

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VELOCIDADE DE CHAMA PARA MISTURAS
CONTENDO DIMETIL ÉTER E METANO EM AR NOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

por

Gabriel Ulysses Andrade Alquati

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, novembro de 2020.

CIP - Catalogação na Publicação

Alquati, Gabriel Ulysses Andrade
ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VELOCIDADE DE CHAMA
PARA MISTURAS CONTENDO DIMETIL ÉTER E METANO EM AR NOS
LIMITES DE INFLAMABILIDADE / Gabriel Ulysses Andrade
Alquati. -- 2020.
23 f.
Orientador: Andrés Armando Mendiburu Zevallos.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto
Alegre, BR-RS, 2020.

1. Dimetil éter. 2. Metano. 3. Velocidade de chama
laminar. 4. Limites de inflamabilidade. 5. Análise de
sensibilidade. I. Zevallos, Andrés Armando Mendiburu,
orient. II. Título.

Gabriel Ulysses Andrade Alquati

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VELOCIDADE DE CHAMA PARA MISTURAS
CONTENDO DIMETIL ÉTER E METANO EM AR NOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Mário Roland Sobczyk Sobrinho
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Energia e Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Comissão de Avaliação:

Prof./Prof^ª. Felipe Roman Centeno

Prof./Prof^ª. Thamy Cristina Hayashi

Prof./Prof^ª. Paulo Smith Schneider

Porto Alegre, novembro de 2020.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, avós, familiares e amigos, agradeço todo amor e suporte até o momento. Dedico este trabalho com muito carinho.

Aos professores e professoras, deixo minha enorme gratidão por toda aprendizagem e orientação em minha trajetória acadêmica.

*A superstição põe o mundo em chamas,
a filosofia apaga-as.*

Voltaire

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – 2020

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VELOCIDADE DE CHAMA PARA MISTURAS
CONTENDO DIMETIL ÉTER E METANO EM AR NOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Alquati, Gabriel Ulysses Andrade

gabrielalquati@hotmail.com

Resumo.

O objetivo deste trabalho foi determinar quais são as reações elementares de ramificação de cadeia e de terminação de cadeia que estão em competição nos limites de inflamabilidade de misturas de metano e dimetil éter (DME) em ar. Para determinar essas reações, foi realizada uma análise de sensibilidade da velocidade de chama. Quatro mecanismos de cinética química foram utilizados para determinar as velocidades de chama laminar das misturas contendo ambos os combustíveis. Foi observado um aumento na velocidade de chama laminar no limite inferior de inflamabilidade (LII) da mistura 50:50 DME – CH₄ em relação à dos combustíveis puros nos seus LII. Por outro lado, no limite superior de inflamabilidade (LSI) os valores permaneceram entre aqueles obtidos separadamente para o CH₄ e DME. Os cálculos teóricos foram realizados por meio do software Cantera. Finalmente, investigou-se o efeito da adição de DME à composição de misturas metano – ar nos limites de inflamabilidade. Observações identificaram a predominância de reações de combustão de baixa temperatura no limite superior de inflamabilidade de misturas contendo DME, caracterizadas pela reação $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$.

Palavras-chave: Metano, dimetil éter, limites de inflamabilidade, velocidade de chama laminar, análise de sensibilidade.

Abstract.

The objective of this work was to determine which are the elementary chain branching and chain terminating reactions that are in competition in the flammability limits of methane and dimethyl ether (DME) mixtures in air. To determine these reactions a flame speed sensitivity analysis was performed. Four chemical kinetics mechanisms were used to determine the laminar flame speeds of mixtures containing the two fuels. An increase in the laminar flame speed at the lower flammability limit (LFL) of the 50:50 DME - methane blend with respect to the flame velocity of the pure fuels at the LFL was observed, whilst in the upper flammability limit (UFL) the values remained between those obtained separately for the CH₄ and DME. The theoretical calculations were performed by using the software Cantera. Finally, the effect of DME addition to methane-air mixtures at the flammability limits composition was investigated. Observations identified the predominance of low temperature combustion reactions at the upper flammability limit of mixtures containing DME, characterized by reaction $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$.

Keywords: Methane, dimethyl ether, flammability limits, laminar flame speed, sensitivity analysis.

NOMENCLATURA

Símbolo	Significado	Unidade
A	Área da seção transversal	[cm^2]
A	Fator pré-exponencial de Arrhenius	[$cm^3/mol.s.K^{\alpha}$]
c_p	Calor específico da mistura	[$erg\ g^{-1}K^{-1}$]
C_{pk}	Calor específico da k-ésima espécie	[$erg\ g^{-1}K^{-1}$]
E_a	Energia de ativação	[$j\ kmol^{-1}$]
h_k	Entalpia específica da k-ésima espécie	[$erg\ g^{-1}$]
k	Constante de velocidade específica	[$cm^3/mol.s$]
k	Índice da espécie	-
K	Número total de espécies	-
\dot{M}	Vazão mássica	[$g\ s^{-1}$]
p	Pressão	[$dina\ cm^{-2}$]
R	Constante universal dos gases	[$erg\ mol^{-1}\ K^{-1}$]
S_l	Velocidade de chama laminar	[$cm\ s^{-1}$]
T	Temperatura	[K]
V_k	Velocidade de difusão da k-ésima espécie	[$cm\ s^{-1}$]
v_u	Velocidade da mistura não queimada	[$cm\ s^{-1}$]
W_k	Massa molecular da k-ésima espécie	[$g\ mol^{-1}$]
\bar{W}	Massa molecular média da mistura	[$g\ mol^{-1}$]
x	Coordenada espacial	[cm]
Y_k	Fração mássica da k-ésima espécie	-
Símbolos gregos		
λ	Condutividade térmica da mistura	[$erg\ cm^{-1}\ K^{-1}s^{-1}$]
ρ	Massa específica	[$g\ cm^{-3}$]
$\dot{\omega}_k$	Taxa de produção líquida da k-ésima espécie	[$mol\ cm^{-2}s^{-1}$]
Abreviaturas e acrônimos		
DME	Dimetil éter	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1. Velocidade de chama laminar pré-misturada	8
2.2. Mecanismos de cinética química	10
2.3. Análise de sensibilidade	11
2.4. Limites de inflamabilidade	12
3. METODOLOGIA	13
3.1. Seleção dos combustíveis	13
3.2. Seleção dos mecanismos	13
3.3. Identificação das reações mais importantes	13
3.4. Validação dos mecanismos de cinética química	14
4. RESULTADOS	15
4.1. Velocidade de chama laminar	15
4.2. Análise de sensibilidade	15
5. CONCLUSÃO	17

1. INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis alternativos se torna mais importante na medida em que reservas de combustíveis fósseis se esgotam e a pressão gerada por problemas socioambientais relacionados à produção e queima deles aumenta. Nas últimas décadas, o dimetil éter (DME) vinha sendo utilizado principalmente como propelente em aerossóis (JUNIOR, 2006). Em meados da década de 1990, as propriedades do DME como combustível chamaram atenção e o trabalho de Pfahl; Fieweger; Adomeit (1996) chegou a classificá-lo como um combustível de grande importância no futuro.

Além de ser utilizado como combustível puro, o DME vem sendo empregado como aditivo ao metano em turbinas a gás, com o objetivo de diminuir problemas de estabilidade causados pela baixa velocidade de chama do metano em misturas pobres, geralmente preferidas a fim de diminuir as emissões de NO_x (WANG *et al.*, 2018). Com o aumento das possibilidades de aplicação, são criados protocolos de segurança para a produção, armazenamento, transporte e utilização do DME. Esses protocolos são baseados em informações de propriedades e comportamento do combustível em determinadas condições. Algumas dessas propriedades são a velocidade de chama laminar e os limites de inflamabilidade (LI). Mendiburu (2016) destaca que o conhecimento dos limites de inflamabilidade é importante para prever medidas de segurança, a fim de evitar a formação de misturas inflamáveis em ambientes nos quais uma fonte de ignição, como uma fagulha, possa ocorrer.

Diversos estudos sobre misturas metano – ar e DME – ar foram realizados e informações de suas propriedades e comportamentos em diferentes condições estão disponíveis em diversos estudos. Porém, para misturas DME – metano – ar ainda existe grande escassez de dados experimentais, necessários para o desenvolvimento de mecanismos de cinética química capazes de prever o comportamento da oxidação de diferentes misturas, razões de equivalência e condições de temperatura e pressão.

Mecanismos de cinética química capazes de simular o processo de combustão do DME e metano estão disponíveis na literatura. Para o presente trabalho foram selecionados os mecanismos de Liu *et al.* (2013); San Diego (2016) e Zhao *et al.* (2008) para misturas contendo metano e DME, e o GRI-Mech 3.0 de Smith *et al.* (1999) para misturas metano – ar.

Law; Egolfopoulos (1990) desenvolveram uma teoria cinética dos limites de inflamabilidade. Segundo esta teoria, duas reações que competem entre si dominam o processo de combustão nos LIs. O presente estudo tem como objetivo determinar quais são as reações elementares de ramificação de cadeia e de terminação de cadeia que estão em competição na combustão de misturas contendo metano e dimetil éter em ar nos limites de inflamabilidade.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Velocidade de chama laminar pré-misturada

A velocidade de chama laminar pré-misturada pode ser simplesmente definida como a velocidade na qual a frente de chama se propaga em uma mistura de gás não queimado a temperatura, pressão e composição iniciais fixas. Ela é uma propriedade fundamental das misturas que também é empregada na descrição de fenômenos de combustão mais complexos, como velocidade de chama turbulenta, estrutura, estabilização, instabilidades e extinção de chamas. A velocidade de chama laminar é uma propriedade idealizada, que pode ser medida com boa aproximação. Nos experimentos tenta-se alcançar condições quase ideais e levar em conta quaisquer efeitos não ideais, de modo que possam ser subtraídos dos dados experimentais (SARATHY *et al.*, 2014).

Assumindo-se a propagação de chamas pré-misturadas em regime permanente, unidimensionais e isobáricas, as equações que governam a determinação teórica da velocidade de chama laminar são

a equação da continuidade, a conservação de energia, a conservação das espécies e a equação de estado, representadas nas Equações 1 até 4, respectivamente (KEE *et al.*, 2000).

$$\dot{M} = \rho v_u A \quad (1)$$

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

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

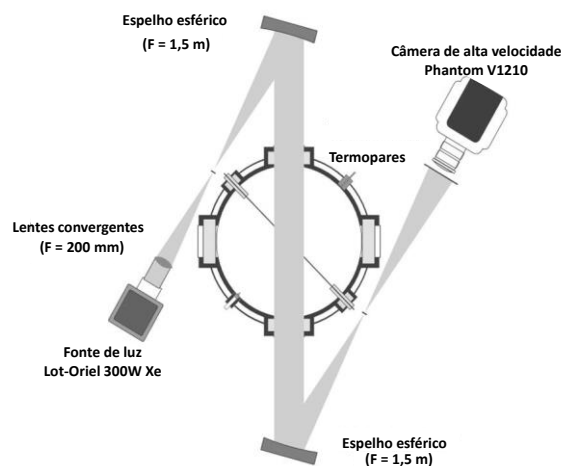
$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT} \quad (4)$$

Nas equações, x indica a coordenada espacial em que ocorre o processo; o subscrito k representa cada espécie química envolvida no processo, sendo o total de K espécies. A taxa de produção líquida de uma espécie química, $\dot{\omega}_k$, resulta de uma competição entre todas as reações químicas que envolvem aquela espécie. As demais variáveis envolvidas estão descritas na nomenclatura.

O sistema de equações é resolvido considerando um mecanismo detalhado de cinética química que representa a reação de combustão. O procedimento de solução numérica é realizado através de aproximações utilizando diferenças finitas para reduzir o problema de valores de fronteira em um sistema de equações algébricas. O sistema de reações então é resolvido pelo algoritmo de Newton modificado (KEE *et al.*, 2000)

Existem diversas abordagens possíveis para se determinar experimentalmente a velocidade de chama laminar de uma mistura. Uma das mais utilizadas é a da propagação esférica, no qual a mistura é inserida em um recipiente esférico com um sistema de ignição no centro. Normalmente esses recipientes contam com janelas para possibilitar a captura de imagens Schlieren, como mostra a Figura 1. Daly *et al.* (2001) mediu a velocidade de chama de misturas de dimetil éter e ar através de propagação esférica, e além de utilizar a metodologia de visualização rápida, adicionou sensores fotoelétricos em pontos dispostos no interior da câmara à diferentes distâncias do ponto de ignição, o que permitiu a obtenção rápida de dados da propagação da frente de chama.

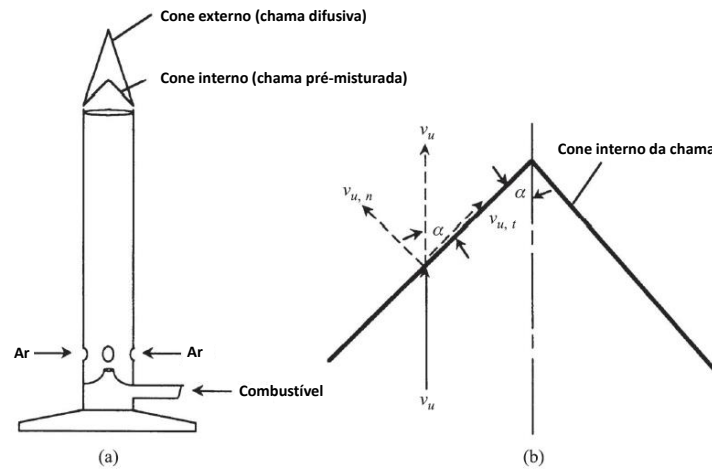
Figura 1 - Arranjo óptico para utilização da técnica Schlieren em medição de velocidade de chama de propagação esférica (Adaptado de Goulier *et al.*, 2017).



Para a obtenção de imagens Schlieren, Goulier *et al.* (2017) utilizou um arranjo em forma de Z, equipado com uma fonte de luz branca contínua Lot-Oriel 300W Xe, um par de lentes convergentes, um par de espelhos esféricos e uma câmera de alta velocidade Phantom V1210 que permitiu registrar 19000 imagens por segundo.

Outra abordagem bastante adotada é a do bico de Bunsen, que produz uma chama dupla, sendo uma rica em combustível na parte interna, e outra difusiva na região externa, resultante do encontro do ar com o monóxido de carbono e o hidrogênio oriundos dos produtos da chama interna, como mostra a Figura 2. O formato da chama é determinado por uma combinação de efeitos do perfil de velocidade e das perdas de calor da chama para o tubo. Para a chama manter-se estável, é necessário que a velocidade de chama seja igual à velocidade dos gases da mistura não queimada (TURNS, 2012).

Figura 2 – (a) Esquema bico de Bunsen. (b) Velocidade de chama laminar igual à componente normal da velocidade do gás não queimado, $v_{u,n}$. (Adaptado de Turns, 2012).



Onde v_u é a velocidade da mistura combustível – ar não queimada e α é o ângulo formado entre o cone da chama e o eixo central do queimador. A velocidade de chama laminar pode ser determinada através da Equação 5.

$$S_L = v_u \text{ sen } \alpha \quad (5)$$

Sendo S_L a velocidade de chama laminar pré-misturada.

2.2. Mecanismos de cinética química

Quando se determina a velocidade de chama laminar através de simulações, é necessário conhecer um mecanismo de cinética química. Esse mecanismo é um conjunto de reações elementares, dados termodinâmicos e dados de propriedades de transporte das espécies envolvidas. De um modo geral, os mecanismos de reação fornecem uma descrição das etapas elementares que ocorrem durante a conversão do combustível e do oxidante em produtos finais. É aconselhável a utilização do termo “elementares”, uma vez que qualquer mecanismo é uma aproximação onde todos os estados intermediários com vida característica muito pequena para ser resolvida ou para afetar as características observáveis da combustão são negligenciados (WESTBROOK; DRYER, 1984).

Um dos principais mecanismos de cinética química para gás natural é o GRI Mech 3.0, desenvolvido na Universidade da Califórnia em Berkeley por Smith *et al.* (1999). É o sucessor da

versão 2.11, que foi atualizado com novos dados de cinética química disponíveis na literatura. O novo mecanismo conta com 325 reações e 53 espécies.

O mecanismo de reação desenvolvido por Zhao *et al.* (2008) para a oxidação de dimetil éter (DME) consiste em 290 reações reversíveis entre 55 espécies. O modelo foi atualizado pela revisão de reações de decomposição e oxidação em altas temperaturas para refletir os avanços na cinética química e termoquímica de pequenas moléculas e radicais. Incorporou-se novos dados de decomposição unimolecular e foram reavaliadas as comparações com antigos e novos dados de pirólise e oxidação de DME.

Mais recentemente Liu *et al.* (2013) desenvolverem um mecanismo de cinética química atualizado para DME, baseado no mecanismo publicado por Zhao *et al.* (2008), para aumentar a performance em altas pressões. O objetivo desta atualização foi verificar se as taxas de reação modificadas, baseadas em novos estudos, poderiam melhorar as previsões do modelo, e entender as principais fontes de discrepância remanescentes.

A Universidade da Califórnia em San Diego desenvolveu seu próprio mecanismo de cinética química e vem atualizando-o de acordo com dados cinéticos obtidos em novos estudos. Segundo informações disponíveis no *site* da universidade, o mecanismo foi desenvolvido para enfatizar as condições relevantes para chamas, ignição de alta temperatura e detonações. Foi criado de maneira hierárquica, partindo de sistemas químicos mais simples, de modo que o número de espécies e reações é mantido no mínimo necessário para descrever os sistemas e fenômenos abordados, diferentemente de outros bancos de dados, que buscam a integridade através da inclusão de todas as etapas elementares potencialmente relevantes. Por ter essa filosofia de manter um menor número de espécies e reações, a universidade disponibiliza sub-mecanismos, para diferentes espécies, que podem ser adicionados ao mecanismo principal de acordo com a necessidade. A versão mais recente do mecanismo foi disponibilizada no ano de 2016 (MECHANICAL AND AEROSPACE ENGINEERING (COMBUSTION RESEARCH), 2016).

2.3. Análise de sensibilidade

Os mecanismos de reação detalhados são de elevado interesse na combustão, porém a grande quantidade de etapas elementares combinadas com a solução de equações de conservação dependentes do tempo, faz com que seja demandado muito tempo de processamento computacional para cada simulação. Turns (2012) ainda destaca que para reduzir os esforços computacionais, pesquisadores frequentemente utilizam mecanismos reduzidos, que são desenvolvidos para capturar apenas os aspectos mais importantes do processo de combustão em estudo.

Métodos com diversos graus de rigor vem sendo desenvolvidos para identificar espécies e reações sem relevância que podem ser removidas de mecanismos detalhados. Law (2006) afirma que o método mais adotado é a análise de sensibilidade, que pode ser utilizado para identificar as reações menos importantes no processo de combustão. O autor define a análise de sensibilidade global como a variação de um parâmetro y , devido a uma pequena perturbação no parâmetro Δk . A análise de sensibilidade de chama é descrita pela Equação 6.

$$\frac{\partial y}{\partial k} \quad (6)$$

Na qual o parâmetro y é a velocidade de chama laminar S_l e o parâmetro k é a taxa de reação da equação de Arrhenius, descrita pela equação 7.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

Sendo k o coeficiente de taxa de reação, A o fator pré-exponencial, e E_a a energia de ativação da reação em estudo.

Segundo Glassman; Yetter; Glumac (2015), a análise de sensibilidade consiste no problema de definir o efeito de incertezas nos parâmetros e condições iniciais na solução de equações diferenciais ordinárias.

2.4. Limites de inflamabilidade

Experimentos mostram que a chama se propaga em uma mistura apenas em uma faixa de concentrações de combustível, entre os chamados limites de inflamabilidade. O limite inferior de inflamabilidade (LII) é definido como a mistura mais pobre em que a chama é capaz de se propagar, enquanto o limite superior de inflamabilidade (LSI) representa a mistura mais rica (TURNS, 2012). De acordo com Glassman; Yetter; Glumac (2015), o principal fator que determina os limites de inflamabilidade é a competição entre a taxa de geração de calor e a perda de calor pela chama para o meio externo. Os limites de inflamabilidade dependem das condições iniciais de pressão e temperatura, assim como do oxidante utilizado.

Os limites de inflamabilidade de misturas podem ser calculados teoricamente a través da lei de Le Chatelier, desde que sejam conhecidos os limites para cada componente da mistura (KONDO *et al.*, 2008). As Equações 8 e 9 são utilizadas para determinar o limite inferior e o limite superior de inflamabilidade, respectivamente.

$$\frac{1}{LII} = \sum_i^n \frac{c_i}{LII_i} \quad (8)$$

$$\frac{1}{LSI} = \sum_i^n \frac{c_i}{LSI_i} \quad (9)$$

Nas equações, n representa o número de combustíveis presentes na mistura gasosa, e c_i é a fração molar de cada um deles.

Kondo *et al.* (2008) mediram os limites de inflamabilidade de nove combustíveis, entre eles o metano e o dimetil éter, além de trinta e seis misturas binárias. Os dados experimentais foram comparados com valores teóricos, obtidos através da lei de Le Chatelier. Os autores ressaltam que os valores teóricos são compatíveis com os dados experimentais dos limites inferiores, porém nos limites superiores alguns apresentaram divergências. Logo, foi desenvolvida uma modificação da lei de Le Chatelier para se adequar melhor aos valores experimentais nos limites de inflamabilidade superiores, processo que resultou em uma redução média de um terço da diferença observada inicialmente. A Tabela 1 apresenta os valores dos limites de inflamabilidade que o autor observou para os combustíveis metano e DME, assim como de suas misturas.

Tabela 1 - Limites de inflamabilidade de metano, DME e suas misturas observados por Kondo *et al.* (2008). Ar em uma temperatura de 23 °C e 50% de umidade relativa foi utilizado como oxidante.

Combustível	LII (% vol)	LII (ϕ)	LSI (% vol)	LSI (ϕ)
Metano	4,9	0,49	15,8	1,78
DME	3,3	0,48	26,2	5,07
50% DME + 50% metano	4,25	0,53	17,5	2,52
75% DME + 25% metano	3,63	0,493	20,1	3,29

Os experimentos executados por Kondo *et al.* (2008) foram realizados seguindo o método da ASHRAE, que é uma versão revisada da ASTM-E681. Todos os valores foram corrigidos para condições em que o ar utilizado como oxidante encontra-se em uma temperatura de 23 °C e 50% de umidade.

3. METODOLOGIA

3.1. Seleção dos combustíveis

Em turbinas a gás natural, normalmente utiliza-se misturas pobres a fim de diminuir as emissões de NO_x, porém surgem problemas de estabilidade e sustentação de chama. Nesse estudo, o gás natural foi considerado como metano puro, já que é sabido que o gás natural apresenta concentrações de metano de aproximadamente 88,5% (GASMIG, 2020). Com maior velocidade de chama, maior faixa de razões de equivalência entre os limites de inflamabilidade, excelentes propriedades de autoignição e alta reatividade, o DME, além de outras aplicações, pode ser utilizado como aditivo ao metano a fim de diminuir esses problemas que acontecem em misturas pobres (WANG *et al.*, 2018).

Na constante busca por combustíveis alternativos, o DME vem ganhando atenção de muitos pesquisadores. Entre suas principais vantagens estão a combustão livre de fuligem e com emissões significativamente baixas; o transporte fácil devido à grande semelhança nas propriedades físicas com as de outros combustíveis, como as do GLP; o alto número de cetano, o que torna atrativa a utilização em aplicações de ignição por compressão; e talvez a mais importante, pode ser obtido de combustíveis fósseis e também através da biomassa, tornando-o tecnicamente um biocombustível (MOHAMMAD; JUHANY, 2019).

3.2. Seleção dos mecanismos

Foram selecionados quatro mecanismos de cinética química para a realização das simulações de oxidação de misturas contendo metano e DME.

O mecanismo GRI-Mech 3.0 não possui as reações de oxidação de DME, porém foi utilizado como referência para valores de velocidade de chama de misturas metano – ar. Os mecanismos de Zhao *et al.* (2008) e Liu *et al.* (2013) foram escolhidos para a oxidação de misturas contendo DME, e são capazes de simular a combustão de misturas com metano. O de San Diego (2016) foi desenvolvido para gás natural, mas possui um sub-mecanismo com reações de oxidação do DME, possibilitando a sua utilização em todas as simulações.

As simulações foram realizadas em linguagem Python (VAN ROSSUM; DRAKE, 2009) com a biblioteca de ferramentas de cinética química Cantera (GOODWIN *et al.*, 2018). Os mecanismos são disponibilizados na literatura em três arquivos: mecanismo de reações, dados termodinâmicos e dados de transporte. Antes de utilizar os mecanismos no Cantera, é necessário realizar a conversão dos três arquivos para um único no formato *cti*, o que pode ser realizado por uma função do próprio software. As variáveis de entrada no *software* para realizar as simulações de velocidade de chama laminar e análise de sensibilidade são a temperatura do gás não queimado, a pressão inicial e a razão de equivalência da mistura de combustível e oxidante em estudo.

3.3. Identificação das reações mais importantes

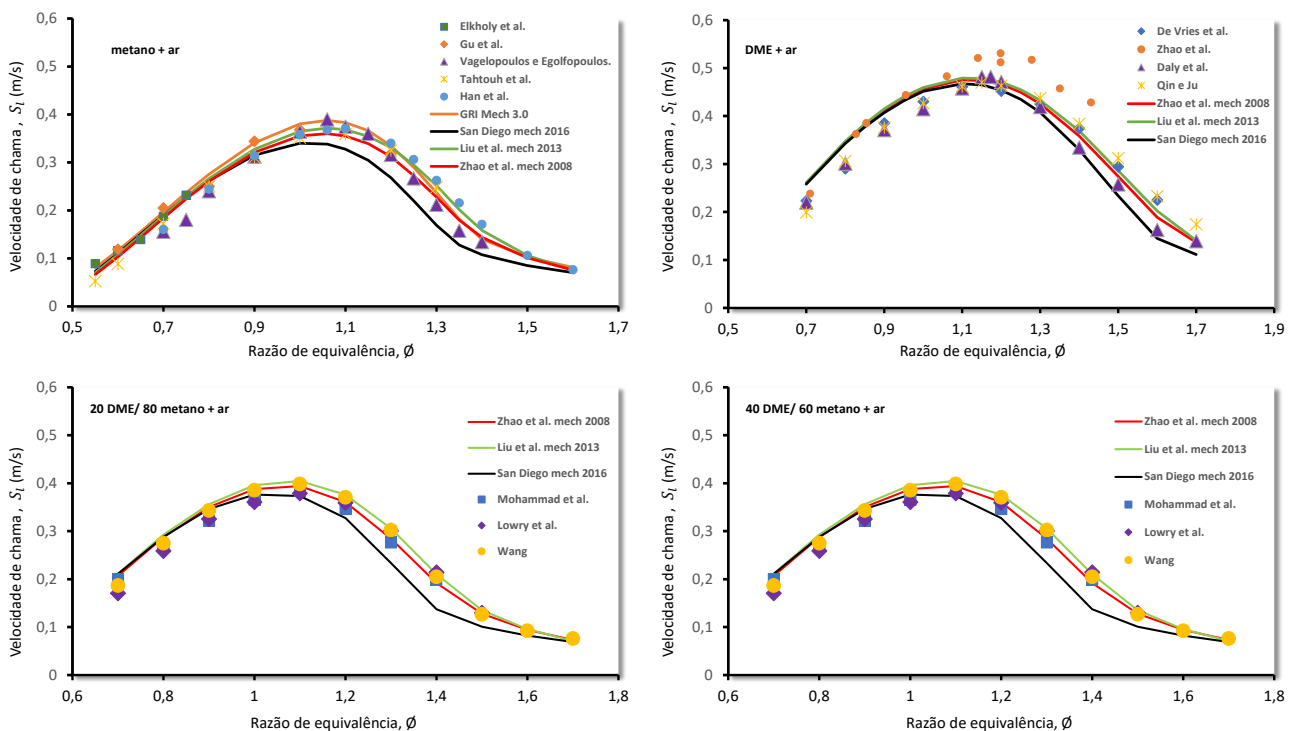
Para identificar as reações mais importantes foi realizada uma análise de sensibilidade de velocidade de chama utilizando a função *flamespeed_sensitivity* do Cantera. Através da análise de sensibilidade, foram selecionadas as dez reações que geram maior influência na oxidação de misturas nos limites de inflamabilidade e na razão estequiométrica.

A análise foi realizada para todos mecanismos e então tiveram os dados comparados através de histogramas para verificar a presença ou não de diferenças nas taxas de reação e também quais tipos de reação geram maior influência nos limites de inflamabilidade.

3.4. Validação dos mecanismos de cinética química

A validação dos mecanismos de cinética química foi realizada através da simulação da velocidade de chama laminar com dados experimentais disponíveis na literatura. Para as misturas metano – ar, as velocidades calculadas numericamente foram comparadas com dados de Elkholy *et al.* (2018); Gu *et al.* (2000); Han *et al.* (2019); Tahtouh, Halter, Mounaïm-Rousselle (2009) e Vagelopoulos, Egolfopoulos (1998). Os dados de misturas DME – ar foram obtidos nos trabalhos de Daly *et al.* (2001); De Vries *et al.* (2011); Qin e JU (2005) e Zhao, Kazarov, Dryer (2004). As misturas contendo os dois combustíveis foram determinadas de acordo com os trabalhos de Lowry *et al.* (2011); Mohammad e Juhany (2019) e Wang *et al.* (2018), sendo escolhidas as composições 20% DME – 80% metano e 40% DME – 60% metano. As simulações de validação dos mecanismos de cinética química são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Comparação de valores de velocidade de chama laminar de misturas contendo metano – DME – ar calculadas numericamente com dados experimentais disponíveis na literatura.



Na avaliação dos mecanismos de cinética química, todas as simulações foram realizadas com temperatura inicial de 298 K e pressão atmosférica. Os quatro mecanismos reproduziram os dados de velocidade de chama laminar, independentemente da composição da mistura combustível – ar. A faixa de razões de equivalência simuladas foi definida de acordo com os dados experimentais disponíveis. Para a mistura metano – ar obteve-se dados que contemplam toda a faixa inflamável do combustível. Entretanto, para misturas contendo DME, não foram encontrados dados experimentais de velocidade de chama laminar em razões de equivalência próximas dos limites de inflamabilidade.

Quantitativamente, todos os mecanismos apresentaram resultados próximos dos valores experimentais no LII, porém o mecanismo de San Diego (2016) em misturas ricas e próximas do ponto estequiométrico apresentou sistematicamente maiores discrepâncias em comparação aos valores experimentais.

4. RESULTADOS

4.1. Velocidade de chama laminar

A velocidade de chama laminar para misturas nos limites de inflamabilidade foi simulada para os dois combustíveis puros e para misturas DME – metano, sempre com o oxidante sendo o ar. As misturas foram 50% DME – 50% metano, e 75% DME – 25% metano, mesmas proporções que tiveram seus limites de inflamabilidade determinados no trabalho de Kondo *et al.* (2008). A tabela 2 apresenta os valores de velocidade de chama laminar nos limites de inflamabilidade para cada mecanismo de cinética química.

Tabela 2 - Velocidade de chama laminar nos limites de inflamabilidade de misturas contendo metano - DME – ar calculadas numericamente, em pressão atmosférica e temperatura de 298 K.

Mecanismo Combustível	Velocidade de chama laminar no LII (cm s^{-1})				Velocidade de chama laminar no LSI (cm s^{-1})			
	GRI-Mech 3.0	San Diego	Liu et al.	Zhao et al.	GRI-Mech 3.0	San Diego	Liu et al.	Zhao et al.
Metano	4,465	3,559	3,239	3,036	5,6491	5,156	4,444	4,848
DME	-	6,568	6,502	6,531	-	1,749	1,904	2,459
50% DME + 50% metano	-	8,205	8,173	7,979	-	3,169	2,423	2,949
75% DME + 25% metano	-	6,374	6,306	6,227	-	2,421	2,162	2,759

No limite inferior de inflamabilidade, para misturas contendo DME, os três mecanismos apresentaram valores próximos quando comparados entre si, apresentando um desvio padrão médio de $0,07 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto no LSI o desvio padrão médio ficou em $0,35 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Para misturas metano – ar os desvios foram maiores, cerca de $0,55 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, nos dois limites. Os desvios foram calculados em relação ao valor médio de velocidade de chama calculada pelos mecanismos. Este aumento no desvio pode ser causado pelo fato de que os mecanismos de Liu *et al.* (2013) e Zhao *et al.* (2008) foram projetados para a oxidação de DME.

A mistura 50% DME – 50% metano apresentou valores de velocidade de chama superiores às dos combustíveis puros no LII, o que não era esperado, já que a velocidade das misturas dos dois combustíveis normalmente mantém-se na faixa compreendida entre os dois combustíveis testados independentemente.

No LSI a velocidade de chama laminar do DME é menor do que a metade do valor da velocidade do metano, no entanto, é necessário ressaltar que no limite superior do DME, a mistura é mais rica. No caso da mistura DME – ar no LSI tem-se 26,2% ($\phi=5,07$) de combustível, por outro lado, no caso da mistura metano – ar no LSI tem-se 15,8% ($\phi=1,78$) de combustível.

4.2. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade foi realizada considerando os limites de inflamabilidade e a razão estequiométrica das misturas presentes na Tabela 1. Nesta seção serão apresentados os resultados da análise de sensibilidade contendo as dez reações que geram maior influência na velocidade de chama laminar nos limites de inflamabilidade das misturas 50% DME – 50% metano e 75% DME –

25% metano, presentes nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Demais resultados são apresentados nos Apêndices A até D.

Figura 4 - Análise de sensibilidade de velocidade de chama da mistura 50% DME – 50% metano nos limites de inflamabilidade.

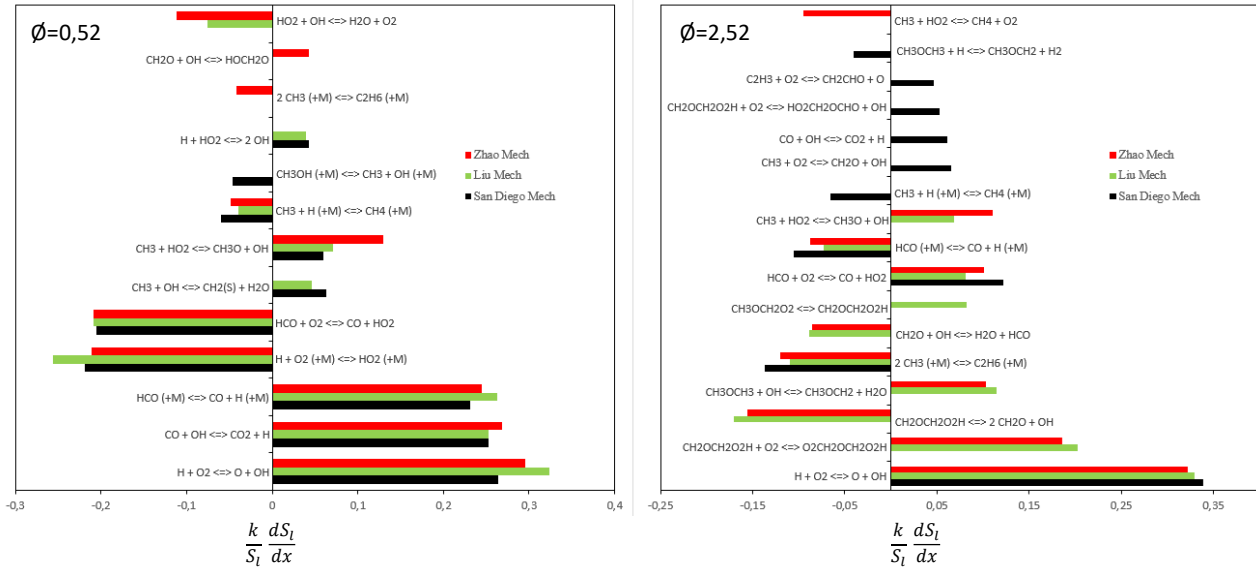
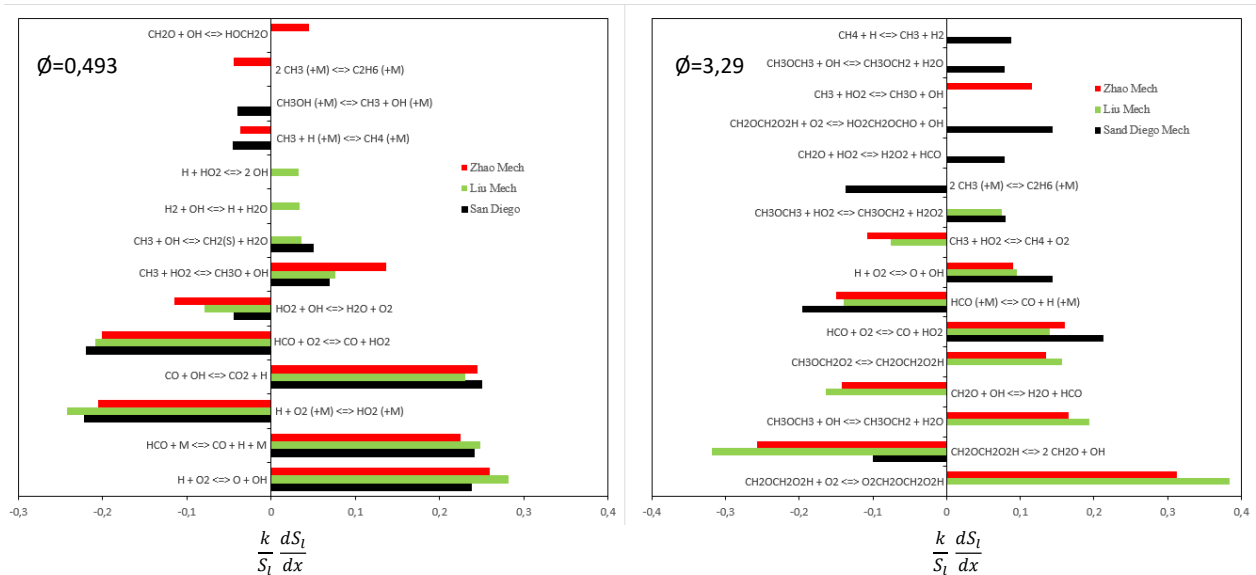


Figura 5 - Análise de sensibilidade de velocidade de chama da mistura 75% DME – 25% metano nos limites de inflamabilidade.



Um dos primeiros princípios formulados no estudo dos limites de inflamabilidade foi o de Law e Egolfopoulos (1990). Segundo o princípio, duas reações que competem entre si dominam o processo de combustão nos LIs. O trabalho de Mendiburu; Coronado; de Carvalho (2020) ressalta que geralmente as reações que competem são do tipo ramificação de cadeia e terminação de cadeia, e suas taxas se igualam nos limites de inflamabilidade.

Para o LII do metano e DME puros foi encontrado que as reações que competem são (R1) e (R2). No LSI as reações mais influentes são (R1) e (R3) para o CH_4 ; no caso do DME, reações características de combustão de baixa temperatura são dominantes, sendo que as reações (R4) e (R5) estão em competição (vide Apêndices A e B).



Para as misturas contendo os dois combustíveis misturados, é possível observar na análise de sensibilidade das Figuras 4 e 5, que as reações mais influentes do LII se mantiveram as mesmas dos combustíveis separados, sendo elas (R1) e (R2). Na mistura 75% DME – 25% metano, as reações competitivas de combustão de baixa temperatura, (R4) e (R5), geraram maior influência no LSI, assim como no DME puro.

Na mistura 50% DME – 50% metano, (R1) aparece junto com as reações características de combustão de baixa temperatura, (R4) e (R5), entre as reações mais importantes no LSI. Porém as reações que competem diretamente com ela pelos radicais H apresentaram taxas muito menores, mostrando que nem sempre as reações competitivas apresentam taxas iguais nos limites de inflamabilidade.

Entre os três mecanismos empregados nas simulações envolvendo DME, o mecanismo de San Diego não contém a reação (R4), tornando assim a reação de ramificação de cadeia (R6) a que compete com (R5). Além disso, ele apresenta as maiores diferenças nas taxas de reação entre os três, o que já era esperado devido ao fato de que o mecanismo de Liu *et al.* (2013) foi baseado no mecanismo de Zhao *et al.* (2008). Essa diferença pode ocorrer também devido à filosofia do mecanismo de manter o menor número de reações possível, tendo como objetivo a redução do tempo de processamento.

A partir dos resultados apresentados na Figura 3 e das análises de sensibilidade mostradas nas Figuras 4 e 5, é possível concluir que os três mecanismos reproduzem bem os resultados experimentais disponíveis de velocidade de chama laminar adiabática de misturas DME e metano em ar, e apresentam desempenho semelhante no LII. Para simulações de misturas com razão de equivalência na faixa entre a razão estequiométrica e o LSI, não é aconselhável a utilização do mecanismo de San Diego (2016), já que ele sistematicamente apresenta valores abaixo dos demais dados experimentais e teóricos. Um fator que poderia ser levado em consideração a favor desse mecanismo é o tempo de processamento, porém não houve diferenças significativas em relação aos demais.

5. CONCLUSÃO

A simulação numérica da velocidade de chama laminar e análise de sensibilidade realizada no *software* Cantera propiciaram determinar quais são as reações elementares de ramificação de cadeia e de terminação de cadeia que estão em competição na combustão de misturas dimetil éter e metano em ar nos limites de inflamabilidade.

No estudo de validação, todos os mecanismos representaram bem o comportamento da velocidade laminar de chama de todas as misturas, porém os resultados obtidos com o mecanismo de San Diego (2016) apresentaram maior discrepância em relação aos dados experimentais que outros mecanismos para razões de equivalência próximas do ponto estequiométrico e misturas ricas.

A velocidade de chama nos LIs das misturas contendo os dois combustíveis teve seus valores mantidos entre os valores obtidos para os dois gases puros, com exceção da mistura 50:50 DME – metano no LII que apresentou um aumento quando comparado com os demais valores. Através da análise de sensibilidade da velocidade de chama das misturas foi possível verificar que no LII as reações que dominam o processo se mantiveram as mesmas, independentemente da composição. No LSI de misturas contendo DME, notou-se forte influência de reações características de um processo de combustão de baixa temperatura. Em todas as análises foi possível verificar que sempre existem duas reações competitivas, uma de ramificação de cadeia e outra de terminação de cadeia, que dominam o processo e que nem sempre suas taxas de reação se igualam nos limites de inflamabilidade.

Na continuação deste estudo, seria interessante a investigação experimental da velocidade de chama laminar no limite inferior de inflamabilidade da mistura 50:50 DME - metano, a fim de confirmar o aumento de velocidade verificado teoricamente neste trabalho. Outra sugestão é a elaboração de um mecanismo de cinética química reduzido com foco em misturas contendo DME e metano em ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DALY, Catherine A. *et al.* Burning velocities of dimethyl ether and air. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 125, n. 4, p. 1329–1340, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00249-8)
- DE VRIES, Jaap *et al.* Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10 atm. **Fuel**, [S. l.], v. 90, n. 1, p. 331–338, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.040>
- ELKHOLY, A. *et al.* Burning velocity measurement of lean methane-air flames in a new nanosecond DBD microplasma burner platform. **Experimental Thermal and Fluid Science**, [S. l.], v. 95, n. January, p. 18–26, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.01.011>
- Gasmig**. [S. l.], 2020. Disponível em: <http://www.gasmig.com.br/GasNatural/Paginas/Composicao.aspx>. Acesso em: 2 dez. 2020.
- GLASSMAN, Irvin (Princeton University); YETTER, Richard A. (The Pennsylvania State University); GLUMAC, Nick G. (University of Illinois at Urbana-Champaign). **Combustion**. 5th. ed. Princeton: Elsevier Inc., 2015. *E-book*.
- GOODWIN, David G. *et al.* **Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1174508>
- GOULIER, J. *et al.* Experimental study of laminar and turbulent flame speed of a spherical flame in a fan-stirred closed vessel for hydrogen safety application. **Nuclear Engineering and Design**, [S. l.], v. 312, p. 214–227, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.07.007>
- GU, X. J. *et al.* Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 121, n. 1–2, p. 41–58, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00142-X)
- HAN, Xinlu *et al.* Over-rich combustion of CH₄, C₂H₆, and C₃H₈ + air premixed flames investigated by the heat flux method and kinetic modeling. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 210, p. 339–349, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.09.009>
- JUNIOR, Cirilo. **Muito além do álcool e do biodiesel**. [S. l.], 2006. Disponível em: <http://www.resan.com.br/noticias-integra/877-muito-alem-do-alcool-e-do-biodiesel/#:~:text=O DME é utilizado desde,são nocivos ao meio ambiente>.
- KEE, R. J. *et al.* **PREMIX A PROGRAM FOR MODELING STEADY, LAMINAR, ONE-DIMENSIONAL PREMIXED FLAMES**. San Diego, CA: Reaction Design Inc., 2000. *E-book*.
- KONDO, Shigeo *et al.* A study on flammability limits of fuel mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 155, n. 3, p. 440–448, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.085>
- LAW, C. K.; EGOLFOPOULOS, F. N. A kinetic criterion of flammability limits: The C-H-O-inert system. **Symposium (International) on Combustion**, [S. l.], v. 23, n. 1, p. 413–421, 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80286-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80286-9)
- LAW, Chung K. (Princeton University). **Combustion Physics**. New York: Cambridge University Press, 2006. *E-book*. Disponível em: www.cambridge.org/9780521870528
- LIU, Dong *et al.* Flame structure and kinetic studies of carbon dioxide-diluted dimethyl ether flames at reduced and elevated pressures. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 160, n. 12, p. 2654–2668, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.06.032>
- LOWRY, W. B. *et al.* Effect of methane-dimethyl ether fuel blends on flame stability, laminar flame speed, and Markstein length. **Proceedings of the Combustion Institute**, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 929–937, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.05.042>
- MECHANICAL AND AEROSPACE ENGINEERING (COMBUSTION RESEARCH), University of California at San Diego. **Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications**. [S. l.], 2016. Disponível em: <http://combustion.ucsd.edu>. Acesso em: 24 jul. 2020.
- MENDIBURU, A. Z. **Estudo dos Limites de Inflamabilidade de Hidrocarbonetos e Álcoois em Misturas Combustível-Ar e Combustível-Diluído-Ar**. 2016. - Universidade Estadual Paulista, [S. l.], 2016.
- MENDIBURU, Andrés Z.; CORONADO, Christian R.; DE CARVALHO, João A. Difficulties on the determination of the flammability limits of fuel mixtures by the Law of Le Chatelier. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 142, p. 45–55, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.047>
- MOHAMMAD, Akram; JUHANY, Khalid A. Laminar burning velocity and flame structure of DME/methane + air mixtures at elevated temperatures. **Fuel**, [S. l.], v. 245, n. February, p. 105–114, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.085>
- PFAHL, U.; FIEWEGER, K.; ADOMEIT, G. Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions. **Symposium (International) on Combustion**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 781–789, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80287-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80287-6)
- QIN, Xiao; JU, Yiguang. Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures. **Proceedings of the Combustion Institute**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 233–240, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.251>
- SARATHY, S. Mani *et al.* Alcohol combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 44,

p. 40–102, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2014.04.003>

SMITH, Gregory P. *et al.* **GRI-Mech 3.0 Mechanism**. [S. l.], 1999. Disponível em: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. Acesso em: 24 jul. 2020.

TAHTOUH, Toni; HALTER, Fabien; MOUNAÏM-ROUSSELLE, Christine. Measurement of laminar burning speeds and Markstein lengths using a novel methodology. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 156, n. 9, p. 1735–1743, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.013>

URNS, Stephen R. (Propulsion Engineering Research Center and Department of Mechanical and Nuclear Engineering /. The Pennsylvania State University). **An Introduction to Combustion Concepts and Applications**. Third Edit ed. New York: McGraw-Hill, 2012. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.2257783>

VAGELOPOULOS, Christine M.; EGOLFOPOULOS, Fokion N. Direct experimental determination of laminar flame speeds. **Symposium (International) on Combustion**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 513–519, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(98\)80441-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80441-4)

VAN ROSSUM, Guido; DRAKE, Fred L. **Python 3 Reference Manual**. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009. Disponível em: <https://www.python.org/>

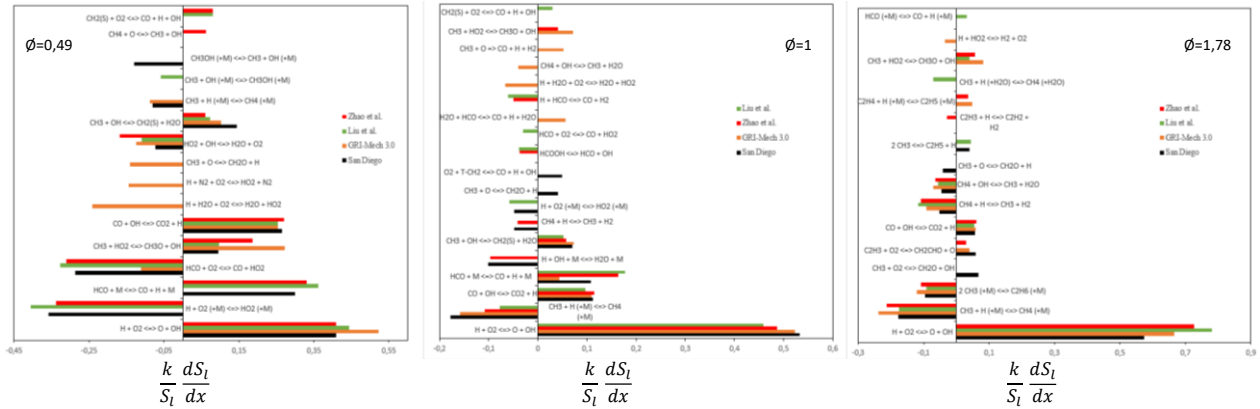
WANG, Zhihua *et al.* Effect of hydrogen addition on laminar burning velocity of CH₄/DME mixtures by heat flux method and kinetic modeling. **Fuel**, [S. l.], v. 232, n. May, p. 729–742, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.146>

WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion. **Prog. Energy Combust. Sci.**, [S. l.], v. 10, p. 1–57, 1984.

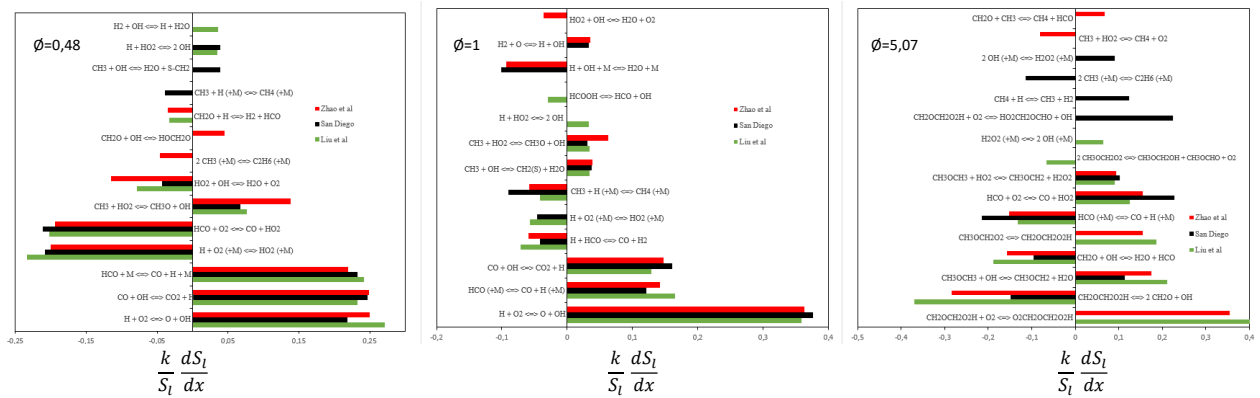
ZHAO, Z. *et al.* Thermal Decomposition Reaction and a Comprehensive kinetic Model of Dimethyl Ether. **Wiley InterScience**, [S. l.], v. 43, n. 3, p. 154–160, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/kin.20285>

ZHAO, Z.; KAZAKOV, A.; DRYER, F. L. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 139, n. 1–2, p. 52–60, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.06.009>

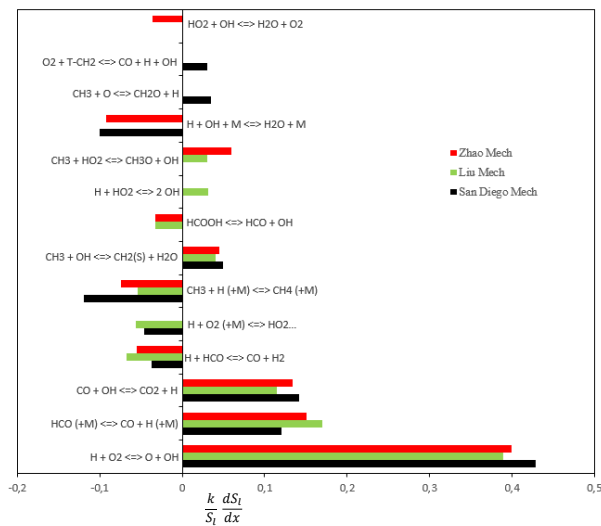
APÊNDICE A – Análise de sensibilidade da mistura metano – ar nos limites de inflamabilidade e na razão estequiométrica



APÊNDICE B – Análise de sensibilidade da mistura DME – ar nos limites de inflamabilidade e na razão estequiométrica



APÊNDICE C – Análise de sensibilidade da mistura 50% DME – 50% metano – ar na razão estequiométrica



APÊNDICE D – Análise de sensibilidade da mistura 75% DME – 25% metano – ar na razão estequiométrica

