

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MODELAGEM DA COMBUSTÃO DE GÁS NATURAL EM UM QUEIMADOR
INDUSTRIAL UTILIZANDO CADEIA DE REATORES QUÍMICOS

por

Amir Roberto De Toni Júnior

Dissertação para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, fevereiro de 2012

MODELAGEM DA COMBUSTÃO DE GÁS NATURAL EM UM QUEIMADOR
INDUSTRIAL UTILIZANDO CADEIA DE REATORES QUÍMICOS

por

Amir Roberto De Toni Júnior
Engenheiro Mecânico

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

Aprovado por:

Prof. Dr. Luís Fernando Figueira da Silva . DEM / PUC Rio

Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Júnior, Ph.D. POSMEC/UFSC

Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira PROMEC/UFRGS

Prof. Francis H. R. França, Ph.D.
Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 29 de fevereiro de 2012

*Para meus pais, Amir e Neiva,
e para minha futura esposa Juliana.*

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa de mestrado. Aos professores do PROMEC pelo empenho e dedicação ao ensino e pesquisa. Aos professores Paulo Schneider e Thamy Hayashi pela orientação e amizade. Aos colegas do Grupo de Estudos Térmicos e Energéticos.

A que interesses a ignorância serve?
Se nós, humanos, temos uma propensão hereditária a odiar os estranhos,
o único antídoto não é o autoconhecimento? Se ansiamos por acreditar que as estrelas
se levantam e se põem para nós, que somos a razão da existência do Universo,
a ciência nos presta um desserviço esvaziando nossa presunção?

Carl Edward Sagan 1934-1996

RESUMO

O presente trabalho trata da modelagem de combustão em um queimador industrial de gás natural utilizando cadeias de reatores químicos idealizados. A partir de simulações de CFD e dados experimentais do ensaio denominado BERL 300 kW, sucessivas cadeias de reatores são propostas, baseando-se em premissas sobre as condições de temperatura e fluxo de massa entre as diversas regiões do escoamento reativo. O objetivo é obter uma cadeia de reatores que reproduza as emissões de NO_x do ensaio. O erro relativo das emissões é de 98,23% na primeira cadeia, de 82,30% na segunda cadeia e de 1,54% na terceira cadeia. A partir da terceira cadeia de reatores proposta, considerada representativa do ensaio, realiza-se uma análise de sensibilidade e um estudo paramétrico, para avaliar a sensibilidade do modelo aos ajustes de segmentação de correntes e a capacidade de reproduzir os dados experimentais de emissão em condições de pré-aquecimento do ar de combustão e em operação fora do ponto de projeto. O modelo produz resultados satisfatórios para os casos de pré-aquecimento do ar até 110°C e para potências térmicas até 33% superiores ao ponto de projeto, não oferecendo bons resultados para as demais condições de operação.

Palavras-chave: cadeia de reatores químicos; BERL 300 kW; emissão de NO_x.

ABSTRACT

This work shows the development and application of chemical reactor networks (CRN) to the modeling of a natural gas burner. The CRN development is based on experimental and CFD simulation results of the BERL 300 kW test. The CRN element arrangement, reactor volumes and flow splits are adjusted based on the best agreement with characteristic temperatures of the reactive flow, aiming to reproduce the experimental NO_x emissions data. The relative error in the emissions predictions are 98,23% for the first CRN proposed, 82,30% for the second CRN and 1,54% for the third one. A sensitivity analysis and a parametric study of the third CRN are carried out to evaluate its sensitivity to the flow splits adjustments and its ability to predict emission with air preheat and turndown operation. The NO_x emissions predicted by CRN are in good agreement until 110°C preheating and for a turndown ratio of 1,33.

Keywords: chemical reactor network; BERL 300 kW; NO_x emissions.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Revisão bibliográfica	2
1.3	Escopo, objetivos e organização	6
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1	Cadeia de reatores químicos	8
2.2	Reator perfeitamente agitado	9
2.3	Reator de escoamento uniforme	12
2.4	Mecanismo de reação GRI-Mech 3.0	14
2.5	Formação de NOx.....	14
2.6	Método de solução do sistema de equações pelo <i>software</i> CHEMKIN™ 4.0.....	16
3	IMPLEMENTAÇÃO DE UM CASO DA LITERATURA	17
4	MODELAGEM DO ENSAIO BERL 300 kW	25
4.1	Ensaio BERL 300 kW	25
4.2	Premissas da modelagem via cadeia de reatores	32
4.3	Primeira cadeia de reatores	33
4.4	Segunda cadeia de reatores	35
4.5	Terceira cadeia de reatores.....	39
4.6	Análise de sensibilidade.....	43
4.7	Estudo paramétrico	48
5	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
	APÊNDICE A - Arquivos de entrada do <i>software</i> CHEMKIN™ 4.0.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática do reator perfeitamente misturado.	10
Figura 2.2 – Representação esquemática do reator de escoamento uniforme.	12
Figura 3.1 – Representação esquemática do reator misturado por jatos da Universidade de Washington. [Adaptado de Novosselov, 2006]	17
Figura 3.2 – Cadeia equivalente de reatores para modelagem da combustão em reator misturado por jatos. [Adaptado de Novosselov, 2006]	18
Figura 3.3 – Cadeia equivalente de reatores de Novosselov adaptada para simulação no presente trabalho.	20
Figura 3.4 – Fração molar de metano para cada reator nos dois modelos do reator misturado por jatos.	21
Figura 3.5 – Fração molar de monóxido de carbono para cada reator das duas cadeias implementadas para modelar o reator misturado por jatos.	22
Figura 3.6 – Fração molar de radical hidroxila para cada reator das duas cadeias utilizadas para modelar do reator misturado por jatos.	22
Figura 3.7 – Fração molar de óxido nítrico para cada reator nos dois modelos do reator misturado por jatos.	23
Figura 3.8 – Fração molar de dióxido de nitrogênio para cada reator das duas cadeias usadas para modelar o reator misturado por jatos.	23
Figura 4.1 – Desenho esquemático do queimador desenvolvido pela IFRF para o projeto SCALING 400. [Adaptado de Fornaciari <i>et al.</i> , 1995]	26
Figura 4.2 – Dimensões do queimador do projeto SCALING 400. Para potência térmica de 300 kW, $D_0 = 87$ mm. [Adaptado de Sayre <i>et al.</i> , 1994]	27
Figura 4.3 – Câmara de combustão do ensaio BERL 300 kW. [Adaptado de Silva, 2003] ...	28
Figura 4.4 – Linhas de corrente no interior da câmara de combustão BERL 300 kW. [Adaptado de Silva, 2003]	29
Figura 4.5 – Principais zonas de formação de NO _x na chama do queimador IFRF.	30
Figura 4.6 – Emissão de NO _x medida nos ensaios do projeto SCALING 400 para operação fora do ponto de projeto.	31
Figura 4.7 – Emissão de NO _x medida nos ensaios do projeto SCALING 400 para operação com pré-aquecimento do ar.	32
Figura 4.8 – Primeira cadeia de reatores elaborada para modelagem do ensaio BERL 300 kW.	34
Figura 4.9 – Queimador estudado por Pedersen (superior) e sua cadeia de reatores baseada em reprodução de distribuição do tempo de residência. [Adaptado de Pedersen <i>et al.</i> , 1997]	35
Figura 4.10 – Segunda cadeia de reatores elaborada para modelagem do ensaio BERL 300 kW.	36
Figura 4.11 – Modelagem de chama difusiva com dois reatores. [Adaptado de Broadwell e Lutz, 1998]	39
Figura 4.12 – Terceira cadeia de reatores elaborada para modelagem do ensaio BERL 300 kW.	40
Figura 4.13 – Temperatura nas zonas de recirculação externa e interna em função da quantidade de ar na recirculação interna.	45
Figura 4.14 – Variação da temperatura da recirculação interna e da emissão total de NO _x em função da quantidade de ar que ingressa na recirculação interna.	46
Figura 4.15 – Variação da temperatura da recirculação externa e na chama em função da fração de gases recirculados da pós-chama.	47

Figura 4.16 – Variação da temperatura de chama e da emissão total de NOx em função da quantidade de gases queimados recirculada.	48
Figura 4.17 – Efeito do pré-aquecimento do ar de combustão nas emissões de NOx calculado pela terceira cadeia proposta <i>versus</i> dados experimentais do ensaio BERL 300 kW. Dados experimentais conforme Hsieh <i>et al.</i> , 1998.	50
Figura 4.18 – Variação das emissões de NOx com o queimador operando fora do ponto de projeto de 300 kW calculado pela terceira cadeia proposta <i>versus</i> dados experimentais do ensaio. Dados experimentais conforme Hsieh <i>et al.</i> , 1998.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Dados de entrada para a cadeia equivalente de reatores no <i>software</i> CREK.....	20
Tabela 3.2 – Tempo de residência em cada reator para os dois modelos do reator misturado por jatos.....	24
Tabela 4.1 – Condições de operação do ensaio BERL 300 kW.....	27
Tabela 4.2 – Medições experimentais na região próxima ao queimador.....	29
Tabela 4.3 – Resultados para a primeira cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.....	34
Tabela 4.4 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na primeira simulação da segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.....	37
Tabela 4.5 – Resultados obtidos na primeira simulação com a segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.....	37
Tabela 4.6 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na última simulação da segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.....	38
Tabela 4.7 – Resultados finais da segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.....	38
Tabela 4.8 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na primeira simulação da terceira cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.....	41
Tabela 4.9 – Resultados obtidos na primeira simulação com a terceira CRN proposta para o ensaio BERL 300 kW.....	41
Tabela 4.10 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na última simulação da terceira cadeia proposta para o queimador BERL 300 kW.....	42
Tabela 4.11 – Resultados definitivos obtidos com a terceira cadeia proposta para o queimador BERL 300 kW.....	42
Tabela 4.12 – Comparação dos resultados obtidos com as três cadeias de reatores propostas para o ensaio BERL 300 kW.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BERL	Laboratório de Pesquisa em Engenharia de Queimadores
CANMET	Centro Canadense de Tecnologia Mineral e Energética
CFD	Dinâmica de Fluidos Computacional
CRN	Cadeia de Reatores Químicos
CSTR	Reator Tanque Continuamente Agitado
DLE	Combustor tipo <i>dry-low emissions</i>
DLN	Combustor tipo <i>dry low NOx</i>
ENEA	Agência Nacional de Energia Atômica
ICAO	Organização da Aviação Civil Internacional
IFRF	Fundação Internacional de Pesquisa sobre Chamas
GRI	Instituto de Pesquisas sobre Gás
PFR	Reator de Escoamento Uniforme
PSR	Reator Perfeitamente Agitado
RQL	Combustor de baixo NOx tipo <i>rich quench lean</i>
RTD	Distribuição de Tempo de Residência

LISTA DE SIMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
c_p	Calor específico a pressão constante, J/kmolK
E_a	Energia de ativação da reação elementar, J/kmol
h	Entalpia estática do escoamento, J/kmol
h_i	Entalpia específica da i -ésima espécie, J/kmol
k_f	Constante de velocidade da reação elementar
\bar{M}	Massa molecular média da mistura de gases, kg/kmol
\dot{m}	Vazão mássica, kg/s
\dot{n}	Vazão molar, kmol/s
P	Perímetro do reator de escoamento uniforme, m
P	Pressão absoluta, N/m ²
\dot{Q}	Taxa de calor trocado, kW
\dot{Q}'	Taxa de calor trocado por unidade de comprimento, kW/m
R_u	Constante universal dos gases perfeitos, J/kmolK
\dot{S}_i	Taxa de produção ou consumo da i -ésima espécie, kmol/m ³ s
T	Temperatura, K
u	Velocidade do escoamento unidirecional, m/s
V	Volume, m ³
\bar{v}	Volume específico da mistura, m ³ /kg
x	Direção longitudinal, m

SÍMBOLOS GREGOS

β	Expoente de temperatura
ρ	Massa específica da mistura, kg/m ³
τ	Tempo de residência, s

SUBÍNDICES

0 Condição inicial

i Espécie química

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Desde meados do século XX a comunidade científica tem concentrado esforços na elucidação das questões relativas ao impacto ambiental das atividades humanas. As pesquisas dedicadas ao controle das emissões provenientes da utilização de combustíveis fósseis resultaram em diversas soluções tecnológicas como a combustão estagiada, os queimadores de baixo NOx, a oxicombustão, entre outras. O desenvolvimento destas soluções depende da compreensão dos diversos fenômenos físicos envolvidos na combustão.

O estudo detalhado de escoamentos reativos tornou-se possível graças ao desenvolvimento de ferramentas como as técnicas de medição não intrusivas e a dinâmica de fluidos computacional (CFD). A modelagem computacional dos escoamentos reativos baseia-se na solução discretizada das equações diferenciais de balanço da massa, energia, quantidade de movimento e espécies químicas. Além disso, grande parte dos problemas de combustão apresenta escoamentos turbulentos e com significativa transferência de calor por radiação térmica. A solução numérica de todas as equações que descrevem um problema de combustão turbulenta é uma tarefa que exige consideráveis recursos de processamento e armazenamento de dados.

Levando-se em conta limitações de tempo e recursos computacionais, as ferramentas de dinâmica de fluidos computacional concentram esforços na descrição adequada do escoamento, adotando modelos simplificados para o acoplamento entre combustão e turbulência. Uma modelagem alternativa da combustão é conhecida como cadeia de reatores químicos (CRN), onde extensos mecanismos de cinética química são aplicados em um arranjo de reatores químicos idealizados que são interligados de modo a representar, de maneira bastante simplificada, a topologia do escoamento reativo.

Este trabalho apresenta a utilização de conceitos básicos da modelagem de combustão utilizando reatores idealizados para a elaboração de uma cadeia de reatores químicos que reproduza a combustão em um queimador de gás natural para caldeiras.

1.2 Revisão bibliográfica

De acordo com Novosselov, 2006, a utilização de modelos de cinética química para a compreensão do processo de combustão iniciou-se na década de 1950. A modelagem de uma câmara de combustão através da associação de um reator perfeitamente misturado seguido por um reator de escoamento uniforme foi proposta por Bragg, 1953 [apud Novosselov, 2006]. Bragg adotou uma taxa de reação simples na modelagem da combustão em uma turbina aeronáutica, a fim de verificar qual o menor volume de queimador possível para obtenção de uma combustão completa. Os resultados mostraram que a configuração de queimador ideal é composta por um reator perfeitamente misturado operando em condição estequiométrica, com o volume suficiente para promover a conversão de 80% do combustível, seguido de um reator de escoamento uniforme, onde ar de diluição é inserido até a condição de 15% de excesso de ar [Bragg, 1953, apud Beér e Lee, 1965].

Longwell e Weiss, 1955 [apud Novosselov, 2006] realizaram uma verificação experimental desse conceito, utilizando um reator bem misturado com recirculação de produtos de combustão, operado em condições de quase extinção de chama. O experimento foi realizado considerando que a mistura dos gases recirculados era instantânea quando comparada com a taxa de reação limitante da combustão.

A modelagem da combustão em zonas foi proposta por Swithenbank, 1970 [apud Novosselov, 2006], apresentando um avanço em relação ao projeto de câmaras de combustão mediante correlações. A nova metodologia considera a câmara de combustão dividida em zonas, representadas por reatores químicos idealizados, como o reator perfeitamente misturado, o reator de escoamento uniforme, entre outros. Esses reatores idealizados são interligados, formando cadeias de reatores para representar o escoamento reativo. Uma das aplicações mais frequentes das cadeias de reatores químicos é a modelagem da combustão em turbinas a gás.

Steele *et al.*, 1995, aplicaram cadeias de reatores na modelagem de um reator misturado por jatos com pré-mistura pobre, para comparação com dados experimentais. O experimento consistia na queima de CH_4 e CO/H_2 para razões de equivalência de 0,41 a 0,67, tempo de residência médio de 1,7 a 7,4 milissegundos e temperaturas de 1415 a 1845 K. Segundo os autores, os resultados obtidos com uma cadeia de reatores formada por um reator perfeitamente agitado seguido de um reator de escoamento uniforme apresentaram boa concordância com os experimentos para tempos de residência inferiores a 4 milissegundos.

Para tempos de residência mais elevados, a comparação foi prejudicada devido às perdas de calor no reator experimental.

Pedersen *et al.*, 1997, apresentam uma discussão sobre as dificuldades inerentes ao uso de reatores químicos idealizados na modelagem de combustão e a importância do adequado entendimento da distribuição do tempo de residência (RTD) ao longo da câmara de combustão. Utilizando informações provenientes de simulações numéricas de queima de carvão, os autores elaboraram cadeias compostas por três a cinco reatores que reproduzissem a distribuição de tempo de residência obtida na solução numérica. A RTD resultante da cadeia foi comparada com dados experimentais de tempo de residência em uma chama de gás natural com geometria análoga à chama de carvão, obtendo-se boa concordância. Entretanto nenhum dado sobre a concentração de espécies químicas é fornecido.

Sotudeh-Gharebaagh *et al.*, 1998, desenvolveram uma cadeia de reatores químicos para descrever a combustão de carvão em leito fluidizado com captura de enxofre. A cadeia foi elaborada mediante uma integração entre modelos de reatores do *software* ASPEN PLUS e rotinas escritas em Fortran para os cálculos de cinética química e dinâmica de fluidos. Os dados obtidos pela modelagem foram comparados com quatorze condições de operação de uma planta piloto pertencente ao CANMET (Centro Canadense de Tecnologia Mineral e Energética). De acordo com os autores, os resultados do modelo apresentaram boa concordância para as emissões de dióxido de enxofre e monóxido de carbono, mas uma menor precisão foi obtida na avaliação das emissões de óxidos de nitrogênio.

Faravelli *et al.*, 2001, utilizaram uma cadeia equivalente de reatores para prever a formação de NO_x em uma caldeira termelétrica a óleo e gás. Baseando-se em uma simulação tridimensional de CFD, elaborou-se uma cadeia composta por treze reatores, que foi simulada no *software* DSMOKE. Devido à complexidade do combustível considerado, utilizou-se um mecanismo de reação que envolve três mil reações e cerca de duzentas espécies químicas [Westbrook e Dryer, 1984, *apud* Faravelli *et al.*, 2001]. Segundo os autores, as simulações apresentaram notável concordância com os dados experimentais, prevendo emissões levemente superiores para os casos com queima de gás e levemente inferiores para queima de óleo.

Falcitelli *et al.*, 2002a, empregaram a metodologia de cadeia de reatores químicos na modelagem de fornos de vidro. Utilizando o código de dinâmica de fluidos computacional IPSE, obtiveram campos de temperatura, velocidade e concentração das principais espécies químicas envolvidas na combustão de gás natural. O pós-processamento dos resultados

obtidos originou uma cadeia de doze reatores químicos, que se mostrou efetiva na reprodução das emissões de NO_x. Entretanto, a análise de sensibilidade realizada demonstrou que a geração da cadeia equivalente é fortemente influenciada pelo mecanismo simplificado de reação e pelas condições de contorno de radiação térmica utilizadas no CFD, mesmo que o efeito dessas sobre a topologia do escoamento seja desprezível.

Falcitelli *et al.*, 2002b, aplicaram cadeias de reatores químicos a três diferentes casos industriais: modificação de caldeira termelétrica para requeima, substituição de combustível em caldeira com combustão estagiada e emissão de NO_x em fornos de vidro. A metodologia é análoga a de Falcitelli *et al.*, 2002a, baseada na utilização do código IPSE e do pós-processamento dos resultados para geração da cadeia de reatores. O caso aplicado a fornos de vidro é o mesmo apresentado em trabalho anterior e o único a possuir comparação com medições experimentais. Os autores afirmam que os resultados obtidos para os demais casos foram satisfatórios para a definição da configuração de requeima e para a avaliação da troca de combustível, sem apresentar as cadeias de reatores utilizadas.

Niksa e Liu, 2002, utilizaram a metodologia de cadeia de reatores para avaliar a conversão do nitrogênio presente no combustível em óxidos de nitrogênio na queima de carvão pulverizado. Utilizando o *software* Fluent 5.5, realizaram-se simulações 2D axissimétricas de um queimador, para a obtenção de perfis de temperatura e tempo de residência das partículas de três diferentes carvões. A análise dos campos obtidos resultou na elaboração de cadeias compostas por 53 a 59 reatores perfeitamente agitados, onde aplicou-se um mecanismo de combustão com 66 espécies e 444 reações homogêneas, além de submodelos para fuligem e queima de resíduo carbonoso. Os resultados foram qualitativamente corretos e permitiram a análise de diversos fenômenos que constituem o processo de combustão de carvão.

Andreini e Facchini, 2004, elaboraram cadeias de reatores para a avaliação das emissões de diferentes modelos de queimadores de turbinas a gás. Os autores analisaram combustores convencionais de chama difusiva, combustores com pré-mistura pobre e do tipo RQL (*rich quench lean*), para diversas condições de razão de equivalência, temperatura de entrada na turbina e quantidade de vapor injetado na câmara de combustão para controle de NO_x. As cadeias foram simuladas utilizando rotinas escritas em Fortran, baseadas em bibliotecas de propriedades do *software* CHEMKIN-II e empregando os mecanismos de reação GRI-Mech 2.11, GRI-Mech 3.0 e o mecanismo de Warnatz [Klaus e Warnatz, 1997, *apud* Andreini e Facchini, 2004]. Os autores afirmam que os resultados obtidos apresentaram

boa concordância para as emissões de NO_x e uma concordância qualitativa para a emissão de CO.

Novosselov *et al.*, 2006, desenvolveram uma cadeia equivalente para o cálculo das emissões de CO e NO_x em um combustor DLE (*dry low emissions*) de turbina a gás operando com gás natural. O combustor foi simulado por meio do *software* Star-CD, empregando um mecanismo de combustão em oito etapas desenvolvido na Universidade de Washington. A cadeia de reatores correspondente, composta por uma associação de trinta e um componentes, foi simulada utilizando o mecanismo de combustão GRI-Mech 3.0 e o mecanismo em oito etapas, para razões de equivalência do injetor piloto variando entre 35% e 200% da razão de equivalência da injeção principal. De acordo com os autores, os resultados obtidos apresentaram boa concordância com as medições experimentais.

Allaire, *et al.*, 2007, elaboraram uma cadeia de reatores voltada à avaliação da formação de poluentes em turbinas aeronáuticas. A modelagem da zona primária de combustão era significativamente detalhada e determinada em função do parâmetro de segregação da mistura ar-combustível, que é constituído pela razão entre o desvio-padrão da razão de equivalência e seu valor médio. O modelo desenvolvido mostrou-se adequado para a previsão de emissões de NO_x para a operação da turbina em alta potência. Entretanto, os resultados para emissão de monóxido de carbono, em qualquer condição de operação, e para previsão de NO_x em baixa potência, não foram condizentes com a literatura.

Fichet *et al.*, 2010, baseando-se no trabalho de Falcitelli *et al.*, 2002b, desenvolveram uma metodologia mais avançada de elaboração de cadeia de reatores baseada em simulações CFD. Os campos de velocidade e de espécies químicas foram segmentados em função de variáveis normalizadas, tais como fração de mistura e “idade do fluido”, que se assemelha ao tempo de residência. Empregando a nova metodologia, os autores desenvolveram extensas cadeias compostas apenas por reatores do tipo PSR, que foram aplicadas a um combustor de turbina a gás para a previsão da formação de NO_x. O resultado obtido para o caso de carga nominal da turbina foi condizente com os dados experimentais, enquanto os resultados de emissões para potências reduzidas não foram aceitáveis. A cadeia também foi submetida a uma análise de sensibilidade ao conteúdo de umidade do ar de combustão, e apresentou resultados condizentes com a literatura.

Orbegoso *et al.*, 2011, elaboraram três cadeias de reatores para a avaliação da formação de poluentes em uma turbina a gás DLN (*dry low NO_x*). Diferentemente de trabalhos anteriores, a metodologia de elaboração das cadeias não se baseou em resultados de

simulações de CFD mas em características geométricas do combustor em questão e na avaliação do parâmetro de segregação, conforme Allaire *et al*, 2007. As cadeias elaboradas, compostas por três a onze reatores, foram simuladas no *software* CHEMKIN 4.1, utilizando o mecanismo de combustão L&D 2.0 [Le Cong e Dagaut, 2009], composto por 98 espécies e 737 reações reversíveis. Este mecanismo foi escolhido por se adequar melhor às condições de combustão em um reator perfeitamente agitado com pressão da ordem de dez atmosferas. Os resultados obtidos foram comparados com dados do fabricante e com simulações realizadas no *software* GateCycle. Os resultados para emissões de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio apresentaram boa concordância com os valores experimentais.

1.3 Escopo, objetivos e organização

O principal objetivo do trabalho é a elaboração de uma cadeia de reatores que reproduza as emissões de NO_x em um queimador de gás natural para caldeiras. A metodologia de desenvolvimento da cadeia baseia-se na utilização de dados experimentais do queimador e em informações provenientes de simulações de CFD do ensaio. Após a determinação de uma cadeia de reatores com resultados satisfatórios, são explorados alguns parâmetros do modelo, para verificar a sensibilidade do modelo a mudanças nas condições de operação. O presente trabalho apresenta-se dividido em 5 capítulos, a saber:

O capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre as aplicações mais recentes da ferramenta de cadeia de reatores químicos e apresenta as motivações que levaram ao desenvolvimento deste trabalho.

O capítulo 2 traz uma descrição das origens da metodologia de cadeia de reatores químicos, a teoria de reatores idealizados, as vantagens e desvantagens de sua utilização na modelagem da combustão.

No capítulo 3 apresenta-se um estudo de validação da ferramenta computacional empregada, por meio da reprodução de uma cadeia de reatores encontrada na literatura.

O capítulo 4 apresenta o queimador estudado e os dados numéricos e experimentais disponíveis na literatura que possibilitam a sua modelagem, além de detalhar a metodologia empregada na elaboração das cadeias de reatores desenvolvidas e os resultados obtidos. O capítulo encerra-se com um estudo paramétrico da cadeia.

O capítulo 5 encerra o trabalho com as principais conclusões resultantes do estudo e apresenta sugestões para a continuidade da pesquisa no tema.

Um apêndice, contendo informações adicionais relacionadas às cadeias de reatores elaboradas neste trabalho, é incluído após a relação das referências bibliográficas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Cadeia de reatores químicos

A descrição completa do processo de combustão depende da resolução simultânea das equações de conservação da massa global, massa das espécies químicas, quantidade de movimento e energia e a cinética das reações químicas. Num processo de combustão turbulenta, caso típico em problemas práticos, as flutuações de velocidade provocam alterações nos valores locais das concentrações químicas e da temperatura, o que afeta as taxas de reação. Analogamente, as reações químicas envolvem a liberação de calor e alteração das propriedades do fluido, interferindo na estrutura do escoamento [Figueira da Silva e Orbegoso, 2009].

A simulação de um problema de combustão considerando turbulência e cinética química detalhada envolve a resolução de centenas de equações diferenciais parciais num domínio com elevado número de volumes de controle. Visando a contornar as limitações da capacidade computacional, modelos simplificados foram desenvolvidos, dando ênfase a certos fenômenos de maior interesse em cada caso.

As ferramentas comerciais de dinâmica de fluidos computacional oferecem um tratamento matemático sofisticado à modelagem da turbulência mas apresentam limitações na descrição das reações químicas. As abordagens simplificadas de combustão baseiam-se, de modo geral, em modelos de transporte de fração de mistura ou em mecanismos de reação que consideram menos de uma dezena de etapas. Entretanto, tais abordagens são válidas em estreitas faixas de pressão e razão de equivalência, o que torna sua utilização limitada [Law *et al.*, 2003 *apud* Orbegoso, 2011].

No caso de modelagem de combustão utilizando cadeias de reatores químicos, a mecânica de fluidos é simplificada mas é dado um tratamento detalhado da cinética química. As cadeias de reatores são baseadas em modelos matemáticos idealizados de dispositivos utilizados em processos químicos contínuos, tais como o reator perfeitamente agitado (PSR) e o reator de escoamento uniforme (PFR).

Conforme visto na revisão bibliográfica, a elaboração de uma cadeia de reatores químicos para modelagem da combustão não está determinada por um único conjunto de regras, sendo dependente da quantidade de informações disponíveis sobre o caso em questão. De modo geral, os diversos procedimentos para formulação de cadeias de reatores químicos

se diferenciam pelo seu grau de dependência de uma solução de CFD do caso. Fichet *et al.*, 2010, apresentam cadeias de reatores formuladas pelo pós-processamento dos resultados de simulação, gerando cadeias com centenas de reatores perfeitamente misturados. O volume máximo dos elementos gerados por Fichet e seus colaboradores é da ordem de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. No limite, a extrapolação dessa metodologia leva à reprodução da geometria real do problema, com a cinética química completa sendo calculada em reatores infinitesimais.

Por outro lado, Pedersen *et al.* (1997) geraram cadeias com três reatores, onde os elementos possuem volume superior a 5 metros cúbicos, baseando-se na capacidade da cadeia de reatores de reproduzir a distribuição de tempo de residência no interior da fornalha. Essas abordagens aproximam-se das primeiras proposições de modelagem da combustão com reatores químicos idealizados, em que o volume e a interligação dos reatores são determinados pela topologia geral do escoamento reativo.

A maior parte dos trabalhos desenvolvidos nas últimas duas décadas encontra-se entre esses dois casos extremos, ou seja, a formulação da CRN baseia-se ou na análise de medições experimentais, em resultados de CFD ou em considerações sobre a topologia do escoamento reativo do caso em questão.

As seções subsequentes tratam da representação matemática dos reatores químicos idealizados, bem como abordam questões relativas ao mecanismo de reação utilizado, da geração de óxidos de nitrogênio e do método de solução empregado.

2.2 Reator perfeitamente agitado

O reator perfeitamente agitado PSR (*perfectly stirred reactor*), ou também CSTR (*continuous stirred tank reactor*) é o modelo idealizado de reator químico mais utilizado na modelagem de processos de combustão por cadeia de reatores. Neste modelo de reator assume-se que reagentes e produtos estão uniformemente distribuídos em todo o volume, graças à elevadas taxas de mistura por difusão e às flutuações turbulentas [Fogler, 2006]. Esta hipótese determina que a conversão dos reagentes é exclusivamente controlada pelas taxas de reação e uma vez que os reagentes são diluídos pelos produtos de combustão, o consumo completo dos reagentes necessita de tempos de residência infinitamente longos [Fogler, 2006]. A Figura 2.1 apresenta o conceito do reator perfeitamente agitado.

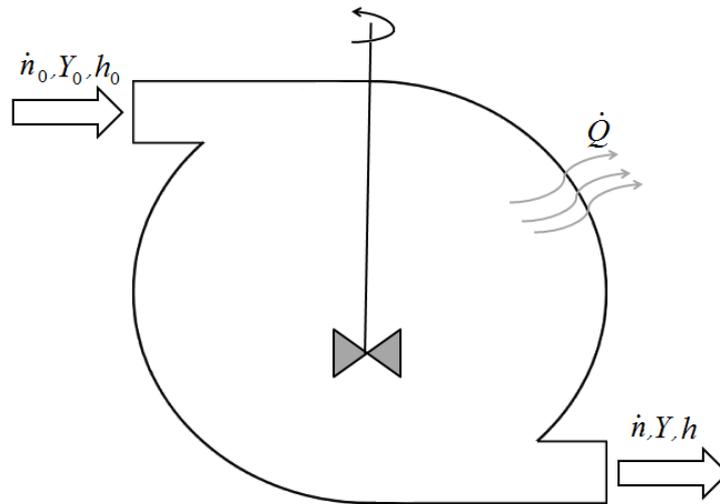


Figura 2.1 – Representação esquemática do reator perfeitamente misturado.

No âmbito da cadeia de reatores químicos, o PSR é utilizado para modelar regiões onde a direção preferencial do escoamento é menos evidente e a turbulência é intensa [Faravelli *et al.*, 2001]. Na formulação matemática de um PSR em regime permanente, define-se um volume de controle rígido onde os reagentes ingressam e são instantaneamente misturados ao conteúdo do reator enquanto a mistura de produtos e reagentes estabelecida no interior do equipamento escoam continuamente para fora do reator. O balanço de massa em base molar para cada espécie química i considerada no mecanismo é definido como:

$$\dot{n}(Y_i - Y_{i,0}) = S_i V \quad (2.1)$$

onde \dot{n} é a vazão molar (kmol/s), Y_i a fração molar da i -ésima espécie química, S_i é a taxa de produção ou consumo dessa espécie (kmol/m³s) e V o volume do reator (m³). O subíndice 0 refere-se à condição de entrada no reator. O balanço de energia no reator é descrito por:

$$\dot{n} \sum_{i=1}^N (Y_i h_i - Y_{i,0} h_{i,0}) + \dot{Q} = 0 \quad (2.2)$$

onde \dot{Q} é a taxa de transferência de calor, assumida positiva quando para fora do reator (kW) e h_i é a entalpia específica molar da i -ésima espécie (J/kmol).

Considerando que todas as espécies químicas comportam-se como gases ideais, a entalpia específica de cada espécie pode ser definida como:

$$h_i = h_i^0 + \int_{T_0}^T c_{p,i} d\theta \quad (2.3)$$

onde o termo h_i^0 é a entalpia de formação da i -ésima espécie e $c_{p,i}$ é o calor específico a pressão constante (J/kmol K), que é uma função da temperatura T da mistura. Em função de a mistura de reagentes ser instantânea, a taxa de conversão das espécies é determinada apenas pela cinética das reações e o tempo de residência no reator é o parâmetro que controla a conversão. O tempo de residência é definido como:

$$\tau_r = \frac{p\bar{M}V}{\dot{m}R_u T} \quad (2.4)$$

onde p é a pressão (N/m²), \bar{M} é a massa molecular média da mistura de gases (kg/kmol), \dot{m} é a vazão mássica (kg/s) e R_u a constante universal dos gases (J/kmol K).

A taxa de produção ou consumo de cada espécie, S_i , é função de todas as reações do mecanismo de reação que envolvem essa espécie. Assume-se que cada reação ocorre de acordo com a Lei de Ação das Massas e constante cinética da taxa de avanço das reações elementares é representada pela Lei de Arrhenius:

$$k_f = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T}\right) \quad (2.5)$$

onde A é o fator pré-exponencial, β é o expoente de temperatura e E_a é a energia de ativação da reação (J/kmol). A unidade do fator pré-exponencial variam de acordo com a ordem da reação [Glassman, 2008] mas é sempre consistente com a taxa de reação [kmol/m³ s].

O conjunto das espécies e reações elementares é definido pelo mecanismo de reação adotado, que será descrito na seção 2.4. Os dados de entrada deste modelo abrangem uma ou mais seções de entrada, com quantidade de reagentes (em massa ou em moles), composição, pressão e temperatura conhecidas.

As equações acima não apresentam nenhuma dependência de parâmetros do escoamento, exceto a vazão, não havendo nenhuma descrição do transporte de quantidade de movimento e de transporte difusivo no interior do reator. Assim, a modelagem desse equipamento resulta em um conjunto de equações algébricas não-lineares, cuja resolução

emprega poucos recursos computacionais quando comparada à demanda de processamento de um problema de transporte, descrito por uma série de equações diferenciais parciais. Isso torna este modelo muito propício ao estudo de extensos mecanismos de reação, mesmo quando associado em complexas cadeias de reatores.

2.3 Reator de escoamento uniforme

O reator de escoamento uniforme PFR (*plug flow reactor*), é um reator químico idealizado que se baseia na aproximação unidimensional das equações de balanço de massa, quantidade de movimento, energia e transporte de espécies químicas. O modelo matemático desse reator considera um duto de seção transversal constante através do qual o fluido escoava em regime permanente. Desconsiderando os efeitos difusivos nas direções axial e radial, a temperatura e a concentração de espécies químicas variam ao longo do comprimento do duto, mas sua distribuição nas sucessivas seções transversais são uniformes. Diferentemente do PSR, o reator de escoamento uniforme pode promover a conversão completa de reagentes em produtos, dependendo de suas dimensões e da vazão de reagentes. A Figura 2.2 apresenta uma representação esquemática do reator de escoamento uniforme.

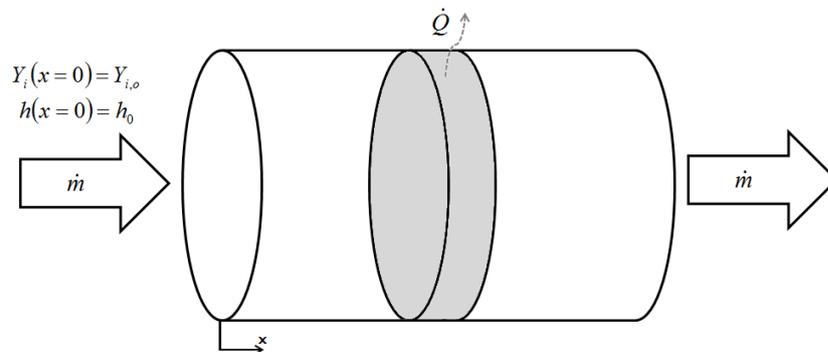


Figura 2.2 – Representação esquemática do reator de escoamento uniforme.

No âmbito da cadeia de reatores químicos, o PFR é utilizado para modelar regiões que possuem um escoamento com direção preferencial, tais como zonas de diluição em câmaras de combustão de turbinas a gás. A partir da abordagem clássica de volume de controle é possível derivar as equações de transporte que representam o PFR. Considerando as hipóteses simplificativas, a equação de balanço de massa da mistura pode ser escrita como:

$$\frac{d\rho u}{dx} = 0 \quad (2.6)$$

onde u é a velocidade do escoamento unidirecional (m/s), ρ é massa específica da mistura (kg/m³) e x é a direção longitudinal do reator (m). O balanço de quantidade de movimento é dado por:

$$\rho u \frac{du}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0 \quad (2.7)$$

onde dp/dx é a queda de pressão ao longo do reator. O balanço de energia para o reator é definido como:

$$\frac{d}{dx} \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + \frac{\dot{Q}' P}{\dot{m}} = 0 \quad (2.8)$$

onde h é a entalpia estática do escoamento (J/kmol), \dot{Q}' é a taxa de transferência de calor perdido pelo reator por unidade de comprimento (W/m), P é o perímetro do reator (m) e \dot{m} é a vazão mássica da mistura (kg/s). O balanço de massa de cada espécie química é dado por:

$$\rho u \frac{dw_i}{dx} - S_i M_i = 0 \quad (2.9)$$

onde w_i é a fração mássica da i -ésima espécie e M_i é a massa molecular da i -ésima espécie (kg/kmol).

As equações 2.6-2.9, adicionadas as equações 2.4 e 2.5, definem o sistema de equações diferenciais ordinárias não-lineares acopladas que representam a operação de um reator de escoamento uniforme em regime permanente [Fogler, 2006].

A aplicação dessa modelagem de reatores químicos idealizados a problemas de combustão depende do mecanismo de reação empregado, que determina a quantidade de espécies consideradas e as reações químicas elementares que podem ocorrer. A próxima seção apresenta o mecanismo de reação adotado no presente trabalho.

2.4 Mecanismo de reação GRI-Mech 3.0

Durante os anos 1990, o Instituto de Pesquisas sobre Gás (GRI - *Gas Research Institute*), em parceria com o departamento de Engenharia Mecânica da Universidade da Califórnia, em Berkeley, conduziu um extenso projeto de pesquisa focado na elaboração de um detalhado mecanismo de reação que oferecesse a melhor descrição da ignição e da queima de gás natural. O trabalho desenvolvido resultou em três versões do mesmo mecanismo de reação, sucessivamente aperfeiçoado: GRI-Mech 1.1, GRI-Mech 2.11 e GRI-Mech 3.0 [Curran, 2004].

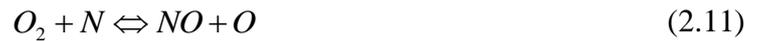
A versão mais completa do mecanismo de reação, denominada GRI-Mech 3.0, é composta por um conjunto de 325 reações elementares em fase gasosa, envolvendo 53 espécies químicas. O mecanismo é ajustado para oferecer a melhor descrição da combustão de metano e gás natural com ar para temperaturas entre 1000 e 2500 K, para pressões entre 1,33 e 1.013,00 kPa e razões de equivalência entre 0,1 e 5,0. As reações presentes no mecanismo incluem as etapas consideradas importantes para a ignição e propagação de chamas de gás natural, incluindo a formação e redução de NO, utilizando parâmetros de taxa de reação baseados nos mais recentes trabalhos em teoria de reações elementares publicados até então.

Entretanto, o mecanismo não inclui reações de formação de fuligem e as reações envolvidas na redução seletiva não-catalítica de NO, que são importantes na modelagem de casos onde há requeima. Além disso, o GRI não recomenda o uso do mecanismo para a descrição de chamas puras de etano, propano, etileno, acetileno e metanol, pois as reações elementares que incluem essas espécies não estão ajustadas para representar esses componentes como combustíveis principais [http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/].

2.5 Formação de NO_x

Os processos de combustão são responsáveis pela geração de diversos poluentes atmosféricos, como o óxido nítrico NO, o dióxido de nitrogênio NO₂ e o óxido nitroso N₂O, amplamente referidos como NO_x. Na queima de hidrocarbonetos, a formação de NO_x se deve a dois mecanismos: NO_x térmico e NO_x imediato (*prompt NO_x*) [Baukal, 2003].

A geração de óxidos de nitrogênio através da rota de NOx térmico foi descrita inicialmente por Zel'dovich [Zel'dovich, 1946, *apud* Glassman, 2008]. Inicialmente, Zel'dovich descreveu essa rota de formação através de duas reações químicas:



Em chamas ricas, onde a concentração de OH é muito maior que a concentração de O, uma terceira equação também é considerada nesta rota:



A primeira reação possui elevada energia de ativação, de modo que a formação de NOx por essa rota só é importante em regiões da chama com temperatura superior a 1800 K [Glassman, 2008]. Adicionalmente, a contribuição do mecanismo de Zel'dovich é maior em chamas pobres a estequiométricas, em que a concentração de oxigênio atômico é mais elevada.

O mecanismo de NOx imediato, proposto por Fenimore [Fenimore, 1971, *apud* Glassman, 2008] descreve a geração de nitrogênio atômico a partir de reações com radicais hidrocarbonetos e as reações subsequentes que formam óxidos de nitrogênio, tais como:



Para a combustão de metano, o mecanismo de Fenimore é mais importante em chamas ricas, com razão de equivalência superior a 1,2. Apesar de ser um mecanismo bem conhecido, a escassez de dados experimentais referentes à reação descrita pela Equação 2.13 torna os cálculos de NO_x imediato intrinsecamente imprecisos. Além disso, a reação entre CH e N₂ pode gerar outros produtos como NCN e H, desencadeando uma rota diferenciada de conversão de nitrogênio atmosférico em NO_x [Smith, 2003].

2.6 Método de solução do sistema de equações pelo *software* CHEMKIN™ 4.0

Para a solução numérica de problemas em regime estacionário, como uma cadeia de reatores perfeitamente misturados, o *software* CHEMKIN™ 4.0 emprega um algoritmo de solução denominado TWOPNT. Inicialmente o algoritmo aplica o método de Newton amortecido para a solução do conjunto de equações algébricas não-lineares formado pelas formas estacionárias das equações de balanço de massa, de energia e de espécies químicas.[Kee *et al.*, 2004].

Como condição inicial, o algoritmo considera a condição de equilíbrio para a mistura dos componentes introduzidos nos reatores em uma temperatura e pressão estimadas pelo usuário. Quando uma solução não é obtida, o algoritmo executa uma integração temporal das equações, em sua forma completa, ao longo de um número de passos de tempo determinado pelo usuário. O resultado dessa integração é utilizado como nova estimativa de solução para o método de Newton amortecido.

Para um reator unidimensional, como o reator de escoamento uniforme, as equações diferenciais ordinárias de primeira ordem são discretizadas e o sistema algébrico resultante é resolvido utilizando o mesmo procedimento aplicado aos reatores PSR, tendo em vista que é possível aproximar a operação de um reator de escoamento uniforme utilizando-se uma extensa cadeia de reatores perfeitamente misturados em série [Fogler, 2006].

A partir dos conceitos e dados fornecidos nesse capítulo, o próximo capítulo do trabalho dedica-se ao emprego dessas informação da reprodução de um cadeia de reatores químicos encontrada na literatura.

3 IMPLEMENTAÇÃO DE UM CASO DA LITERATURA

A primeira etapa do presente estudo consistiu na implementação de uma cadeia de reatores encontrada na literatura utilizando-se o *software* CHEMKIN™ 4.0. O caso escolhido foi originalmente resolvido por Novosselov (2006). A cadeia de reatores em questão representa a combustão em um reator misturado por jatos (*jet-stirred reactor*), visando à previsão das emissões de óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono.

Esse caso foi escolhido devido à disponibilidade de informações, como vazão mássica, temperatura, pressão, volume e tempo de residência, de cada reator que compõe a cadeia. Adicionalmente, o trabalho de Novosselov apresenta uma comparação de resultados de sua cadeia de reatores com dados experimentais obtidos em trabalhos anteriores desenvolvidos na Universidade de Washington. O reator misturado por jatos é mostrado esquematicamente na Figura 3.1.

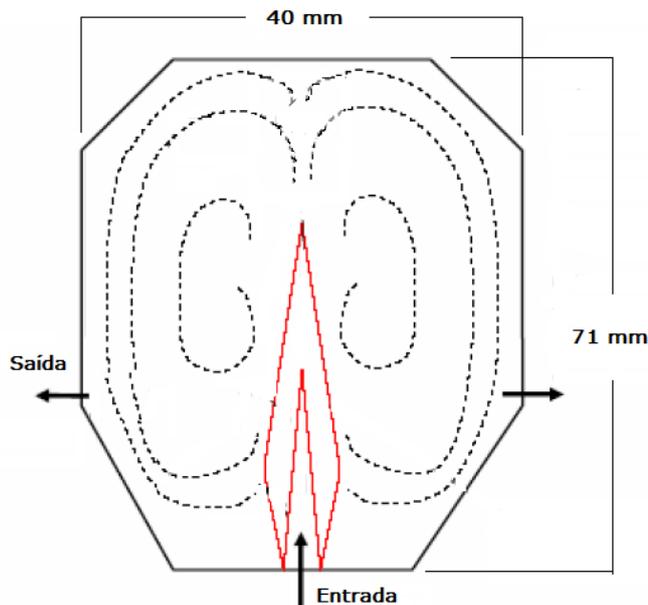


Figura 3.1 – Representação esquemática do reator misturado por jatos da Universidade de Washington.

[Adaptado de Novosselov, 2006]

Os experimentos realizados envolviam a combustão de diversos combustíveis, como metano, etano, propano e etileno com ar. Os reagentes pré-misturados ingressavam no reator à temperatura de 573 K, sendo que a temperatura do reator em operação, avaliada com um

termopar, foi de 1792 ± 3 K. Medições de CO, CO₂, NO_x e O₂ foram realizadas e o tempo de residência, avaliado em função da temperatura do reator, foi de $3,7 \pm 0,1$ ms. O reator operava em pressão atmosférica e tinha um volume de 64 cm³.

A cadeia de reatores proposta por Novosselov foi composta por treze elementos e empregou o mecanismo de combustão GRI-Mech 3.0. A CRN foi implementada em um código de cálculo de reatores baseado no *software* CREK (*Chemical Reaction Equilibrium and Kinetics*), desenvolvido na Universidade de Washington. A Figura 3.2 apresenta a cadeia de reatores desenvolvida por Novosselov.

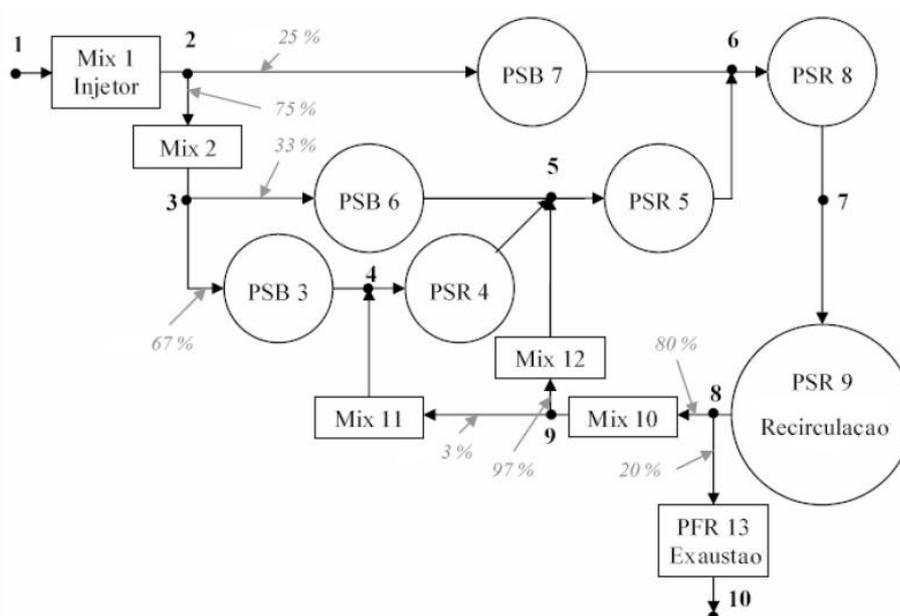


Figura 3.2 – Cadeia equivalente de reatores para modelagem da combustão em reator misturado por jatos.

[Adaptado de Novosselov, 2006]

Na Figura 3.2, os números em porcentagem associados às correntes que ligam os reatores indicam a quantidade de massa que é direcionada de um ‘nó’ da cadeia para os seguintes, quando há separação de correntes. Esta figura ilustra algumas das particularidades do CREK quando comparado ao programa comercial CHEMKIN™ 4.0. Primeiramente nota-se a presença de ‘nós’ entre os diversos elementos da cadeia, pois o CREK realiza a solução de cada reator separadamente, definindo o estado termoquímico da mistura reagente em cada nó. No *software* CHEMKIN™ 4.0 todos os reatores de um mesmo tipo são agrupados em “clusters” e o *solver* matemático adequado para aquele modelo é aplicado a todos os

elementos ao mesmo tempo. De acordo com Novosselov, essa estratégia resulta em tempos de convergência de cinquenta a cem vezes maiores do que na solução reator a reator.

Outra particularidade do método de solução de Novosselov diz respeito à interligação entre reatores quando estes possuem múltiplas entradas e saídas. Para estabelecer corretamente a comunicação entre reatores, a cadeia de Novosselov utiliza misturadores denominados MIX, onde não ocorrem reações químicas.

O código CREK permite a imposição de valores a diversas variáveis do problema de cinética química resolvido em cada reator e atribui denominações específicas à esses reatores. No caso em questão, o reator PSB é um PSR adiabático onde o usuário define a massa de reagentes ingressando e impõe a condição de *blowout*, de modo que o programa calcula o volume mínimo de reator necessário à ignição da mistura e acrescenta 1% a esse volume mínimo, para posteriormente efetuar a resolução do problema. De acordo com Novosselov, um PSR com baixo tempo de residência e alta concentração de radicais representa adequadamente a região de ignição. O PSR 9, que modela a região de recirculação, é definido como um PST, reator perfeitamente misturado com volume, vazão mássica e temperatura definidas. Esse modelo de reator é utilizado nos casos em que a medição de temperatura dos reagentes é confiável e não há dados sobre a perda de calor.

A cadeia equivalente de Novosselov divide-se em duas zonas: zona de chama e zona de recirculação e exaustão. Para representar a zona de chama, que se forma em torno da injeção da mistura ar-combustível, o autor dividiu a região em três correntes, cada uma direcionada a um conjunto formado por dois reatores perfeitamente misturados. O primeiro PSR de cada corrente (PSBs 3, 6 e 7) promove a ignição da mistura ar-combustível, representando a frente de chama. Os demais PSRs dessa zona estão interligados entre si e com o PSR que representa a zona de recirculação, de modo a promover um tempo de residência compatível com o caso modelado. O PSR que modela a zona de recirculação se liga também a um reator de escoamento uniforme que representa a região de saída da câmara.

O reator misturado por jatos não foi simulado utilizando ferramentas de dinâmica de fluidos computacional, de modo que a segmentação da injeção de reagentes em três correntes baseou-se em resultados de CFD de outro caso analisado no doutorado de Novosselov e resultados referentes à injeção de jatos axissimétricos [Ricou e Spalding ,1961 *apud* Novosselov, 2006]. Os valores finais de vazão mássica em cada uma das três correntes foram definidos de modo a obter-se a melhor concordância com os dados experimentais da combustão de metano. A definição da temperatura nos elementos da cadeia foi realizada

Os elementos MIX não são necessários para a interligação de componentes, de modo que a cadeia ficou reduzida a oito reatores, sendo sete PSRs e um PFR. As zonas designadas pelas letras A, B e C representam as três correntes nas quais a chama foi dividida: zona A corresponde aos reatores 3 e 4 da cadeia original; zona B equivale aos reatores 6 e 5; zona C equivale aos reatores 7 e 8.

As Figuras 3.4 a 3.8 apresentam as frações molares de algumas das principais espécies químicas em cada reator da cadeia de Novosselov e da cadeia implementada neste trabalho.

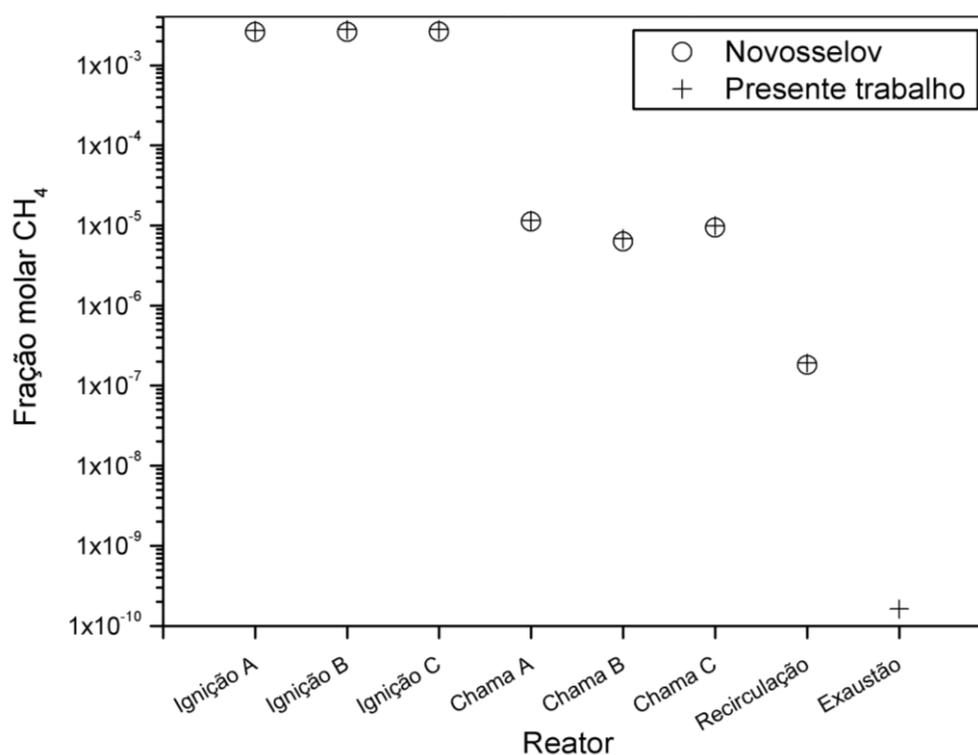


Figura 3.4 – Fração molar de metano para cada reator nos dois modelos do reator misturado por jatos.

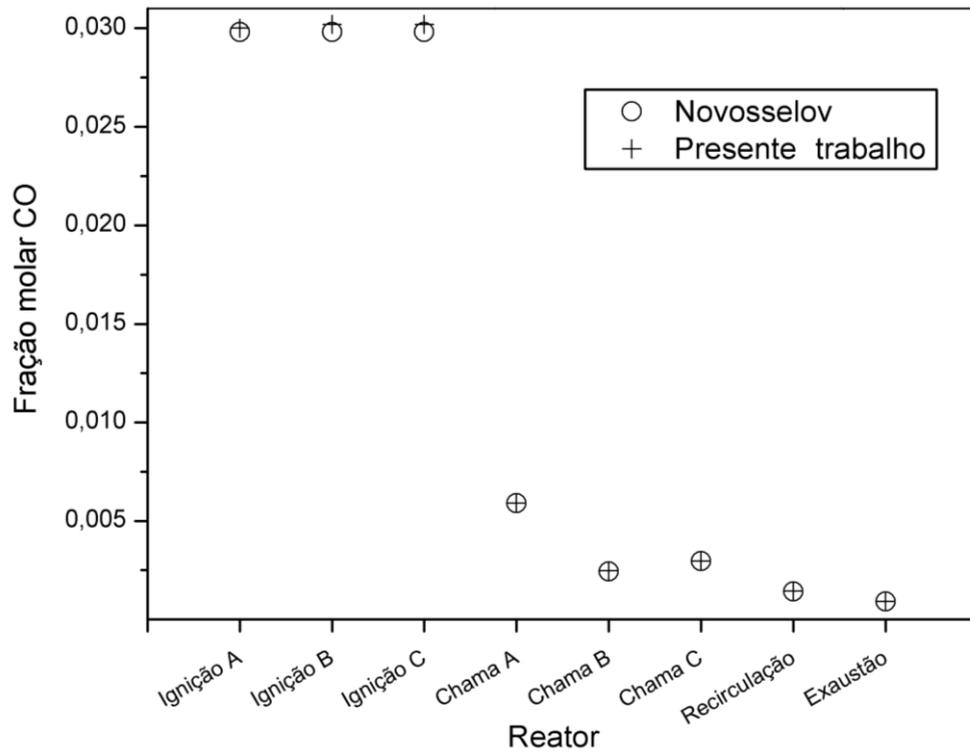


Figura 3.5 – Fração molar de monóxido de carbono para cada reator das duas cadeias implementadas para modelar o reator misturado por jatos.

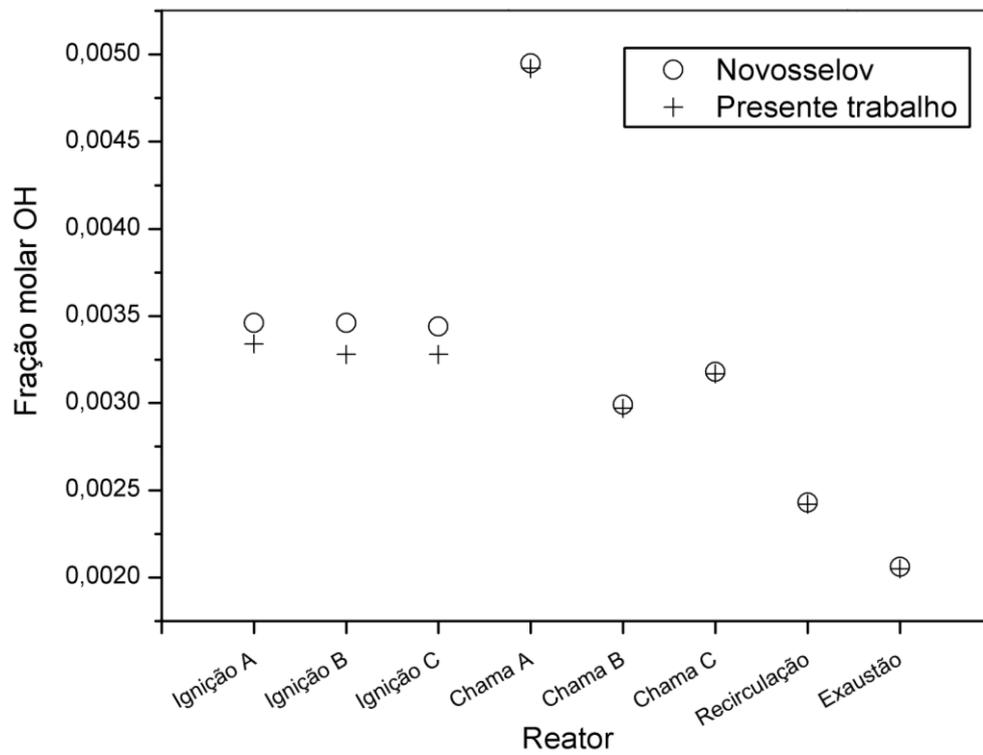


Figura 3.6 – Fração molar de radical hidroxila para cada reator das duas cadeias utilizadas para modelar do reator misturado por jatos.

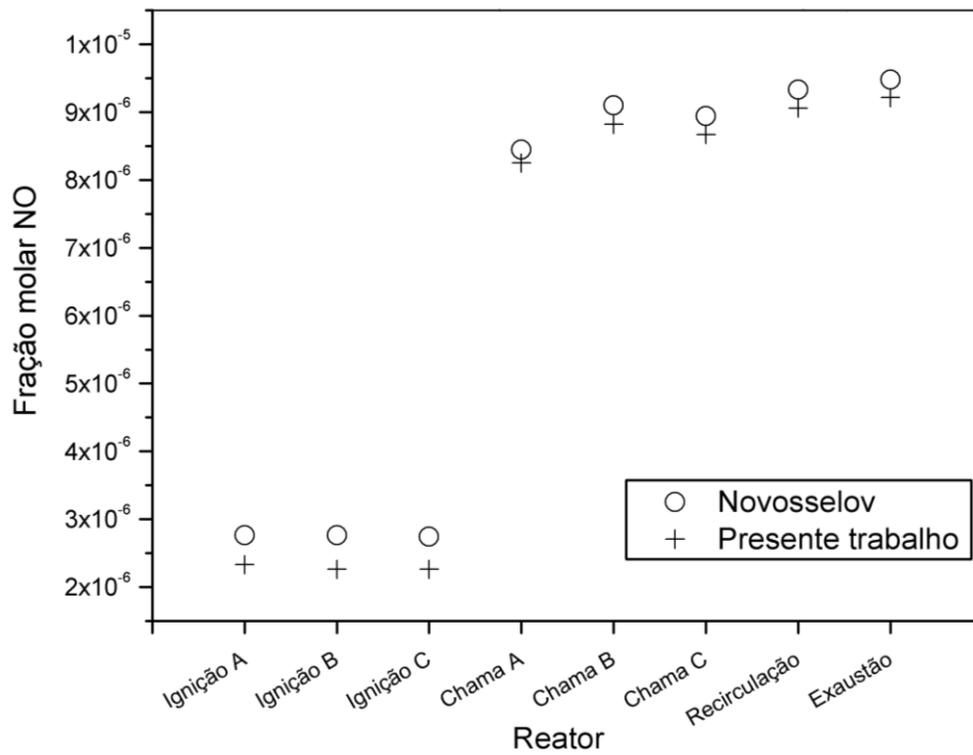


Figura 3.7 – Fração molar de óxido nítrico para cada reator nos dois modelos do reator misturado por jatos.

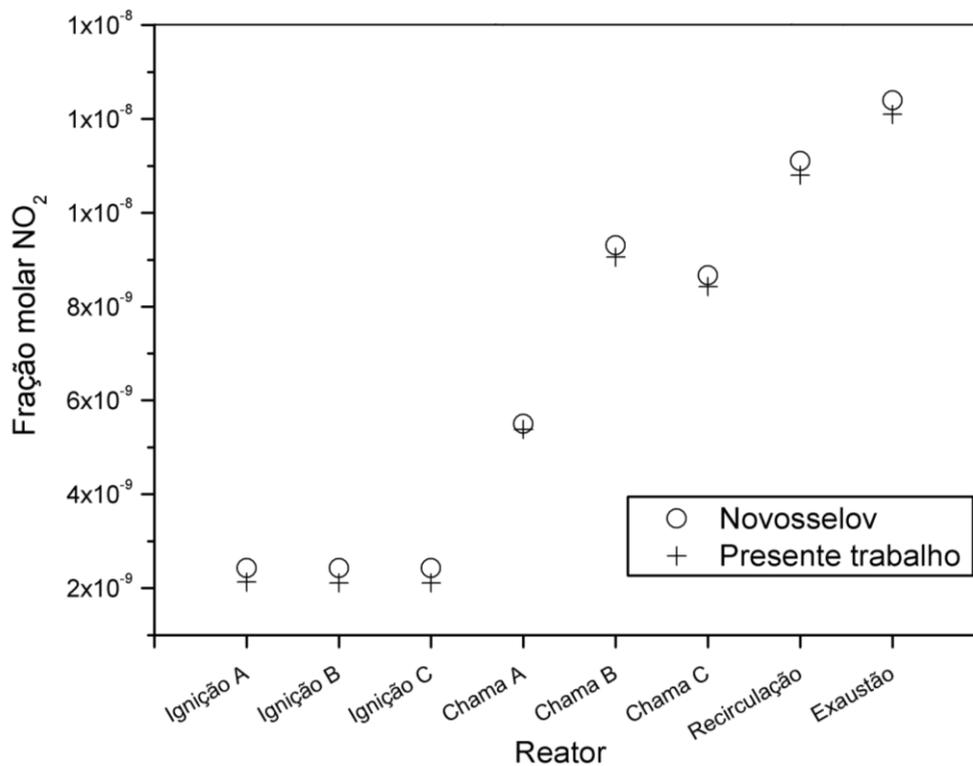


Figura 3.8 – Fração molar de dióxido de nitrogênio para cada reator das duas cadeias usadas para modelar o reator misturado por jatos.

A Tabela 3.2 apresenta a comparação entre os tempos de residência em cada reator da cadeia, em segundos.

Tabela 3.2 – Tempo de residência em cada reator da cadeia para os dois modelos do reator misturado por jatos.

Reator	Novosselov	Presente trabalho
Ignição A	8,95E-05	9,02E-05
Ignição B	8,95E-05	9,01E-05
Ignição C	8,94E-05	9,01E-05
Chama A	5,10E-04	5,12E-04
Chama B	1,17E-04	1,17E-04
Chama C	7,05E-05	7,06E-05
Recirculação	3,73E-04	3,74E-04
Exaustão	1,82E-04	1,82E-04

As Figuras 3.4 a 3.8 e a Tabela 3.2 mostram que a reprodução da cadeia de Novosselov utilizando CHEMKIN™ 4.0 foi bem-sucedida. Salienta-se que os dados de volume e massa de Novosselov são apresentados em unidades inglesas com três algarismos significativos. Para a implementação no software CHEMKIN™ 4.0, essas grandezas foram convertidas para SI e arredondadas com três algarismos significativos.

A implementação da cadeia de reatores foi feita modularmente, em um procedimento de montagem passo a passo, efetuando-se a simulação de cada cadeia parcial, para então acrescentar um novo reator ou uma corrente recirculante, sempre de forma sucessiva. Essa montagem passo a passo fez-se necessária pois o *software* não obtinha uma solução quando diversos reatores eram implementados ao mesmo tempo.

A partir da bem-sucedida implementação de um caso da literatura no programa CHEMKIN™ 4.0, o próximo capítulo apresenta a modelagem do ensaio BERL 300 kW, objeto de estudo do presente trabalho.

4 MODELAGEM DO ENSAIO BERL 300 kW

O presente capítulo apresenta as informações referentes a modelagem do ensaio de queimador industrial denominado BERL 300 kW. A seção 4.1 é dedicada à apresentação do ensaio e das medições experimentais relevantes a sua modelagem. A seção 4.2 apresenta as hipóteses consideradas para a elaboração das cadeias de reatores. As seções 4.3 a 4.5 mostram as diferentes cadeias elaboradas e seus respectivos resultados, definindo-se o modelo considerado representativo do ensaio. Por último, a seção 4.6 apresenta um estudo paramétrico do modelo, comparando sua capacidade de reproduzir as emissões medidas quando há variação nas condições dos reagentes.

4.1 Ensaio BERL 300 kW

Em meados dos anos 1990, equipes do Instituto de Pesquisas sobre Gás (atual Instituto de Tecnologia do Gás), da Universidade de Michigan, da Fundação Internacional de Pesquisa sobre Chamas (IFRF), da John Zink Company, do Laboratório de Pesquisa em Engenharia de Queimadores (BERL) e da Agência Nacional de Energia Atômica da Itália (ENEA) uniram esforços para a realização de um amplo estudo de aumento de escala de queimadores de gás natural denominado SCALING 400. O projeto recebeu essa denominação por compreender o ensaio de seis queimadores geometricamente similares, mas com dimensões em diferentes escalas, cuja potência térmica variava de 30 kW a 12000 kW, o que corresponde a um fator de escala de quatrocentos [Hsieh *et al*, 1998].

De acordo com Bolletini *et al.*, 2000, os ensaios de aumento de escala basearam-se em critérios de semelhança térmica, geométrica e aerodinâmica, estabelecendo-se o critério de velocidade constante para todos os queimadores. Os autores afirmam que essa associação de critérios de similaridade é usual tendo em vista que é impossível estabelecer completa similaridade em um aumento de escala de queimadores porque diferentes processos físicos e químicos não exibem similaridade simultaneamente. O diagrama esquemático do queimador de baixo NO_x empregado no projeto pode ser visto na Figura 4.1

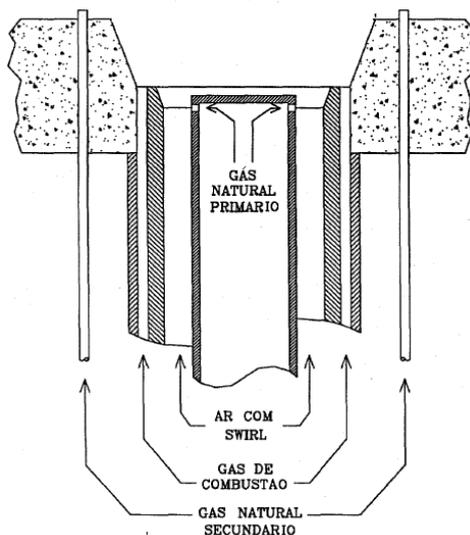


Figura 4.1 – Desenho esquemático do queimador desenvolvido pela IFRF para o projeto SCALING 400.

[Adaptado de Fornaciari *et al.*, 1995]

O modelo de queimador ensaiado possui um conjunto de blocos móveis no duto de ar (não mostrados na Figura 4.1), capazes de promover um escoamento rotacional com diferentes graus de *swirl*, além de conexões que permitem a recirculação de gases de combustão e o suprimento estagiado de combustível. A injeção do combustível primário é feita através de 24 orifícios distribuídos radialmente na extremidade do duto primário de combustível, sendo dois deles representados na Figura 4.1. A dimensão dos dutos e orifícios depende da potência térmica desejada em cada caso.

Dentre os experimentos conduzidos no projeto SCALING 400 destaca-se o ensaio realizado nas instalações do Laboratório de Pesquisa em Engenharia de Queimadores, localizado nas dependências dos Laboratórios Nacionais Sandia, em Livermore, Califórnia, utilizando-se o queimador com potência térmica de 300 kW. Os dados obtidos neste ensaio foram utilizados por diversos autores [Pember *et al.*, 1996; Tiribuzi *et al.*, 1997; Silva, 2002; Badur *et al.*, 2003] para validação de seus códigos numéricos de CFD, além de servir como modelo para a elaboração de tutorial sobre combustão não pré-misturada em diversas versões do programa FLUENT™. A Figura 4.2 apresenta as medidas do queimador utilizado, em função do diâmetro do duto de injeção de ar, D_0 . Para o queimador de 300 kW, D_0 equivale a 87 mm e os orifícios de injeção de combustível têm diâmetro 1,8 mm.

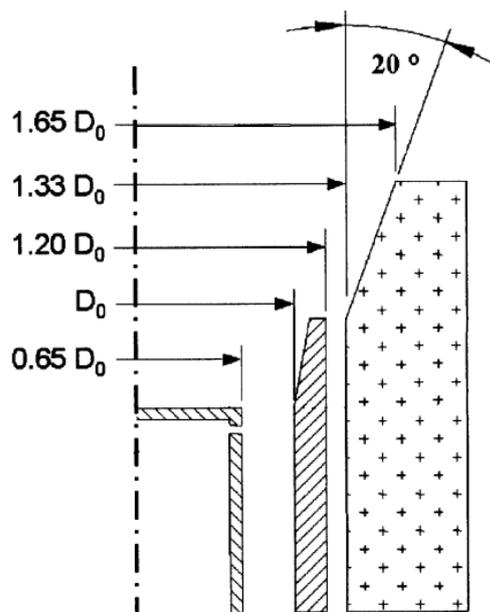


Figura 4.2 – Dimensões do queimador do projeto SCALING 400. Para potência térmica de 300 kW, $D_0 = 87$ mm.

[Adaptado de Sayre *et al.*, 1994]

A Tabela 4.1 apresenta as principais informações sobre as condições de operação do queimador de 300 kW.

Tabela 4.1 – Condições de operação do ensaio BERL 300 kW

Composição molar do gás natural	0,965 CH ₄ 0,017 C ₂ H ₆ 0,020 C ₃ H ₈ 0,030 CO ₂ 0,013 N ₂
Vazão de gás natural	22,70 kg/h
Temperatura do gás natural	308,15 K
Vazão de ar [15% de excesso]	469,15 kg/h
Temperatura do ar	312,15 K
Temperatura dos gases de exaustão	1386,00 K
Emissão de NOx	1,3 g NOx/kg GN

Os ensaios conduzidos no BERL visavam a examinar possíveis mudanças no padrão de emissões do queimador em função do confinamento da fornalha e da variação da extração de calor. Assim, o diâmetro da fornalha do ensaio BERL 300 kW era, proporcionalmente, duas vezes maior que nos demais testes, além de haver a possibilidade de alterar a condição de temperatura das paredes da câmara, removendo-se painéis refratários e substituindo-os por

seções arrefecidas a água. A Figura 4.3 apresenta as dimensões da câmara de combustão vertical dos ensaios BERL bem como as posições de alguns planos de medição.

Os valores apresentados na figura indicam a distância axial de cada plano em relação à garganta do queimador. Com o uso de diversos instrumentos, tais como uma sonda duplamente resfriada a água, um pirômetro de sucção e um radiômetro, além de técnicas de velocimetria com laser (LDV) e fluorescência induzida por laser (LIF), foram medidos os perfis radiais de diversas grandezas, conforme a Tabela 4.2

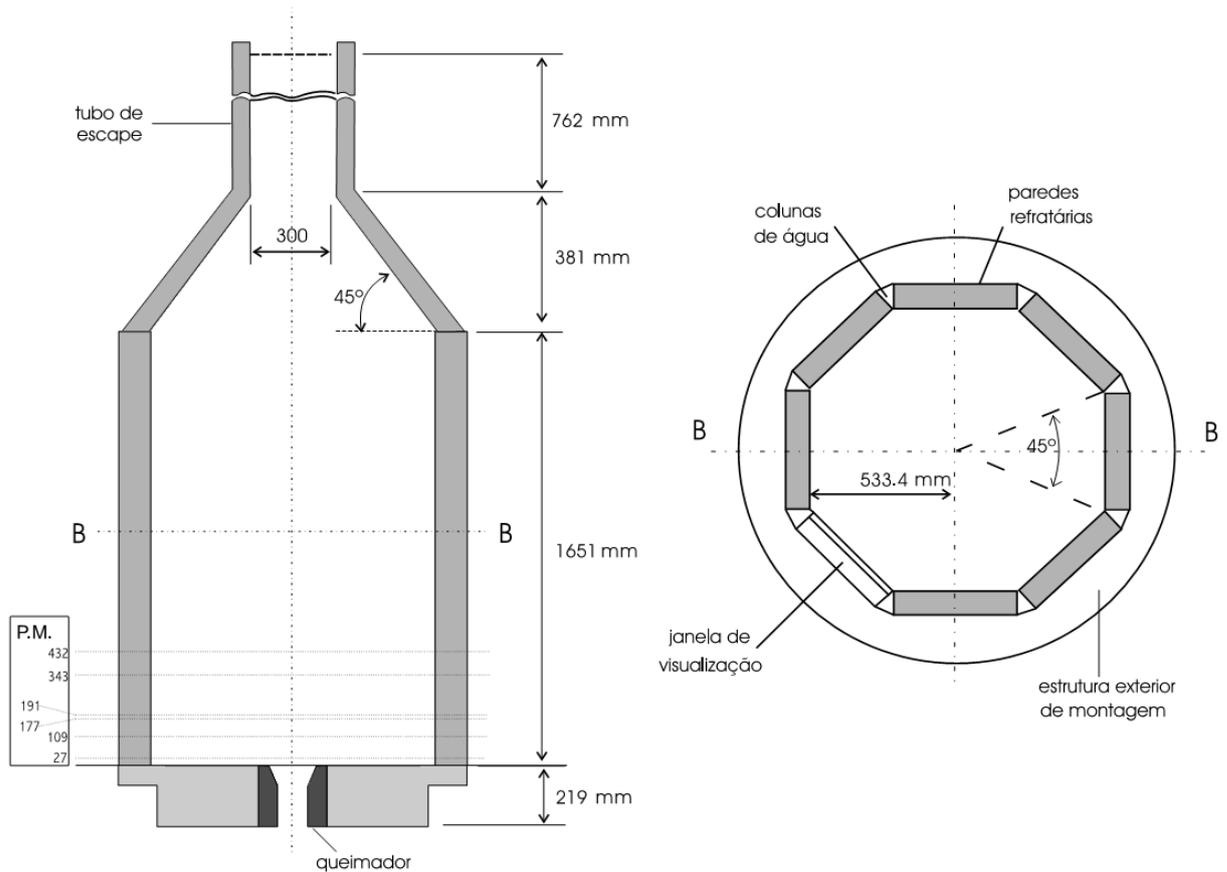


Figura 4.3 – Câmara de combustão do ensaio BERL 300 kW.

[Adaptado de Silva, 2003]

Tabela 4.2 – Medições experimentais na região próxima ao queimador.

Grandeza medida	Posição axial [mm]
CO ₂	27, 109, 191, 343, 432
O ₂	27, 109, 191, 343, 432
CO	27, 109, 191
NO	27, 109
H ₂	27, 109
Temperatura	27, 109, 191, 343, 432
Velocidade axial	27, 109, 177, 343, 432
Velocidade tangencial	27, 109, 177, 343, 432

Para o ensaio utilizando painéis refratários (condição de parede quente), o calor perdido pelo sistema correspondeu a 41,9% da potência térmica [Bollettini *et al.*, 2000] e as medições realizadas próximo do queimador forneceram as seguintes informações: temperatura mais alta da câmara 1945 K; temperatura da recirculação externa 1350 K; comprimento da chama 196 mm; volume da chama 4185 cm³. As avaliações de posição e volume de chama basearam-se na localização de uma superfície onde a concentração de monóxido de carbono é de 5000 ppm [Sayre *et al.*, 1994].

O escoamento que se forma na câmara ensaiada é constituído por duas zonas de recirculação bastante distintas: uma pequena recirculação, junto à garganta do queimador; e uma grande recirculação externa, com forma aproximadamente toroidal, que ocupa cerca de 80% do volume total da câmara. A Figura 4.4 mostra as linhas de corrente do escoamento reativo, representado em metade da câmara devido à simetria do problema.

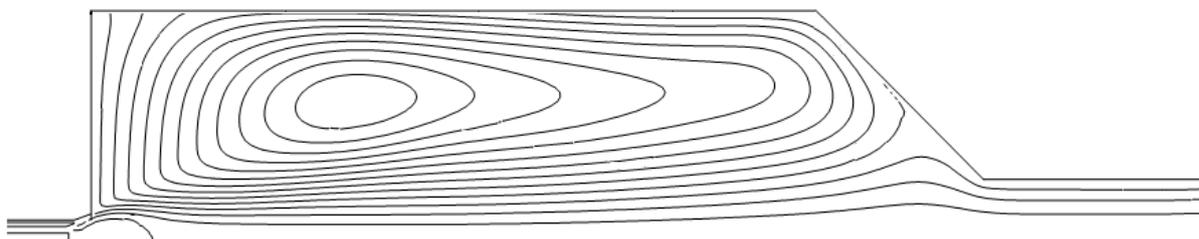


Figura 4.4 – Linhas de corrente no interior da câmara de combustão BERL 300 kW.

[Adaptado de Silva, 2003]

Hsieh *et al.*, 1998, baseando-se nos experimentos do projeto SCALING 400, elaboraram leis de aumento de escala para as emissões de NO_x, considerando a geração de

óxidos de nitrogênio exclusivamente pela rota de Zel'dovich e com a aproximação de concentrações de O e O₂ em equilíbrio. A taxa de formação de NO_x considerada por Hsieh em cada região é dada pela Equação 4.1

$$\frac{d[NO_x]}{dt} = 1,45 \times 10^{17} T^{-0,5} \exp\left(\frac{-69460}{T}\right) \cdot [O_2]_{eq}^{0,5} \cdot [N_2]_{eq} \quad (4.1)$$

onde T é a temperatura característica da região, os valores entre colchetes indicam a concentração molar das espécies químicas (kmol/m³) e o subíndice $_{eq}$ refere-se à condição de equilíbrio. Efetuando-se uma análise em função de temperatura, concentrações medidas e volume da região, os autores identificaram três principais zonas de formação de NO_x, que podem ser vistas na Figura 4.5.

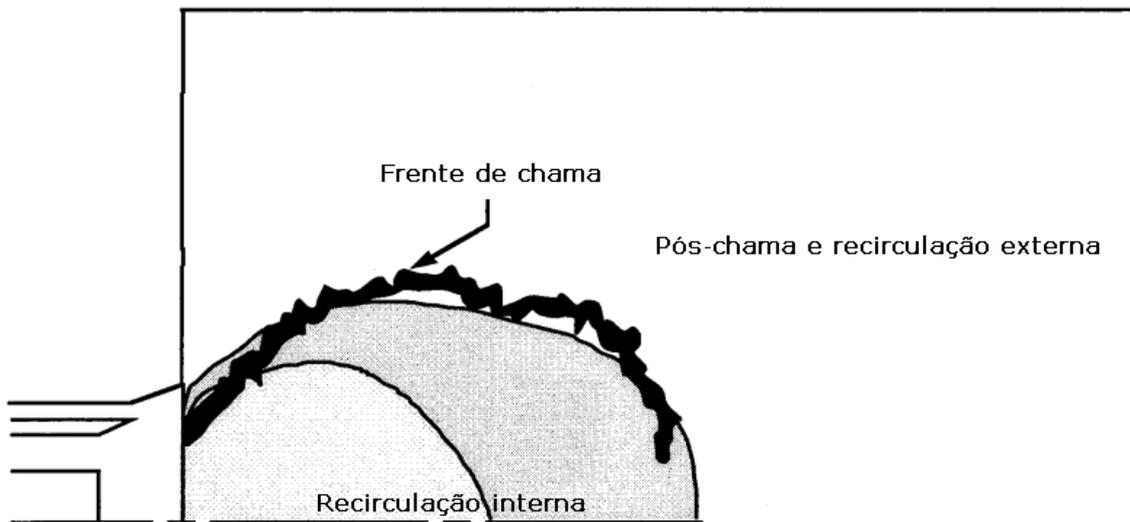


Figura 4.5 – Principais zonas de formação de NO_x na chama do queimador IFRF.

[Adaptado de Hsieh *et al.*, 1998]

De acordo com os esses autores, a emissão de NO_x nas recirculações interna e externa é proporcional à raiz quadrada da potência térmica do queimador, enquanto a emissão proveniente da frente da chama é independente da potência térmica. Para o ensaio BERL 300 kW, a lei de aumento de escala de Hsieh prevê geração significativa de óxidos de nitrogênio na recirculação interna e na frente de chama, enquanto as emissões provenientes da região pós-chama têm menor importância.

O estudo dos autores também incluiu comparações entre as leis de aumento de escala

elaboradas e dados experimentais dos diversos ensaios, com os queimadores operando em regimes de potência diferentes do ponto de projeto e com pré-aquecimento do ar de combustão. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os dados experimentais de emissão utilizadas por Hsieh e colaboradores. Os dados referentes ao ensaio modelado neste trabalho são denotados por BERL-hw (*hot wall*).

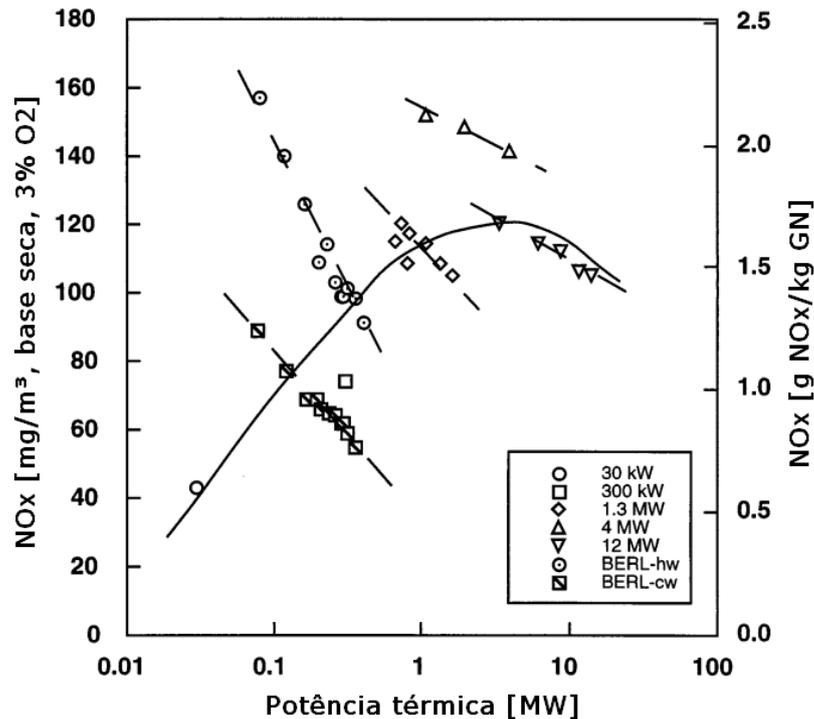


Figura 4.6 – Emissão de NO_x medida nos ensaios do projeto SCALING 400 para operação fora do ponto de projeto.

[Adaptado de Hsieh *et al.*, 1998]

Na Figura 4.6, a curva apresentada em linha contínua corresponde à curva que melhor ajusta as emissões dos sete ensaios em potencial nominal e as linhas tracejadas indicam a tendência de redução das emissões de NO_x conforme cada queimador atinge sua potência nominal.

Na Figura 4.7 as curvas apresentadas em linha contínua correspondem às curvas que melhor ajustam as emissões dos sete ensaios ao longo da faixa de pré-aquecimento do ar. A figura mostra claramente que o aumento da temperatura do ar de combustão promove uma maior formação de NO_x, para todas as escalas de queimador.

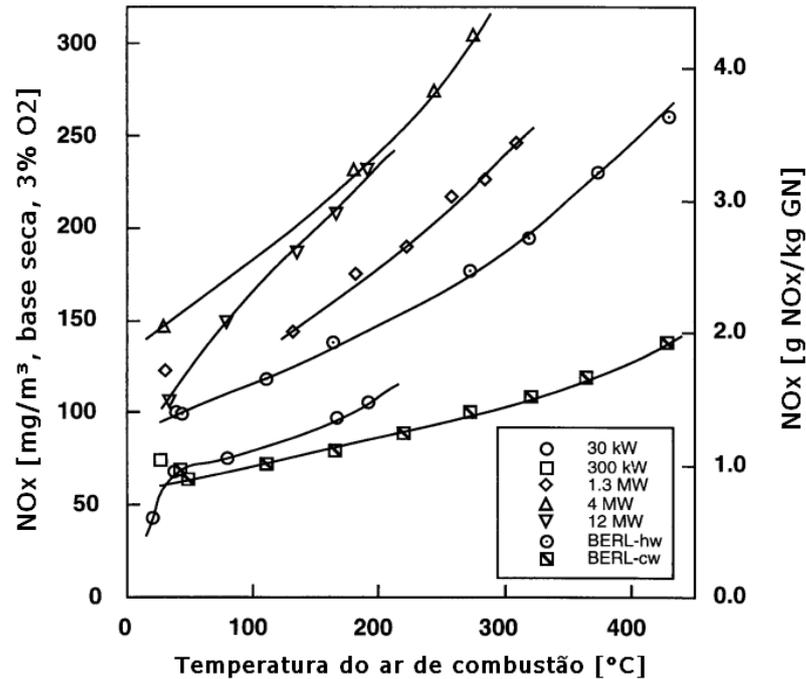


Figura 4.7 – Emissão de NOx medida nos ensaios do projeto SCALING 400 para operação com pré-aquecimento do ar.

[Adaptado de Hsieh *et al.*, 1998]

As informações fornecidas nesta seção constituem a totalidade dos dados referentes ao ensaio utilizados para a elaboração das cadeias equivalentes de reatores. A metodologia de geração da cadeia de reatores é apresentada na próxima seção.

4.2 Premissas da modelagem via cadeia de reatores

A metodologia para elaboração de cadeia de reatores adotada neste trabalho baseia-se em duas premissas:

- a soma do volume de todos os reatores da cadeia equivale ao volume total da câmara de combustão modelada;
- a segmentação dos correntes e distribuição das perdas de calor entre os reatores é estabelecida de modo a reproduzir temperaturas características de cada região da câmara;

Essas premissas foram definidas por estabelecerem uma vinculação inequívoca com as condições de contorno do problema. A utilização de um reator idealizado para modelar

grandes regiões do escoamento reativo conduz a questionamentos sobre o volume do reator ideal e o avanço real da reação de combustão. O modelo de reator idealizado desconsidera o efeito da difusão de espécies na mistura, de modo que, em primeira análise, um reator idealizado deve possuir um volume menor que o caso real para que um tempo de residência inferior resulte em uma mesma conversão de reagentes. A hipótese de equivalência de volume não entra no mérito desta questão, limitando-se a estabelecer um parâmetro invariável para todas as cadeias elaboradas. Ademais, sua aplicação é clara em alguns trabalhos analisados [Novosselov *et al.*, 2006; Orbegoso *et al.*, 2011].

A hipótese de segmentação de correntes e perdas de calor é estabelecida para complementar a estruturação da cadeia em função de regiões bem definidas da chama. Tendo em vista que os dados disponíveis na literatura [Sayre *et al.*, 1994; Hsieh *et al.*, 1998; Bolletini *et al.*, 2000; Silva, 2003] não permitem determinar com precisão a quantidade de cada reagente nas diferentes regiões da chama, a metodologia apóia-se na aproximação de volumes e temperaturas ao longo da câmara de combustão. Essa hipótese também inclui a questão da perda de calor, que não é esclarecida em nenhuma das cadeias vistas na literatura. No presente trabalho optou-se por utilizar os dados experimentais de perda de calor (41,9% da potência térmica) e atribuir essa perda a um único reator da cadeia, o reator de pós-chama, conforme a temperatura medida em cada região a ser descrita pelo modelo. Esse procedimento assemelha-se a metodologia adotada por Novosselov, que utiliza dois PSRs adiabáticos, para modelar a ignição e a chama, seguidos de um PSR pós-chama com temperatura prescrita. Os dados disponíveis para o ensaio BERL 300 kW não oferecem uma medição de temperatura representativa da região pós-chama mas há informação sobre a retirada de calor da fornalha.

As hipóteses acima definidas aplicam-se a todas as cadeias de reatores elaboradas, desde o primeiro modelo, de menor complexidade, até as cadeias que descrevem várias sub-regiões do escoamento reativo.

4.3 Primeira cadeia de reatores

A primeira cadeia de reatores elaborada para representar o queimador BERL 300 kW é composta por apenas dois reatores, um reator perfeitamente agitado seguido por um reator de escoamento uniforme. Essa cadeia baseia-se nos princípios de modelagem de combustão por reatores proposta por Bragg, 1953 [*apud* Beér e Lee, 1965] em seu trabalho pioneiro. O PSR

foi definido como a região inicial da câmara, com volume correspondente ao produto da área da seção transversal octogonal, de 9428 cm², pelo comprimento, de 20 cm. O comprimento do PSR foi definido de acordo com as medições experimentais do comprimento da chama. O PFR corresponde ao restante do volume da fornalha, que é formada por seções octogonais, cônicas e cilíndricas. Como simplificação, o volume das seções restantes foi descrito como um prolongamento da seção transversal octogonal de 9428 cm², resultando em um PFR com 190,5 cm de comprimento. A extração de calor da câmara, 125,7 kW, foi aplicada ao PSR. O diagrama esquemático dessa cadeia pode ser visto na Figura 4.8.

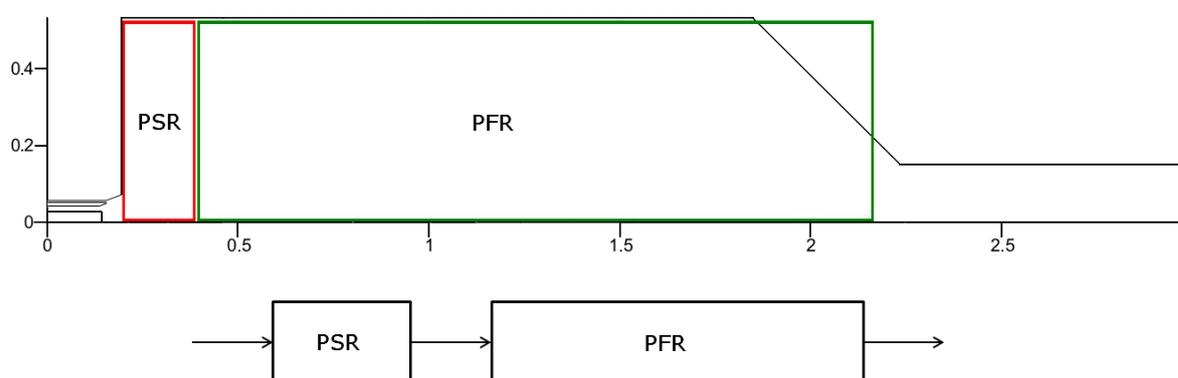


Figura 4.8 – Primeira cadeia de reatores elaborada para modelagem do ensaio BERL 300 kW.

A Tabela 4.3 apresenta os valores experimentais do ensaio BERL 300 kW e os dados calculados pela cadeia com dois reatores.

Tabela 4.3 – Resultados para a primeira cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW

Grandeza	Valor medido	Valor calculado	Desvio
Temperatura de chama	1945 K	1381 K	28,99 %
Tempo de residência na chama	6 a 10 ms	339 ms	4137,50 %
Temperatura de exaustão	1386 K	1386,4 K	0,028 %
Emissão de NOx	1,3 g NOx/kg GN	0,023 g NOx/kg GN	98,23 %

Observando-se a topologia do escoamento na fornalha, como visto na Figura 4.4, percebe-se que a primeira cadeia proposta não é capaz de representar a complexidade do caso, considerando o elevado tempo de residência obtido. A formação de NOx nessa cadeia é bastante limitada pela baixa temperatura do reator correspondente à chama. Entretanto, a

comparação da temperatura de exaustão calculada pelo modelo com o valor experimental mostra que a atribuição da perda de calor, determinada pelo balanço de energia global da câmara de combustão, ao reator que modela a seção em que a chama está contida é adequada. Um primeiro aperfeiçoamento da cadeia, visando uma melhor aproximação do escoamento reativo, é apresentado na próxima seção.

4.4 Segunda cadeia de reatores

A segunda cadeia de reatores proposta para o ensaio em estudo baseou-se na proposta formulada por Pedersen *et al*, 1997, sobre o arranjo dos reatores em função da topologia do escoamento. A Figura 4.9 apresenta os conceitos em que se baseia o princípio de modelagem desses autores.

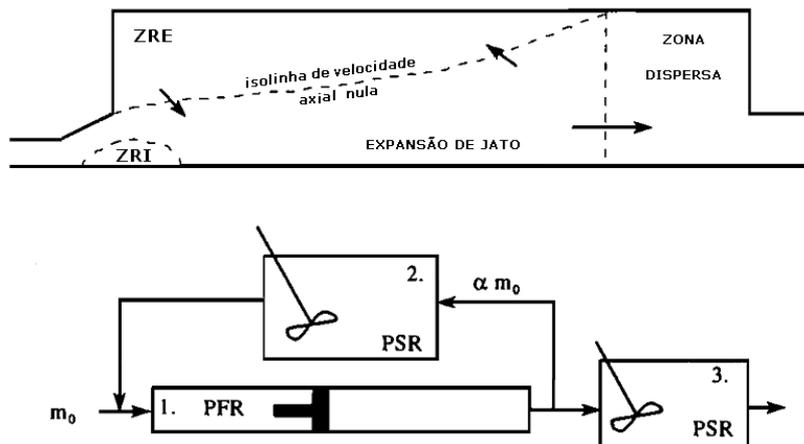


Figura 4.9 – Queimador estudado por Pedersen (superior) e sua cadeia de reatores baseada em reprodução de distribuição do tempo de residência.

[Adaptado de Pedersen *et al.*, 1997]

O escoamento no queimador analisado por Pedersen possui quatro regiões bem distintas: um jato principal, que se expande radialmente até tocar a parede do queimador; uma recirculação interna, próxima da garganta do queimador (ZRI); uma grande recirculação externa, entre a parede do queimador e o jato (ZRE); e uma região definida como “dispersa”, próxima à saída.

Comparando-se o escoamento do queimador da figura anterior com as linhas de corrente apresentadas na Figura 4.4 para o queimador BERL 300 kW percebe-se que a estrutura geral do escoamento é bastante semelhante. Uma diferença significativa entre os

dois escoamentos se deve ao fato de que o ensaio BERL 300 kW foi realizado com o queimador na posição vertical, de modo que força de empuxo favorece ainda mais a direção preferencial do escoamento no centro da fornalha, restringindo a expansão do jato em direção às paredes.

Os dados reportados na literatura sobre o ensaio BERL 300 kW não são suficientes para que se possa determinar uma distribuição de tempo de residência. Entretanto, considerando-se as semelhanças de topologia do escoamento reativo, a nova cadeia de reatores proposta considera uma subdivisão de regiões da fornalha análoga à de Perdersen *et al.*, 1997. A segunda cadeia de reatores elaborada pode ser vista na Figura 4.10.

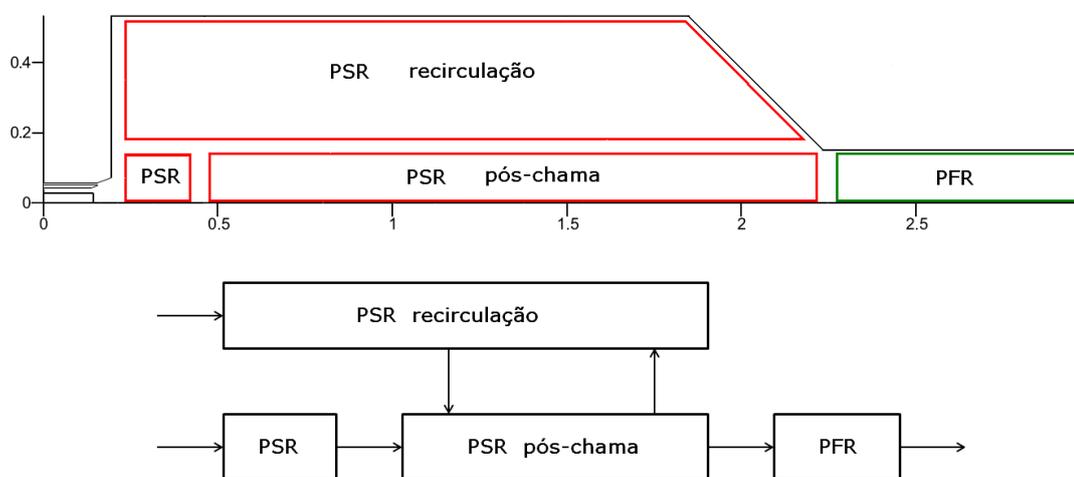


Figura 4.10 – Segunda cadeia de reatores elaborada para modelagem do ensaio BERL 300 kW.

Neste modelo, a seção principal da câmara é representada por três reatores perfeitamente misturados, limitando o reator de escoamento uniforme ao duto circular de exaustão. O menor PSR da cadeia representa a região ocupada pela chama e tem volume de 4318 cm^3 , definido em função das medições experimentais do volume da chama, incluindo a recirculação interna e a frente de chama [Sayre *et al.*, 1994]. O reator pós-chama é definido como a seção cilíndrica a jusante da chama, com volume de aproximadamente $0,264 \text{ m}^3$, enquanto o reator que representa a recirculação externa corresponde ao restante das seções octogonal e cônica da câmara, com volume de cerca de $1,5 \text{ m}^3$.

Primeiramente, fez-se necessária a divisão das correntes reagentes que ingressam na câmara, para representar a expansão do jato de ar com *swirl*, de modo que uma mistura de ar e gás natural ingressa no PSR que representa a chama e apenas ar ingressa no PSR de

recirculação externa. A região pós-chama apresenta um escoamento com direção preferencial, que é mais adequadamente descrita por um reator PFR, mas teve de ser modelada como um PSR porque o *software* CHEMKIN™ 4.0 não permite a recirculação de correntes provenientes da exaustão de um PFR para um PSR a montante, por exemplo.

Em busca de uma divisão adequada das correntes de alimentação do queimador, uma primeira solução utilizando esta cadeia de reatores foi obtida dividindo-se em vazões mássicas iguais (65,16 g/s) o ar que ingressa na câmara, de modo que o PSR que representa a chama recebe uma mistura rica em combustível e o PSR recirculação recebe ar e gases recirculados da pós-chama. A quantidade de gases recirculados do reator pós-chama foi estimada em 70%, com base nas observações de Pedersen *et al.*, 1997, sobre a posição do vórtice formado na recirculação externa. Os valores de divisão das vazões são apresentados na Tabela 4.4 e os resultados obtidos nesta primeira simulação são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na primeira simulação da segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW

Corrente	Vazão mássica ou fração
Ar para a recirculação externa	65,16 g/s
Ar para a chama	65,16 g/s
Gás natural para a chama	6,37 g/s
Gases da pós-chama para a recirculação externa	0,7

Tabela 4.5 – Resultados obtidos na primeira simulação com a segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.

Grandeza	Valor medido	Valor calculado	Desvio
Temperatura de chama	1945 K	1856,6 K	4,54 %
Tempo de residência na chama	6 a 10 ms	9,8 ms	--
Temperatura na zona de recirculação externa	1350 K	1233,5 K	8,63 %
Temperatura de exaustão	1386 K	1386,2 K	0,014 %
Emissão de NOx	1,30 g NOx/kg GN	0,87 g NOx/kg GN	33,07 %

Os dados da Tabela 4.5 indicam que a segunda cadeia proposta oferece uma descrição mais aproximada do processo de combustão que ocorre na fornalha, pois a temperatura do

reator correspondente a chama aumentou cerca de 470 K, com melhor concordância com os valores experimentais do que na simulação com a primeira CRN. A temperatura prevista para a recirculação externa apresentou um desvio inferior a 10% em comparação com o dado experimental. O tempo de residência diminuiu para um valor da mesma ordem de grandeza das medições e o erro na previsão de emissão de NO_x foi menor.

Tendo em vista que a formação de NO_x apresenta forte dependência da temperatura, sucessivas simulações foram realizadas alterando-se a quantidade de ar que ingressa nos dois reatores iniciais da cadeia, bem como a quantidade de gases que recirculam da pós-chama, visando à obtenção de melhor concordância das temperaturas calculadas com as medições. A Tabela 4.6 apresenta a divisão das correntes e a Tabela 4.7 os resultados obtidos que melhor aproximam essas temperaturas.

Tabela 4.6 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na última simulação da segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW

Corrente	Vazão mássica ou fração
Ar para a recirculação externa	58,66 g/s
Ar para a chama	71,56 g/s
Gás natural para a chama	6,37 g/s
Gases da pós-chama para a recirculação externa	0,9

Tabela 4.7 – Resultados finais da segunda cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW.

Grandeza	Experimental	2ª previsão do modelo	Desvio
Temperatura de chama	1945 K	1943 K	0,10 %
Tempo de residência na chama	6 a 10 ms	8,7 ms	--
Temperatura na zona de recirculação externa	1350 K	1346,5 K	0,074 %
Temperatura de exaustão	1386 K	1386,7 K	0,05 %
Emissão de NO _x	1,30 g NO _x /kg GN	2,37 g NO _x /kg GN	82,30 %

Observando-se os dados apresentados na Tabela 4.7, percebe-se que a minimização do erro no cálculo das temperaturas não acarreta diminuição do erro no cálculo de emissão de NO_x. Nessa simulação da segunda cadeia proposta, as quantidades de reagentes que resultam

em uma boa aproximação das temperaturas experimentais são tais que promovem uma geração de NO_x muito elevada.

Um segundo aperfeiçoamento da cadeia foi proposto com o intuito de descrever com maior detalhe a combustão próxima do queimador. Este novo modelo é apresentado na próxima seção.

4.5 Terceira cadeia de reatores

A terceira cadeia elaborada baseou-se no conceito desenvolvido por Broadwell e Lutz, 1998, aplicado por Andreini e Facchini, 2004, para a descrição de uma chama difusiva em um combustor de turbina a gás. De acordo com Broadwell and Lutz, uma chama difusiva em jato se forma de tal maneira que existe uma região onde ocorre a queima em proporção estequiométrica do combustível e que os gases provenientes dessa frente de chama penetram o jato central, constituído por uma mistura rica. A Figura 4.11 ilustra esse conceito de modelagem de chama difusiva com dois reatores.

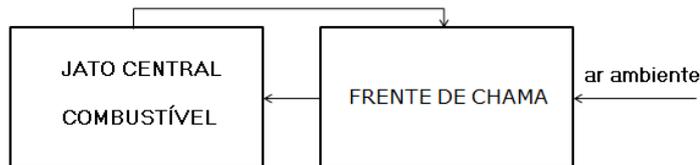


Figura 4.11 – Modelagem de chama difusiva com dois reatores.

[Adaptado de Broadwell e Lutz, 1998]

A terceira cadeia de reatores proposta é constituída por um conjunto de cinco reatores, quatro PSRs e um PFR, de forma bastante semelhante à segunda cadeia elaborada. O PSR que na segunda cadeia representava a chama foi dividido em dois PSRs, cujos volumes e vazões mássicas somadas equivalem ao PSR original. A vazão mássica dos dois reatores foi distribuída proporcionalmente ao volume destes. A Figura 4.12 apresenta a nova configuração de reatores, onde os números entre parênteses estão relacionados com a Tabelas 4.8 e 4.10.

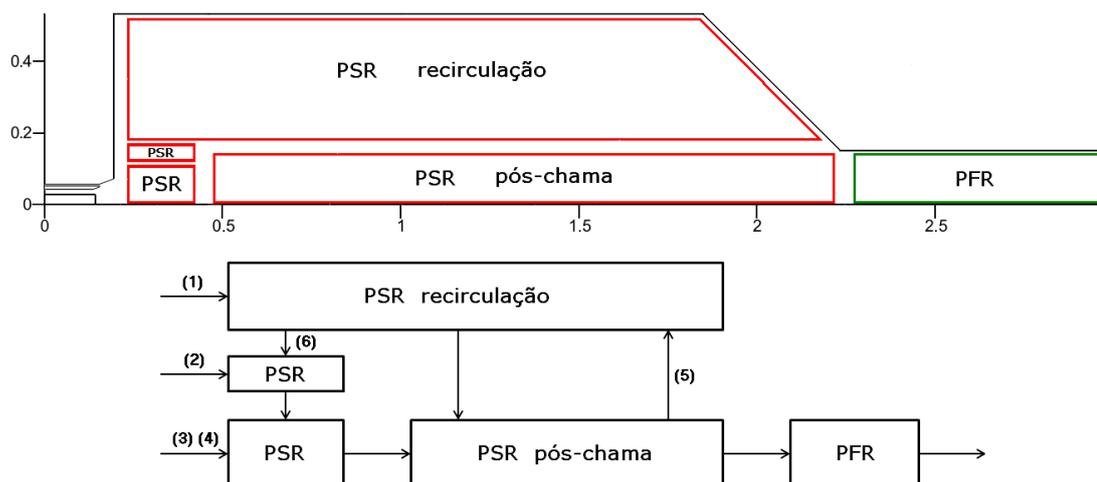


Figura 4.12 – Terceira cadeia de reatores elaborada para modelagem do ensaio BERL 300 kW.

Comparada à segunda cadeia, no novo modelo a chama é representada por dois reatores PSR, sendo o primeiro deles, de volume 133,2 cm³, usado para descrever a frente de chama estequiométrica. Este reator recebe uma pequena recirculação de gases provenientes da recirculação externa para controlar a temperatura máxima da câmara, estratégia utilizada por Novosselov, 2006, em suas CRNs. A quantidade de gases recirculada foi definida inicialmente como 0,1% da massa contida na zona de recirculação externa, de modo que a vazão mássica de gás recirculado é da mesma ordem de grandeza da vazão mássica estequiométrica que ingressa no reator que representa a frente de chama. O outro reator definido pela subdivisão da chama possui volume de 4185 cm³, conforme as medições experimentais do volume da chama, e representa a zona de recirculação interna.

A primeira simulação utilizando a nova cadeia baseou-se na divisão das correntes prescrita na última versão da cadeia anterior. Assim, a quantidade de ar que ingressa na recirculação externa foi mantida, enquanto as correntes de reagentes destinadas ao reator de chama foram divididas de modo a se obter uma mistura estequiométrica no reator de frente de chama e o restante ingressando no reator de recirculação interna. A Tabela 4.8 apresenta a divisão das correntes e a Tabela 4.9 os resultados obtidos na primeira simulação com a nova cadeia.

Tabela 4.8 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na primeira simulação da terceira cadeia proposta para o ensaio BERL 300 kW

Corrente	Vazão mássica ou fração
Ar para a recirculação externa (1)	58,66 g/s
Mistura estequiométrica para a frente de chama (2)	2,36 g/s
Gás natural para a recirculação interna (3)	6,23 g/s
Ar para a recirculação interna (4)	69,43 g/s
Gases da pós-chama para a recirculação externa (5)	0,9
Gases da recirculação externa para a frente de chama (6)	0,001

Tabela 4.9 – Resultados obtidos na primeira simulação com a terceira CRN proposta para o ensaio BERL 300 kW.

Grandeza	Valor medido	Valor calculado	Desvio
Temperatura de chama	1945 K	1873,5 K	3,68 %
Tempo de residência na chama	6 a 10 ms	5,9 ms	--
Temperatura na zona de recirculação externa	1350 K	1351,8 K	0,13 %
Temperatura na zona de recirculação interna	1850 a 1900 K	1942,9 K	3,62 %
Temperatura de exaustão	1386 K	1386,4 K	0,029 %
Emissão de NOx	1,30 g NOx/kg GN	2,46 g NOx/kg GN	89,23 %

Os resultados obtidos na primeira simulação mostram que a frente de chama apresenta temperatura inferior à da região de recirculação interna, o que indica que a quantidade de gases recirculados para a frente de chama está superestimada. A geração total de NOx também está muito elevada, devido a alta temperatura que ocorre na recirculação interna.

Realizando-se novas simulações dessa cadeia, modificando a quantidade de gases que circula entre os reatores de acordo com as premissas estabelecidas na seção 4.2, foram obtidos os resultados apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10 – Quantidade de reagentes ingressando em cada reator na nova simulação da terceira cadeia proposta para o queimador BERL 300 kW

Corrente	Vazão mássica ou fração
Ar para a recirculação externa (1)	63,10 g/s
Mistura estequiométrica para a frente de chama (2)	2,36 g/s
Gás natural para a recirculação interna (3)	6,23 g/s
Ar para a recirculação interna (4)	64,99 g/s
Gases da pós-chama para a recirculação externa (5)	0,92
Gases da recirculação externa para a frente de chama (6)	0,00066

Tabela 4.11 – Resultados definitivos obtidos com a terceira cadeia proposta para o queimador BERL 300 kW.

Grandeza	Valor medido	Valor calculado	Desvio
Temperatura de chama	1945 K	1944,4 K	0,03 %
Tempo de residência na chama	6 a 10 ms	6,6 ms	--
Temperatura na zona de recirculação externa	1350 K	1349,2 K	0,059 %
Temperatura na zona de recirculação interna	1850 a 1900 K	1885,1 K	--
Temperatura de exaustão	1386 K	1386,5 K	0,036 %
Emissão de NOx	1,30 g NOx/kg GN	1,28 g NOx/kg GN	1,54 %

Os resultados apresentados na Tabela 4.11 indicam que a terceira cadeia de reatores elaborada reproduz satisfatoriamente as temperaturas nas diversas regiões do escoamento reativo, bem como a geração de NOx. A Tabela 4.12 apresenta a comparação dos resultados obtidos com as três cadeias de reatores, após o ajuste das divisões de correntes.

Tabela 4.12 – Comparação dos resultados obtidos com as três cadeias de reatores propostas para o ensaio BERL 300 kW

Grandeza	Experimental	1ª cadeia	2ª cadeia	3ª cadeia
Temperatura de chama	1945 K	1381 K	1943 K	1944,4 K
Tempo de residência na chama	6 a 10 ms	339 ms	8,7 ms	6,6 ms
Temperatura na zona de recirculação externa	1350 K	--	1346,5 K	1349,2 K
Temperatura na zona de recirculação interna	1850 a 1900 K	--	--	1885,1 K
Temperatura de exaustão	1386 K	1386,4 K	1386,7 K	1386,5 K
Emissão de NOx	1,30 g NOx/kg GN	0,023 g NOx/kg GN	2,37 g NOx/kg GN	1,28 g NOx/kg GN

A próxima seção apresenta uma análise de sensibilidade da terceira cadeia de reatores.

4.6 Análise de sensibilidade

A metodologia para elaboração de cadeia de reatores apresentada neste trabalho baseia-se na descrição de grandes regiões do escoamento reativo, estabelecendo que a soma do volume de todos os reatores equivale ao volume da câmara de combustão modelada e que as correntes de ar, combustível e gases queimados são distribuídas de modo a reproduzir temperaturas características de cada região do problema. A aplicação dessa metodologia permitiu a elaboração das cadeias de reatores apresentadas nas seções 4.3 a 4.5, que resultaram em um modelo que aproxima adequadamente as emissões de NOx resultantes do ensaio BERL 300 kW operando em potência nominal.

Entretanto, a observação dos dados apresentados nas tabelas 4.8 a 4.11 não fornece informações sobre a sensibilidade dos modelos elaborados ao ajuste dos valores de vazões mássicas e correntes recirculantes efetuado nas diferentes simulações. A fim de possibilitar

uma melhor compreensão de como as premissas estabelecidas influenciam a construção dos modelos, a terceira cadeia de reatores elaborada foi submetida a uma análise de sensibilidade.

Uma questão bastante importante nos modelos de cadeias de reatores diz respeito à segmentação das vazões mássicas. Na literatura, Novosselov *et al.*, 2006, utilizaram resultados de CFD para a elaboração da CRN, sem, contudo, empregar um algoritmo de pós-processamento de campos de temperatura, velocidade e composição química, como ocorre em outros trabalhos [Falcitelli *et al.*, 2002a; Fichet *et al.*, 2010]. A segmentação de correntes baseou-se na discretização do perfil radial de razão de equivalência no duto de injeção, que resultou em três correntes com diferentes razões de equivalência. Essas correntes são posteriormente misturadas entre si para reproduzir a homogeneização da mistura reagente que ocorre ao longo do escoamento reativo.

A terceira cadeia de reatores elaborada neste trabalho apresenta uma questão semelhante no tratamento da injeção de ar na câmara. Os dados existentes não permitem estabelecer quantitativamente como o jato de ar com *swirl* se distribui entre a zona de recirculação externa, zona de recirculação interna e frente de chama. A definição dessas quantidades é estabelecida pela premissa de reprodução de temperaturas características nas zonas de recirculação e frente de chama.

Para analisar a sensibilidade do modelo elaborado aos valores de vazão mássica de ar, foram realizadas oito simulações, variando a distribuição de ar entre as zonas de recirculação externa e interna, mantendo-se fixa a vazão mássica total e vazão de mistura estequiométrica para o reator de frente de chama. Tomando como referência a vazão mássica que ingressa no reator correspondente a recirculação interna, corrente 4 na Figura 4.12 (64,99 g/s), explorou-se a sensibilidade do modelo na faixa de -20% até + 20% de ar nesse reator. A Figura 4.13 apresenta os resultados de variação de temperatura em função da vazão de ar, onde os símbolos preenchidos indicam o valor da grandeza no ponto nominal.

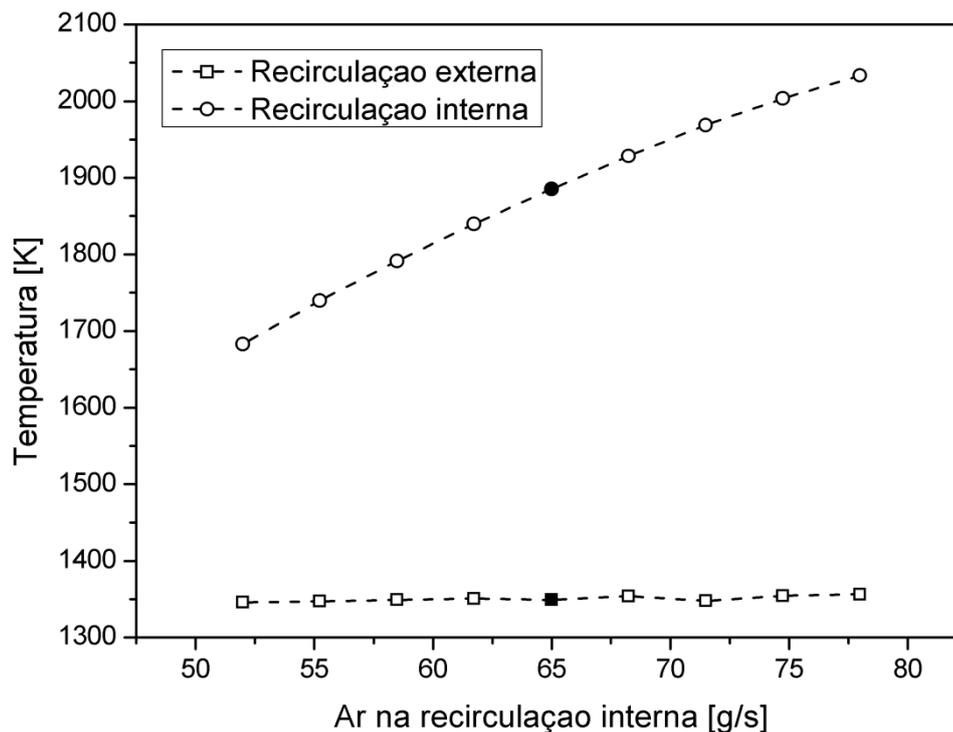


Figura 4.13 – Temperatura nas zonas de recirculação externa e interna em função da quantidade de ar na recirculação interna.

A Figura 4.13 mostra que a temperatura da zona de recirculação externa é praticamente insensível à mudança na quantidade de ar, enquanto a temperatura na zona de recirculação interna aumenta significativamente com o aumento da quantidade de ar que ingressa nessa região. Esse resultado revela que, no ponto nominal de operação, a condição de queima na recirculação interna é de uma mistura rica, que vai se aproximando da condição estequiométrica com o aumento da quantidade de ar que ingressa no reator.

O aumento da temperatura na zona de recirculação interna tem influência nas emissões de NO_x, como mostra a Figura 4.14.

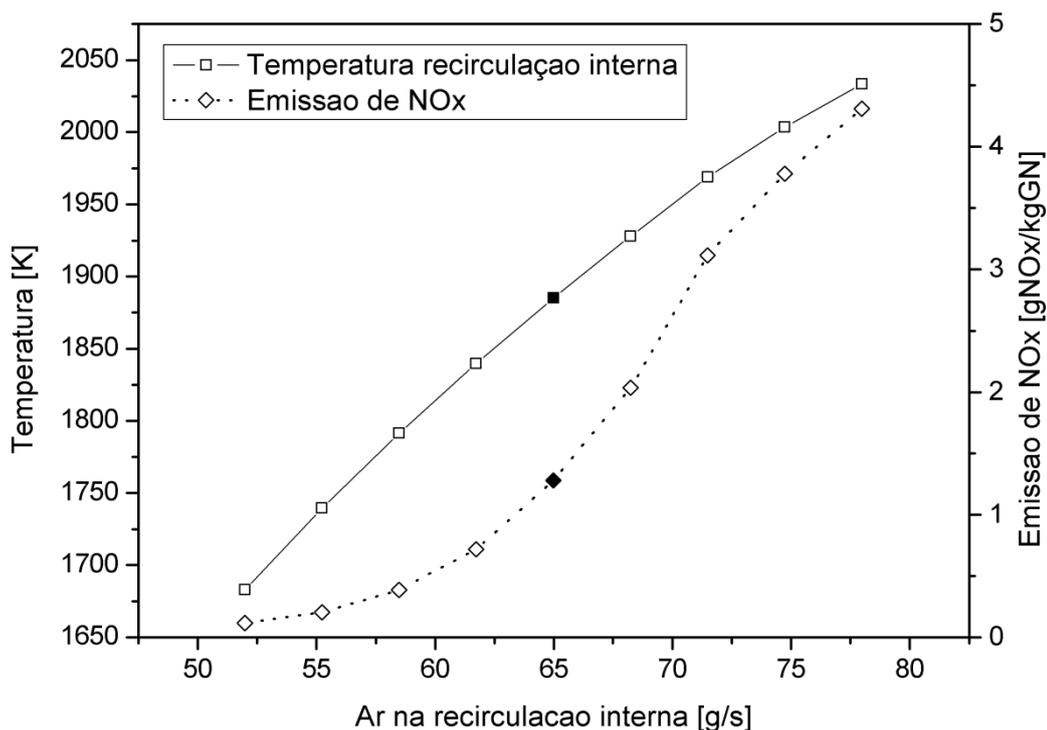


Figura 4.14 – Variação da temperatura da recirculação interna e da emissão total de NOx em função da quantidade de ar que ingressa na recirculação interna.

A análise da Figura 4.14 revela como o NOx gerado na zona de recirculação interna corresponde a grande parte de toda a emissão, tendo em vista que as emissões totais são da ordem de 0,1 g NOx/kg GN quando a temperatura da recirculação interna se reduz de 1885 para 1683 K. Quando a queima nessa região se aproxima da condição estequiométrica, a temperatura ultrapassa os 2000 K e a emissão total é próxima de 4,3 g NOx/kg GN.

Outro questão importante diz respeito a quantidade de gases que recircula na cadeia de reatores. No terceiro modelo de CRN elaborado o valor ajustado da quantidade de gases que recircula da região de pós-chama para a zona de recirculação externa é de 0,92. Para avaliar a sensibilidade do modelo a esse valor, foram realizadas cinco simulações, variando essa fração recirculada na faixa de -20% a +5% do valor empregado no ponto de operação e mantendo todos os demais parâmetros da cadeia (Tabela 4.10) fixos. A Figura 4.15 apresenta resultados de variação de temperatura em função da quantidade de gás recirculado.

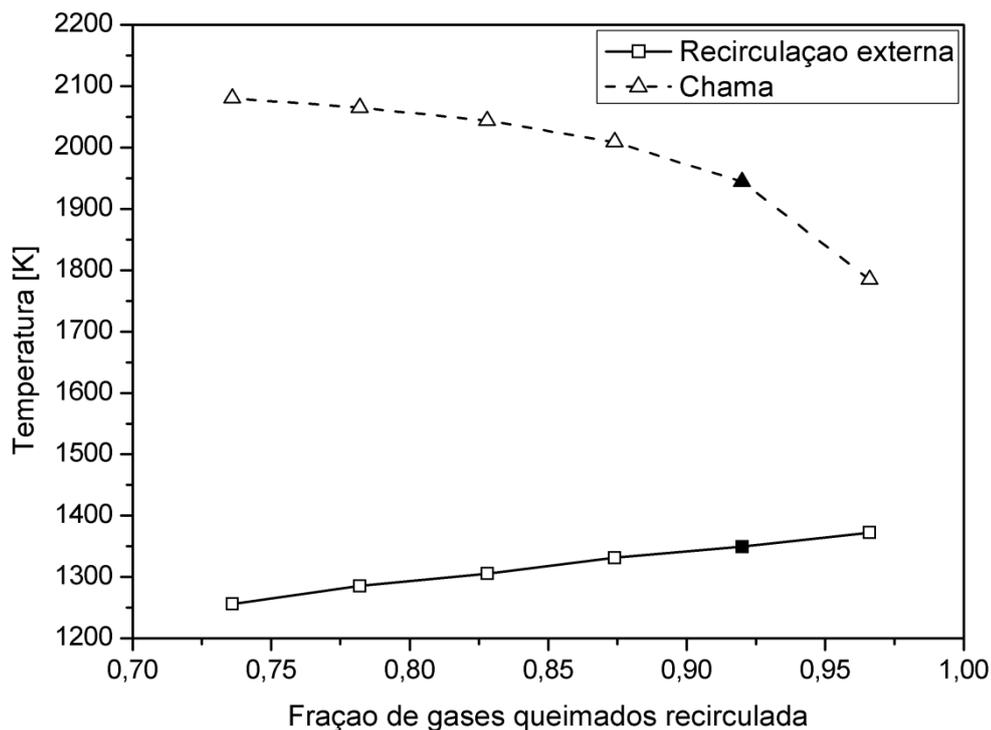


Figura 4.15 – Variação da temperatura da recirculação externa e na chama em função da fração de gases recirculados da pós-chama.

A Figura 4.15 mostra que a temperatura da recirculação externa é diretamente proporcional à quantidade de gás queimado que recircula da pós-chama, enquanto a temperatura da chama apresenta uma variação mais acentuada. Essa maior variação está relacionada com a determinação da fração de gases da recirculação externa que escoam para o reator de frente de chama, com o objetivo de controlar a temperatura máxima da câmara. O valor dessa fração é proporcional a quantidade de gases presentes na recirculação externa, o que resulta em temperaturas de chama mais elevadas quando menos gás é utilizado para resfriá-la. O efeito de redução das emissões através da recirculação de gases queimados, que possuem calor específico mais elevado, é empregado em motores de combustão interna e em queimadores industriais de baixo NO_x, e os sistemas que promovem essa recirculação são denominados EGR (*exhaust gas recirculation*) ou FGR (*flue gas recirculation*).

As demais temperaturas da cadeia apresentaram variação inferior a um grau Celsius. A variação da emissão de NO_x é apresentada na Figura 4.16

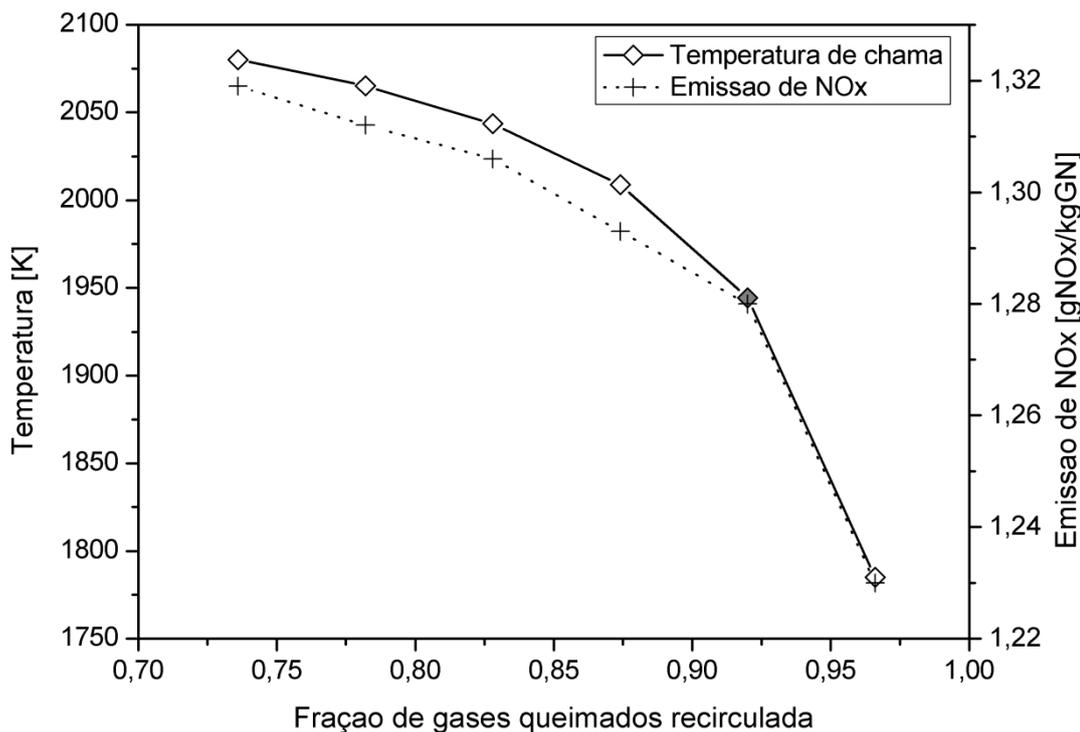


Figura 4.16 – Variação da temperatura de chama e da emissão total de NOx em função da quantidade de gases queimados recirculada.

A Figura 4.16 mostra que a relação entre a temperatura de chama e a emissão total de NOx é direta, tendo em vista que o NOx formado nas demais regiões da cadeia não se altera porque apenas a temperatura da chama e da recirculação externa variaram significativamente. O aumento das emissões nesse caso não é tão elevado quanto na avaliação de sensibilidade da segmentação do ingresso de ar porque a quantidade de reagentes em temperatura acima de 1900 K é reduzida.

A próxima seção apresenta o uso da cadeia em um estudo paramétrico, a fim de verificar sua capacidade de reproduzir a emissão de NOx com diferentes condições de operação do ensaio BERL 300 kW.

4.7 Estudo paramétrico

A literatura sobre o uso de cadeia de reatores apresenta alguns trabalhos que incluem estudos paramétricos dos modelos elaborados. Allaire *et al.*, 2007, elaboraram um cadeia de reatores que modela a combustão em turbinas aeronáuticas baseando-se no parâmetro de segregação da mistura ar-combustível. Determinada a cadeia em função dos dados de

operação em cruzeiro, utilizaram-na para avaliar as emissões em outras condições de operação da turbina ao longo do ciclo padrão de pouso e decolagem da ICAO, como taxiamento, aproximação e decolagem. Esse modelo mostrou-se bem sucedido na previsão de emissões de NO_x para condições de alta potência, mas os resultados para emissões de NO_x em baixa potência e de CO em qualquer condição de operação não foram satisfatórios.

Orbegoso *et al.*, 2011, desenvolveram três cadeias de reatores para a modelagem da combustão em uma turbina a gás estacionária: uma cadeia baseada no modelo clássico de PSR seguido por PFRs; uma cadeia análoga a elaborada por Allaire *et al.*, 2007; e uma cadeia com uma nova proposta de modelagem da zona primária de combustão. Primeiramente os autores avaliaram qual das cadeias melhor representava a combustão com a turbina operando em sua condição de projeto, tendo verificado que o modelo implementado com a nova proposta de modelagem da zona primária oferecia os melhores resultados. Em seguida, o desempenho desta cadeia foi avaliado de acordo com a variação de alguns parâmetros, como a potência da turbina, variação da composição do combustível, e estagiamento da injeção de combustível. A cadeia mostrou-se capaz de prever os parâmetros termoquímicos de maior interesse nas diferentes condições de operação, revelando um aumento das emissões com o aumento da quantidade de metano presente no gás natural.

Tendo em vista a disponibilidade na literatura de resultados experimentais do ensaio BERL 300 kW em diferentes condições de operação (Figuras 4.6 e 4.7), a terceira cadeia de reatores elaborada para modelar o ensaio foi utilizada em um estudo de influência das condições de operação sobre a geração de NO_x. A primeira série de simulações foi realizada com os dados referentes ao pré-aquecimento do ar de combustão. A simulação de tais condições de operação foi conduzida variando-se apenas a temperatura do ar que ingressa na cadeia, mantendo-se fixas as demais grandezas (volumes de reatores, vazões, divisão de correntes). A comparação entre os dados experimentais e os resultados da terceira cadeia pode ser vista na Figura 4.17.

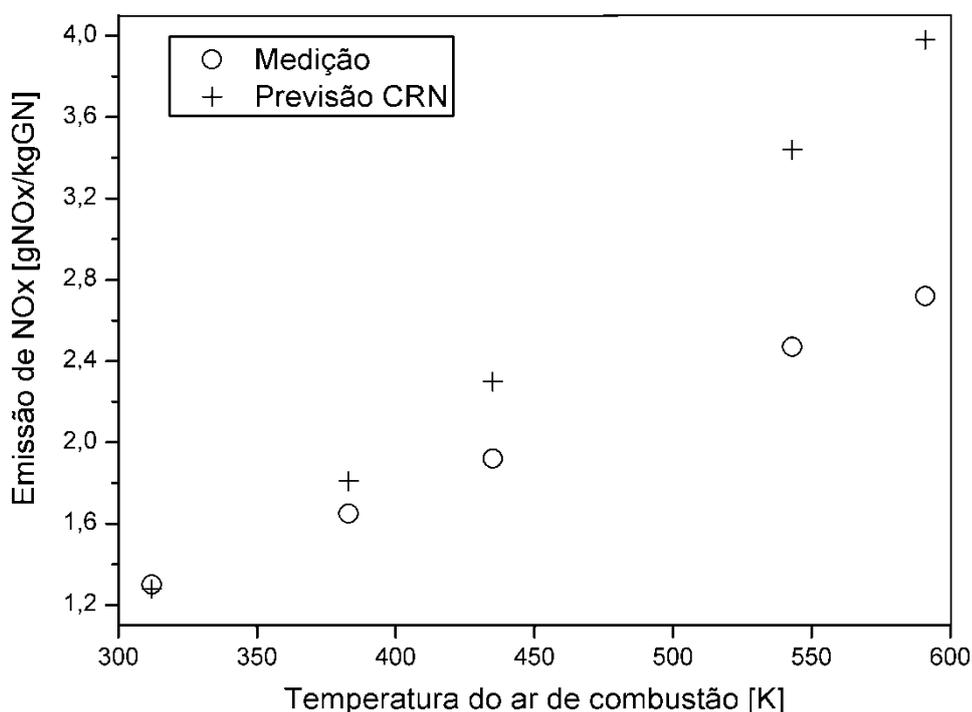


Figura 4.17 – Efeito do pré-aquecimento do ar de combustão nas emissões de NOx calculado pela terceira cadeia proposta *versus* dados experimentais do ensaio BERL 300 kW. Dados experimentais conforme Hsieh *et al.*, 1998.

Verifica-se na Figura 4.17 que o aumento da temperatura do ar de combustão resulta em aumento da emissão de NOx. Este comportamento é esperado, uma vez que a temperatura da chama é mais elevada, aumentando a taxa de produção de NOx térmico. O modelo CRN é capaz de prever esta tendência, mas os valores de emissão de NOx calculados são maiores que os apresentados por Hsieh e colaboradores. Uma análise simplificada de chamas difusivas, conforme Turns (2000) mostra que um aumento na temperatura dos reagentes resulta em uma diminuição do comprimento da chama. As dimensões dos reatores que representam a chama e a recirculação interna foram definidas para o caso em que não há pré-aquecimento do ar, de modo que, para a condição de ar pré-aquecido, esses reatores tem um volume maior que a chama, logo, o tempo de residência é maior do que no escoamento reativo.

Hsieh e colaboradores também apresentam dados sobre a influência da potência de operação do queimador sobre a emissão de NOx. No ensaio BERL 300 kW, a potência foi variada entre 150 a 400 kW, aproximadamente. Essas condições foram simuladas utilizando o modelo CRN, variando-se a quantidade de ar e combustível que ingressam no modelo, mantendo-se fixas as divisões das correntes, temperaturas e a quantidade proporcional de

calor extraído da câmara, de 41,9% da potência térmica. A comparação dos resultados experimentais e calculados é apresentada na Figura 4.18.

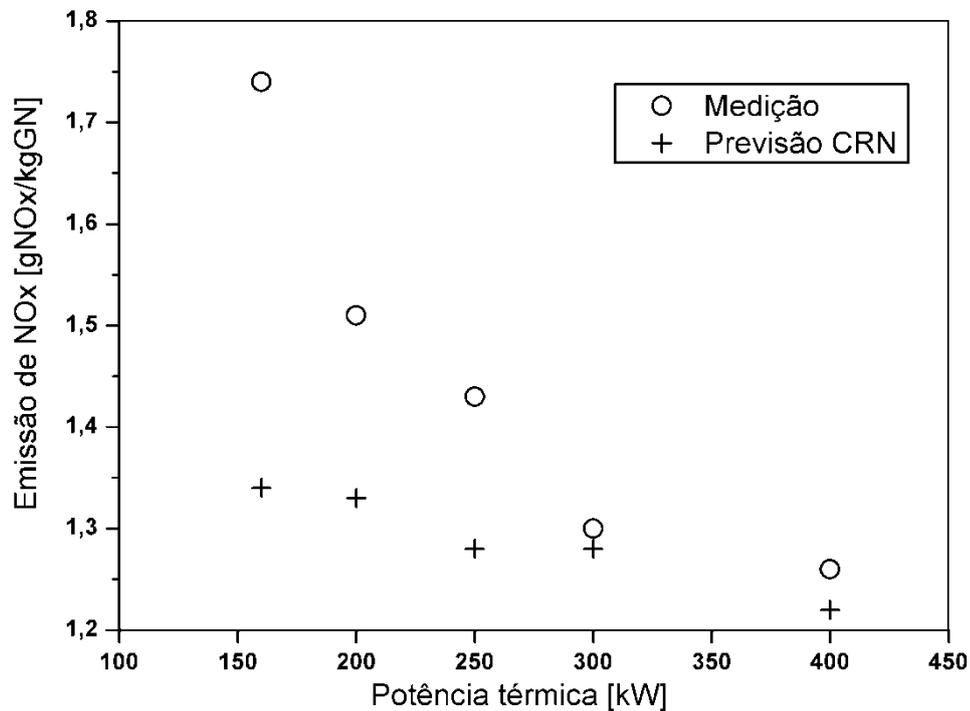


Figura 4.18 – Variação das emissões de NOx com o queimador operando fora do ponto de projeto de 300 kW calculado pela terceira cadeia proposta versus dados experimentais do ensaio. Dados experimentais conforme Hsieh *et al.*, 1998.

Verifica-se na Figura 4.18 que a emissão de NOx diminui com o aumento da potência térmica, sendo a variação mais acentuada em condição de carga reduzida do que na operação em sobrecarga. As emissões calculadas através do modelo CRN diminuem com o aumento da carga, mas a variação é menos sensível, em relação ao resultado em carga nominal, do que o observado no experimento. Para operação em baixa potência, as quantidades de ar e combustível que ingressam na fornalha resultam em um escoamento reativo que não corresponde à cadeia de reatores elaborada para a operação em carga nominal. Para operação em sobrecarga, o efeito da quantidade de reagentes sobre o escoamento formado é menor e a cadeia de reatores mostra-se adequada para o cálculo das emissões.

5 CONCLUSÕES

Na última década foram desenvolvidos diversos trabalhos sobre a aplicação de CRN na simulação de câmaras de combustão de turbinas. A aplicação dessa ferramenta a outros problemas de combustão tem se tornado mais frequente graças à possibilidade de pós-processamento automatizado de uma simulação de CFD para a geração de CRN.

No presente trabalho empregou-se uma metodologia para a elaboração de cadeias de reatores químicos baseada em duas premissas para reproduzir o escoamento reativo na câmara de combustão do ensaio BERL 300 kW. Para avaliação das CRNs elaboradas, foi feita a comparação das emissões de NOx com os resultados experimentais disponíveis na literatura. Foram elaboradas três cadeias de reatores químicos. A primeira CRN foi composta por um PSR seguido de um PFR, conforme o trabalho pioneiro de Bragg (1953), e corresponde a cadeia mais simples para a modelagem do escoamento reativo em questão. A segunda CRN foi composta por quatro reatores, três PSRs e um PFR, baseando-se em Pedersen *et al*, 1997. Os três PSRs são interligados de modo a representar regiões bem definidas do escoamento, como as zonas de recirculação interna e externa. A terceira CRN foi composta por cinco reatores, quatro PSRs e um PFR, apresentando uma melhoria na descrição do escoamento reativo mais próximo do queimador, empregando uma modelagem de reatores para chama difusiva proposto por Broadwell e Lutz, 1998.

A comparação dos resultados calculados com os dados experimentais mostrou que os erros relativos diminuem da primeira para a terceira cadeia, para todas as grandezas consideradas. O erro relativo para a temperatura máxima do problema (temperatura de chama) foi de 28,99% na primeira CRN, 0,1% na segunda cadeia e 0,03% na terceira CRN. O erro relativo para a temperatura de exaustão foi inferior a 0,1% em todos os modelos. Para as emissões de NOx, foco principal do estudo, partiu-se de um erro relativo de 98,23% no primeiro modelo, 82,30% no segundo modelo, e 1,54% no terceiro modelo.

Utilizando-se a terceira cadeia proposta, considerada a que melhor representa o ensaio em questão, realizaram-se uma análise de sensibilidade e um estudo paramétrico do modelo, este segundo a fim de se verificar a capacidade da cadeia de reatores de representar a combustão na câmara operando em diferentes condições de pré-aquecimento do ar e potência térmica. A análise de sensibilidade indicou que a emissão de NOx do modelo elaborado é fortemente dependente da estequiometria, e, conseqüentemente, da temperatura na zona de recirculação interna. O estudo paramétrico revelou que a cadeia elaborada produz resultados

satisfatórios nos casos de pré-aquecimento do ar até 110°C e para potência térmica até 33% superior ao ponto de projeto.

A utilização do *software* CHEMKIN™ 4.0 para a solução da cadeia de reatores mostrou-se vantajosa pela simplicidade da linguagem empregada na formulação dos problemas e pela facilidade de implementação de mecanismos de reação detalhados. Entretanto, o uso da interface gráfica do *software* não é recomendado, pois o algoritmo de solução é sensível à ordem em que os reatores são listados no arquivo de entrada e a interface gráfica eventualmente exibe interligações entre os reatores que não condizem com o arquivo de entrada que será gerado. Além disso, o *software* não permite a recirculação de correntes entre diferentes tipos de reatores, o que inviabilizou a utilização de PFR na região pós-chama.

Com a experiência adquirida na execução desse trabalho é possível estabelecer algumas perspectivas para trabalhos futuros. Primeiramente, sugere-se a utilização de um *software* não-comercial, como o CANTERA, que permita a estruturação da cadeia de reatores com recirculações entre PSRs e PFRs, contornando uma das limitações de modelagem encontradas neste trabalho. Outra sugestão é o desenvolvimento de algoritmos de pós-processamento de resultados de CFD para CRN, como já realizado por Fichet *et al*, 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allaire, D. L. A Physics-Based Emissions Model for Aircraft Gas Turbine Combustors, **Dissertação de Mestrado**, Massachusetts Institute of Technology, 2006.

Allaire, D. L.; Waitz, I. A.; Willcox, K. E. A comparison of two methods for predicting emissions from aircraft gas turbine combustors, **Proceedings of GT2007 ASME Turbo Expo 2007: Power for Land, Sea and Air**, Montreal, 2007.

Andreini, A.; Facchini, B. Gas Turbines Design and Off-Design Performance Analysis With Emissions Evaluation, **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 126, p. 83-91, 2004.

Badur, J.; Karcz, M.; Wysocki, T. Chemistry-turbulence coupling in a model of inhomogenously premixed combustion, **TASK Quarterly**, v. 7, p. 337-346, 2003.

Baukal, C. E. **Industrial Burners Handbook**, CRC Press, Flórida, 2003.

Beér, J. M.; Lee, K. B. The effect of the residence time distribution on the performance and efficiency of combustors, **Tenth Symposium (International) on Combustion**, Cambridge, 1965.

Broadwell, J. E.; Lutz, A. E. A Turbulent Jet Chemical Reaction Model: NO_x Production in Jet Flames, **Combustion and Flame**, v. 114, p. 319-335, 1998.

Bollettini, U.; Breussin, F. N.; Weber, R. A Study on Scaling of Natural Gas Burners, **IFRF Combustion Journal**, Article 200006, July 2000.

Curran, H.J. Detailed chemical kinetic modeling; is there life after GRI-Mech 3.0?, **Preprints of Papers – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry**, v. 49, p. 263-264, 2004.

Falcitelli, M.; Pasini, S.; Tognotti, L. Modeling practical combustion systems and predicting NO_x emissions with an integrated CFD based approach, **Computers and Chemical Engineering**, v. 26, p. 1171-1183, 2002a.

Falcitelli, M.; Pasini, S.; Rossi, N.; Tognotti, L. CFD+reactor network analysis: an integrated methodology for the modeling and optimisation of industrial systems for energy saving and pollution reduction, **Applied Thermal Engineering**, v. 22, p. 971-979, 2002b.

Faravelli, T.; Bua, L.; Frassoldati, A.; Antifora, A.; Tognotti, L.; Ranzi, E. A new procedure for predicting NO_x in furnaces, **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, p. 613-618, 2001.

Fichet, V.; Kanniche, M.; Plion, P.; Gicquel, O. A reactor network model for predicting NO_x emissions in gas turbines, **Fuel**, v. 89, p. 2202-2210, 2010.

Figueira da Silva, L. F.; Orbegoso, E. M. M. Modelagem de câmaras de combustão de turbinas a gás, **II Escola de Combustão**, São José dos Campos, 2009.

Fogler, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, Pearson Education, Nova Jersey, 2006.

Fornaciari, N. R.; Schefer, R. W.; Paul, P.; Sanford, R.; Claytor, L. E.; Lubeck, C. User Guide to the Burner Engineering Research Laboratory, **Proceedings of the Pacific Rim International Conference on Environmental Control of Combustion Processes**, Maui, 1994.

Fornaciari, N. R.; Schefer, R. W.; Walsh, P. M.; Claytor, L. E. Application of laser-based diagnostics to industrial scale burners, **Proceedings of the International Gas Research Conference**, Cannes, 1995.

Glassman, I.; Yetter, R. A. **Combustion**, Fourth Edition, Academic Press, Massachusetts, 2008.

GRI-Mech 3.0 – Smith, G. P.; Golden, D. M.; Frenklach, M.; Moriarty, N. W.; Eiteneer, B.; Goldenberg, M.; Bowman, C. T.; Hanson, R. K.; Song, S.; Gardiner, Jr., W. C.; Lissianski, V. V.; Qin, Z. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ (Acesso em Fevereiro de 2012).

Hsieh, T.-C. A.; Dahm, W. J. A.; Driscoll, J. F. Scaling Laws for NO_x Emission Performance of Burners and Furnaces from 30 kW to 12 MW, **Combustion and Flame**, v. 114, p. 54-80, 1998.

Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A.; Coltrin, M. E.; Grcar, J. F.; Meeks, E.; Moffat, H. K.; Lutz, A. E.; Dixon-Lewis, G.; Smooke, M. D.; Warnatz, J.; Evans, G. H.; Larson, R. S.; Mitchell, R. E.; Petzold, L. R.; Reynolds, W. C.; Caracotsios, M.; Stewart, W. E.; Glarborg, P.; Wang, C.; Adigun, O.; Houf, W. G.; Chou, C. P.; Miller, S. F.; Ho, P.; Young, D. J. **CHEMKIN Release 4.0**, Reaction Design, Inc., California, 2004.

Le Cong, T.; Dagaut, P. Experimental and Detailed Kinetic Modeling of the Oxidation of Natural Gas, Natural Gas/Syngas, and Effect of Burnt Gas, **Energy Fuels**, v. 23, p. 725-734, 2009.

Niksa, S.; Liu, G.-S. Incorporating detailed reaction mechanisms into simulations of coal-nitrogen conversion in p.f. flames, **Fuel**, v. 81, p. 2371-2385, 2002.

Novoselov, I. V.; Malte, P. C.; Yuan, S.; Srinivasan, R.; Lee, J. C. Y. Chemical reactor network application to emissions prediction for industrial DLE gas turbine, **Proceedings of GT2006 ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea and Air**, Barcelona, 2006.

Novoselov, I. V. Chemical Reactor Networks for Combustion Systems Modeling, **Tese de Doutorado**, University of Washington, 2006.

Orbegoso, E. M. M.; Romeiro, C. D.; Ferreira, S. B.; Figueira da Silva, L. F. Emissions and Thermodynamic Performance Simulation of an Industrial Gas Turbine, **Journal of Propulsion and Power**, v. 27, p. 78-93, 2011.

Pedersen, L. S.; Breithaupt, P.; Dam-Johansen, K.; Weber, R. Residence Time Distributions in Confined Swirling Flames, **Combustion Science and Technology**, v. 127, p. 251-273, 1997.

Pedersen, L. S.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K.; Hepburn, P. W.; Hesselman, G. A Chemical Engineering Model for Predicting NO Emissions and Burnout from Pulverised Coal Flames, **Combustion Science and Technology**, v. 132, p. 251-314, 1998.

Pember, R. B.; Colella, P.; Howell, L. H.; Almgren, A. S.; Bell, J. B.; Crutchfield, W. Y.; Beckner, V. E.; Kaufman, K. C.; Fiveland, W. A.; Jessee, J. P. The Modeling of a Laboratory Natural Gas-Fired Furnace with a Higher-Order Projection Method for Unsteady Combustion, **Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion**, Nápoles, 1996.

Sayre, A.; Lallement, N.; Dugué, J.; Weber, R. Effect of radiation on nitrogen oxide emissions from nonsooty swirling flames of natural gas, **Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion**, Irvine, 1994.

Silva, O. N. C.; Coelho, P. J. Numerical simulation of a natural gas-fired combustion chamber, **Sixth European Conference on Industrial Furnaces and Boilers**, Estoril, 2002.

Silva, O. N. C. Simulação Numérica do Escoamento Reactivo numa Câmara de Combustão, **Tese de Doutoramento**, Universidade de Évora, 2003.

Smith, G. P. Evidence of NCN as a Flame Intermediate for Prompt NO, **Chemical Physics Letters**, v. 367, p. 541-548, 2003

Sotudeh-Gharebaagh, R.; Legros, R.; Chaouki, J.; Paris, J. Simulation of circulating fluidized bed reactors using ASPEN PLUS, **Fuel**, v. 77, p. 327-337, 1998.

Steele, R. C.; Malte, P. C.; Nicol, D. G.; Kramlich, J. C. NO_x and N₂O in Lean-Premixed Jet-Stirred Flames, **Combustion and Flame**, v. 100, p. 440-449, 1995.

Tiribuzi, S.; Gelmini, A.; Mariotti, G. Numerical Simulation of the BERL 300 kW Natural Gas Flame using KIEN Code, **Proceedings of the 2nd International Symposium on Turbulence, Heat and Mass Transfer**, Delft, 1997.

Turns, S. R., **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**, McGraw-Hill, Singapura, 2000.

APÊNDICE A - Arquivos de entrada do *software* CHEMKIN™ 4.0**Primeira cadeia elaborada**

Cluster 1 - PSR

```
ENRG ! Solve Gas Energy Equation
STST ! Steady State Solver
!TSRF ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
PRES 1.0 ! Pressure (atm)
QLOS 3.0028E4 ! Heat Loss (cal/sec)
TEMP 2000.0 ! Temperature (K)
VOL 1.8856E5 ! Volume (cm3)
FLRT R1_IN1 6.37 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R1_IN1 308.15 ! Inlet Temperature (K)
REAC R1_IN1 C2H6 0.017 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R1_IN1 C3H8 0.002 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R1_IN1 CH4 0.965 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R1_IN1 CO2 0.003 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R1_IN1 O2 0.013 ! Reactant Fraction (mole fraction)
INLET R1_IN1 1 ! Inlet Stream
FLRT R1_IN2 130.32 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R1_IN2 312.15 ! Inlet Temperature (K)
REAC R1_IN2 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R1_IN2 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
INLET R1_IN2 1 ! Inlet Stream
END
```

Cluster 2 - PFR

```
ADIA ! Adiabatic Reactor
ENRG ! Solve Gas Energy Equation
MOMEN ON ! Turn on Momentum Equation
```

PLUG ! Plug Flow Reactor
 RTIME ON ! Turn on Residence Time Calculation
 XMLS ! Initialization of Inlet Stream From Solution File
 !TSRF ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 ! Pressure (atm)
 TEMP 2000.0 ! Temperature (K)
 AREAF 9428.0 ! Cross-sectional Area (cm²)
 AREAQ 353.3 ! External Surface Area Per Unit Length (cm)
 XEND 210.57 ! Ending Axial Position (cm)
 XSTR 20.0 ! Starting Axial Position (cm)
 END

Segunda cadeia elaborada – preliminar

Cluster 1 - PSRs

NPSR 3 ! Number of Reactors
 RECY 2 3 1.0 ! Recycle Fraction
 RECY 1 3 1.0 ! Recycle Fraction
 RECY 3 1 0.7 ! Recycle Fraction
 ENRG 1 ! Solve Gas Energy Equation
 STST 1 ! Steady State Solver
 !TSRF 1 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 1 ! Pressure (atm)
 QLOS 0.0 1 ! Heat Loss (cal/sec)
 TEMP 1300.0 1 ! Temperature (K)
 VOL 1.5E6 1 ! Volume (cm³)
 PRES 1.0 2 ! Pressure (atm)
 QLOS 0.0 2 ! Heat Loss (cal/sec)
 TEMP 2000.0 2 ! Temperature (K)
 VOL 4318.2 2 ! Volume (cm³)
 !TSRF 2 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature

```

!TSRF 3 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
PRES 1.0 3 ! Pressure (atm)
QLOS 3.0028667E4 3 ! Heat Loss (cal/sec)
TEMP 1300.0 3 ! Temperature (K)
VOL 2.63773E5 3 ! Volume (cm3)
FLRT R1_IN1 65.16 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R1_IN1 312.15 ! Inlet Temperature (K)
REAC R1_IN1 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R1_IN1 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
INLET R1_IN1 1 ! Inlet Stream
FLRT R2_IN1 6.37 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R2_IN1 308.15 ! Inlet Temperature (K)
REAC R2_IN1 C2H6 0.017 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R2_IN1 C3H8 0.002 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R2_IN1 CH4 0.965 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R2_IN1 CO2 0.003 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R2_IN1 O2 0.013 ! Reactant Fraction (mole fraction)
INLET R2_IN1 2 ! Inlet Stream
FLRT R2_IN2 65.16 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R2_IN2 312.15 ! Inlet Temperature (K)
REAC R2_IN2 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R2_IN2 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
INLET R2_IN2 2 ! Inlet Stream
! Number of Continuation 0 ! Continuation Count
END

```

Cluster 2 - PFR

```

ENRG ! Solve Gas Energy Equation
MOMEN ON ! Turn on Momentum Equation
PLUG ! Plug Flow Reactor
RTIME ON ! Turn on Residence Time Calculation
XMLS ! Initialization of Inlet Stream From Solution File

```

```

!TSRF ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
PRES 1.0 ! Pressure (atm)
TEMP 1300.0 ! Temperature (K)
AREAQ 94.24777 ! External Surface Area Per Unit Length (cm)
DIAM 30.0 ! Diameter (cm)
XEND 76.2 ! Ending Axial Position (cm)
XSTR 0.0 ! Starting Axial Position (cm)
! Number of Continuation 0 ! Continuation Count
END

```

Segunda cadeia elaborada – definitiva

Cluster 1 – PSRs

```

NPSR 3 ! Number of Reactors
RECY 2 3 1.0 ! Recycle Fraction
RECY 1 3 1.0 ! Recycle Fraction
RECY 3 1 0.9 ! Recycle Fraction
ENRG 1 ! Solve Gas Energy Equation
STST 1 ! Steady State Solver
!TSRF 1 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
PRES 1.0 1 ! Pressure (atm)
QLOS 0.0 1 ! Heat Loss (cal/sec)
TEMP 1300.0 1 ! Temperature (K)
VOL 1.5E6 1 ! Volume (cm3)
PRES 1.0 2 ! Pressure (atm)
QLOS 0.0 2 ! Heat Loss (cal/sec)
TEMP 2000.0 2 ! Temperature (K)
VOL 4318.2 2 ! Volume (cm3)
!TSRF 2 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
!TSRF 3 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
PRES 1.0 3 ! Pressure (atm)
QLOS 3.0028667E4 3 ! Heat Loss (cal/sec)

```

TEMP 1300.0 3 ! Temperature (K)
 VOL 2.63773E5 3 ! Volume (cm3)
 FLRT R1_IN1 58.66 ! Mass Flow Rate (g/sec)
 TINL R1_IN1 312.15 ! Inlet Temperature (K)
 REAC R1_IN1 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R1_IN1 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 INLET R1_IN1 1 ! Inlet Stream
 FLRT R2_IN1 6.37 ! Mass Flow Rate (g/sec)
 TINL R2_IN1 308.15 ! Inlet Temperature (K)
 REAC R2_IN1 C2H6 0.017 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R2_IN1 C3H8 0.002 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R2_IN1 CH4 0.965 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R2_IN1 CO2 0.003 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R2_IN1 O2 0.013 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 INLET R2_IN1 2 ! Inlet Stream
 FLRT R2_IN2 71.56 ! Mass Flow Rate (g/sec)
 TINL R2_IN2 312.15 ! Inlet Temperature (K)
 REAC R2_IN2 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R2_IN2 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 INLET R2_IN2 2 ! Inlet Stream
 ! Number of Continuation 0 ! Continuation Count
 END

Cluster 2 – PFR

ENRG ! Solve Gas Energy Equation
 MOMEN ON ! Turn on Momentum Equation
 PLUG ! Plug Flow Reactor
 RTIME ON ! Turn on Residence Time Calculation
 XMLS ! Initialization of Inlet Stream From Solution File
 !TSRF ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 ! Pressure (atm)
 TEMP 1300.0 ! Temperature (K)

AREAQ 94.24777 ! External Surface Area Per Unit Length (cm)
 DIAM 30.0 ! Diameter (cm)
 XEND 76.2 ! Ending Axial Position (cm)
 XSTR 0.0 ! Starting Axial Position (cm)
 END

Terceira cadeia elaborada – preliminary

Cluster 1 – PSRs

NPSR 4 ! Number of Reactors
 RECY 1 2 0.001 ! Recycle Fraction
 RECY 1 3 0.0 ! Recycle Fraction
 RECY 2 3 1.0 ! Recycle Fraction
 RECY 2 4 0.0
 RECY 4 1 0.9 ! Recycle Fraction
 RECY 3 4 1.0 ! Recycle Fraction
 RECY 1 4 0.999 ! Recycle Fraction
 ENRG
 STST ! Steady State Solver
 PRES 1.0 1 ! Pressure (atm)
 TEMP 1300.0 1 ! Temperature (K)
 VOL 1.5E6 1 ! Volume (cm³)
 !TSRF 2 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 2 ! Pressure (atm)
 QLOS 0.0 2
 TEMP 2000.0 2 ! Temperature (K)
 VOL 133.2 2 ! Volume (cm³)
 !TSRF 3 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 3 ! Pressure (atm)
 TEMP 2000.0 3 ! Temperature (K)
 VOL 4185.0 3 ! Volume (cm³)
 !TSRF 4 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature

PRES 1.0 4 ! Pressure (atm)
QLOS 3.00287E4 4 ! Heat Loss (cal/sec)
TEMP 1400.0 4 ! Temperature (K)
VOL 2.63773E5 4 ! Volume (cm3)
FLRT R1_IN1 58.66 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R1_IN1 312.15 ! Inlet Temperature (K)
REAC R1_IN1 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R1_IN1 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
INLET R1_IN1 1 ! Inlet Stream
EQUI R2_IN1 1.0 ! Equivalence Ratio
FLRT R2_IN1 2.364 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R2_IN1 312.0 ! Inlet Temperature (K)
FUEL R2_IN1 C2H6 0.017 ! Fuel Fraction (mole fraction)
FUEL R2_IN1 C3H8 0.002 ! Fuel Fraction (mole fraction)
FUEL R2_IN1 CH4 0.965 ! Fuel Fraction (mole fraction)
FUEL R2_IN1 CO2 0.003 ! Fuel Fraction (mole fraction)
FUEL R2_IN1 O2 0.013 ! Fuel Fraction (mole fraction)
OXID R2_IN1 N2 0.79 ! Oxidizer Fraction (mole fraction)
OXID R2_IN1 O2 0.21 ! Oxidizer Fraction (mole fraction)
PROD R2_IN1 CO2 ! Combustion Product (mole fraction)
PROD R2_IN1 H2O ! Combustion Product (mole fraction)
PROD R2_IN1 N2 ! Combustion Product (mole fraction)
INLET R2_IN1 2 ! Inlet Stream
FLRT R3_IN1 6.2355 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R3_IN1 308.15 ! Inlet Temperature (K)
REAC R3_IN1 C2H6 0.017 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R3_IN1 C3H8 0.002 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R3_IN1 CH4 0.965 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R3_IN1 CO2 0.003 ! Reactant Fraction (mole fraction)
REAC R3_IN1 O2 0.013 ! Reactant Fraction (mole fraction)
INLET R3_IN1 3 ! Inlet Stream
FLRT R3_IN2 69.4305 ! Mass Flow Rate (g/sec)
TINL R3_IN2 312.15 ! Inlet Temperature (K)

REAC R3_IN2 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R3_IN2 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 INLET R3_IN2 3 ! Inlet Stream
 END

Cluster 2 – PFR

ENRG ! Solve Gas Energy Equation
 MOMEN ON ! Turn on Momentum Equation
 PLUG ! Plug Flow Reactor
 RTIME ON ! Turn on Residence Time Calculation
 XMLS ! Initialization of Inlet Stream From Solution File
 !TSRF ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 ! Pressure (atm)
 TEMP 1300.0 ! Temperature (K)
 AREAQ 94.24777 ! External Surface Area Per Unit Length (cm)
 DIAM 30.0 ! Diameter (cm)
 XEND 76.2 ! Ending Axial Position (cm)
 END

Terceira cadeia elaborada – definitiva

Cluster 1 – PSRs

NPSR 4 ! Number of Reactors
 RECY 1 2 0.00066 ! Recycle Fraction
 RECY 1 3 0.0 ! Recycle Fraction
 RECY 2 3 1.0 ! Recycle Fraction
 RECY 2 4 0.0
 RECY 4 1 0.92 ! Recycle Fraction
 RECY 3 4 1.0 ! Recycle Fraction
 RECY 1 4 0.99934 ! Recycle Fraction
 ENRG

STST ! Steady State Solver
 PRES 1.0 1 ! Pressure (atm)
 TEMP 1300.0 1 ! Temperature (K)
 VOL 1.5E6 1 ! Volume (cm3)
 !TSRF 2 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 2 ! Pressure (atm)
 QLOS 0.0 2
 TEMP 2000.0 2 ! Temperature (K)
 VOL 133.2 2 ! Volume (cm3)
 !TSRF 3 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 3 ! Pressure (atm)
 TEMP 2000.0 3 ! Temperature (K)
 VOL 4185.0 3 ! Volume (cm3)
 !TSRF 4 ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 4 ! Pressure (atm)
 QLOS 3.00287E4 4 ! Heat Loss (cal/sec)
 TEMP 1400.0 4 ! Temperature (K)
 VOL 2.63773E5 4 ! Volume (cm3)
 FLRT R1_IN1 63.1048 ! Mass Flow Rate (g/sec)
 TINL R1_IN1 312.15 ! Inlet Temperature (K)
 REAC R1_IN1 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R1_IN1 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 INLET R1_IN1 1 ! Inlet Stream
 EQUI R2_IN1 1.0 ! Equivalence Ratio
 FLRT R2_IN1 2.364 ! Mass Flow Rate (g/sec)
 TINL R2_IN1 312.0 ! Inlet Temperature (K)
 FUEL R2_IN1 C2H6 0.017 ! Fuel Fraction (mole fraction)
 FUEL R2_IN1 C3H8 0.002 ! Fuel Fraction (mole fraction)
 FUEL R2_IN1 CH4 0.965 ! Fuel Fraction (mole fraction)
 FUEL R2_IN1 CO2 0.003 ! Fuel Fraction (mole fraction)
 FUEL R2_IN1 O2 0.013 ! Fuel Fraction (mole fraction)
 OXID R2_IN1 N2 0.79 ! Oxidizer Fraction (mole fraction)
 OXID R2_IN1 O2 0.21 ! Oxidizer Fraction (mole fraction)

PROD R2_IN1 CO2 ! Combustion Product (mole fraction)
 PROD R2_IN1 H2O ! Combustion Product (mole fraction)
 PROD R2_IN1 N2 ! Combustion Product (mole fraction)
 INLET R2_IN1 2 ! Inlet Stream
 FLRT R3_IN1 6.2355 ! Mass Flow Rate (g/sec)
 TINL R3_IN1 308.15 ! Inlet Temperature (K)
 REAC R3_IN1 C2H6 0.017 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R3_IN1 C3H8 0.002 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R3_IN1 CH4 0.965 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R3_IN1 CO2 0.003 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R3_IN1 O2 0.013 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 INLET R3_IN1 3 ! Inlet Stream
 FLRT R3_IN2 64.9857 ! Mass Flow Rate (g/sec)
 TINL R3_IN2 312.15 ! Inlet Temperature (K)
 REAC R3_IN2 N2 0.79 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 REAC R3_IN2 O2 0.21 ! Reactant Fraction (mole fraction)
 INLET R3_IN2 3 ! Inlet Stream
 END

Cluster 2 – PFR

ENRG ! Solve Gas Energy Equation
 MOMEN ON ! Turn on Momentum Equation
 PLUG ! Plug Flow Reactor
 RTIME ON ! Turn on Residence Time Calculation
 XMLS ! Initialization of Inlet Stream From Solution File
 !TSRF ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
 PRES 1.0 ! Pressure (atm)
 TEMP 1300.0 ! Temperature (K)
 AREAQ 94.24777 ! External Surface Area Per Unit Length (cm)
 DIAM 30.0 ! Diameter (cm)
 XEND 76.2 ! Ending Axial Position (cm)
 END