrementa o esforço computacional nos cálculos de auto-ignição de propagação de chamas. Como será visto a seguir, o número de equações nestas simulações é proporcional ao número de espécies químicas, o que demanda um maior número de iterações nos cálculos das concentrações destas espécies.

Tabela 3.1. Modelos cinéticos detalhados para combustão de etanol e gasolina.

Mo- delo	Combus- tível	Nº ele- mentos	Nº espé- cies	Nº rea- ções	Referência
1E	Etanol	4	71	383	Marinov (1999)
2E	Etanol	6	46	235	San Diego Mechanism (2005) (Versão 20051201)
3E	Etanol	4	157	869	Richter e Howard (2002)
4E	Etanol	4	63	367	Battin-Leclerc e Barbe (1997)
1LT	Gasolina	5	203	795	Jerzembeck et al. (2009)
1HT	Gasolina	5	99	461	Jerzembeck et al. (2009)
2G	Gasolina	5	1034	4235	Curran et al. (1998)
3G	Gasolina	4	863	3639	Curran et al. (2002) p/ I-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> + San Diego Mechanism (2002) (Versão 20021001) p/ n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>

A vantagem de utilização de modelos simplificados do ponto-de-vista numérico torna-se mais aparente quanto maior for o volume de controle e mais complexo for o sistema a ser resolvido. No contexto de combustão, simulações em reatores ideais (onde estão incluídos os cálculos de auto-ignição) são os casos mais simples, enquanto que investigações numéricas de queima em equipamentos de escala industrial, com efeitos de mistura entre os reagentes, (onde códigos de fluidodinâmica computacional são requeridos), são os sistemas mais intrincados.

Os mecanismos de combustão a baixas e altas temperaturas para moléculas grandes, como o n-heptano e isoctano, são significativamente diferentes (Jerzembeck et al., 2009), fato que sugeriu a redução do mecanismo para distintas faixas de temperatura.

### 3.2 DADOS EXPERIMENTAIS DE REFERÊNCIA

Dados de temperatura de auto-ignição para os combustíveis investigados estão disponíveis na literatura. Na Tabela 3.2 são apresentados valores desta propriedade utilizados para verificação da validade dos modelos cinéticos apresentados na secção anterior.

Tabela 3.2. Dados de temperatura de auto-ignição de etanol e gasolina.

Combustível	TAI (K)	Referência
Etanol	665	Thompson (1929)
Etanol	665	Smith e Stinson (1952)
Etanol	665	Salvi (1968)
Etanol	693	Goldenberg e Macedo (1994), API (1998)
Etanol	639	Hansen et al. (2005)
Etanol	636	Mujumdar (2006)
Etanol	636-638	Quintiere (2006)
Gasolina 100% octanagem	522	Salvi (1968)
Gasolina 73 % octanagem	700-783	Salvi (1968)
Gasolina	453-729	Mujumdar (2006)
Gasolina	644-723	Quintiere (2006)

As Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam trabalhos experimentais reportados na literatura que obtiveram resultados de atraso de ignição respectivamente para etanol, n-heptano e isoctano em tubos de choque. Salvo raras exceções (ex.: Burcat et al., 1981; Niemitz et al., 1988; Colket e Spadaccini, 2001; Burcat et al., 1981), os dados experimentais de tempo de auto-ignição obtidos em tubos de choque (para os referidos combustíveis) disponíveis para consulta foram apresentados nos trabalhos indicados nas Tabelas 3.3 a 3.5. Dentre as várias investigações consideradas nestas tabelas, somente os atrasos de ignição obtidos por Natarajan e Bhaskaran (1981) para etanol, por Smith et al. (2005) para n-heptano, e por Vermeer et al. (1972) para isoctano foram utilizados para

validações dos modelos cinéticos detalhados para combustão de etanol e gasolina.

Tabela 3.3. Investigações experimentais de determinação de atraso de ignição de etanol em tubos de choque com as respectivas condições de operação.

T (K)	P (atm)	$\phi$	O <sub>2</sub> (%)	Diluyente	Referência
~1290 a ~1670	1-2	0,5-2,0	6,0- 8,57	argônio	Natarajan e Bhaskaran (1981)
~1100 a ~1550	3,4-3,5	0,5-2,0	3,75- 7,5	argônio	Dunphy e Simmie (1991)

Tabela 3.4. Investigações de auto-ignição de n-heptano em tubos de choque e respectivas condições de operação adotadas nos experimentos.

T (K)	P (atm)	$\phi$	O <sub>2</sub> (%)	Diluyente	Referência
650-1200	3,2-42	0,5-3,0	21	N <sub>2</sub>	Cieski e Adomeit (1993)
650-1200	3,2-42	0,5-3,0	-	N <sub>2</sub>	Fieweger et al. (1997)
~1150 a ~1650	1,25-2	0,5-2,0	2,2-8,8	argônio	Horning et al. (2001)
850-1280	15-60	0,5-2,0	21	N <sub>2</sub>	Gauthier et al. (2004)
720-1100	50	0,1-0,4	21	N <sub>2</sub>	Herzler et al. (2005)
1150-1650	1,05-2	0,5-2,0	2,2-8,8	argônio	Smith et al. (2005)
786-1396	9-58	0,25-1,0	21	N <sub>2</sub>	Shen et al. (2009)

Tabela 3.5. Investigações experimentais de auto-ignição de isoctano em tubos de choque e respectivas condições de operação adotadas.

T (K)	P (atm)	$\phi$	O <sub>2</sub> (%)	Diluyente	Referência
1200-1700	1-4	0,989	27,8	argônio	Vermeer et al. (1972)
700-1300	12,8-44,4	0,5-2,0	21	N <sub>2</sub>	Fieweger et al. (1994), (1997)
1177-2009	0,25-2,0	1,18-8,17	6,25	argônio	Davidson et al. (2002)

Continuação da Tabela 3.5					
T (K)	P (atm)	$\phi$	O <sub>2</sub> (%)	Diluyente	Referência
~1300 a ~1800	1	1,04	6,5	argônio	Oehlschlaeger et al. (2004)
855-1269	14-59	0,5-1,0	21	N <sub>2</sub>	Davidson et al. (2005)
~1000 a ~1300	20-50	0,25	21	N <sub>2</sub>	Vasu et al. (2005)
868-1300	7-58	0,25-1,0	~21	Ar e N <sub>2</sub>	Shen et al. (2008)

Dados experimentais de atraso de ignição obtidos por compressão da mistura comburentes (Rapid Compression Machines - RCM) também são extensivamente reportados na literatura para n-heptano (Griffiths et al., 1993, 1997; Minetti et al., 1995; Tanaka et al., 2003; Silke et al., 2005) e isoctano (Halstead et al., 1977; Griffiths et al., 1993, 1997; Minetti et al., 1996; Tanaka et al., 2003; He et al., 2005, 2006, 2007; Walton et al., 2007).

Estudos experimentais de oxidação de misturas de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> com os combustíveis considerados neste trabalho, em reatores PFR a pressão constante, têm sido reportados na literatura. A Tabela 3.6 apresenta algumas destas investigações, juntamente com as condições experimentais utilizadas, cujos resultados são classicamente empregados, dentre outros propósitos, para validação de modelos cinéticos detalhados.

Investigações experimentais de oxidação de etanol, n-heptano e isoctano em reatores de mistura são limitadas, e com frequência as condições experimentais não são facilmente encontradas na literatura (Lignola et al., 1989; D'Anna et al., 1992) ou envolvem misturas dos combustíveis citados (Dagaut et al., 1994). A Tabela 3.7 apresenta algumas destas investigações para os alcanos de interesse deste trabalho, juntamente com as condições experimentais utilizadas. Devido às dificuldades mencionadas, dados de oxidação de etanol em reatores PSR não foram encontrados.

Tabela 3.6. Investigações experimentais de oxidação de  $C_2H_5OH$ ,  $n-C_7H_{16}$  e  $i-C_8H_{18}$  em reatores tubulares, e respectivas condições de operação adotadas.

Combustível	P (atm)	$\phi$	O <sub>2</sub> (%)	T (K)	Referência
$C_2H_5OH$	1	0,61-1,24	1,407-2,786	~1100	Norton e Dryer (1992)
$n-C_7H_{16}$	3	0,79-1,27	1,58	940 ou 1075 K	Held et al. (1997)
$n-C_7H_{16}$	12,5	1	1,58	550-850	Callahan et al. (1996)
$i-C_8H_{18}$	12,5	1	1,58	600-850	Callahan et al. (1996)
$i-C_8H_{18}$	1	0,99	0,14	1080	Dryer e Brezinsky (1986)
$i-C_8H_{18}$	3-9	0,05	20,99	945	Chen et al. (2000)

Tabela 3.7. Investigações experimentais de oxidação de  $n-C_7H_{16}$  e  $i-C_8H_{18}$  em reatores de mistura, e respectivas condições de operação adotadas.

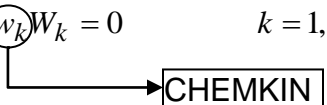
Combustível	$\tau$ (s)	P (atm)	$\phi$	O <sub>2</sub> (%)	T (K)	Referência
$n-C_7H_{16}$	0,3	1	5,0	8,25	950	Chakir et al. (1992)
$n-C_7H_{16}$	1	1-40	0,3-1,5	-	550-1150	Dagaut et al. (1983) e Dagaut et al. (1995)
$n-C_7H_{16}$	-	2-10	1,0	-	550-750	Cavaliere et al. (1993); Ciajolo et al. (1993) e Ciajolo e D'Anna (1998)
$i-C_8H_{18}$	0,9	0,29	0,16	19	923	Simon et al. (1996) e Côme et al. (1996)
$i-C_8H_{18}$	1	2-10	0,5-1,5	0,626-1,88	>850	Dagaut et al. (1983)
$i-C_8H_{18}$	1	10	0,3-1,5	0,626-1,88	550-1100	Dagaut et al. (1995)
$i-C_8H_{18}$	-	2-10	1,0	-	550-750	Ciajolo et al. (1993) e Ciajolo e D'Anna (1998)

### 3.4 EQUACIONAMENTO

#### MATEMÁTICO E SOLUÇÃO DOS MODELOS

##### 3.4.1 Oxidação em Reatores Tubulares Ideais (PFR)

Um balanço material para uma  $k$ -ésima espécie em um reator tubular considerando mistura perfeita na direção radial e inexistência de dispersão axial é representado pela Equação (3.1). Nestas mesmas condições ideais, a Equação (3.2) descreve um balanço de energia considerando um sistema fechado, adiabático e com pressão constante, onde a mistura encontra-se livre para expandir e a entalpia do sistema é constante (Lutz et al., 1993). Entretanto, em um sistema fechado, adiabático e de volume constante, nenhuma expansão é permitida nas vizinhanças e a energia interna da mistura mantém-se constante (Lutz et al., 1993), o que determina a Equação (3.3). Nas Equações (3.2) e (3.3) a variação de temperatura no tempo espacial é considerada exclusivamente uma função do somatório das energias envolvidas no consumo e produção das  $n$ -ésimas espécies reagentes. As propriedades da mistura, isto é, densidade mássica e calor específico a pressão constante e a volume constante, são determinadas pelas Equações (3.4) a (3.6).

$$\rho \frac{dY_k}{dt} - w_k W_k = 0 \quad k = 1, \dots, n \quad (3.1)$$


$$C_p \rho \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^n w_k h_k W_k = 0 \quad (3.2)$$

$$C_v \rho \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^n w_k e_k W_k = 0 \quad (3.3)$$

$$\rho = \frac{PW}{RT} \quad (3.4)$$

$$C_p = \sum_{k=1}^n Y_k C_{p,k} \quad (3.5)$$

$$C_v = \sum_{k=1}^n Y_k C_{v,k} \quad (3.6)$$

Devido à grande disponibilidade de resultados experimentais em reatores tubulares a pressão constante (Dryer e Brezinsky, 1986; Callahan et al., 1996), simulações de oxidação nesta condição tornam-se importantes para validação dos modelos cinéticos investigados. Por outro lado, classicamente assume-se que a combustão em reatores PFR de volume constante reproduz condições experimentais encontradas em tubos de choque (El Bakali et al., 2004), ainda que isto tenha sido recentemente questionado (Chaos e Dryer, 2010), os quais são frequentemente empregados para determinação experimental de tempos de atraso de ignição (Vermeer et al., 1972; Fieweger et al., 1994; Fieweger et al., 1997). Simulações em reatores PFR de volume constante também são aproximações razoáveis do comportamento observado em vasos explosivos utilizados para determinação da temperatura de auto-ignição (Rota e Zanoelo, 2003).

A solução do sistema acima, caracterizado como um problema de valor inicial (PVI), envolvendo  $n+1$  equações diferenciais ordinárias para simulação da oxidação dos combustíveis investigados, é obtida numericamente pelo método BDF (Backward Differentiation Formula). As equações que caracterizam o método são implícitas na variável de interesse, o que define o método como sendo implícito. Métodos implícitos são recomendados para a solução de problemas definidos como numericamente rígidos (stiff) (Davis, 1984; Pinto e Lage, 2001), característica apresentada pelo sistema em questão. O método BDF é de múltiplos pontos, o que significa que a ordem de aproximação é melhorada através de um maior número de avaliações da função e/ou das derivadas no intervalo de integração. A melhor aproximação ocorre por utilização de valores

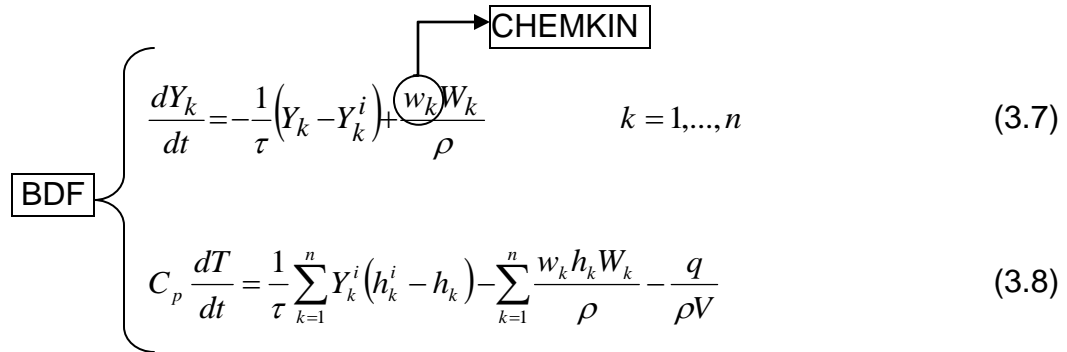
funcionais obtidos em pontos anteriores, o que torna o método mais preciso, sem qualquer esforço computacional extra, visto que a função e a derivada são avaliadas uma única vez a cada passo de integração (Pinto e Lage, 2001). A solução por BDF requer a aplicação do método de Newton Modificado, visto que quando a técnica é aplicada o sistema de EDO's transforma-se em um sistema de equações algébricas não-lineares, cuja estimativa inicial das variáveis é obtida por um método explícito de solução de sistemas de EDO's.

Na presente investigação empregou-se um código comercial (SENKIN) para simulações em um reator PFR (Lutz et al., 1993), o qual caracteriza-se por resolver o sistema definido pelas Equações (3.1) e (3.2), ou Equações (3.1) e (3.3), através do método BDF anteriormente especificado. A maior dificuldade de programação de uma rotina própria para solução destas equações advém da necessidade do cálculo numérico da matriz das derivadas das  $n+1$  funções algébricas não lineares em relação às variáveis de interesse. O referido código comercial também utiliza rotinas computacionais (CHEMKIN) que permitem a leitura dos mecanismos cinéticos detalhados e posterior cálculo das taxas de consumo e produção para cada espécie  $k$ , que para mecanismos detalhados, participam de centenas ou milhares de reações (Kee et al., 1990). As propriedades termodinâmicas (energia livre padrão de formação e entalpia) requeridas para o cálculo da constante de equilíbrio, e conseqüentemente da constante inversa de velocidade para todas as reações, são também computadas com o código CHEMKIN.

#### 3.4.2 Oxidação em Reatores Contínuos de Mistura Perfeita (PSR)

Um modelo transiente para conservação de massa das espécies, e energia, em um reator de mistura perfeita a pressão constante é representado pelas Equações (3.7) e (3.8), respectivamente. A solução desejada em estado estacionário pode ser obtida assumindo-se os termos de acúmulo iguais a zero, o que matematicamente requer a solução de um sistema de equações algébricas não-lineares, com eventuais falhas de convergência relacionadas às estimativas iniciais das frações mássicas e temperatura na saída do reator. Quando isto

acontecer, a solução em regime transiente, a partir de condições iniciais bem definidas, pode determinar novas estimativas iniciais, correspondentes aos resultados em estado estacionário, mais próximas a solução do sistema algébrico não linear.

$$\begin{array}{l}
 \text{BDF} \left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dY_k}{dt} = -\frac{1}{\tau}(Y_k - Y_k^i) + \frac{w_k W_k}{\rho} \quad k = 1, \dots, n \quad (3.7) \\
 C_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^n Y_k^i (h_k^i - h_k) - \sum_{k=1}^n \frac{w_k h_k W_k}{\rho} - \frac{q}{\rho V} \quad (3.8)
 \end{array} \right.
 \end{array}$$


Assim como em reatores PFR, a solução das  $n$  Equações (3.7) e da (3.8) em regime transiente e estacionário foram obtidas por aplicação do método BDF e de Newton Modificado, respectivamente. Em ambos os casos, o código comercial PSR (Glarborg et al., 1990) foi utilizado em conjunto com o código CHEMKIN (Kee et al., 1990) anteriormente apresentado.

### 3.4.3 Propagação de Chamas Unidimensionais

O modelo utilizado é baseado na teoria contemporânea de cálculo de velocidades de chama (Kuo, 1986), o qual simula a propagação de chamas livres, pré-misturadas, homogêneas, adiabáticas, estacionárias e unidimensionais de combustíveis gasosos puros (Smoke et al., 1983; Bikas e Peters., 2001). O modelo é composto por um sistema de equações diferenciais ordinárias que representam os balanços de massa para cada espécie química envolvida na cinética de combustão e um balanço de energia. A Equação (3.10) é obtida a partir da Equação (3.1), incluindo-se um termo de dispersão axial e substituindo-se o tempo espacial pela razão entre a direção característica de propagação da chama ( $x$ ) e a velocidade da mistura ( $u$ ). De modo análogo, a Equação (3.2) dá origem a Equação (3.11), a qual também considera um termo de condução de calor da mistura.

$$\dot{M} = \rho u \quad (3.9)$$

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d(\rho Y_k V_k)}{dx} - w_k W_k = 0 \quad k = 1, \dots, n \quad (3.10)$$

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dx} (\lambda \frac{dT}{dx}) + \frac{1}{C_p} \sum_{k=1}^n \rho Y_k V_k C_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{1}{C_p} \sum_{k=1}^n w_k h_k W_k = 0 \quad (3.11)$$

As Equações (3.4) e (3.5) são empregadas para estimativa da densidade mássica e calor específico da mistura a pressão constante. A velocidade de difusão das espécies pode ser estimada pela Equação (3.12) (Curtiss-Hirschfelder, 1949; Kee et al. 1998; Bikas e Peters, 2001), sendo  $V_c$  um coeficiente de correção introduzido para garantir que a soma das frações mássicas seja igual a unidade (Coffee e Heimer, 1981, 1983; Kee et al., 1998; Bikas e Peters, 2001).

$$V_k = -\frac{D_k}{X_k} \frac{dX_k}{dx} - \frac{D_{kT}}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + V_c \quad (3.12)$$

O coeficiente de difusão da espécie  $k$  na mistura multicomponente ( $D_k$ ) pode ser relacionado com o coeficiente de difusão de uma mistura binária ( $D_{k,l}$ ) pela Equação (3.13) (Bikas e Peters, 2001), enquanto que a fração molar  $X_k$  pode ser determinada a partir das frações mássicas através da Equação (3.14) (Kee et al., 1998).

$$D_k = \frac{1 - Y_k}{\sum_{l=1, k \neq l}^n \frac{X_l}{D_{k,l}}} \quad (3.13)$$

$$X_k = \frac{Y_k / W_k}{\sum_{k=1}^n Y_k / W_k} \quad (3.14)$$

Devido ao grande número de espécies envolvidas nos modelos cinéticos os cálculos de condutividade, viscosidade e difusividade térmica, assim como das difusividades das misturas binárias foram realizados com o código TRANFIT (Kee et al., 1986). O referido programa ajusta coeficientes de um polinômio de terceira ordem, envolvendo dados oriundos de correlações empíricas, para rápida estimativa das propriedades de transporte em função da temperatura. As estimativas dos coeficientes de difusividade binários e condutividade em cada temperatura dependem dos raios e integrais de colisão (Reid et al., 1977), cujos valores são disponíveis em um banco de dados. A condutividade, que também depende da viscosidade (Reid et al., 1977), juntamente com dados de calor específico estimados com o código CHEMKIN (Kee et al., 1990), são empregados para determinar a difusividade térmica de espécies de baixo peso molecular (H, H<sub>2</sub> e He) (Kee et al., 1998).

A solução do sistema caracterizado pelas Equações (3.9) a (3.11) requer a aplicação das seguintes condições iniciais:

$$Y_k(x=-\delta) = Y_k^i \quad k = 1, \dots, n \quad (3.15)$$

$$T(x=-\delta) = T_i \quad (3.16)$$

Além das condições acima, para que se possa estimar corretamente a estrutura da chama unidimensional, é necessário que a variação de temperatura ( $dT/dx$ ) e composição ( $dY_k/dx$ ) em posições  $-\delta$  e  $L$ , distantes da zona de reação, sejam desprezíveis (Figura 3.1).

Estas restrições adicionais somente podem ser satisfeitas para um valor particular de  $\dot{M}$ , caracterizado como um autovalor do problema (Smoke et al., 1983; Bikas e Peters., 2001), a partir do qual a velocidade de chama ( $u=S$ ) é obtida com a Equação (3.9). O domínio  $\delta+L$  e a malha de integração devem ser ajustados a partir de uma estimativa inicial ( $\delta=0$ ;  $L$ =valor arbitrário) para que no limite inferior (zona fria ou de alimentação dos reagentes) e no limite superior

(zona quente ou de equilíbrio químico) as derivadas anteriormente apontadas sejam aproximadamente iguais a zero. Detalhes do cálculo do autovalor  $\dot{M}$  que satisfaz as condições de contorno especificadas e determina a velocidade de chama são reportados na literatura (Smoke et al., 1983; Kee et al., 1998).

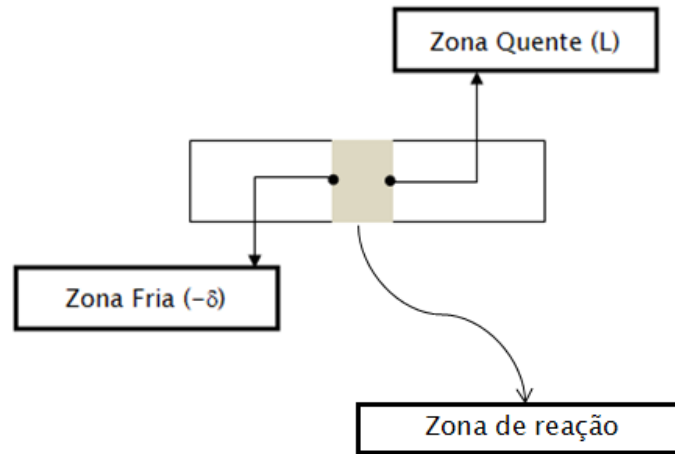


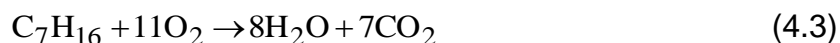
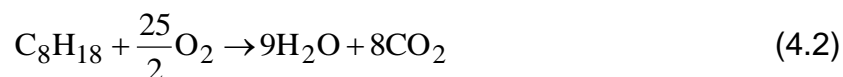
Figura 3.1. Esquema representativo das fronteiras da zona de reação.

Matematicamente, o sistema de EDO's envolvido no cálculo de velocidade de chama é caracterizado como problema de valor de contorno, visto que as condições de contorno a serem satisfeitas são definidas nos diferentes extremos do domínio de integração. O código computacional PREMIX (Kee et al., 1985), o qual emprega o método das diferenças finitas para transformar as EDO's em um sistema de equações algébricas a ser resolvido por Newton Modificado, foi aplicado para o cálculo da velocidade de chama.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam uma comparação entre resultados calculados e reportados na literatura de temperatura de auto-ignição para etanol e gasolina, respectivamente. As simulações foram feitas em um PFR de volume constante utilizando os diferentes modelos cinéticos reportados no capítulo anterior. O critério proposto por Vanderbroek et al. (2001) para determinar experimentalmente temperaturas de auto-ignição de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e ar em um vaso esférico de explosão de  $8 \text{ dm}^3$  foi aplicado no cálculo deste parâmetro de inflamabilidade. A temperatura de auto-ignição foi definida como a temperatura inicial de uma mistura combustível-oxidante que tinha sua temperatura aumentada em mais de 50 K quando deixada no reator por um tempo de residência não superior a 900 s.

Visto que os dados de TAI reportados na literatura normalmente são obtidos envolvendo auto-ignição do combustível na presença de ar em proporção estequiométrica (Quintiere, 2006), as simulações também foram realizadas nesta condição. Neste sentido, a composição da mistura comburentes para determinação da TAI de etanol, de gasolina PRF100 e de n-heptano foi determinada através da estequiometria das reações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.



As frações molares estimadas de combustível na mistura estequiométrica são idênticas às reportadas na literatura para etanol (Salvi, 1968) e próximas às encontradas para gasolina (Goldemberg e Macedo, 1994; API, 1998).

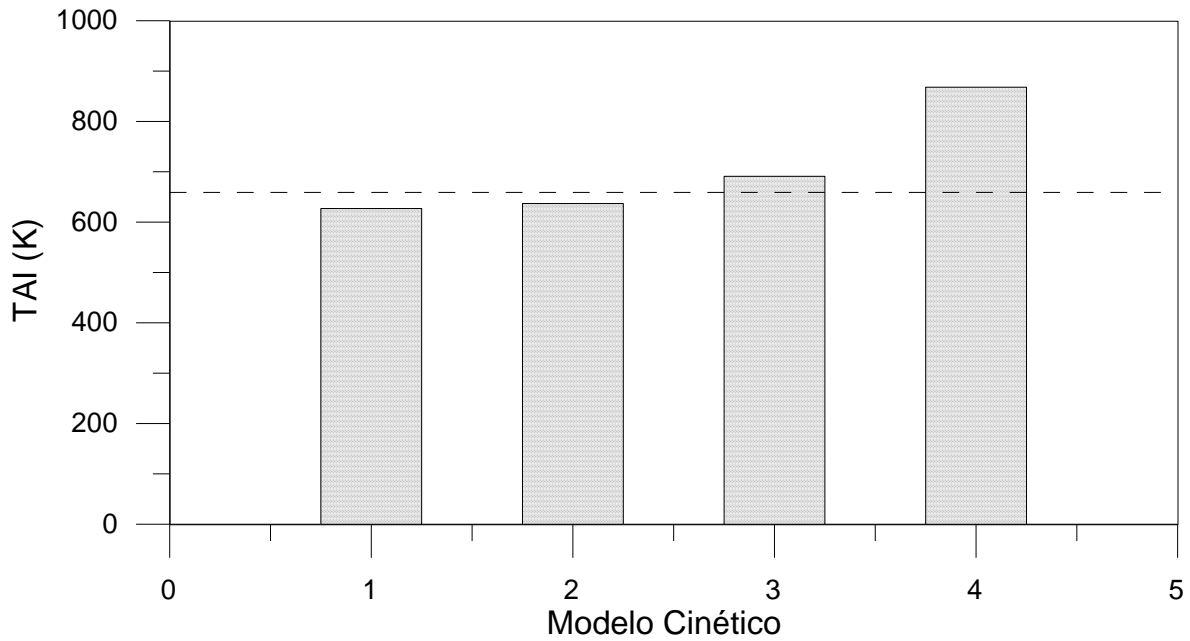


Figura 4.1. Temperatura de auto-ignição de etanol calculada (barras) e experimental média (linha) considerando dados da literatura (Salvi, 1968; Thompson, 1929; Smith e Stinson, 1952; Goldenberg e Macedo, 1994; API, 1998; Hansen et al., 2005; Mujumdar, 2006; Quintiere, 2006).  $\tau=900$  s;  $P=1$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,0654$  e ar para completar.

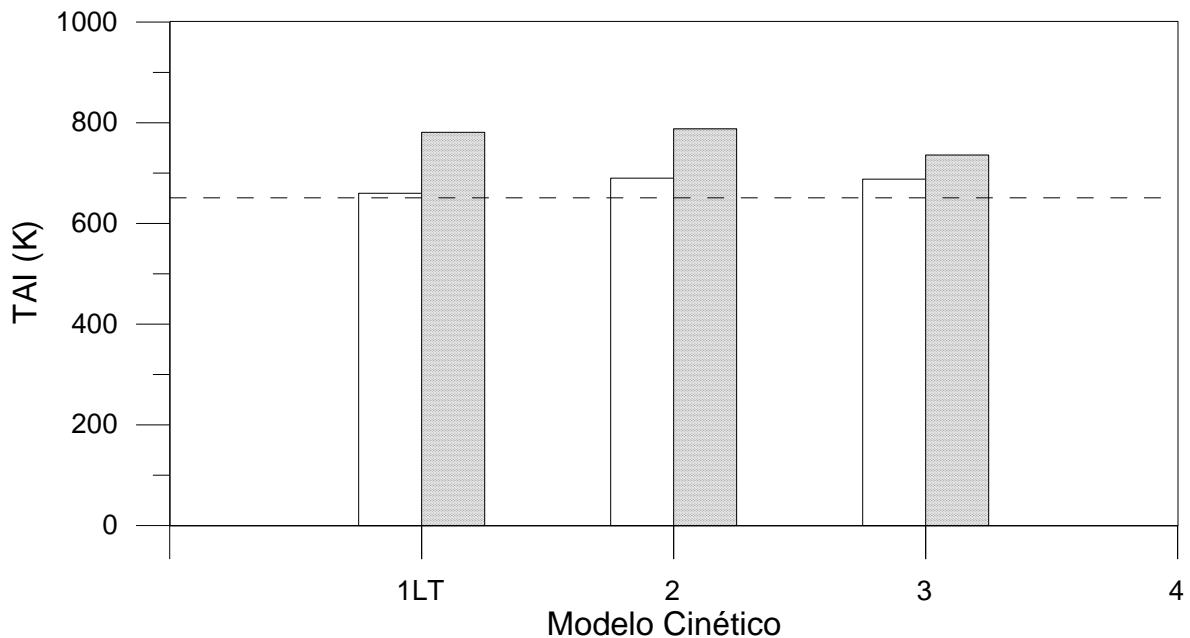


Figura 4.2. Temperatura de auto-ignição da gasolina com 100% de octanagem (barras claras) e somente com n-heptano (barras escuras) calculada e

experimental média (linha) considerando dados da literatura (Salvi, 1968; Mujumdar, 2006; Quintiere, 2006).  $\tau=900$  s;  $P_f=1$  atm, ar e  $x_{NC7H16}=0,0187$  ou  $x_{C8H18}=0,0165$ .

No caso do etanol, exceto pela TAI estimada com o modelo 4E, diferenças apenas residuais entre os valores calculados e um valor médio experimental considerando dados da literatura são encontradas. Um comportamento análogo é observado na Figura 4.2, porém nesta situação todos os modelos reproduzem a média das temperaturas de auto-ignição da gasolina reportadas na literatura.

Um aspecto interessante, reproduzido teoricamente pelas equações que caracterizam a auto-ignição dos combustíveis investigados e por todos os modelos cinéticos utilizados para gasolina é a diminuição da temperatura de auto-ignição com o aumento do índice de octanagem, o qual é também evidenciado na literatura (Salvi, 1968).

As Figuras 4.3 a 4.6 apresentam dados experimentais de atraso de ignição de etanol em tubos de choque obtidos por Natarajan e Bhaskaran (1981) e reportados na literatura (Egoufopoulos et al., 1992; Marinov, 1999). Simulações deste sistema experimental foram conduzidas em um PFR adiabático e de volume constante. O tempo de reação que caracteriza o atraso de ignição foi definido com o tempo correspondente a uma concentração de radicais OH igual a  $2 \times 10^{-9}$  mol  $cm^{-3}$  (Marinov, 1999). Os resultados calculados com todos os modelos cinéticos detalhados para etanol reproduzem o decréscimo do atraso de ignição devido ao aumento da temperatura inicial da mistura reagente. Entretanto, novamente o modelo 4E destaca-se negativamente, visto que descreve uma queda demasiadamente abrupta do atraso de ignição com o incremento deste fator, quando comparado com os resultados experimentais.

O efeito da pressão total sobre o parâmetro investigado é observado comparando-se a Figuras 4.3 com a 4.4, para uma concentração de etanol igual a 1,43% ou confrontando as Figuras 4.5 e 4.6, que reportam valores de atraso de ignição a 2,5% de etanol. Em ambos os casos observa-se que o aumento da

pressão induz a redução do atraso de ignição. Novamente, os resultados simulados com os modelos cinéticos reproduzem corretamente este efeito.

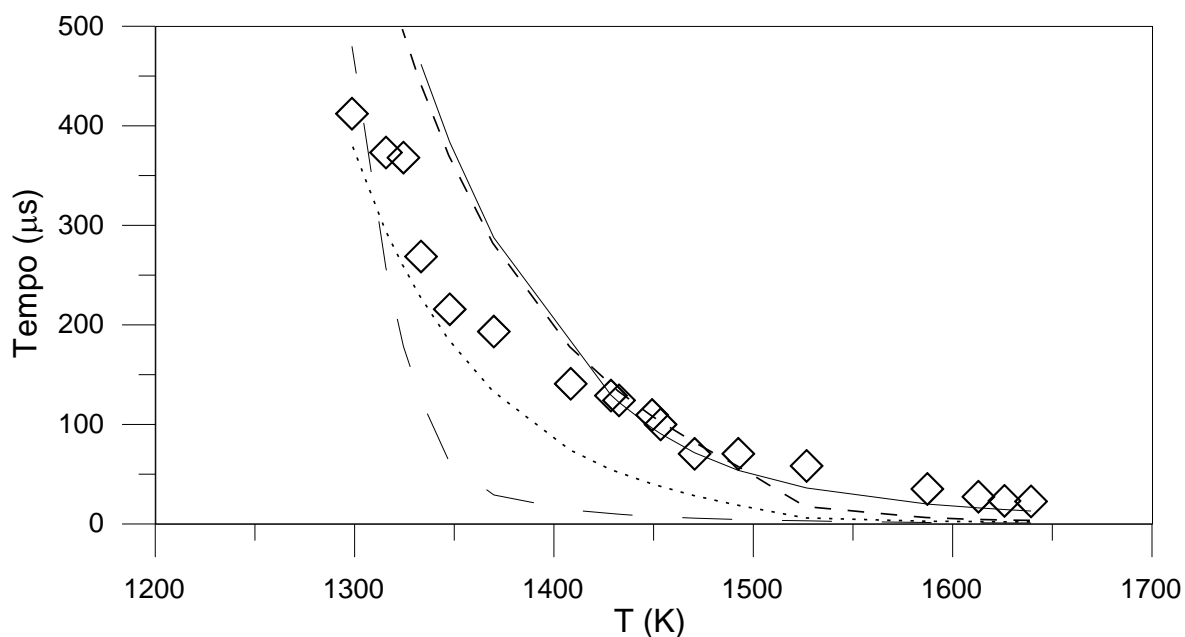


Figura 4.3. Atraso de ignição experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=1$  atm,  $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=0,0143$ ,  $x_{\text{O}_2}=0,0857$  e Ar ou  $\text{N}_2$ .

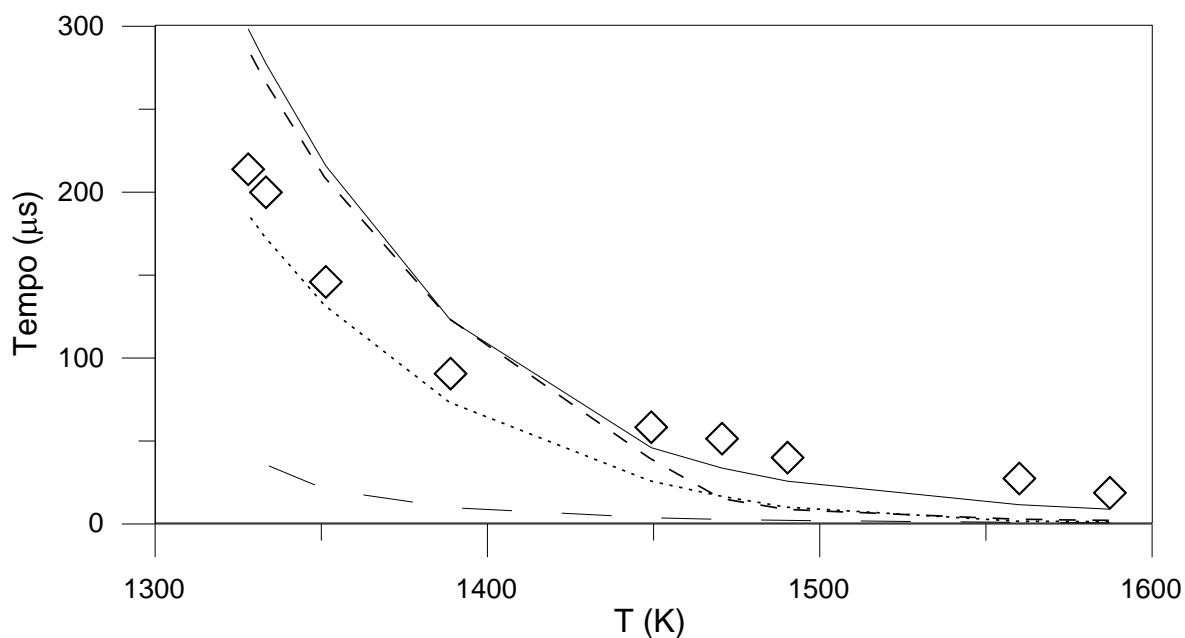


Figura 4.4. Atraso de ignição experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=2$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,0143$ ,  $x_{O_2}=0,0857$  e Ar ou  $N_2$ .

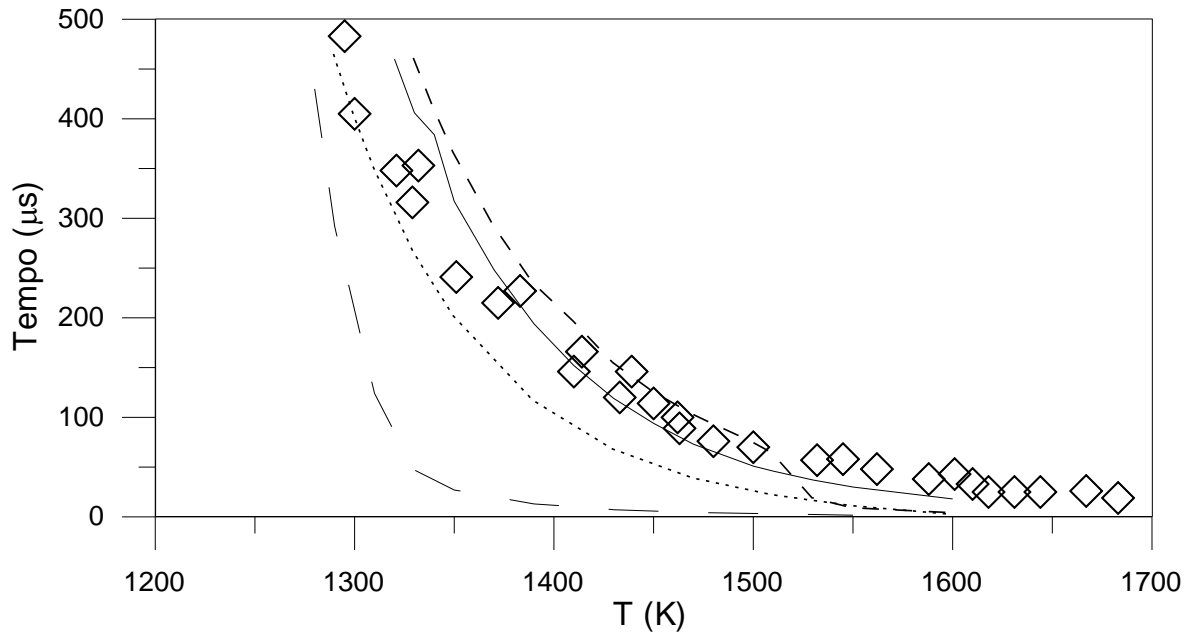


Figura 4.5. Atraso de ignição experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=1$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,025$ ,  $x_{O_2}=0,075$  e Ar ou  $N_2$ .

No que se refere aos dados de atraso de ignição em diferentes percentuais de etanol (mantendo as demais condições idênticas), nenhuma diferença significativa é evidenciada. Este comportamento é atribuído a diferença reduzida de concentração de combustível entre os experimentos que conduziram aos resultados reportados nas Figuras 4.3 e 4.5 a 1 atm, assim como os apresentados nas Figuras 4.4 e 4.6 a 2 atm.

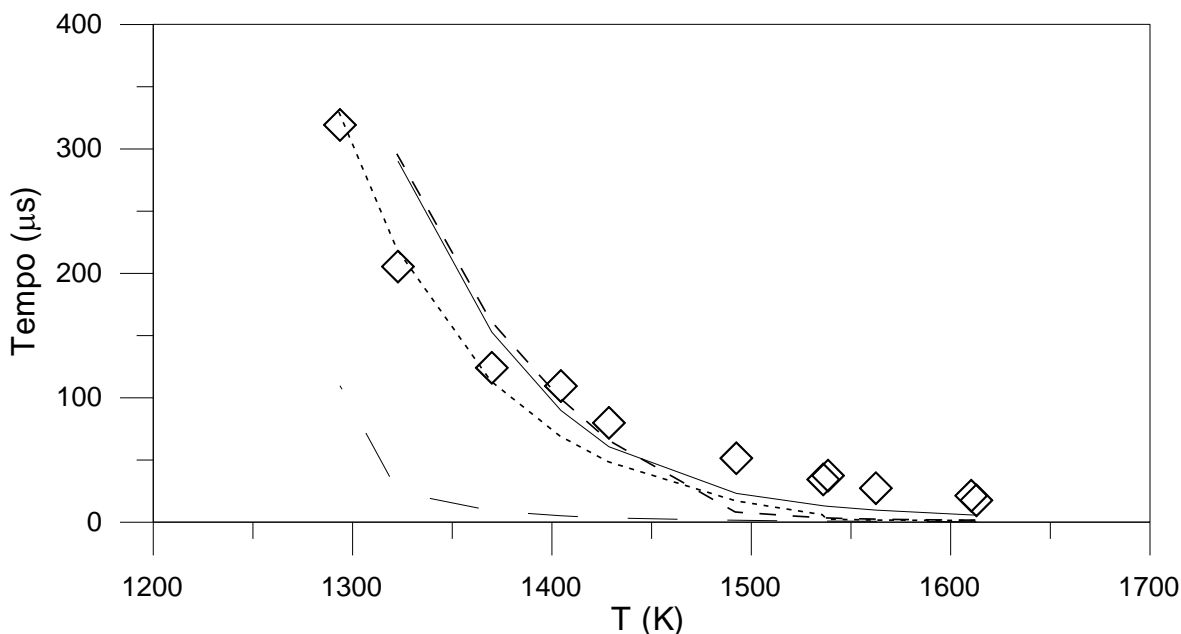


Figura 4.6. Atraso de ignição de experimental (Natarajan e Bhaskaran, 1981) (símbolos) e calculado (linhas) de etanol. Modelo 1E: linha com traços curtos; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada; modelo 4E: linha com traços longos.  $\tau=0,1$  s;  $P=2$  atm,  $x_{C_2H_5OH}=0,025$ ,  $x_{O_2}=0,075$  e Ar ou  $N_2$ .

As Figuras 4.7 e 4.8 reportam dados experimentais e calculados de atraso de ignição para o n-heptano e isoctano, respectivamente. Assim como havia sido observado para o etanol, também nestes casos observa-se uma redução do tempo de auto-ignição com o incremento da temperatura inicial da mistura reagente. Este efeito da temperatura sobre o atraso de ignição foi reproduzido corretamente por todos os modelos para combustão de gasolina utilizados, ainda que os valores calculados com o modelo 3G encontrem-se distantes dos valores experimentais.

O critério utilizado para definir o atraso de ignição do n-heptano e isoctano, nas simulações com um PFR de volume constante, foi diferente daquele adotado para determinar o mesmo parâmetro de inflamabilidade do etanol. Na realidade, devido a ausência de um critério padrão na literatura, torna-se lógico que se aplique o mesmo critério adotado nos trabalhos experimentais cujos resultados pretende-se simular. Entretanto, na impossibilidade de se identificar de forma clara

o critério empregado na investigação experimental, ainda pode-se assumir de forma a não gerar grandes incertezas na metodologia de cálculo, que o atraso de ignição é: i) o tempo de máxima variação da taxa de concentração de radicais OH ou CH (Davidson et al., 2002); ii) o tempo correspondente a máxima variação da pressão; iii) o tempo equivalente ao pico de concentração de radicais OH ou CH; iv) o tempo transcorrido até o pico de pressão; v) o tempo obtido por extrapolação da máxima inclinação de uma curva de [OH] (Shen et al., 2008), [CH] ou pressão em função do tempo até um valor zero destas variáveis (Davidson e Hanson, 2003). Em investigações experimentais, frequentemente as concentrações de CH e OH não são medidas, mas sim sinais de emissões de luz, com fotodetectores, atribuídos a presença e vibração destas espécies (Davidson et al., 2002; Smith et al., 2005; Shen et al., 2008).

Uma análise do efeito destes diferentes critérios sobre o valor de atraso de ignição do isoctano foi realizada por Davidson e Hanson (2003). Exceto em uma condição bastante particular, diferenças não superiores a 2% nos valores calculados de tempo de ignição foram encontradas quando os diferentes critérios acima apontados foram adotados. Sobre este aspecto, ainda há de se destacar que em trabalhos de simulação raramente o critério adotado para estimar o tempo de ignição é especificado (Marinov, 1999; Takita et al., 2009).

Na presente investigação o histórico de variação de concentração de OH foi utilizado para definição do atraso de ignição de n-heptano e isoctano. Em particular, o tempo de auto-ignição foi estimado como o tempo de reação correspondente ao máximo valor da derivada da concentração calculada de OH em função do tempo.

A geração de perfis de concentração de OH permitiu a verificação da influência da aplicação do critério da máxima derivada ou do máximo pico de OH sobre o valor estimado de atraso de ignição. No caso dos modelos cinéticos 1HT e 2G, a transição abrupta entre o período de inexistência de reação e a ignição, caracterizada por valor máximo constante de concentração de OH, define uma incerteza desprezível nos valores calculados deste parâmetro quando considerados unicamente estes dois critérios. Entretanto, no caso do modelo 3G,

a diferença entre o tempo de reação correspondente a máxima derivada de OH e o tempo que define a máxima concentração de OH era considerável, o que significa que valores diferentes de atraso de ignição seriam encontrados caso o tempo de máxima concentração de OH fosse adotado para definir o tempo de auto-ignição.

Os desvios significativos entre os valores estimados com o modelo 3G e experimentais de atraso de ignição para n-heptano e isoctano também são atribuídos ao diluente utilizado nas simulações com este modelo cinético, cujo efeito sobre este parâmetro têm sido evidenciado na literatura (Shen et al., 2008). Ambos os conjuntos de resultados experimentais com n-heptano (Smith et al., 2005) e isoctano (Vermeer et al., 1972) reportados respectivamente nas Figuras 4.7 e 4.8 foram obtidos envolvendo argônio ao invés de nitrogênio como diluente. Entretanto, o argônio não é uma espécie considerada no modelo cinético 3G, o que forçou a utilização de  $N_2$  nas simulações para completar a mistura reagente a 100%.

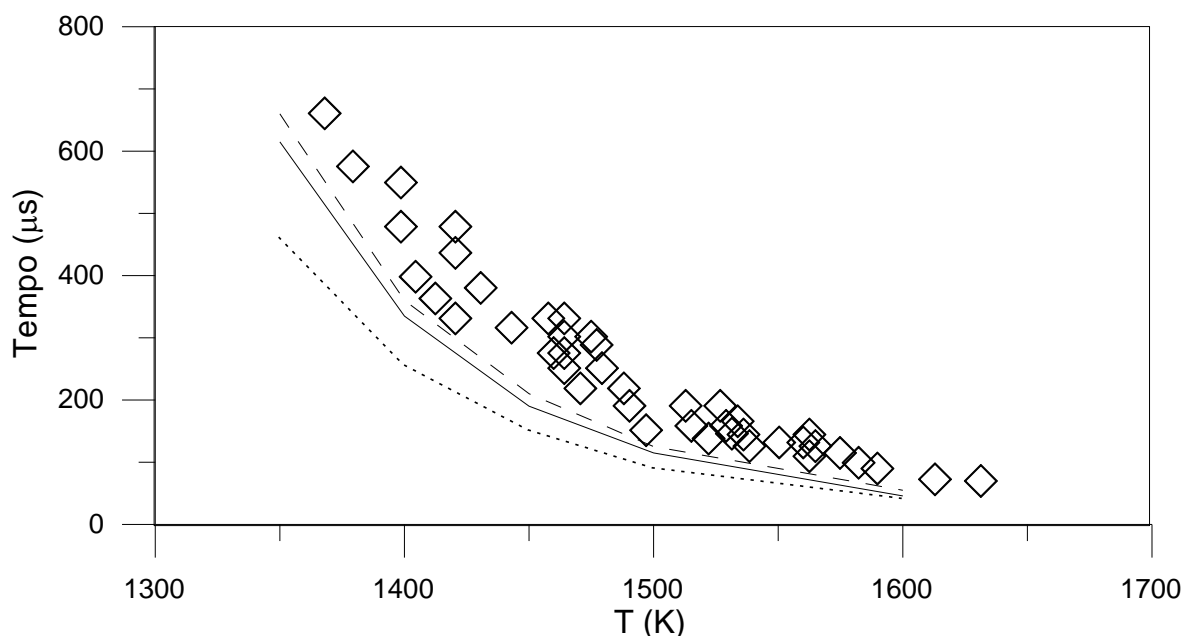


Figura 4.7. Atraso de ignição do n-heptano experimental (Smith et al., 2005) (símbolos) e calculado (linhas). Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha

contínua; modelo 3G: linha pontilhada. Condições experimentais:  $\tau=0,001$  s;  $P=1,05$  atm, 0,4% de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 4,4% de O<sub>2</sub> e 95,2% de argônio ou nitrogênio.

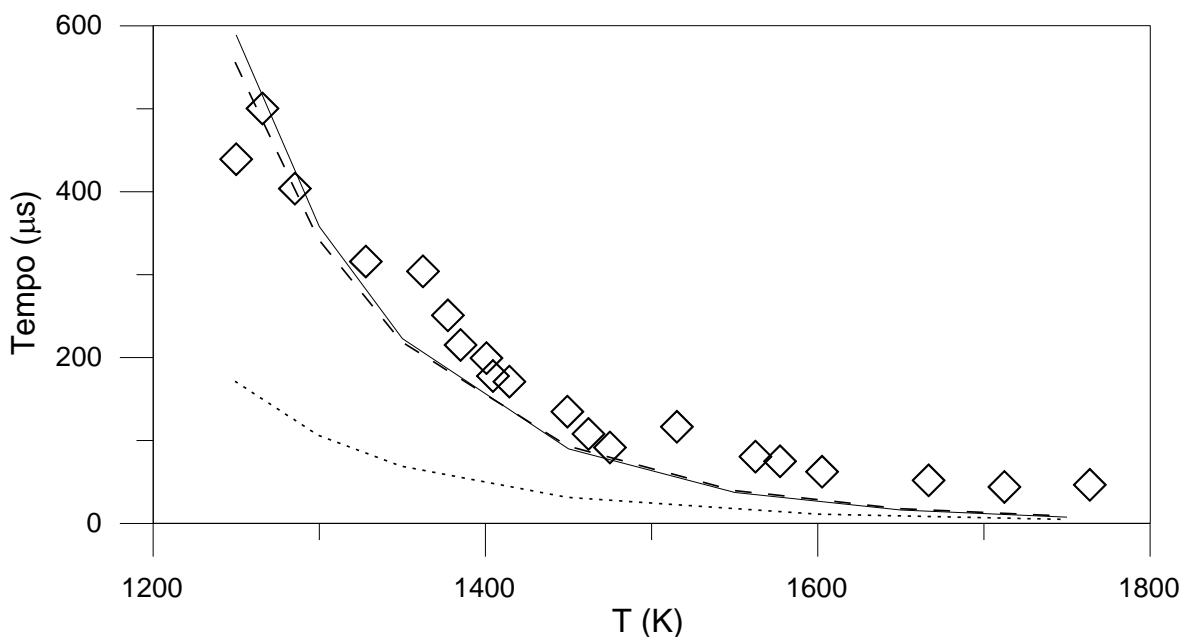


Figura 4.8. Atraso de ignição do isoctano experimental (Vermeer et al., 1972) (símbolos) e calculado (linhas). Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua; modelo 3G: linha pontilhada. Condições experimentais:  $\tau=0,01$  s;  $P=2,1$  atm, 2,2% de iso-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, 27,8% de O<sub>2</sub> e 70% de argônio ou nitrogênio.

As Figuras 4.9 a 4.18 reportam percentuais molares de espécies estáveis ao longo de reatores tubulares durante a oxidação dos combustíveis considerados neste trabalho. Os resultados calculados com os diferentes modelos cinéticos para etanol e gasolina são comparados com dados experimentais obtidos em diferentes pressões, temperaturas e razões equivalentes combustível/ar.

O modelo 4E, para oxidação de etanol, foi desconsiderado nesta análise devido a dificuldades anteriormente apresentadas pelo mesmo para reproduzir dados de temperatura de auto-ignição e atraso de ignição. Os grandes desvios entre os resultados experimentais de concentração de etanol, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO (ver Figuras 4.9-4.12) e calculados com o modelo 3E, mesmo quando considerado um eventual deslocamento dos perfis em relação ao tempo de oxidação, indicam

limitações deste modelo. Em função destes aspectos, os modelos 3E e 4E de combustão de etanol serão desconsiderados para efeito de cálculo de velocidade de chama de etanol.

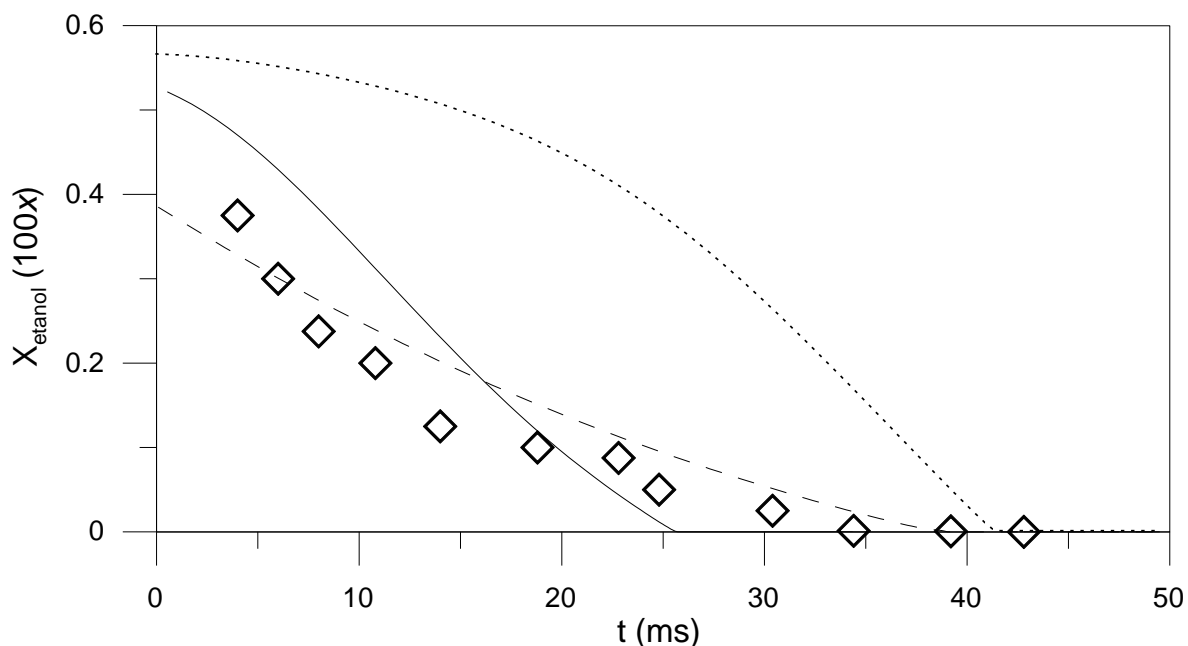


Figura 4.9. Percentual molar de etanol experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil deslocado de  $-15$  ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais:  $\tau=0,072$  s;  $T_f=1092$  K;  $P=1$  atm, 0,565% de  $C_2H_5OH$ , 2,786% de  $O_2$  e 96,649% de  $N_2$ .

Os modelos cinéticos 1E e 2E para etanol descreveram corretamente o consumo de etanol e oxigênio e a produção de água e monóxido de carbono. Os perfis de concentração destas espécies calculados a partir do modelo 1E foram deslocados de  $-15$  ms a fim de corrigir distorções provocadas por pequenos erros de estimativa do atraso de ignição. Este tipo de correção é classicamente adotada na análise de perfis de concentração para validação de modelos cinéticos (ex.: Marinov, 1998; Zeuch et al., 2008).

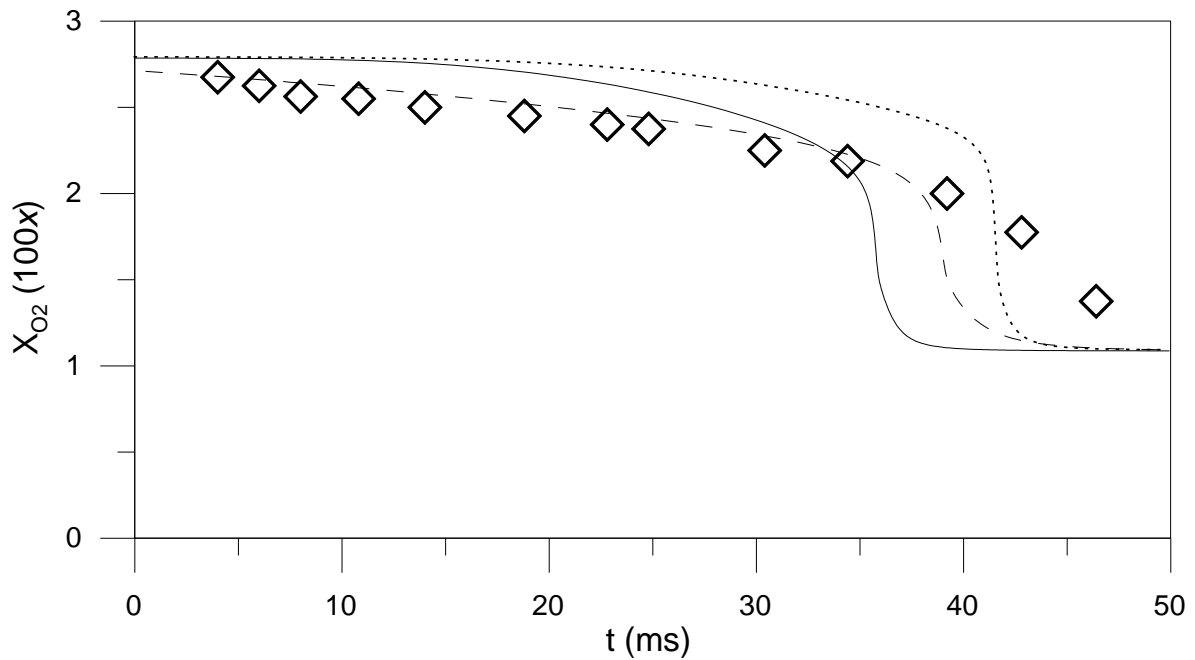


Figura 4.10. Percentual molar de O<sub>2</sub> experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil deslocado de -15 ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais: reportadas na Figura 4.9.

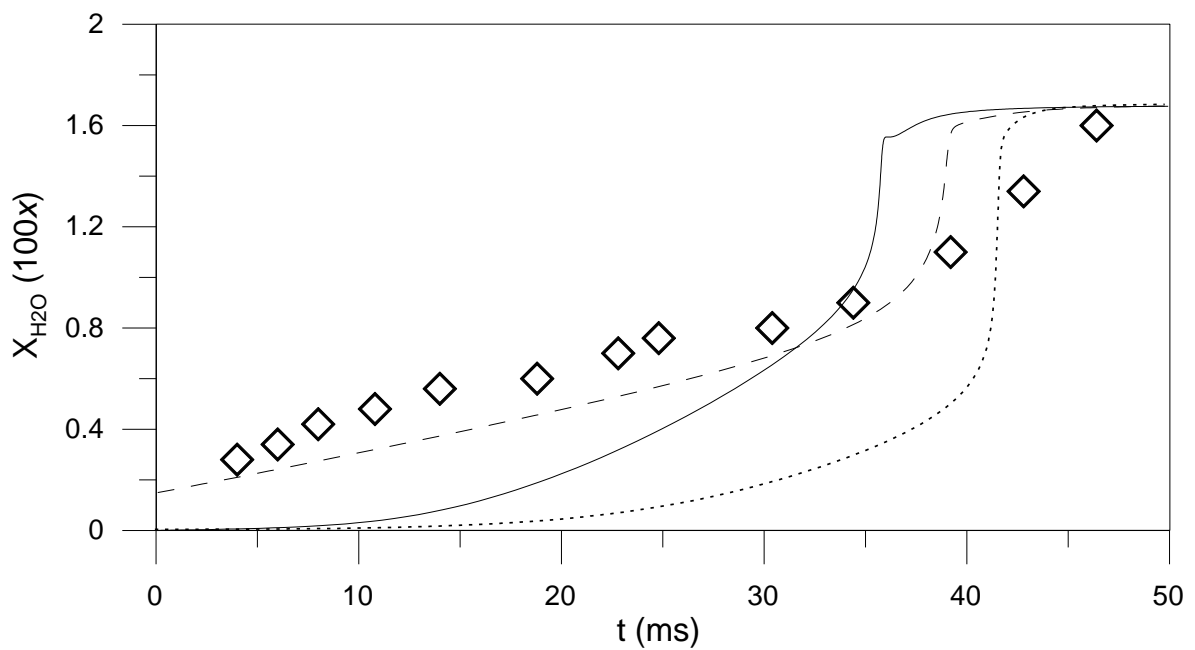


Figura 4.11. Percentual molar de H<sub>2</sub>O experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil

deslocado de  $-15$  ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais: reportadas na Figura 4.9.

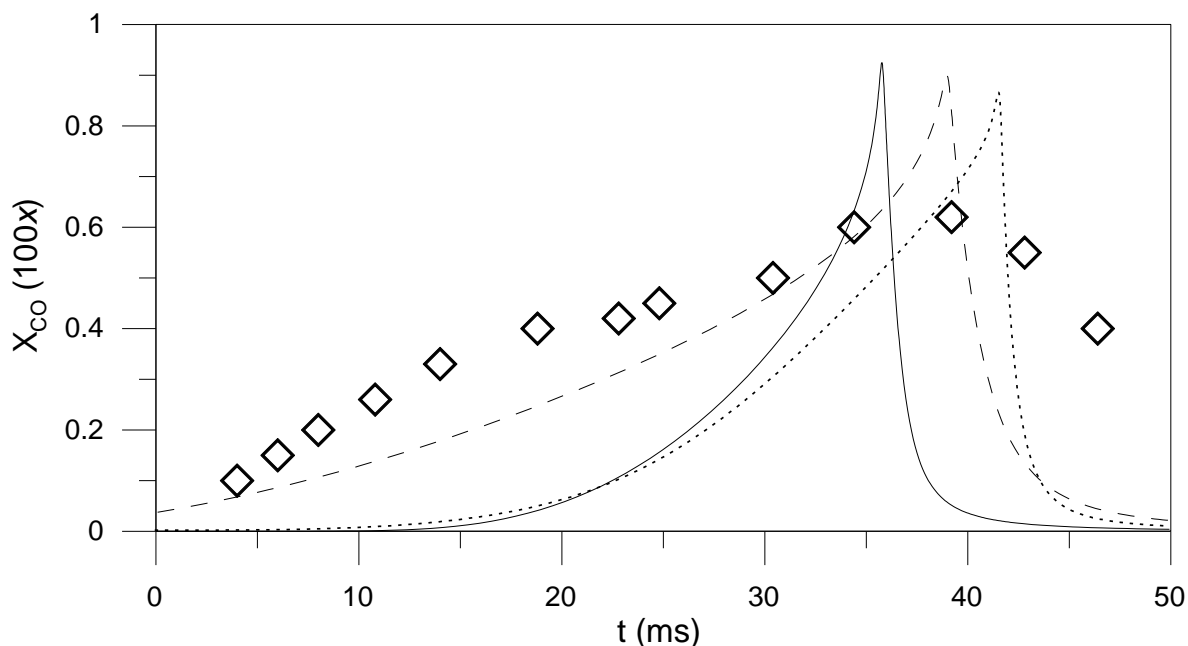


Figura 4.12. Percentual molar de CO experimental (Norton e Dryer, 1992) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1E com perfil deslocado de  $-15$  ms: linha tracejada; modelo 2E: linha contínua; modelo 3E: linha pontilhada. Condições experimentais: reportadas na Figura 4.9.

Por razões análogas às empregadas para eliminação do modelo 4E para etanol, o modelo 3G para gasolina também foi negligenciado na análise de resultados experimentais de oxidação de n-heptano e isoctano em reatores tubulares. Neste contexto, o mesmo também não será considerado no cálculo de velocidades de chama de gasolina.

No que se refere a oxidação de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, os modelos 1HT e 2G descrevem o consumo de combustível e oxigênio ao longo do reator (Figuras 4.13 e 4.14). Entretanto, ambos falham em estimar os perfis de concentração de outras espécies estáveis, tais como C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> e CO, ainda que estes resultados não sejam reportados nesta investigação.

De qualquer forma, estes desvios não são atribuídos a limitações dos modelos, mas a incertezas nas condições utilizadas nos experimentos conduzidos por Held et al. (1997), cujos resultados foram empregados nesta análise. O trabalho de Chaos et al. (2007) reporta que a razão equivalente combustível/ $O_2$  teria sido igual a 2,27, enquanto que o cálculo deste mesmo parâmetro levando em consideração as concentrações de oxigênio (1,58%) e n-heptano (0,163) mencionadas por Zeuch et al. (2008) são inconsistentes com o valor acima. Também existe uma incerteza na condição de temperatura da corrente de alimentação, pois Chaos et al. (2007) indicam 1075 K, enquanto que no trabalho de Zeuch et al. (2008) é dito que teria sido utilizada uma temperatura inicial de 940 K. Devido ao efeito exponencial da temperatura sobre o atraso de ignição, esta diferença resulta significativa e pode implicar em variações suaves ou bruscas das concentrações de espécies intermediárias em função do tempo espacial.

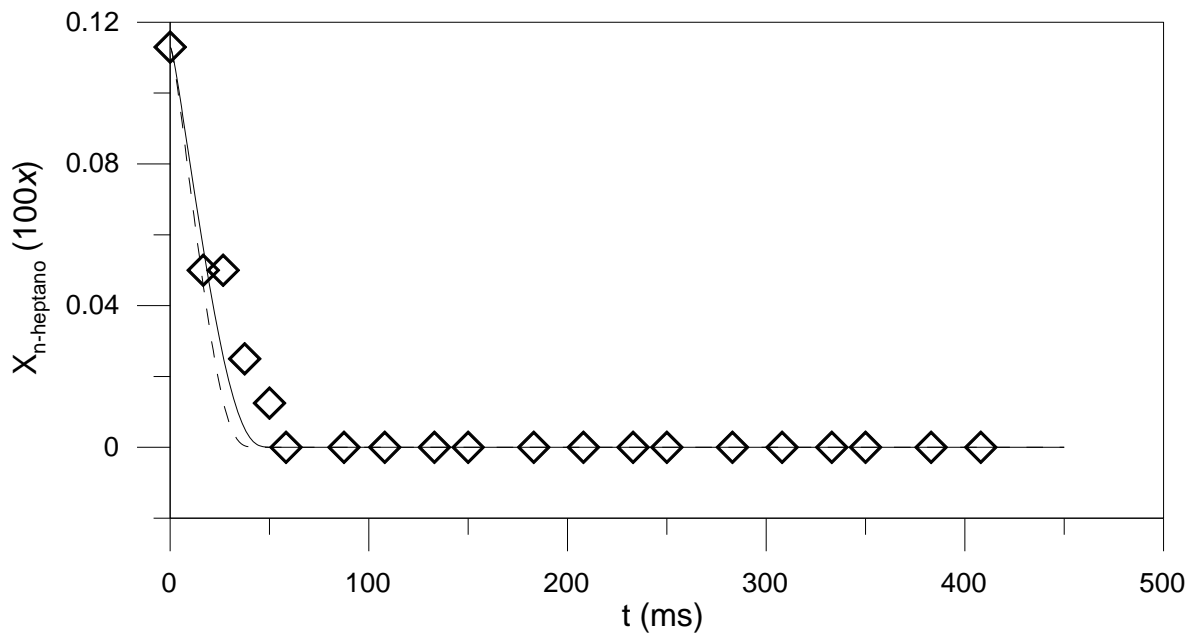


Figura 4.13. Percentual molar de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> experimental (Held et al., 1997) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $\tau=0,45$  s;  $T_f=1075$  K;  $P=3$  atm, 0,113% de n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 1,58% de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> até 100%.

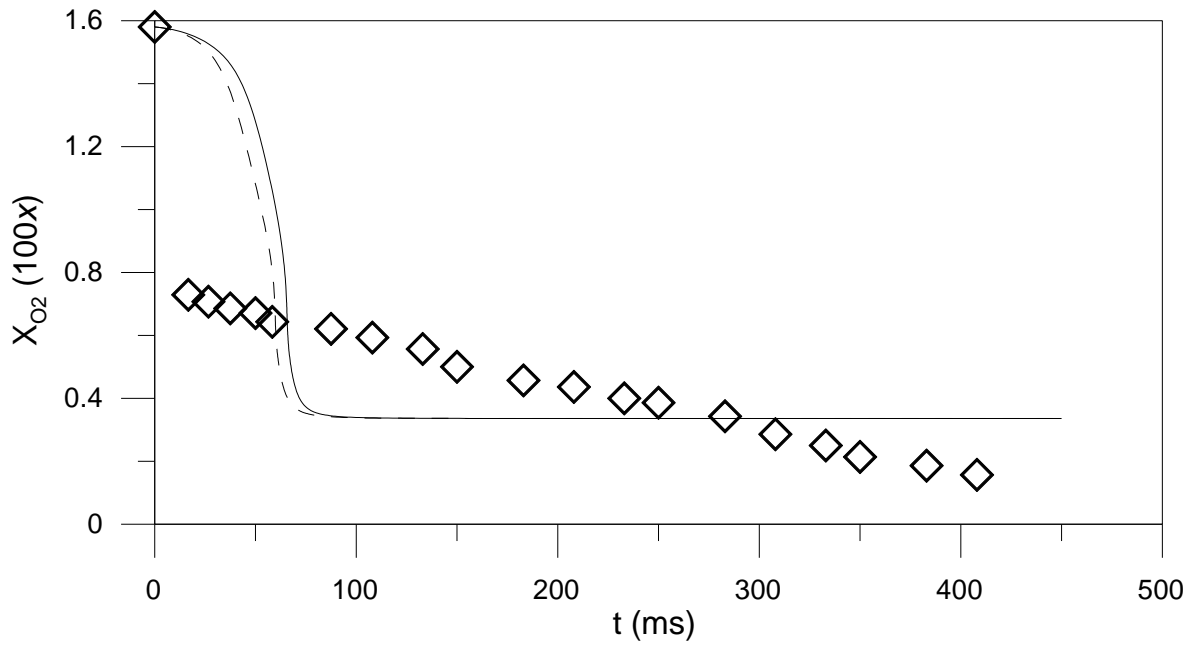


Figura 4.14. Percentual molar de  $O_2$  experimental (Held et al., 1997) (símbolos) e calculado em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.13.

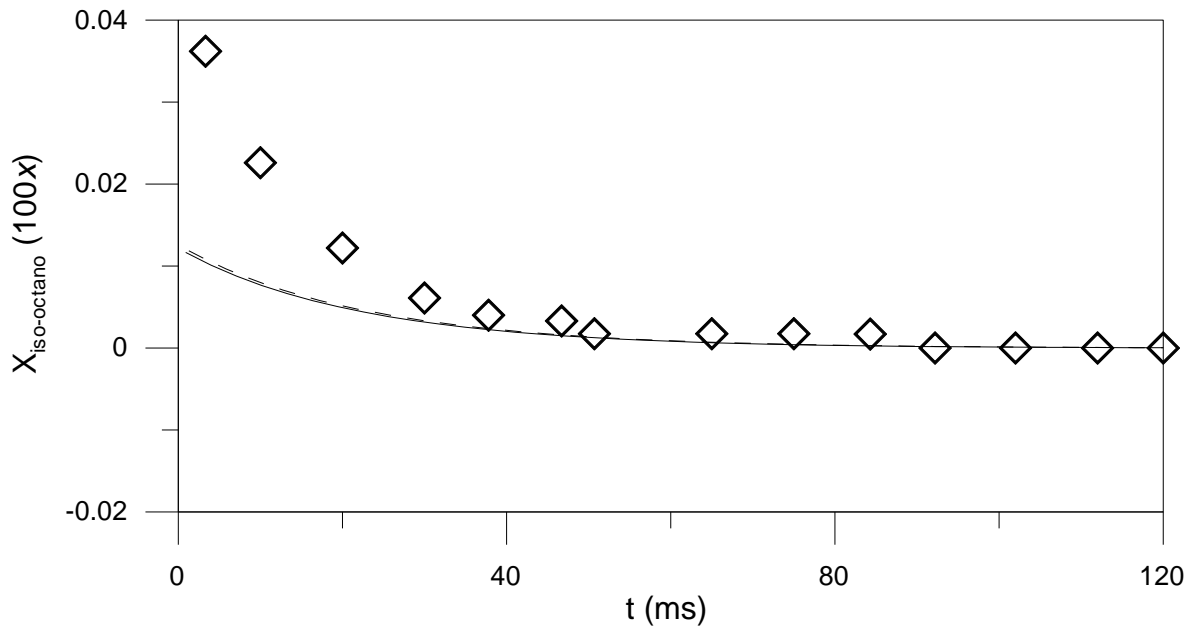


Figura 4.15. Percentual molar de  $i-C_8H_{18}$  experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de  $-40$  ms) em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $\tau=0,12$  s;  $T=1080$  K;  $P=1$  atm, 0,14% de  $i-C_8H_{18}$ , 1,73% de  $O_2$  e  $N_2$  até 100%.

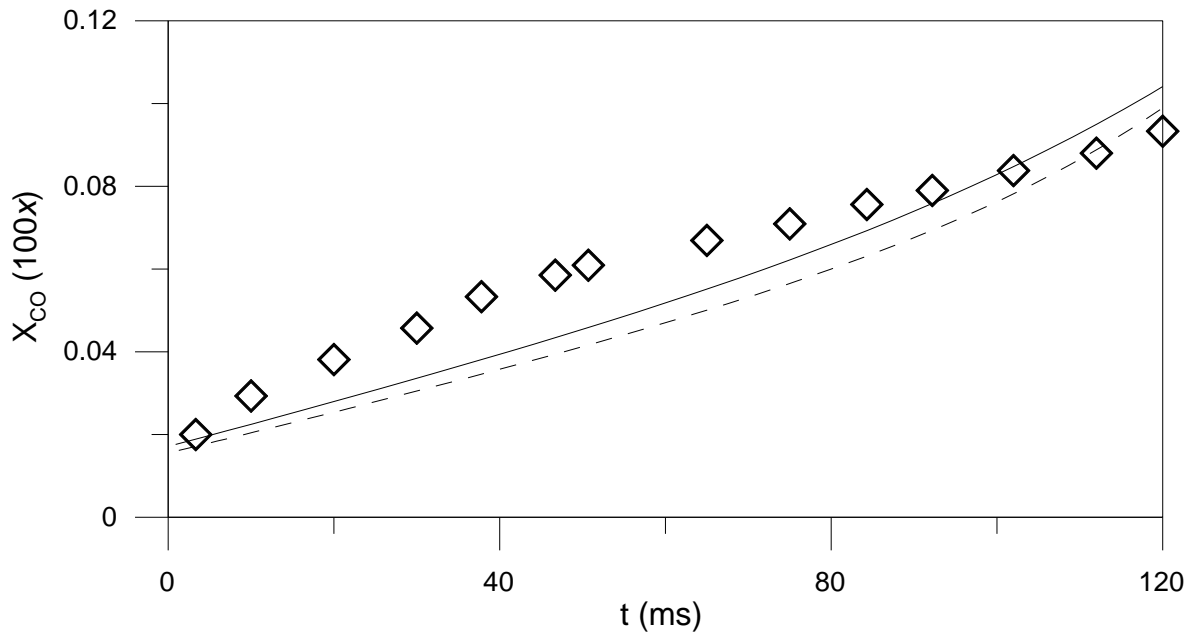


Figura 4.16. Percentual molar de CO experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de  $-40$  ms) em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.15.

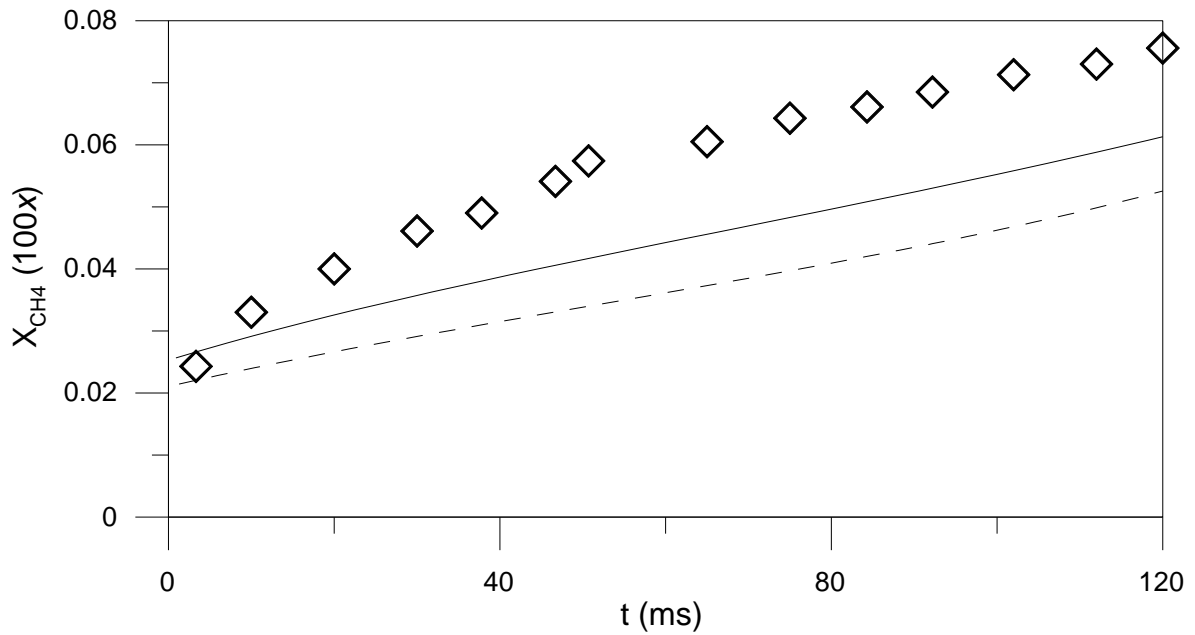


Figura 4.17. Percentual molar de CH<sub>4</sub> experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de  $-40$  ms) em um PFR a pressão constante.

Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.15.

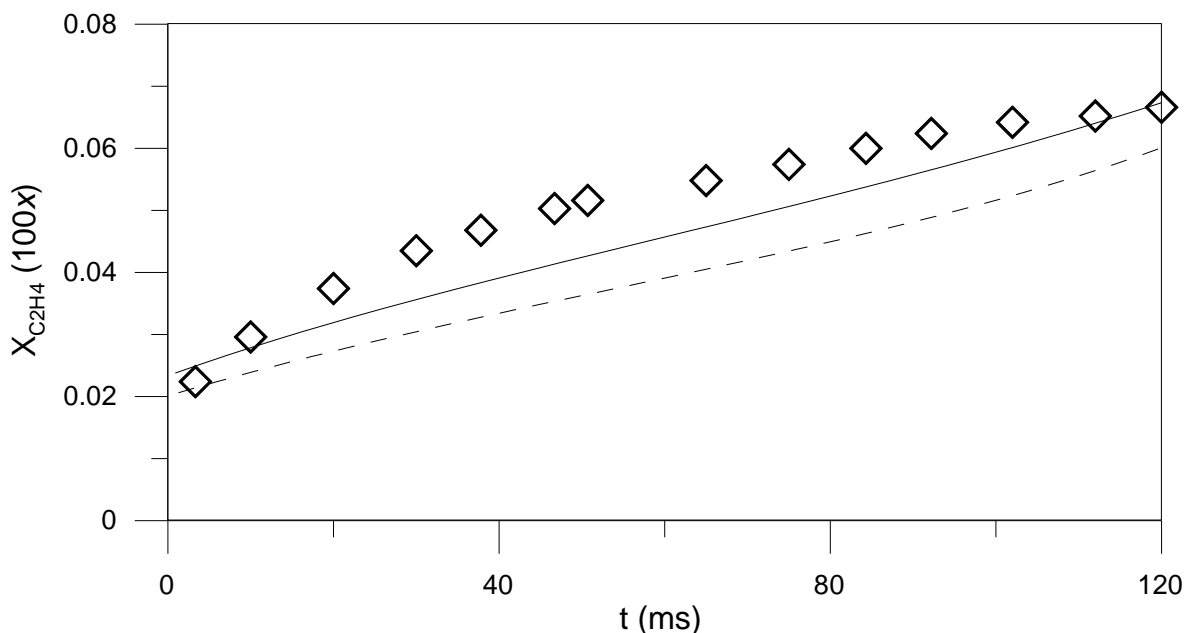


Figura 4.18. Percentual molar de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> experimental (Dryer e Brezinsky, 1986) (símbolos) e calculado (deslocados de -40 ms) em um PFR a pressão constante. Modelo 1HT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.15.

A validade dos modelos cinéticos 1HT e 2G para combustão de gasolina é confirmada por comparação dos perfis de concentração em reatores tubulares calculados e experimentais de isoctano, CO, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> demonstrados nas Figuras 4.15 a 4.18, respectivamente. Assim como no modelo 1E de etanol, em ambos os modelos para gasolina (1HT e 2G) os perfis foram deslocados de -40 ms, visto que pequenos erros no cálculo do tempo de auto-ignição têm grande efeito sobre os perfis de concentração das espécies. Correções análogas foram adotadas na literatura para justificar a validade de outros modelos cinéticos detalhados de oxidação de isoctano (ex.: Chaos et al., 2007).

As Figuras 4.19 a 4.26 apresentam comparações entre valores experimentais e calculados de espécies químicas estáveis durante ensaios (simulações) de oxidação de n-heptano e isoctano em reatores de mistura.

Novamente observa-se que os modelos são capazes de reproduzir o incremento da conversão dos reagentes devido ao aumento do tempo de residência, assim como o efeito do mesmo fator sobre a concentração de produtos da reação.

Em relação aos perfis calculados envolvendo a oxidação de isoctano, cabe registrar que o trabalho de Côme et al. (1996) reporta equivocadamente a pressão adotada nos ensaios conduzidos por Simon et al. (1996), a partir dos quais são obtidos os resultados experimentais reportados nas Figuras 4.23 a 4.26. Simulações realizadas a pressão atmosférica, indicada por Côme et al. (1996), geram respostas com grandes desvios em relação aos dados experimentais, enquanto que assumindo um valor de aproximadamente 0,29 atm (estimada a partir da leitura do trabalho de Simon et al., 1996), os resultados tornam-se coerentes e próximos aos reportados por estes autores (Côme et al., 1996).

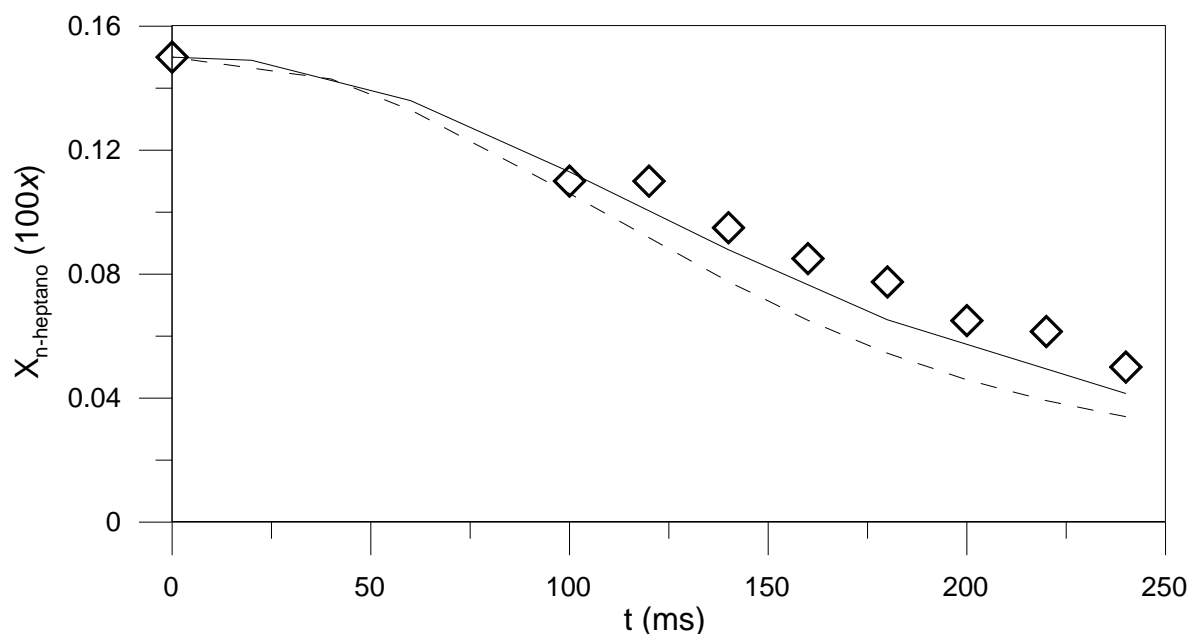


Figura 4.19. Percentual molar de  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $T=950\text{ K}$ ;  $P=1\text{ atm}$ , 0,15% de  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 8,25% de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  até 100%.

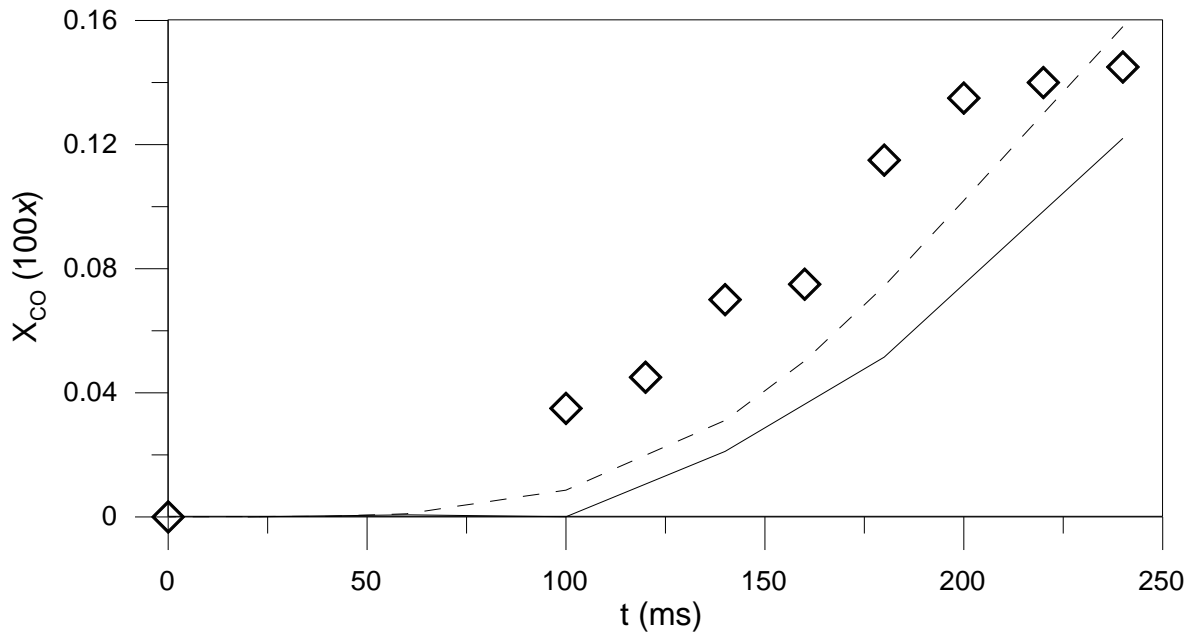


Figura 4.20. Percentual molar de CO experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.19.

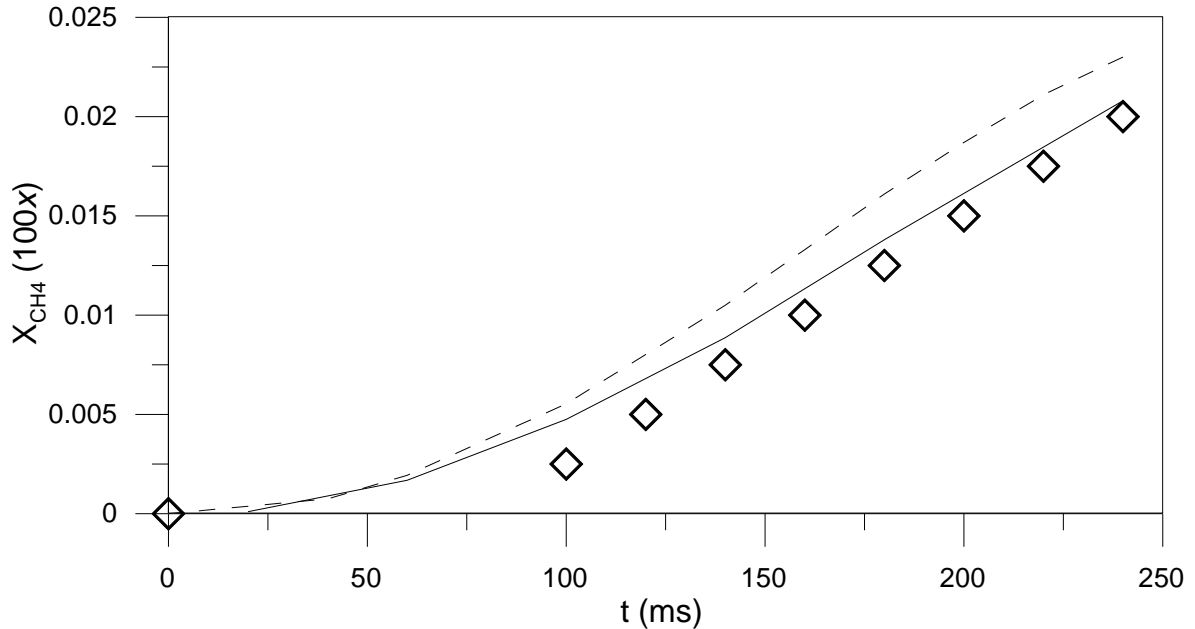


Figura 4.21. Percentual molar de CH<sub>4</sub> experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.19.

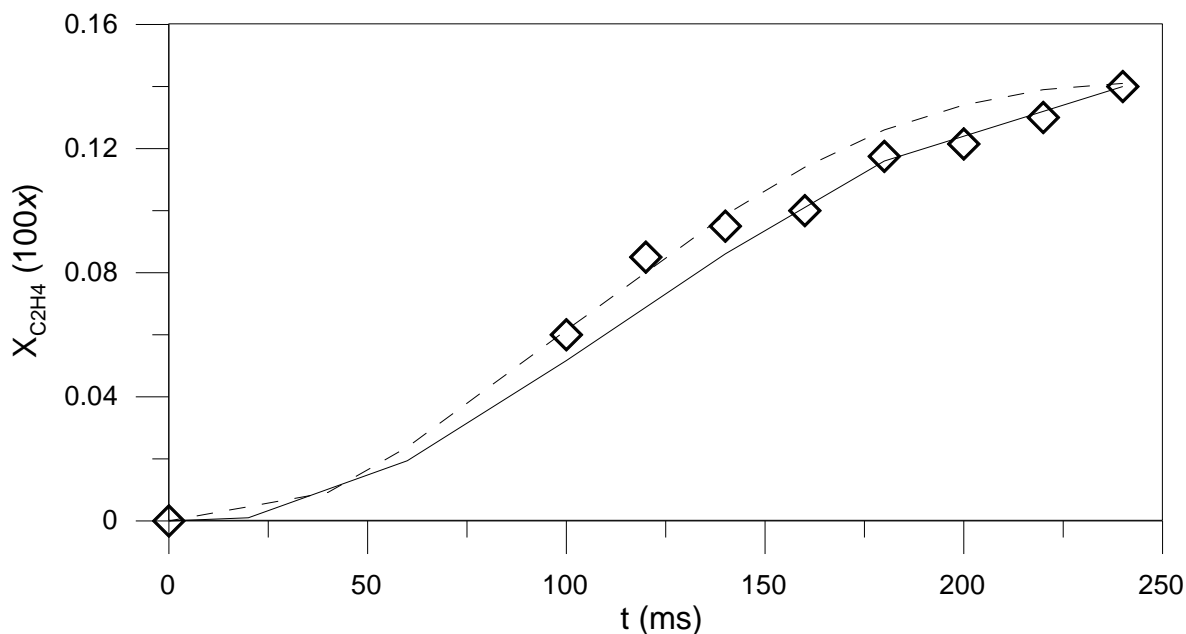


Figura 4.22. Percentual molar de  $C_2H_4$  experimental (Chakir et al., 1992) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: definidas na Figura 4.19.

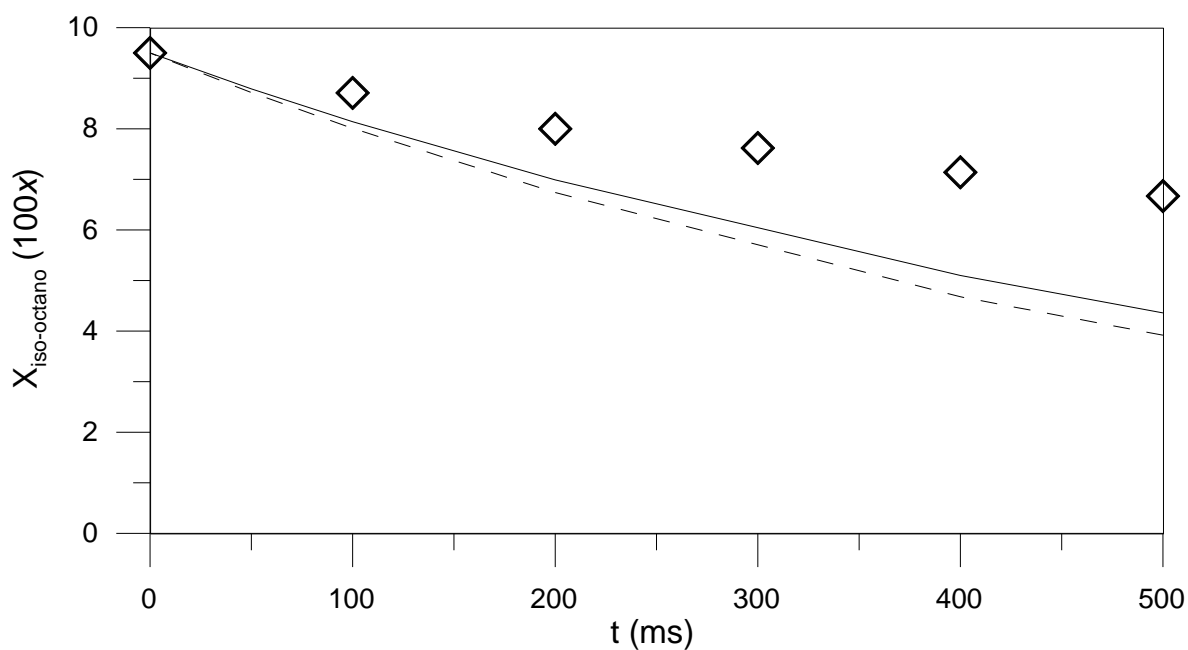


Figura 4.23. Percentual molar de  $i-C_8H_{18}$  experimental (Simon et al., 1996; Côme et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais:  $T=923$  K;  $P=0,29$  atm, 9,5% de  $i-C_8H_{18}$ , 19% de  $O_2$  e  $N_2$  até 100%.

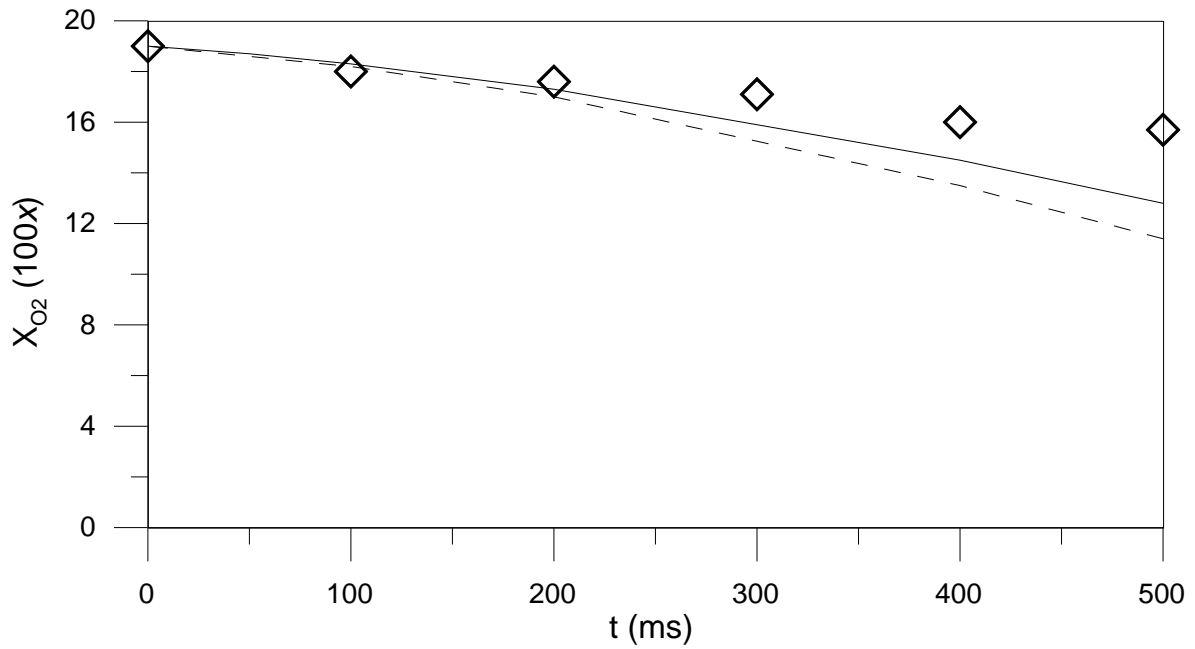


Figura 4.24. Percentual molar de O<sub>2</sub> experimental (Simon et al., 1996; Côme et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: especificadas na Figura 4.23.

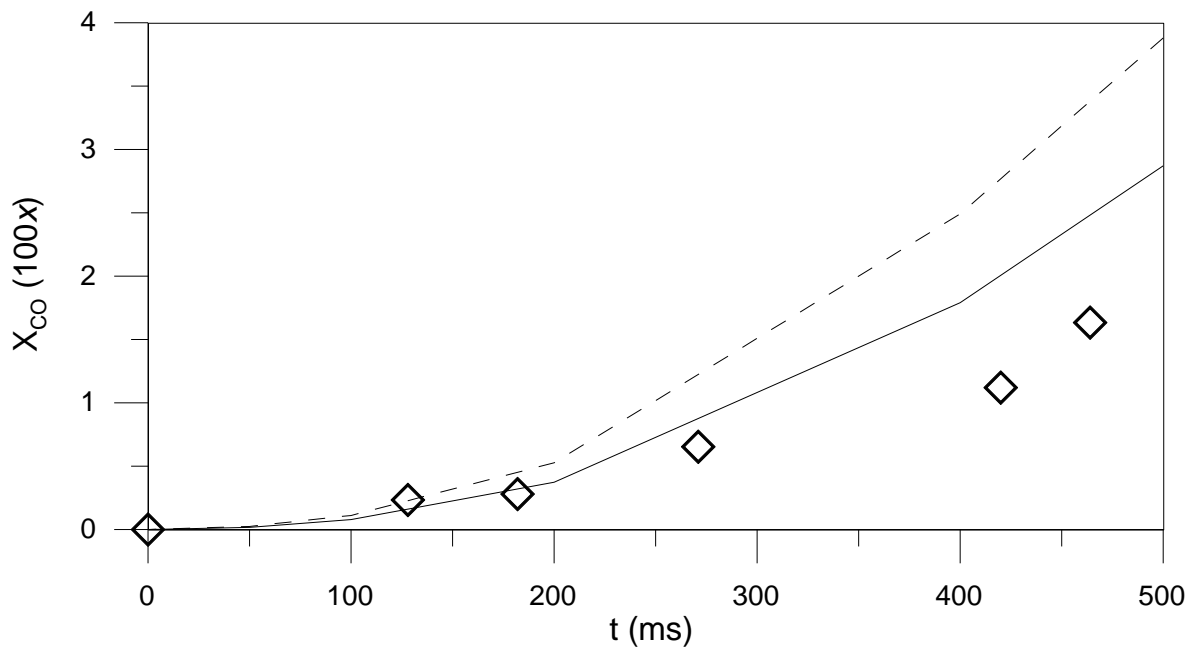


Figura 4.25. Percentual molar de CO experimental (Simon et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: especificadas na Figura 4.23.

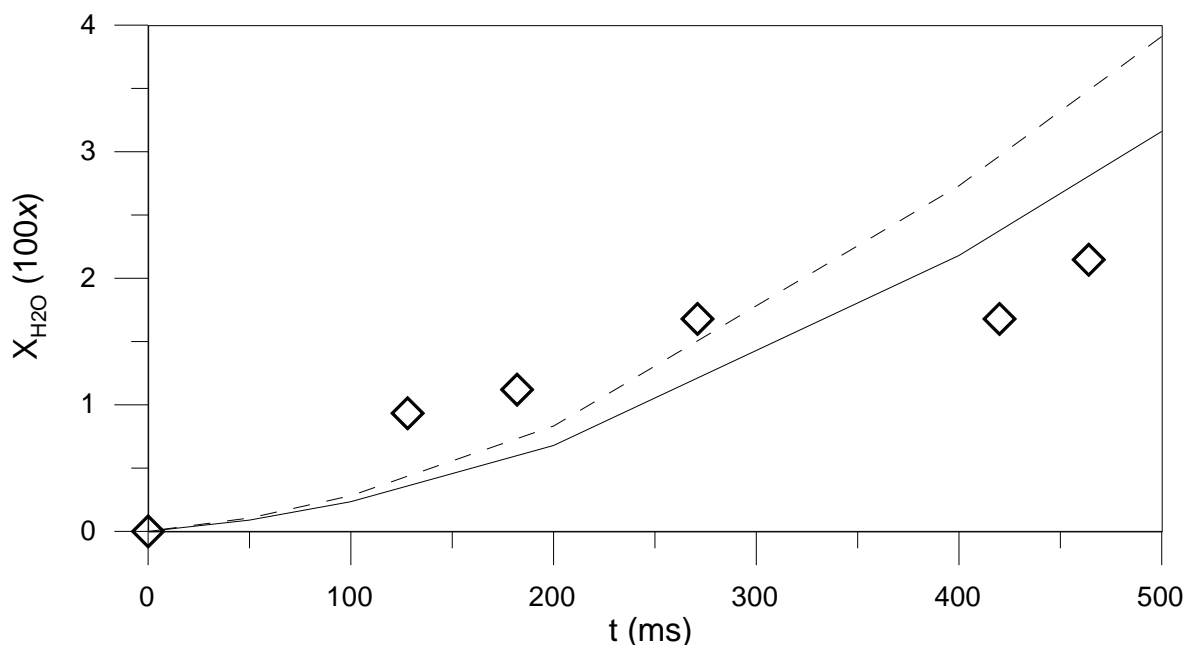


Figura 4.26. Percentual molar de H<sub>2</sub>O experimental (Simon et al., 1996) (símbolos) e calculado em um PSR. Modelo 1LT: linha tracejada; modelo 2G: linha contínua. Condições experimentais: especificadas na Figura 4.23.

As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 apresentam resultados calculados e experimentais de velocidade laminar de chama de etanol, n-heptano e isoctano. Os dados experimentais são oriundos de pelo menos duas diferentes investigações em condições análogas reportadas na literatura, enquanto os valores teóricos de velocidade foram obtidos por solução das Equações (3.9) a (3.11) com o auxílio do código PREMIX (Kee et al., 1985). Embora os modelos cinéticos 1E e 2E (para etanol), e 1LT, 1HT e 2G (para gasolina) tenham sido aplicados com sucesso na estimativa de temperatura de auto-ignição, atraso de ignição e perfis de concentração de espécies estáveis em reatores ideais, optou-se por aplicar unicamente o modelo 1E para estimativa de velocidades laminares de chama de etanol e 1LT para cálculo da mesma propriedade para n-heptano e isoctano.

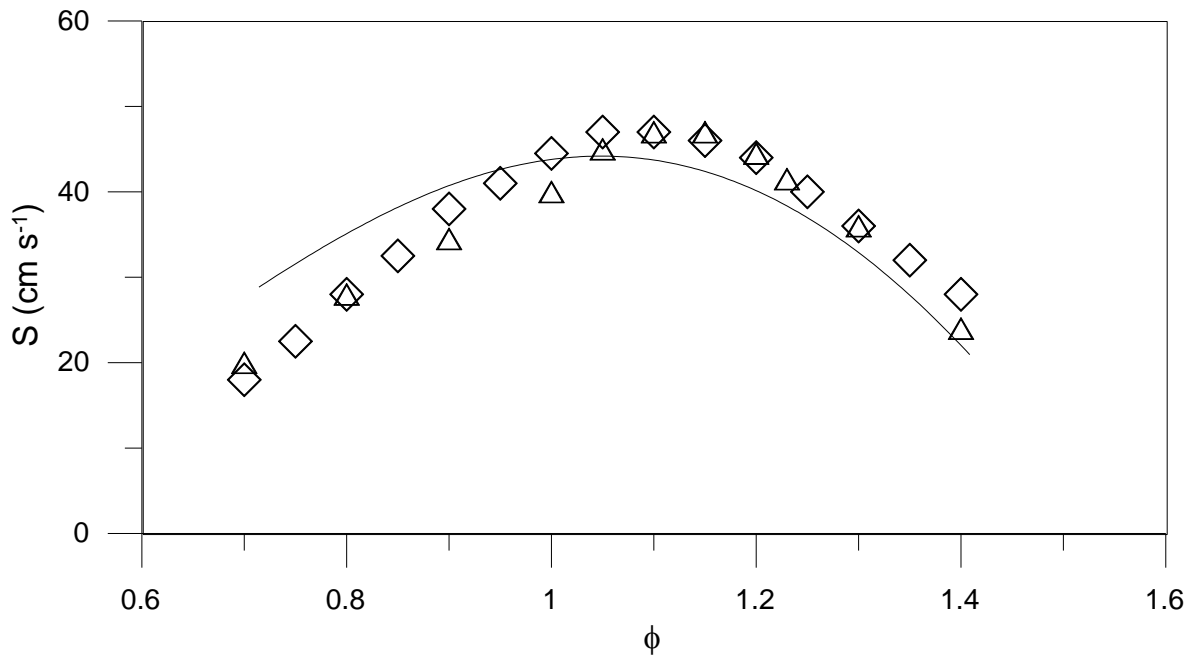


Figura 4.27. Velocidade laminar de chama de ar-etanol. Losangos: experimentos de Gulder (1982); triângulos: experimentos de Egolfopoulos et al. (1992); linha contínua: Modelo 1E. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.

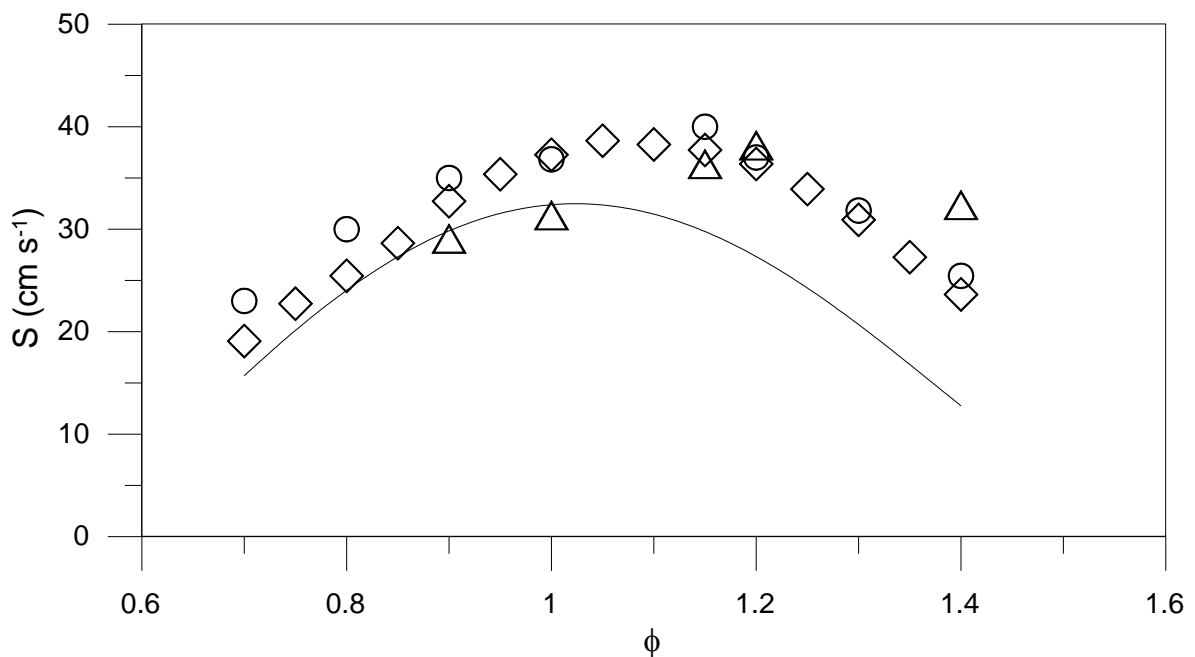


Figura 4.28. Velocidade laminar de chama de n-heptano com ar. Losangos: experimentos de Davis e Law, (1998); triângulos: experimentos de Kwon et al.,

(2000); círculos: Huang et al., (2004); linha contínua: Modelo 1LT. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.

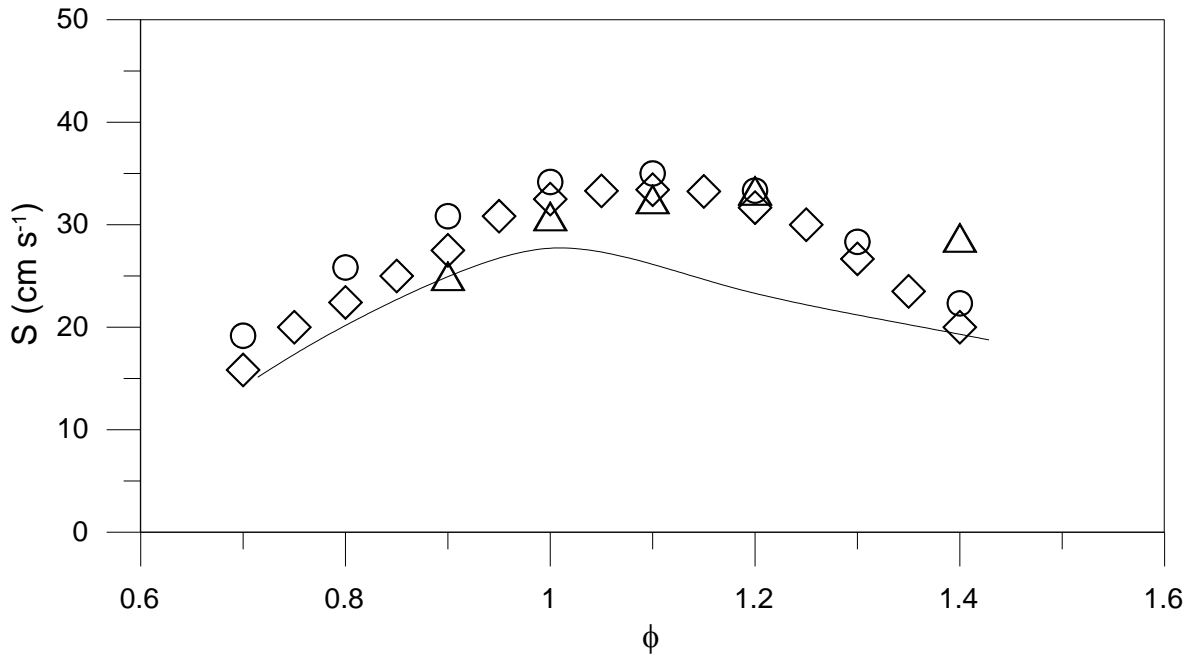


Figura 4.29. Velocidade laminar de chama de isoctano com ar. Losangos: experimentos de Davis e Law, (1998); triângulos: experimentos de Kwon et al., (2000); círculos: Huang et al., (2004); linha contínua: Modelo 1LT. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.

No caso do etanol a escolha do modelo cinético é atribuída ao maior número de reações elementares do modelo 1E quando comparado ao 2E, o que teoricamente confere ao primeiro um melhor potencial de descrição da cinética de oxidação do combustível investigado. Entretanto, a opção pelo modelo 1LT para gasolina não seguiu este critério em função do número expressivo de reações envolvidas no modelo 2G, o qual quando utilizado tornaria as simulações excessivamente lentas. Na realidade, o compilador FORTRAN de 32 bits utilizado não foi capaz de gerar o arquivo executável. O modelo 1HT não foi empregado porque os cálculos de velocidade de chama foram realizados somente a temperaturas iniciais baixas, próximas a temperatura ambiente.

Os resultados experimentais reportados nas Figuras 4.27 a 4.29 evidenciam um efeito da razão equivalente combustível-ar sobre a velocidade laminar de chama tipicamente observado na literatura (ex.; Salvi, 1968) para todos os combustíveis. Em geral a máxima velocidade laminar de chama é obtida em uma condição próxima a estequiométrica ou para uma mistura ligeiramente rica em combustível (Kuo, 1986). Este comportamento é atribuído ao fato geralmente aceitável de que uma mistura com máxima temperatura de chama é também com máxima velocidade laminar de chama (Kuo, 1986). A redução da velocidade a aproximadamente zero quando a mistura torna-se excessivamente pobre ou rica em combustível caracteriza a não propagação da chama e define o limite inferior e superior de inflamabilidade do combustível investigado, respectivamente. Os resultados calculados estão em acordo com estas observações, ainda que ligeiramente distintos dos dados experimentais em função da complexidade da cinética que governa o fenômeno de propagação de chamas laminares.

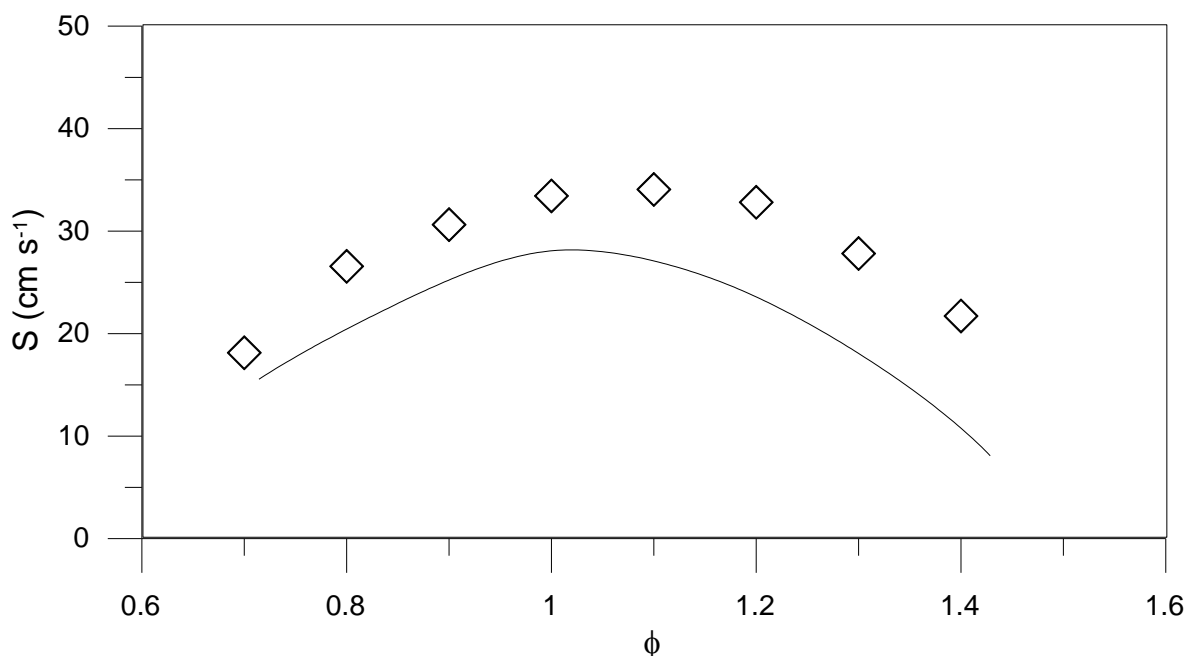


Figura 4.30. Velocidade laminar de chama de gasolina padrão com 90% de octanagem. Losangos: Huang et al., (2004); linha contínua: Modelo 1LT. Condições experimentais:  $T_i=298$  K,  $P=1$  atm.

A Figura 4.30 apresenta uma comparação entre velocidades laminares de chama de uma gasolina comercial determinadas experimentalmente (Huang et al., 2004) e calculadas com o modelo 1LT. Também neste caso, observa-se que a máxima velocidade experimental e calculada é atingida em uma condição estequiométrica, enquanto que a medida que a mistura torna-se excessivamente rica ou pobre em combustível a velocidade decai.

De modo geral, os desvios reduzidos entre resultados experimentais e calculados de velocidade laminar de chama para etanol (evidenciados na Figura 4.27) e para gasolina (observados na Figura 4.30) permitem que a metodologia de cálculo de velocidade laminar de chama adotada nesta investigação possa ser estendida com sucesso para estimativa da mesma propriedade para misturas de bioetanol e gasolina extensivamente manipuladas atualmente em nível comercial.

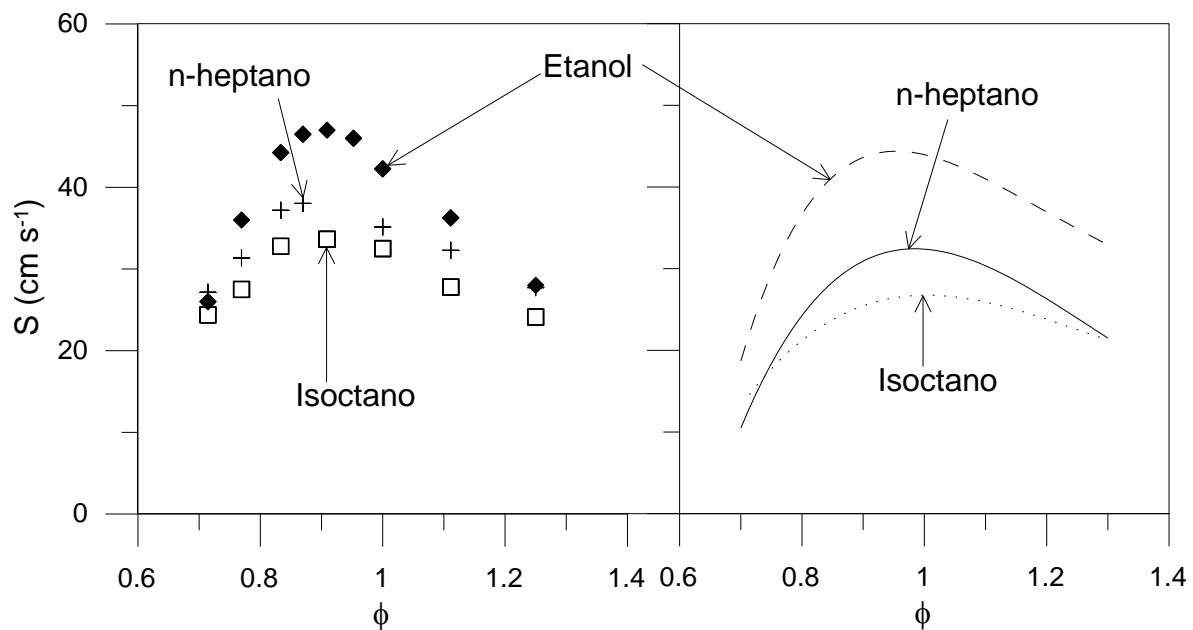


Figura 4.31. Comparação entre as velocidades de chama de etanol, n-heptano e isoctano. Símbolos: médias dos resultados experimentais considerados nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29; linhas: resultados calculados.

A Figura 4.31 apresenta uma comparação entre as velocidades laminares de chama de etanol, n-heptano e isoctano. Observa-se que os resultados calculados estão em consonância com os dados experimentais, os quais indicam

que o etanol e o isoctano apresentam maiores e menores valores desta variável, respectivamente. Do ponto-de-vista prático podemos esperar que a queima de álcool gere temperaturas superiores a de gasolina para valores análogos de razão equivalente. A queima de álcool também parece contribuir para a prevenção do fenômeno de detonação em motores a combustão, não por abaixamento da temperatura de auto-ignição, mas porque a maior velocidade de chama do álcool pode permitir que a chama se propague em regiões da câmara de combustão passíveis de auto-ignição antes que o tempo que caracteriza o atraso de ignição seja atingido.

## 5. CONCLUSÕES

Diferentes modelos cinéticos detalhados foram utilizados para determinação de temperatura de auto-ignição e atraso de ignição, assim como para estimativa da concentração de reagentes e produtos durante a combustão em reatores tubulares ideais e de mistura perfeita de etanol, n-heptano e isoctano. Os modelos 1E, 2E, 1LT e 2G foram os que reproduziram com menores desvios os resultados experimentais dos parâmetros investigados, os quais são encontrados na literatura em uma ampla faixa de condições operacionais. O modelo 2E foi preterido ao modelo 1E no cálculo das velocidades laminares de chama de etanol, visto que o maior número de reações e espécies químicas deste último parece conferir ao mesmo uma melhor capacidade de estimativa das variáveis citadas. Entretanto, no caso da gasolina, devido ao número considerável de espécies e reações dos modelos 1LT e 2G, optou-se por empregar aquele que minimizaria os esforços computacionais envolvidos no cálculo da velocidade de chama.

A estimativa das propriedades investigadas permite que os modelos cinéticos para etanol e gasolina puros possam ser empregados no desenvolvimento de um modelo detalhado para combustão de misturas destes combustíveis. Este modelo seria de grande utilidade na definição de procedimentos de mitigação de riscos de explosões ou incêndios nas crescentes operações de estocagem e transporte de misturas comerciais de bioetanol-gasolina. Ressalta-se que tais acidentes têm estreita relação com propriedades que podem ser calculadas por aplicação de modelos, como temperatura de auto-ignição e limites de inflamabilidade. A definição de condições ótimas de queima destas misturas em operações industriais ou em motores de combustão, cujo propósito é reduzir a formação de poluentes e maximizar a geração de trabalho ou energia, também apresenta relação com parâmetros que podem ser determinados por simulações com o referido modelo, tais como o tempo de ignição e concentrações de CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos não-queimados.

## REFERÊNCIAS

ALBAHRI, T. A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. *Chemical Engineering Science*, 58, 3629-3641, 2003.

ALBAHRI, T. A., GEORGE, R. S. Artificial neural network investigation of the structural group contribution method for predicting pure components auto-ignition temperature. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 48. 430-431, 2003.

API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Alcohols and ethers, a technical assessment of their application as fuel and fuel components. Washington: American Petroleum Institute, 1998 (API Publication 4.261).

BATTIN-LECLERC, F., BARBE, P. Reaction database for C0-C2 compounds. <http://www.ensic.inpl-nancy.fr/DCPR/Anglais/GCR/generatedmecanisms>, 1997. Último acesso em 22/12/2010.

BATTIN-LECLERC, F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 440-498, 2008.

BIKAS, G.; PETERS, N. Kinetics modeling of n-decane combustion and autoignition. *Combustion and Flame*, 126, 1456-1475, 2001.

BUI-PHAM, M. N., LUTZ, A. E., MILLER, J. A., DESJARDIN, M., O'SHAUGHNESSEY, D. M., ZONDLAK, R. J. Rich flammability limits in CH<sub>3</sub>OH/CO/diluent mixtures. *Combustion Science and Technology*, 109, 71-91, 1995.

BURCAT, A., FARMER, R. F., MATULA, A. *International Symposium Shock Waves*, 13, 826-833, 1981.

CALLAHAN, C. V., HELD, T. J., MINETTI, R., RIBAUCCOUR, M., SOCHET, L. R. Experimental data and kinetic modelling of primary reference fuel mixtures. Proceeding of the Combustion Institute, 26, 739-746, 1996.

CARON, M.; GOETHALS, M.; DE SMEDT, G.; BERGHMANS, J.; VLIENGENS, S.; VAN'T OOST, E.; VANDER AARSEN, A. Pressure dependence of the autoignition temperature of methane/ air mixtures. Journal of Hazardous Materials A65, 233-244, 1999.

CARVALHO JR., J. A., McQUAY, M. Q. Princípios de combustão aplicada. Editora da UFSC, 2007.

CAVALIERE, A., CIAJOLO, A., D'ANNA, A., MERCOGLIANO, R., RAGUCCI, R. Autoignition of n-heptane and n-tetradecane in engine like-conditions. Combustion and Flame, 93, 279-286, 1993.

CHAOS, M., KAZAKOV, A., ZHAO, Z., DRYER, F. L. A high-temperature chemical kinetic model for primary reference fuels. International Journal of Chemical Kinetics, 39, 399-414, 2007.

CHAOS, M., DRYER, F. L. Chemical kinetic modeling of ignition delay considerations in interpreting shock tube data. International Journal of Chemical kinetics, 42, 143-150, 2010.

CHAKIR, A., BELLIMAN, M., BOETTNER, J. C., CATHONNET, M. Kinetic study of n-heptane oxidation. International Journal of Chemical Kinetics, 24, 385-410, 1992.

CHEN, J. S., LITZINGER, T. A., CURRAN, H. J. Lean oxidation of iso-octane in the intermediate temperature regime at elevated pressures. Combustion Science and Technology, 156, 49-79, 2000.

CHEREMISINOFF, N. P. Handbook of hazardous chemical properties. Butterworth-Heinemann, 2000.

CIAJOLO, A., D'ANNA, A., MERCOGLIOANO, R. Slow combustion of n-heptane, iso-octane and toluene/n-heptane mixture. Combustion Science and Technology, 90, 357-371, 1993.

CIAJOLO, A., D'ANNA, A. Controlling steps in the low temperature oxidation of n-heptane and iso-octane. Combustion and Flame, 112, 617-622, 1998.

CIEZKI, H. K., ADOMEIT, G. Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions. Combustion and Flame, 93, 421-433, 1993.

COLKET III, M. B., SPADACCINI, L. J. Scramjet fuels autoignition study. Journal of Propulsion and Power, 17, 315-323, 2001.

CÔME, G. M., WARTH, V., GLAUDE, P. A., FOURNET, R., BATTIN-LECLERC, F., SCACCHI, G. Computer-aided design of gas phase oxidation mechanisms – application to the modeling of n-heptane and iso-octane oxidation. Symposium (International) on Combustion, 26, 755-762, 1996.

COFFE, T. P., HEIMERL, J. M. Transport algorithms for premixed, laminar steady-state flames. Combustion and Flame, 43, 237-289, 1981.

CROWL, D. A., LOUVAR, F. Chemical process safety: fundamentals with applications, 2nd edition, NY, Prentice Hall, 2002.

CURRAN, H. J., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K., CALLAHAN, G. V. Oxidation of automotive primary reference fuels at elevated pressures. Symposium (International) on Combustion, 27, 379-387, 1998.

CURRAN, H. J., GAFFURI, P., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. Combustion and Flame, 129, 253-280, 2002.

CURRAN, H. J., GAFFURI, P., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. Combustion and Flame, 129, 253-280, 2002.

CURTISS, C. F., HIRSCHFELDER, J. O. Theory of propagation of flames. Part I: General equations. Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena, 3, 121-127, 1949.

DAGAUT, P., REUILLON, M., CATHONNET, M. High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 1. n-heptane and iso-octane. Combustion Science and Technology, 95, 233-260, 1983.

DAGAUT, P., REUILLON, M., CATHONNET, M. High pressure oxidation of liquid fuel from low to high temperature. 2. Mixtures of n-heptane and iso-octane. Combustion Science and Technology, 103, 315-336, 1994.

DAGAUT, P., REUILLON, M., CATHONNET, M. Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet-stirred reactor from low temperature to high temperature and pressure up to 40 atm. Combustion and Flame, 101, 132-140, 1995.

D'ANNA, A., MERCOGUANO, R., BARBELLA, R., CIAJOLO, A. Low temperature oxidation chemistry of iso-octane under high pressure conditions. *Combustion Science and Technology*, 83, 217-232, 1992.

DAVIDSON, D. F., OEHLSCHLAEGER, M. A., HERBON, J. T., HANSON, R. K. Shock tube measurements of iso-octane ignition times and OH concentration time histories. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29, 1295-1301, 2002.

DAVIDSON, D. F., HANSON, R. K. Interpreting shock tube ignition data. WSSCI Fall 2003 Meeting, Los Angeles, CA, 2003.

DAVIDSON, D. F., GAUTHIER, B. M., HANSON, R. K. Shock tube measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 1175-1182, 2005.

DAVIS, M. E. Numerical methods and modeling for chemical engineers. John Wiley & Sons, New York, 1984.

DAVIS, S. G., LAW, C. K. Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane-air and n-heptane-air flames. *Symposium (International) on Combustion*, 27, 521-527, 1991.

DRYER, F. L., BREZINSKY, K. A flow reactor study of the oxidation of n-octane and iso-octane. *Combustion Science and Technology*, 45, 199-212, 1986.

DUNPHY, M. P., SIMMIE, J. M. Combustion of methyl-terc-butyl-ether. Part I: ignition in shock waves. *Combustion and Flame*, 85, 489-498, 1991.

EGOLFOPOULOS, F. N., DU, D. X., LAW, C. K. A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes. *Symposium (International) on Combustion*, 24, 833-841, 1992.

EL BAKALI, A., DAGAUT, P., PILLIER, L., DESGROUX, P., PAUWELS, J. F., RIDA, A., MEUNIER, P. Experimental and modeling study of oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube, and jet stirred reactor. *Combustion and Flame*, 137, 109-128, 2004.

FIEWEGER, K., BLUMENTHAL, R., ADOMEIT, G. Shock tube investigations on the self-ignition of hydrocarbon-air mixtures at high pressures. *Symposium (International) on Combustion*, 28, 1579-1585, 1994.

FIEWEGER, K., BLUMENTHAL, R., ADOMEIT, G. Self-ignition of S.I. engine model fuels: A shock tube investigation at high pressure. *Combustion and Flame*, 109, 599-619, 1997.

GAUTHIER, B. M., DAVIDSON, D. F., HANSON, R. K. Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures. *Combustion and Flame*, 139, 300-311, 2004.

GOLDEMBERG, J.; MACEDO, I. C. Brazilian alcohol program: an overview. *Energy for Sustain. (I)*, 17- 22, 1994.

GLASSMAN, I., YETTER, R. A. *Combustion*. 4th edition, Elsevier, 2008.

GLASSMAN, I. *Combustion*. 3th edition, Academic Press, 1996.

GRIFFITHS, J. F., HALFORD-MAW, P. A., ROSE, D. J. Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 95, 291-306, 1993.

GÜLDER, Ö. Laminar burning velocities of methanol, ethanol and isooctane-air mixtures. *Symposium (International) on Combustion*, 19, 275-281, 1982.

HALSTEAD, M. P., KIRSCH, L. J., QUINN, C. P. The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures – Fitting of a mathematical model. *Combustion and Flame*, 30, 45-60, 1977.

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol-Diesel fuels blends – a review. *Bioresource Technology*, 96, 277-285, 2005.

HE, X., DONOVAN, M. T., ZIGLER, B. T., PALMER, T. R., WALTON, S. M., WOOLDRIDGE, M. S., ATREYA, A. An experimental and modeling study of iso-octane ignition delay times under homogeneous charge compression ignition conditions. *Combustion and Flame*, 142, 266-275, 2005.

HE, X., DONOVAN, M. T., ZIGLER, B. T., PALMER, T. R., WALTON, S. M., WOOLDRIDGE, M. S., ATREYA, A. A rapid compression facility study of OH time histories during iso-octane ignition. *Combustion and Flame*, 145, 552-570, 2006.

HE, X., DONOVAN, M. T., ZIGLER, B. T., PALMER, T. R., WALTON, S. M., WOOLDRIDGE, M. S., ATREYA, A. An experimental investigation of iso-octane ignition phenomena. *Combustion and Flame*, 150, 246-262, 2007.

HELD, T. J., MARCHESE, A. J., DRYER, F. L. A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis. *Combustion Science and Technology*, 123, 107-146, 1997.

HERZLER, J., JERIG, L., ROTH, P. Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 1147-1153, 2005.

HORNING, D. C., DAVIDSON, D. F., HANSON, R. K. Ignition time correlations for n-alkane-oxygen-argon mixtures. International Symposium Shock Waves, 23, paper 5732, 2001.

HUANG, Y., SUNG, C. J., ENG, J. A. Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures. Combustion and Flame, 139, 239-251, 2004.

ISMAIL, K. A. R. Técnicas experimentais em fenômenos de transferência. Editora do autor, 2000.

JERZEMBECK, S., PETERSA, N., PEPIOT-DESJARDINS, P., PITSCH, H. Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation. Combustion and Flame, 156, 292-301, 2009.

KECK, J. C., Turbulent flame structure and speed in spark-ignition engines. Symposium (International) on Combustion, 19, 1451-1466, 1982.

KEE, R. J., GRCAR, J. F., SMOOKE, M. D., MILLER, J. A. A FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Technical Report SAND85-8240 (PREMIX), Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1985.

KEE, R. J., DIXON-LEWIS, G., WARNATZ, J., COLTRIN, M. E., MILLER, J. A. A FORTRAN computer package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties. Technical Report SAND86-8246 (TRANFIT), Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1986.

KEE, R. J., RUPLEY, F. M., MILLER, J. A. The CHEMKIN thermodynamic database. Sandia National Laboratories. Sandia Report SAND 87-8215B, 1990.

KEE, R. J., RUPLEY, F. M., MILLER, J. A. Sandia National Laboratories Report SAND89-8009, 1990.

KEE, R. J., GRGAR, J. F., SMOOKE, M. D., MILLER, J. A., MEEKS, E. PREMIX: A FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Reaction Design, San Diego, CA, 1998.

KWON, O. C., HASSAN, M. I., FAETH, G. M. Flame/stretch interactions of premixed fuel-vapor/O/N flames. Journal of Propulsion and Power, 16, 513-522, 2000.

KUO, K. K. Principles of combustion. John-Wiley & Sons, New York, 1986.

LÄMMLE, C. Numerical and experimental study of flame propagation and knock in a compressed natural gas engine. Flame Propagation and Knock, 2006.

LAW, C. K., EGOLFOPOULOS, F. N. A unified chain-thermal theory of fundamental limits. Symposium (International) on Combustion, 24, 137-144, 1992.

LEIVA, C. R. M., CRNKOVIC, P. M., SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. Química Nova, 29, 940-946, 2006.

LEWIS B., VON ELBE G. Combustion, flames and explosions of gases, 2nd edition, Academic Press, 1961.

LIBERMAN, M. A., IVANOV, M. A., PEIL, O. E., VALIEV, D. M., ERIKSSON, L. E. Numerical modeling of the propagating flame and knock occurrence in spark-ignition engines. Combustion Science and Technology, 177, 151-82, 2005.

LIGNOLA, P. G., DI MAIO, F. P., MARZOCHELLA, R., MERCOGLIANO, R., REVERCHON, E. JSFR combustion processes of n-heptane and isooctane. Symposium (International) on Combustion, 22, 1625-1633, 1989.

LITZINGER, T. A. A review of experimental studies of knock chemistry in engines. Progress in Energy and Combustion Science, 16, 155-167, 1990.

LUTZ, A. E., KEE, R. J., MILLER, J. A. SENKIN: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Sandia Report SAND87-8248, 1993.

MARINOV, N. M., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K., VINCITORE, A. M., CASTALDI, M. J., SENKAN, S. M., MELIUS, C. F. Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame. Combustion and Flame, 114, 192-213, 1998.

MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. International Journal of Chemical Kinetics, 31, 183-220, 1999.

MEHL, M., FARAVELLI, T., RANZI, E., LUCCHINI, T., ONORATI, A., GIAVAZZI, F. Kinetic modeling of knock properties in internal combustion engines. SAE 2006-01-3239, 2006.

MINETTI, R., CARLIER, M., RIBAUCCOUR, M., THERSSEN, E., SOCHET, L. R. A rapid compression machine investigation of oxidation and auto-ignition of n-heptane: Measurements and modeling. Combustion and Flame, 102, 298-309, 1995.

MINETTI, R., CARLIER, M., RIBAUCCOUR, M., THERSSEN, E., SOCHET, L. R. Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression. Symposium (International) on Combustion, 26, 747-753, 1996.

McENALLY, C. S., PFEFFERLE, L. D., ATAKAN, B., KOHSE-HÖINGHAUS, K. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames. Progress towards closing the fuel gap. Progress in Energy and Combustion Science, 32, 247-294, , 2006.

MUJUMDAR, A. S.; MARKOWSKI, A. S. Handbook of industrial drying. Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

NAGORE, B. B. Proposta de utilização de motores com múltiplos cilindros conjugados na remoção da emissão de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) térmicos (Tese de Mestrado). CEFET-PR, 2003.

NATARAJAN, K., BHASKARAN, K. A. An experimental and analytical study of methanol ignition behind shock waves. Combustion and Flame, 43, 35-49, 1981.

NIEMITZ, K. J.; ZELLNER, R.; ESSNER, C.; WARNATZ, J. Data reproduced in Westbrook, C. K.; Warnatz, J.; Pitz, W. Journal of Proceeding of Combustion Institute, 22, 893-901, 1988

NORMAN, F. Influence of process conditions on the auto-ignition temperature of gas mixtures. (Tese de Doutorado). Katholieke Universiteit Leuven. Faculteit Ingenieurswetenschappen. Departament Werktuigkunde Afdeling Toegepaste Mechanica en Energie Conversie, junho, 2008.

NORTON, T. S., DRYER, F. L. An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor. International Journal of Chemical Kinetics, 24, 319-344, 1992.

OEHLSCHLAEGER, M. A., DAVIDSON, D. F., HERBON, J. T., HANSON, R. K. Shock tube measurements of branched alkane ignition times and OH concentration time histories. *International Journal of Chemical kinetics*, 36, 67-78, 2007.

PFAHL, U. J., ROSS, M. C., SHEPHERD, J. E., PASAMEHMETOGLU, K. O., 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*, 123, 140-158, 2000.

PINTO, J. C., LAGE, P. L. C. Métodos numéricos em problemas de engenharia química. E-papers, Rio de Janeiro, 2001.

QUINTIERE, J. G. Fundamentals of fire phenomena. John Wiley & Sons, 2006.

RANZI, E. A wide range modeling study of oxidation and combustion of transportation fuels and surrogate mixtures. *Energy Fuels*, 20, 1024-1032, 2006.

REID, R. C., PRAUZNITZ, J. M., SHERWOOD, T. K. The properties of gases and liquids. 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1977.

RICHTER, H., HOWARD, J. B., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 565-608, 2000.

RICHTER, H., HOWARD, J. B. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 2038-2055, 2002.

ROTA, R., ZANOELO, E. F. Prediction of the auto-ignition hazard of industrial mixtures using detailed kinetic modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 2940-2945, 2003.

SALVI, G. La combustion: teoria y aplicaciones. Dossat S. A., Madrid, 1968.

San Diego Mechanism. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. <http://maemail.ucsd.edu/combustion/cermech/>, 2005. Último acceso em 22/12/2010.

SHARMA, S. P., MOHAN, C. Fuels and combustion. Tata McGraw-Hill, New Dehli, 1954.

SHEN, H. S., OEHLSCHLAEGER, M. A. The autoignition of C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> aromatics at moderate temperatures and elevated pressures. Combustion and Flame, 156, 1053-1062, 2009.

SHEN, H. S., VANDEROVER, J., OEHLSCHLAEGER, M. A. A shock tube study of iso-octane ignition at elevated pressures: The influence of diluent gases. Combustion and Flame, 155, 739-755, 2008.

SILKE, E. J., CURRAN, H. J., SIMMIE, J. M. The influence of fuel structure on combustion as demonstrated by the isomers of heptane: a rapid compression machine study. Proceedings of the Combustion Institute, 30, 2639-2647, 2005.

SIMON, Y., SCACCHI, G., BARONNET, F. Études des réactions d'oxydation du n-heptane et de l'isooctane. Canadian Journal of Chemistry, 74, 1391-1402, 1996.

SMITH, J. M., SIMMIE, J. M., CURRAN, H. J. Autoignition of heptanes; experiments and modeling. International Journal of Chemical kinetics, 37, 728-736, 2005.

SMITH, M., STINSON, K. W. Fuels and combustion. 1<sup>st</sup> edition, McGraw-Hill, 1952.

SMOOKE M. D., MILLER J. A., KEE, R. J. Determination of adiabatic flame speeds by boundary value methods. *Combustion Science and Technology*, 34, 85, 1983.

SPALDING, D. B. *Proceedings of the Royal Society of London*, 240, 83-100, 1957.

SPALDING, D. B. The influences of laminar transport and chemical kinetics on the time mean reaction rate in a turbulent flame. *Symposium (International) on Combustion*, 17, 431-440, 1979.

STREHLOW, R. A. *Combustion fundamentals*. McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1985.

SUNG, C. J., HUANG, Y., ENG, J. A. Effects of reformer gas additions on the laminar flame speeds and flammability limits of n-butane and iso-butane flames. *Combustion and Flame*, 126, 1699-1713, 2001.

TANAKA, S., AYALA, F., KECK, J. C. A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 133, 467-481, 2003.

TAKITA, K., OHASHI, R., ABE, N. Suitability of C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>-hydrocarbon fuels for plasma ignition in high-speed flow. *Journal of Propulsion and Power*, 25, 565, 2009.

TETTEH, J., METCALFE, E., HOWELLS, S. L. Optimization of radial basis and back propagation neural networks for modeling auto-ignition temperature by quantitative-structure property relationships. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 32 (2), 177-191, 1996.

THOMPSON, N. J. Auto-ignition temperatures of flammable liquids. *Industrial and Engineering Chemistry*, 21(2), 133-139, 1929.

VANDEBROEK, L., BERGHMANS, J., VERPLAETSEN F., VAN DEN AARSEN, A., WINTER, H., VLIENEN, G., VAN'T OOST, E. Auto-ignition hazard of mixtures of ammonia, hydrogen, methane and air in a urea plant. Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Pasman, H. J., Fredholm, O., Jacobsson, A., Eds.; Elsevier: New York, 785-797, 2001.

VASU, S. S., DAVIDSON, D. F., HANSON, R. K. 25th International Symposium on Shock Waves, Bangalore, India, 2005.

VERMEER, D. J., MEYER, J. W., OPPENHEIM, A. K. Auto-ignition of hydrocarbons behind reflected shock waves. Combustion and Flames, 18, 327-336, 1972.

VIDAL, M.; ROGERS, W. J.; HOLSTE, J. C.; MANNAN, M. S. A review of estimation methods for flash point and flammability limits. Process Safety Progress, 23, 2004.

VIOLI, A., KUBOTA, A., TRUONG, T. N., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K., SAROFIM, A. F. A fully integrated kinetic monte carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth. Proceedings of the Combustion Institute, 29, 2343-2349, 2002.

VLASOV, D. Combustíveis, combustão e câmaras de combustão, 2001.

WALTON, S. M., HE, X., ZIGLER, B. T., WOOLDRIDGE, M. S., ATREVA, A. An experimental investigation of iso-octane ignition phenomena. Combustion and Flame, 62, 150-246, 2007.

WARNATZ, J.; RIEDEL, U.; GUTHEIL, E.; MAAS, U.; AOUINA, Y. Mathematical modeling of droplet heating, vaporization, and ignition including detailed chemistry. Combustion Science and Technology, 173, 2001.

ZANOELO, E. F. Experimental and modeling study of selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia and urea. (Tese de Doutorado). Politécnico Di Milano, 2000.

ZEUCH, T., MORÉAC, G., AHMED, S. S., MAUSS, F. A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of n-heptane generated by chemistry-guided reduction. *Combustion and Flame*, 155, 651-674, 2008.