



JOÃO NUNO LOPES FRANCO

Licenciado em Ciências de Engenharia Mecânica

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE CHAMAS DE BIOGÁS ENRIQUECIDO COM HIDROGÉNIO

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Universidade NOVA de Lisboa

Novembro, 2023

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE CHAMAS DE BIOGÁS ENRIQUECIDO COM HIDROGÉNIO

JOÃO NUNO LOPES FRANCO

Licenciado em Ciências de Engenharia Mecânica

Orientador: Doutor Daniel Cardoso Vaz

Professor Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

Coorientadora: Doutora Ana Maura A. Rocha

Professora Doutora, Universidade Federal de Ouro Preto

Júri

Presidente: Doutor Luís Miguel Chagas da Costa Gil

Professor Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Doutor Jorge Emanuel Pereira Navalho

Professor Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

Orientador: Doutor Daniel Cardoso Vaz

Professor Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

Simulação Numérica de Chamas de Biogás Enriquecido com Hidrogénio

Copyright © João Nuno Lopes Franco, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha família,

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar por agradecer ao Prof. Doutor Daniel Vaz pelos ensinamentos e apoio fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação.

Agradecer aos colegas e amigos que conheci ao longo destes anos de faculdade e que contribuíram de forma muito significativa para o meu sucesso.

Por último agradecer à minha família, em especial aos meus pais e avós a quem devo tudo aquilo que sou.

”

«Our greatest weakness lies in giving up. The most certain way to succeed is always to try just one more time.»

— **Thomas Edison**
(Empresário e inventor)

RESUMO

As alterações climáticas têm acelerado o interesse e investimento em fontes de energia renováveis. É neste contexto que surge esta dissertação, onde se simulam numericamente chamas de biogás enriquecido com hidrogénio. O biogás e o hidrogénio são recursos que se espera virem a ter uma relevância significativa no paradigma energético, e cujas características não favorecem as suas utilizações em estado puro e que parecem complementares.

Tendo isto, neste trabalho abordam-se tópicos que pretendem motivar e adquirir conhecimentos sobre o tema. De seguida realizou-se um estudo isotérmico baseado em parâmetros relacionados com os pontos notáveis do escoamento, onde se conclui que a independência dos resultados é obtida a partir dos cerca de 1,4 milhões de elementos.

Finalmente, efetuaram-se três estudos com combustão que investigam as alterações na chama ao adicionar dióxido de carbono ao metano (simular biogás), ao diminuir a temperatura de entrada do ar e ao alterar a razão de equivalência. Nestes estudos procurou-se ainda perceber se a adição de 25% de hidrogénio, sem alterar a potência injetada de 10kW, melhora significativamente as características da combustão ou não, tendo-se concluído que a mesma provoca um aumento da eficiência da combustão permitindo uma queima mais completa do combustível. Nas simulações utilizou-se o modelo numérico *RANS*, o modelo de turbulência *k – ε Standard* com o modelo interação química turbulência baseado na fração de mistura. Para além disso utilizou-se o mecanismo químico GRI-Mech 2.11 e o modelo de radiação P1.

Palavras-chave: Biogás, hidrogénio, queimador, combustão, simulação numérica

ABSTRACT

Recent climate changes have increased interest and investment in renewable energy sources. It is in this context that this dissertation is presented, in which biogas enriched with hydrogen flames are numerically simulated. Biogas and hydrogen are resources whose relevance and importance are expected to increase significantly in the near future, and whose characteristics don't favor their use in a pure state and which seem to be complementary.

In this sense, this work begins with topics that intend to motivate and acquire knowledge about the subject. Next, an isothermal study based on parameters related with the flow notable points was carried out, concluding that the independence of the results is achieved from approximately 1.4 million elements.

Finally, three chemical reaction studies were carried out to see if there were any major changes in the flame produced when carbon dioxide was added to methane (simulate biogas), when the air inlet temperature was lowered and when the equivalence ratio was changed. These studies also sought to understand whether the addition of 25% hydrogen to biogas significantly improves the combustion characteristics and concluded that it increases the combustion efficiency, allowing a more complete combustion of the fuel. In these simulations the RANS numerical model, the $k - \epsilon$ *Standard* turbulence model and the mixture-fraction turbulence chemical interaction model were used. On top of this, the GRI-Mech 2.11 chemical mechanism and P1 radiation model were used.

Keywords: Biogas, hydrogen, burner, combustion, numerical simulation

ÍNDICE

Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xii
Siglas	xiii
Símbolos Químicos	xv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Biogás	1
1.2.1 Digestão Anaeróbica de Matéria Orgânica	2
1.2.2 Gasificadores de biogás	3
1.2.3 Aprimoramento do Biogás	4
1.3 Hidrogénio	4
1.4 Contributo da Dissertação	6
2 Conceitos Teóricos, Modelos Matemáticos e Estado da Arte	7
2.1 Combustão	7
2.2 Queimador	8
2.2.1 Com pré-mistura	9
2.2.2 Sem pré-mistura	9
2.2.3 Com Mistura Parcial	10
2.3 Simulação Numérica	10
2.4 Modelos de Turbulência	11
2.4.1 Modelo <i>Spalart-Allmaras</i>	11
2.4.2 Modelo $k - \epsilon$	11
2.4.3 Modelo $k - \omega$	13
2.4.4 Outros Modelos de Turbulência	13
2.5 Modelos de Interação Química-Turbulência	13

2.5.1	<i>Finite Rate (Finite Rate (FR))</i>	14
2.5.2	<i>Eddy Dissipation (Eddy Dissipation (ED))</i>	15
2.5.3	<i>Finite Rate/Eddy Dissipation</i>	16
2.5.4	<i>Eddy Dissipation Concept (Eddy Dissipation Concept (EDC))</i>	16
2.5.5	Teoria da Fração de Mistura	17
2.6	Mecanismo de Reação	19
2.7	Modelos de Radiação	21
2.8	Pontos/Linhas Notáveis do Escoamento	21
2.9	Equipamentos de queima de combustíveis de baixo poder calorífico	22
2.9.1	COSTAIR	23
2.9.2	Queimador apresentado por Zhien e Al-attab	24
2.10	Estudos sobre a adição de H_2 à chama de biogás	25
3	Materiais e Métodos	27
3.1	Queimador Estudado	27
3.1.1	Geometria	27
3.1.2	Escolha da Configuração Utilizada	28
3.2	Importância do Parâmetro Adimensional y^+	30
3.3	Estudo Isotérmico	30
3.3.1	Condições de Fronteira	31
3.3.2	Esquema Numérico	31
3.3.3	Malha de Volumes Finitos	33
3.3.4	Estudo de Independência da Malha	34
3.3.5	Parâmetros de Qualidade da MVF	35
3.3.6	Comparação dos Resultados das 3 Configurações	35
3.3.7	Conclusões do Estudo Isotérmico	38
3.4	Estudos com Reação Química	38
3.4.1	Efeito da Variação da Composição do Combustível	40
3.4.2	Efeito da Diminuição da Temperatura de Entrada do Ar	41
3.4.3	Efeito de Variações na Razão de Equivalência	41
4	Resultados e Discussão	43
4.1	Efeito da Variação da Composição do Combustível	43
4.2	Efeito da Diminuição da Temperatura de Entrada do Ar	45
4.3	Efeito de Variações na Razão de Equivalência	46
4.4	Outros Resultados	47
5	Conclusões e Trabalho Futuro	50
	Bibliografia	52
	Apêndices	

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Esquema representativo da configuração típica de um biodigestor anaeróbico [4].	2
1.2	Esquema representativo de gasificadores <i>downdraft</i> (a) e <i>updraft</i> (b) [5]. . . .	4
1.3	Gráfico da produção de hidrogénio por fonte em 2021, classificando as mesmas em renováveis e não renováveis. Dados retirados de [14].	5
2.1	Esquema de um queimador de pré-mistura. Adaptado de [22].	9
2.2	Esquema de um queimador sem pré-mistura. Adaptado de [22].	10
2.3	Esquema de um queimador com mistura parcial. Adaptado de [22].	10
2.4	Relação das misturas de fração (combustível, fluxo secundário e oxidante) [25].	17
2.5	Descrição gráfica da função de densidade de probabilidade [25].	19
2.6	Exemplos dos tipos de pontos notáveis de um escoamento: (a) <i>PS</i> , (b) <i>PR</i> , (c) <i>CR</i> . Adaptado de [30].	22
2.7	Esboços (não à escala) da topologia e dos pontos notáveis do escoamento num plano meridional do queimador para duas configurações: (a) doze jatos dispostos em coroa, (b) jato central único. Adaptado de [30].	23
2.8	Esquema do queimador apresentado por Al-Halbouni <i>et. al.</i> que se baseia no princípio de estagiamento contínuo de ar. Traduzido de [8].	24
2.9	Esquema de um queimador recente conciliando três estratégias de estabilização de chamas de combustível de baixo poder calorífico. Traduzido de [9]. . . .	24
3.1	Esquema das duas secções do queimador apresentado por Veríssimo <i>et al.</i> [49] para o estudo de oxidação sem chama visível: (a) secção transversal; e (b) secção longitudinal.	28
3.2	Função de um campo de escoamento ϕ medida num ponto, onde é possível verificar que este se define como a soma do campo médio, $\overline{\phi}$, com as flutuações, ϕ' [51].	29
3.3	Gráficos das distribuições do campo médio e instantâneo na vizinhança de um determinado plano de simetria geométrica.	29

3.4	Identificação do ponto de separação, a vermelho, no escoamento num plano meridional de um queimador com um jato central único. Adaptado de [30].	30
3.5	Secções transversais das 3 configurações estudadas: $i1$, $i2$, $i3$. Onde se destaca que a diferença entre a configuração $i1$ e $i2$ encontra-se no facto de em $i1$ os orifícios de entrada de combustível serem intersetados pelas fronteiras de simetria, ao contrário do que acontece em $i2$.	32
3.6	Malha da secção transversal: (a) toda a secção; (b) vista aproximada da entrada de ar.	33
3.7	Malha da secção longitudinal da câmara de combustão.	33
3.8	Gráfico da evolução dos parâmetros que dizem respeito à cota longitudinal do centro da zona de recirculação (CR), do ponto de recolamento (PR) e do ponto onde a velocidade segundo x (u) atinge metade do valor da velocidade de injeção (U_{inj}), em função do número de elementos da malha (N).	36
3.9	Gráfico da evolução do parâmetro que indica a cota radial do centro da zona de recirculação (CR) em função do número de elementos da malha (N).	37
3.10	Vista aproximada da zona de entrada na câmara de combustão, onde é possível observar as linhas de corrente, coloridas de acordo com a fração mássica de CH_4 ($kg_{CH_4}/kg_{mist.}$) [53].	39
4.1	Gráficos de barras com os resultados obtidos da: (a) fração molar média de CO em percentagem (% v/v $CO_{m,saida}$) e da (b) temperatura média ($T_{m,saida}$), ambos medidos na saída da câmara de combustão para os 3 casos do estudo relativo à adição de CO_2 e de H_2 .	44
4.2	Gráficos da distribuição dos resultados obtidos da: (a) fração molar média de CO em percentagem (% v/v $CO_{m,saida}$) e da (b) temperatura média ($T_{m,saida}$), ambos medidos na saída da câmara de combustão em função da razão de equivalência, utilizando biogás como combustível.	47
4.3	Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 1.	47
4.4	Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 2.	48
4.5	Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 3.	48
4.6	Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 6.	48
4.7	Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 8.	48

ÍNDICE DE TABELAS

1.1	Vários processos e tenologias envolvidos na produção de hidrogénio. Adaptado de [13].	5
2.1	Constantes adimensionais do modelo de turbulência $k - \epsilon$ <i>Standard</i> [25]. . .	12
2.2	Lista de mecanismos de reação adequados para queima de CH_4 e H_2 tendo como oxidante o ar. Adaptado de [27].	20
3.1	Número de elementos das seis malhas utilizadas.	34
3.2	Resultados obtidos nas seis simulações para os quatro parâmetros considerados, em milímetros.	35
3.3	Parâmetros de qualidade da MVF nº4.	35
3.4	Resultados obtidos utilizando os três domínios computacionais considerados para os quatro parâmetros utilizados para o estudo de independência da malha.	37
3.5	Erros relativos, em valor absoluto, aos resultados obtidos através da utilização de todo o queimador para as outras duas configurações estudadas ($i1$ e $i2$).	37
3.6	Parâmetros utilizados nas 3 simulações do estudo que pretende perceber quais as consequências da adição da variação da composição do combustível.	40
3.7	Parâmetros utilizados nas 3 simulações do estudo que pretende perceber quais as consequências da variação da razão de equivalência (ϕ).	42
4.1	Resultados da % v/v $\text{CO}_{m,saida}$ e da $T_{m,saida}$, em Kelvin, para as 3 simulações do estudo apresentado na secção 3.4.1.	44
4.2	Resultados da % v/v $\text{CO}_{m,saida}$ e da $T_{m,saida}$, em Kelvin, para o Caso 2 ($T_{ar} = 673, 15\text{K}$ e para o Caso 3 ($T_{ar} = 300\text{K}$).	45
4.3	Resultados da % v/v $\text{CO}_{m,saida}$ e da $T_{m,saida}$, em Kelvin, para os Casos 5, 6 e 7 com os respetivos combustíveis e ϕ utilizados.	46
A.1	Mecanismo detalhado GRI-Mech 2.11 [28].	58

SIGLAS

CCUS	<i>Carbon Capture, Utilisation and Storage (p. 5)</i>
CR	<i>Centro da Zona de Recirculação (pp. 21, 33, 34)</i>
DNS	<i>Direct Numerical Simulation (p. 10)</i>
DO	<i>Discrete Ordinates (p. 21)</i>
DTRM	<i>Discrete Transfer Radiation Model (p. 21)</i>
ED	<i>Eddy Dissipation (pp. viii, 15, 16, 49, 50)</i>
EDC	<i>Eddy Dissipation Concept (pp. viii, 16, 49, 50)</i>
EID	<i>Estudo de Independência da Malha (pp. 33, 34)</i>
FLOX	<i>Flameless Oxidation (p. 27)</i>
FR	<i>Finite Rate (pp. viii, 14, 16)</i>
LES	<i>Large Eddy Simulations (p. 10)</i>
MC	<i>Monte-Carlo (p. 21)</i>
MFT	<i>Mixture Fraction Theory (p. 17)</i>
MVF	<i>Malha de Volumes Finitos (pp. viii, 33, 35)</i>
PCI	<i>Poder Calorífico Inferior (pp. 3, 4)</i>
PDF	<i>Probability Density Function (pp. 18, 19)</i>
PR	<i>Ponto de Recolamento (pp. 21, 22, 33, 34, 38)</i>
PS	<i>Ponto de Sela (p. 21)</i>
RANS	<i>Reynolds-Averaged Navier-Stokes (p. 10)</i>
RSM	<i>Reynolds Stress Model (p. 13)</i>
S2S	<i>Surface-To-Surface (p. 21)</i>

SIMPLE *Semi-Implicit Method for Pressure-linked Equations* (pp. [31](#), [39](#))

ZR Zonas de Recirculação (pp. [21](#), [22](#))

SÍMBOLOS QUÍMICOS

CH₄	Metano (<i>pp.</i> xi , xii , 1 , 3 , 19 , 20 , 38–47 , 49 , 50)
CO	Monóxido de Carbono (<i>pp.</i> xi , 3 , 22 , 43–47 , 50 , 51)
CO₂	Dióxido de Carbono (<i>pp.</i> xi , 1 , 3 , 19 , 39–45 , 47)
H₂	Hidrogénio (<i>pp.</i> xi , xii , 3 , 6 , 20 , 25 , 39–47 , 51)
N₂	Azoto (<i>pp.</i> 3 , 13)
NO_x	Óxidos de Azoto (<i>pp.</i> 9 , 22 , 23 , 25 , 27)

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A energia e os combustíveis fósseis são ainda a base de todo o desenvolvimento industrial e económico. No entanto, é inevitável afirmar que o aumento da taxa de emissão de gases com efeito de estufa e consequentes alterações climáticas (como o aquecimento global) são causadas pelo uso excessivo dos combustíveis fósseis. Por este motivo, tem existido ultimamente um enorme esforço para reduzir o consumo dos mesmos, substituindo os mesmos por fontes de energia renovável. Um dos recursos renováveis nos quais se tem feito uma maior aposta é precisamente a biomassa, que pode ser transformada em biogás [2].

A composição do biogás depende da tecnologia utilizada na sua produção e, por esse motivo, por vezes, este apresenta elevado conteúdo de inertes (dióxido de carbono ou azoto), provocando uma diminuição do poder calorífico do mesmo. Este aspeto dificulta a sua queima e condiciona a generalização do seu uso. Com o objetivo de mitigar esta situação, pensou-se no enriquecimento do biogás com hidrogénio, um recurso energético renovável que permite o armazenamento de energia proveniente de fontes renováveis intermitentes (solar e eólica) e cuja disponibilidade se prevê que aumente no futuro próximo. Enquanto combustível, o hidrogénio é caracterizado por ser muito reativo e por ter uma gama muito larga de inflamabilidade, o que pode ser indesejado em determinadas situações. No entanto, estas características parecem ser as ideais para enriquecer o biogás, de modo a obter um combustível com poder calorífico superior ao do biogás e não tão reativo como o hidrogénio puro. Tendo em conta que serão utilizados como combustível o biogás e o hidrogénio, é relevante abordar em maior detalhe as tecnologias utilizadas na produção dos mesmos e quais as consequências que advêm da utilização de cada uma.

1.2 Biogás

Biogás é uma mistura de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e pequenas quantidades de outros gases. As principais características deste gás são o baixo poder calorífico,

o elevado conteúdo de água, o comportamento corrosivo e a variação da sua composição. A produção de biogás pode ser dividida em dois grandes grupos:

- Digestão anaérobica de matéria orgânica;
- Gasificação de biomassa.

1.2.1 Digestão Anaeróbica de Matéria Orgânica

Trata-se de uma transformação bioquímica da matéria orgânica que, como o próprio nome indica, se dá num ambiente sem oxigénio. A composição do biogás depende do tipo de matéria-prima bem como do método de produção utilizados. Destacam-se três tecnologias que empregam este método de produção de biogás, são elas:

- **Biodigestores anaeróbicos:** Tratam-se de sistemas herméticos (recipientes ou tanques) nos quais se dá a decomposição da matéria orgânica, diluída em água, através de bactérias na ausência de ar. Importante referir que a quantidade de resíduo resultante é bastante inferior à de matéria orgânica original. Contaminantes e humidade são normalmente removidos antes da utilização do biogás [3]. Na Figura 1.1 é possível observar um esquema com a configuração típica de um biodigestor anaeróbico.

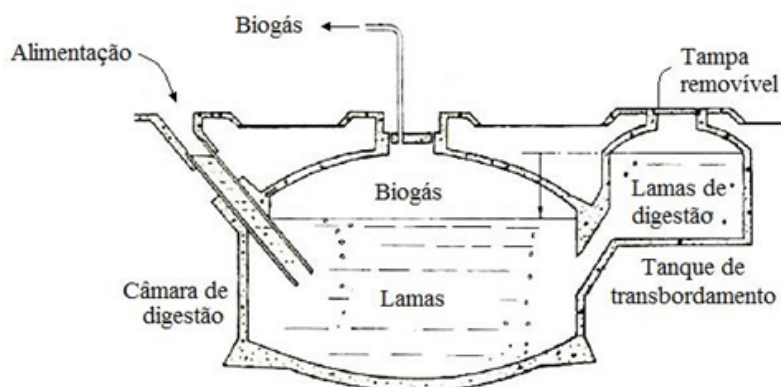


Figura 1.1: Esquema representativo da configuração típica de um biodigestor anaeróbico [4].

- **Sistemas de extração de gás de aterros:** A decomposição dos resíduos sólidos urbanos, em condições anaeróbicas, em aterros produz biogás. Este gás pode ser capturado para utilização futura [3].
- **Estações de tratamento de águas residuais:** Estas fábricas são equipadas para recuperar a matéria orgânica, os sólidos e os nutrientes das águas dos esgotos. Estas lamas podem ser posteriormente utilizadas para produzir biogás num biodigestor anaeróbico, como referido anteriormente [3].

O biogás obtido através da digestão anaeróbica tem tipicamente um conteúdo de CH_4 que varia entre 45% e 75% de volume, sendo que o resto é maioritariamente CO_2 . Esta variação da proporção de metano presente no biogás implica que o conteúdo de energia varie, uma vez que o CO_2 é um gás não combustível e, sendo assim, o Poder Calorífico Inferior (PCI) do mesmo pode variar entre 16 megajoules por metro cúbico (MJ/m^3) e 28 MJ/m^3 [3].

Importante referir que o biogás utilizado ao longo deste trabalho é deste tipo, tendo-se considerado uma composição típica de 60% de volume de CH_4 e 40% de volume de CO_2 .

1.2.2 Gasificadores de biogás

Gasificadores são reatores nos quais se dá um processo termoquímico de conversão da biomassa sólida num gás combustível através da oxidação parcial.

O gás obtido através deste processo é composto maioritariamente por monóxido de carbono ($\text{CO} \approx 20\%$), hidrogénio ($\text{H}_2 \approx 17\%$) e azoto ($\text{N}_2 \approx 47\%$), contendo também dióxido de carbono ($\text{CO}_2 \approx 13\%$) e vestígios de CH_4 ($\approx 3\%$) [5]. De referir que os valores da composição de cada espécie química são aproximações pois estes dependem da tecnologia empregue.

Os principais estágios envolvidos na gasificação são: a secagem, a pirólise, a oxidação e a redução (gasificação). Nas regiões onde as temperaturas são baixas ou médias ocorre a secagem e a pirólise, na ausência de oxigénio. Na zona do reator onde se introduz ar ocorre a oxidação, principalmente do resíduo carbonoso resultante da pirólise. Na zona de oxidação atingem-se temperaturas na ordem dos 700 a 1400°C. Depois da oxidação, numa zona de deficiência de oxigénio, mas com temperaturas elevadas, ocorre o estágio de redução. Nas reações de redução forma-se o biogás, ou seja, CO , H_2 e CH_4 .

Importante referir que os gasificadores podem ser divididos em três grandes grupos: fluxo arrastado, leito móvel e leito fluidizado. Os gasificadores do tipo cama móvel são largamente utilizados devido à possibilidade de construção dos mesmos com reduzidas dimensões e a baixos custos [6]. Deste tipo de gasificadores destacam-se ainda os gasificadores de escoamento descendente (*downdraft*) e ascendente (*updraft*). Na Figura 1.2 é possível observar o esquema dos gasificadores *downdraft* e *updraft*. Observe-se que, como o nome indica, a principal diferença entre estes dois gasificadores é o sentido do escoamento dos gases, o que implica uma inversão da posição dos estágios de oxidação e redução, uma vez que a redução deve ter sempre lugar após a oxidação. A composição do biogás produzido é diferente nestes dois tipos de gasificadores, sendo que nos gasificadores *updraft* o biogás produzido apresenta maior conteúdo de alcatrões (*tars*) e vapor de água devido ao facto de não existir nem oxidação (responsável pelo aumento de temperatura necessário para que se dê o processo de quebra dos alcatrões (*tars cracking*) nem redução (responsável pela conversão do vapor de água em hidrogénio) após a pirólise e a secagem.

É importante referir mais uma vez que devido ao uso de ar, o biogás obtido através deste processo contém significantes quantidades de nitrogénio (N_2), provocando uma

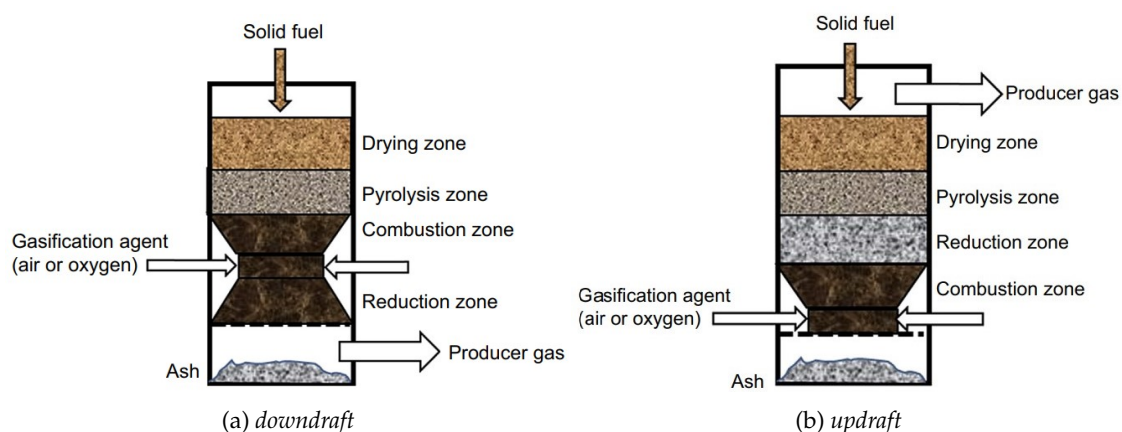


Figura 1.2: Esquema representativo de gasificadores *downdraft* (a) e *updraft* (b) [5].

redução significativa do poder calorífico do mesmo. Sendo assim, este tipo de gases costumam ter um PCI na gama dos 4 a 7 MJ/m³[7].

1.2.3 Aprimoramento do Biogás

Com o objetivo de remover os gases não combustíveis do biogás, de modo a aumentar o poder calorífico do mesmo, têm sido propostos métodos de aprimoramento do biogás, tais como lavagem com água, criogenia, técnicas de absorção química e utilização de membrana. No entanto, como todos estes processos de aprimoramento do biogás são bastante complexos e, nalguns casos, dispendiosos, é, neste momento, mais rentável queimar o biogás conforme obtido através de geração combinada de calor e potência realizando alterações nos sistemas de combustão utilizados (utilização de *swirler*, estagiamento de ar e entrada tangencial do ar [8, 9]) [10–12].

1.3 Hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido através de vários processos, utilizando matérias-primas distintas, incluindo recursos fósseis e renováveis. Estes processos podem ser químicos, biológicos, eletrolíticos, fotolíticos e termoquímicos. Cada processo está numa fase diferente de desenvolvimento e cada uma oferece oportunidades, benefícios e desafios únicos. Fatores como a disponibilidade das matérias-primas, a maturidade da tecnologia, as aplicações e a procura no mercado, questões de índole política e os custos associados, influenciam a escolha dos processos utilizados na produção de hidrogénio [13]. Na Tabela 1.1 é apresentada uma descrição dos vários processos utilizados na produção de hidrogénio. Na Figura 1.3 é possível observar um gráfico com a distribuição da produção de hidrogénio em 2021 através das várias matérias-primas. De destacar que dos 4% provenientes da eletrólise da água apenas 33% utiliza eletricidade renovável, pelo que se tem que apenas 1% da produção de hidrogénio tem origem renovável. Sendo assim,

conclui-se que a produção de hidrogénio é ainda muito dependente dos recursos fósseis, algo que se espera que venha a mudar no futuro.

Tabela 1.1: Vários processos e tecnologias envolvidos na produção de hidrogénio. Adaptado de [13].

Tipo	Matéria-Prima		Descrição
Fóssil	Gás Natural		Ambos são ricos em hidrogénio e, sendo assim, é possível produzir hidrogénio a partir destes através da reforma a vapor ou da oxidação O hidrogénio pode ser produzido através do carvão, uma vez que este pode ser gasificado, possibilitando o mesmo tipo de operações realizadas com o gás natural.
	Petróleo		
	Carvão		
Renovável	Biomassa	Biogás	Tal como no gás natural e petróleo, o biogás e os biocombustíveis servem para produzir hidrogénio através da reforma a vapor ou da oxidação
		Biocombustível	
		Álcoois	Os álcoois podem derivar da biomassa ou do petróleo e são ricos em hidrogénio pelo que podem ser reformados em hidrogénio.
		Algas	As algas podem ser utilizadas para a produção de hidrogénio através da fotossíntese.
	Energia eólica e solar		A eletrólise da água é uma tecnologia que permite a produção de hidrogénio. Podem ser utilizadas energias renováveis intermitentes como a eólica e solar para realizar a eletrólise da água, permitindo a conversão destas em hidrogénio. A energia nuclear também pode ser utilizada na eletrólise da água.

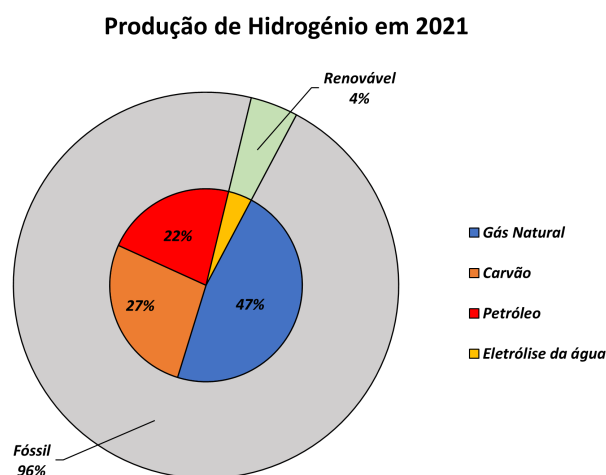


Figura 1.3: Gráfico da produção de hidrogénio por fonte em 2021, classificando as mesmas em renováveis e não renováveis. Dados retirados de [14].

Importante referir que estão a ser desenvolvidas tecnologias que têm como objetivo capturar, sequestrar, utilizar e armazenar (*Carbon Capture, Utilisation and Storage (CCUS)*) o dióxido de carbono que é emitido na produção de hidrogénio através dos recursos fósseis. Estas tecnologias apresentam ainda uma implementação muito pouco significativa, mas prevê-se que estas possam vir a ter um papel muito relevante no futuro [15].

1.4 Contributo da Dissertação

Esta dissertação tem como principal objetivo desenvolver estudos de simulação numérica que permitam criar e adquirir conhecimentos relativos à combustão de chamas de biogás enriquecido com H_2 . Estes estudos procuram perceber quais os impactos da adição de H_2 em situações onde se diminui a temperatura de entrada do ar ou/e se altera a razão de equivalência (ϕ), nomeadamente se ocorre um aumento significativo da eficiência da combustão ou não.

Estes conhecimentos adquiridos, poderão eventualmente ser utilizados, em conjunto com outros estudos e resultados, para o desenvolvimento de tecnologias futuras que possibilitem a queima eficiente de misturas de biogás com H_2 , algo que, como referido anteriormente, pode vir a desempenhar um papel fundamental para a transição energética necessária para inverter os fenómenos extremos provocados pelas alterações climáticas.

CONCEITOS TEÓRICOS, MODELOS MATEMÁTICOS E ESTADO DA ARTE

No presente capítulo apresentam-se conceitos teóricos e modelos matemáticos fundamentais para a área de estudo da presente dissertação bem como o estado da arte do desenvolvimento de equipamentos de combustão eficazes para a queima de combustíveis de baixo poder calorífico.

2.1 Combustão

Durante o processo de combustão dá-se uma reação química entre um combustível e um oxidante (tipicamente ar atmosférico), sendo estes os reagentes da reação, libertando-se energia à medida que os produtos de combustão se vão formando. Quando todos os elementos combustíveis são oxidados por completo, a combustão é considerada completa. Se essa condição não for alcançada, a combustão é classificada como incompleta. Além disso, uma reação estequiométrica pode ser definida como aquela em que os reagentes são completamente consumidos [16, 17].

A caracterização da mistura de combustível e oxidante é realizada utilizando o parâmetro conhecido como razão de equivalência (ϕ), obtida através da Equação (2.1).

$$\phi = \frac{\left(\frac{m_{comb}}{m_{ox}}\right)}{\left(\frac{m_{comb}}{m_{ox}}\right)_{est}} \quad (2.1)$$

Quando a razão de equivalência é inferior a 1 ($\phi < 1$), a mistura é considerada pobre, resultando em excesso de oxidante (comburente). Por outro lado, quando a razão de equivalência é superior a 1 ($\phi > 1$), a mistura é considerada rica, indicando a presença de excesso de combustível [18].

A partir da razão de equivalência pode-se definir o coeficiente de excesso de ar, λ , calculado através da Equação (2.2).

$$\lambda = \phi^{-1} = \frac{\left(\frac{m_{ox}}{m_{comb}}\right)}{\left(\frac{m_{ox}}{m_{comb}}\right)_{est}} \quad (2.2)$$

Um método comum de caracterizar a combustão é de acordo com a forma como o combustível e o oxidante se misturam. Sendo assim têm-se a chama com pré-mistura (*premixed*), na qual a mistura é realizada antes da combustão, a chama sem pré-mistura (*nonpremixed*), onde a mistura se dá dentro da câmara de combustão, e a chama com mistura parcial, onde apenas parte do combustível é misturado com o oxidante antes de entrar na câmara de combustão. É possível combinar os dois tipos de chama, com e sem pré-mistura, resultando em uma chama com mistura parcial. Para além desta definição, o processo de combustão pode ser ainda classificado em escoamento laminar ou turbulento [16].

É possível combinar os dois tipos de chama, com e sem pré-mistura, resultando em uma chama com mistura parcial.

Além disso, existe a chamada chama de difusão invertida (*inverted diffusion flame*), que é um caso especial de chama sem pré-mistura caracterizada por ter um jato de ar central cercado por um ou mais jatos de combustível [19]. Para a presente dissertação é ainda importante fazer referência, uma vez que a chama estudada é deste tipo, à chama de difusão invertida com múltiplos injetores de combustível (*multi-fuel-jet inverted diffusion flame*) que é um caso particular da chama de difusão invertida [20].

2.2 Queimador

O queimador é o dispositivo usado para queimar o combustível com um oxidante e, por esse motivo, é importante compreender alguns conceitos relacionados com este componente.

Existem vários métodos para classificar os queimadores. Os mais comuns são de acordo com as seguintes características:

- Tipo de mistura;
- Tipo de combustível;
- Tipo de oxidante;
- Tipo de aquecimento dos reagentes e/ou das paredes da câmara de combustão;
- Geometria;
- Método de estabilização da chama.

Importante referir ainda que o queimador pode induzir rotação no escoamento de ar, criando uma zona de recirculação que auxilia o início e a sustentação da chama, para

além de facilitar e promover a mistura entre o ar e o combustível. Estes equipamentos são designados de queimadores com *swirl* [21].

De seguida apresenta-se em melhor detalhe a classificação feita com base no tipo de mistura.

2.2.1 Com pré-mistura

Como referido anteriormente, nos queimadores com pré-mistura o combustível e o oxidante já se encontram completamente misturados aquando do começo da combustão. Queimadores de radiação térmica e de parede radiante são por norma deste tipo. Estes queimadores normalmente produzem chamas de menores dimensões e mais intensas quando comparado com chamas de difusão (sem pré-mistura). Este aspeto pode produzir regiões de altas temperaturas na chama, originando um aquecimento não uniforme da carga e maiores emissões de NO_x , apesar de estes aspetos serem altamente dependentes do formato específico de cada queimador. No entanto, em chamas de aquecimento por impacto este tipo de queimadores são extremamente úteis porque as chamas de elevadas temperaturas e de pequenas dimensões podem melhorar as taxas de aquecimento. Na Figura 2.1 apresenta-se um esquema de um queimador que produz chamas com pré-mistura.

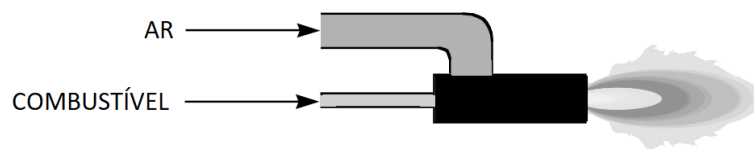


Figura 2.1: Esquema de um queimador de pré-mistura. Adaptado de [22].

2.2.2 Sem pré-mistura

Nos queimadores sem pré-mistura o combustível e o oxidante permanecem separados e não misturados até à combustão, que inicia onde a mistura combustível/oxidante está dentro da gama de flamabilidade (assumindo que a temperatura é alta o suficiente para que ocorra a ignição). Este tipo de queimadores são largamente utilizados por questões de segurança e para evitar o efeito de *flashback*¹ e explosões. Os queimadores de difusão produzem tipicamente chamas mais extensas que os queimadores com pré-mistura e geram, por norma, uma temperatura e fluxo de calor mais uniformes. Por norma também apresentam menores emissões de NO_x , apesar de isto ser, mais uma vez, muito dependente do *design*. Na Figura 2.2 apresenta-se um esquema de um queimador sem pré-mistura.

¹Propagação da chama no sentido oposto ao da entrada de reagentes. Ocorre quando a velocidade de entrada dos reagentes é inferior à de propagação da chama [22].



Figura 2.2: Esquema de um queimador sem pré-mistura. Adaptado de [22].

2.2.3 Com Mistura Parcial

Como mencionado anteriormente, também é possível ter chamas com mistura parcial, onde uma porção do combustível é misturado com o oxidante antes de sair do queimador. Isto é feito por razões de estabilidade e segurança, uma vez que a mistura parcial ajuda a fixar a chama, enquanto que o facto de não existir uma mistura total reduz as chances da ocorrência do efeito de *flashback*. Na Figura 2.3 apresenta-se um esquema de um queimador com mistura parcial.



Figura 2.3: Esquema de um queimador com mistura parcial. Adaptado de [22].

2.3 Simulação Numérica

Os fenómenos de escoamento de fluidos são descritos pelas equações de *Navier-Stokes*. Estas são compostas pelas equações de conservação de massa e de quantidade de movimento, permitindo descrever no espaço e no tempo os campos de pressão e velocidade do escoamento. Existem métodos numéricos para resolver estas equações, são eles:

- *Large Eddy Simulations (LES)*;
- *Direct Numerical Simulation (DNS)*;
- *Reynolds-Averaged Navier-Stokes (RANS)*.

No modelo *LES* é possível modelar o efeito dissipativo dos pequenos turbilhões, contrariamente ao modelo *DNS* que resolve todas as escalas. Apesar das vantagens da utilização destes métodos, ambos têm elevados custos computacionais. Contrariamente a estes, o modelo *RANS* apresenta menores custos computacionais, considerando apenas os valores médios das propriedades do escoamento. Por esta razão, nesta dissertação é utilizado o modelo *RANS*.

Sendo assim, para simular o escoamento de fluidos, utilizam-se as equações *RANS*, juntamente com modelos de turbulência desenvolvidos para representar as tensões de *Reynolds*. As equações *RANS* são obtidas através da decomposição de *Reynolds* das

equações de conservação de massa e da quantidade de movimento, também conhecidas como equações de *Navier-Stokes*. Estas equações são apresentadas de seguida. Começa-se pela equação da conservação de massa (Equação 2.3).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.3)$$

Na Equação 2.4 é apresentada a equação da conservação de quantidade de movimento em coordenadas cartesianas. Nesta equação está presente o campo de velocidades nas direções i e j (u_i e u_j), o campo de pressão (p), a massa volúmica (ρ), a viscosidade (μ) e o delta de Kronecker (δ_{ij}) que toma valor 1 se $i = j$ e 0 se $i \neq j$.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \quad (2.4)$$

A equação da conservação de energia é apresentada na Equação 2.5 onde se identifica a energia não química total (E), a libertação de calor pela reação de combustão ($\dot{W}_T$), o fluxo de energia (q_i) e o termo fonte de calor ($\dot{Q}$).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j E) = \dot{W}_T - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\sigma_{ij} u_i) + \dot{Q} \quad (2.5)$$

2.4 Modelos de Turbulência

Nesta secção descrevem-se os principais modelos de turbulência. Importante referir que todos os modelos aqui apresentados fazem parte da biblioteca de modelos de turbulência do *software* comercial *Ansys Fluent*.

2.4.1 Modelo *Spalart-Allmaras*

O modelo *Spalart-Allmaras* apresenta-se como um dos modelos mais simples, usando apenas uma equação adicional com o intuito de resolver a equação de transporte para a viscosidade turbulenta. Os melhores resultados deste modelo obtém-se quando se pretende resolver camadas limite sujeitas a gradientes de pressão adversos. Este modelo foi inicialmente concebido para aplicações aeronáuticas e aeroespaciais envolvendo escoamentos limitados por paredes e, ultimamente, tem ganho popularidade em aplicações de turbo-máquinas. Não se aconselha a sua utilização para escoamentos com jatos [23].

2.4.2 Modelo $k - \epsilon$

Contrariamente ao modelo *Spalart-Allmaras*, os modelos $k - \epsilon$ resolvem duas equações adicionais e, permitem ainda ao utilizar uma aproximação da viscosidade turbulenta, modelar as tensões de *Reynolds*. Estes são dos modelos mais conhecidos e amplamente utilizados por terem uma grande precisão para uma larga gama de escoamentos.

Contudo estes modelos apresentam algumas limitações nos resultados em escoamentos com gradientes de pressão adversos e separação da camada limite, podendo levar a

resultados demasiado otimistas, não sendo, por isso, muito utilizados para escoamentos exteriores [23].

O modelo de turbulência utilizado na presente dissertação é o modelo $k - \epsilon$ *Standard* e por esse motivo, este é, de seguida, descrito em maior detalhe. O modelo $k - \epsilon$ *Standard* foi introduzido por Launder e Sharma em 1974 [24] e, como referido anteriormente é composto por duas equações adicionais que se apresentam aqui.

A Equação 2.6 representa a equação para o transporte de energia cinética turbulenta. No lado esquerdo da equação, encontra-se a componente inercial. Por sua vez, no lado direito, identifica-se a componente difusiva, a taxa de produção de energia cinética turbulenta, a taxa de dissipação de energia cinética turbulenta e a contribuição da dilatação flutuante em turbulência compressível para a taxa de dissipação, respetivamente. Na Equação 2.6 pode-se identificar a viscosidade turbulenta (μ_T [Pa.s]), a viscosidade (μ [Pa.s]), a energia cinética turbulenta (k [m²/s²]), a taxa de dissipação de energia turbulenta (ϵ [m²/s³]), a taxa de produção de energia cinética turbulenta (P_k [kg.m⁻¹.s⁻³]), a contribuição da dilatação flutuante em turbulência compressível para a taxa de dissipação (Y_M) [25].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i k) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (2.6)$$

A Equação 2.7 representa a equação para o transporte da dissipação de energia turbulenta. No lado esquerdo da equação, encontra-se a componente inercial. No lado direito, identifica-se a componente difusiva, a componente de produção de energia cinética e a componente de destruição da dissipação [25].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \epsilon) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} P_k - \rho C_{\epsilon 2} \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (2.7)$$

Referir que os termos, das Equações 2.6 e 2.7, $C_{\epsilon 1}$, $C_{\epsilon 2}$ e $C_{\epsilon 3}$ são constantes, os termos σ_k e σ_ϵ são números de Prandtl turbulentos para k e ϵ , respetivamente. Por fim, S_k e S_ϵ são termos fonte definidos pelo utilizador [25].

A taxa de produção de energia cinética obtém-se através da Equação 2.8, para a qual é precisa a Equação 2.9 na qual se calcula a viscosidade turbulenta [25].

$$P_k = \overline{u'_i u'_j} \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} \approx v_T \left(\frac{\overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} \quad (2.8)$$

$$\mu_T = \rho c_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (2.9)$$

As constantes adimensionais utilizadas neste modelo encontram-se tabeladas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Constantes adimensionais do modelo de turbulência $k - \epsilon$ *Standard* [25].

C_μ	$C_{\epsilon 1}$	$C_{\epsilon 2}$	σ_k	σ_ϵ
0,09	1,44	1,92	1,00	1,30

2.4.3 Modelo $k - \omega$

Os modelos $k - \omega$ são tipicamente melhores para prever escoamentos com gradientes de pressão adversos e com separação da camada limite. O problema do modelo $k - \omega$ *Standard* é a alta sensibilidade da solução dependendo dos valores de k e ω fora da camada de corte. Por esta razão, o modelo $k - \omega$ *Standard* não é normalmente recomendado.

O modelo $k - \omega$ *SST* foi desenvolvido com o objetivo de evitar a alta sensibilidade do modelo $k - \omega$ *Standard* e, por esta razão, é muitas vezes recomendada a sua utilização ao invés do $k - \omega$ *Standard*. O modelo $k - \omega$ *SST* é um dos mais usados para prever escoamentos aerodinâmicos [23].

2.4.4 Outros Modelos de Turbulência

Para além destes, existem ainda outros modelos de turbulência. O modelo *Reynolds Stress Model (RSM)* que devido ao elevado esforço computacional exigido não é tipicamente recomendado, à exceção de escoamentos onde a sua superioridade é reconhecida, nomeadamente em escoamentos com forte *swirl* e rotação.

Existem ainda outros modelos adequados para escoamentos na zona de transição laminar-turbulento, são eles: transição *SST*; transição intermitente e transição $k - k - l$ [23].

2.5 Modelos de Interação Química-Turbulência

O *Ansys Fluent* consegue modelar a mistura e o transporte de espécies químicas através da resolução de equações de conservação que descrevem a convecção, difusão e fontes de reação para cada espécie. No caso de estudo abordado na presente dissertação, a reação ocorre na fase fluída, tratando-se assim de uma reação volumétrica [25].

Ao escolher a resolução das equações de conservação para as espécies químicas, o *Ansys Fluent* prevê a fração mássica local de cada espécie (Y_i), através da solução de uma equação convecção-difusão para a i -ésima espécie. A equação de conservação assume a forma geral da Equação (2.10). Nesta equação R_i representa taxa de produção líquida da espécie i por reação química, e S_i qualquer outro termo fonte. Uma equação com esta forma será resolvida para $N - 1$ espécies, onde N é o número total de espécies químicas na fase fluída envolvidas no sistema. Como a soma das frações mássicas das espécies deve ser igual a 1, a N^a fração mássica é determinada através da subtração da soma das $N - 1$ frações mássicas resolvidas à unidade. Para minimizar o erro numérico, a N^a espécie deverá ser a com fração mássica superior, como por exemplo o N_2 caso o oxidante seja ar [25].

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = - \nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (2.10)$$

Na Equação (2.10), $\vec{J}_i$ representa o fluxo de difusão da espécie i , e aparece devido a gradientes de concentração e temperatura. Para escoamentos turbulentos, o fluxo de difusão da espécie i pode ser escrito através da Equação (2.11), onde $D_{i,m}$ é o coeficiente de difusão da massa da espécie i na mistura, $D_{T,i}$ representa o coeficiente de difusão térmica e Sc_t é o número de Schmidt turbulento.

$$\vec{J}_i = - \left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_T}{Sc_t} \right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (2.11)$$

2.5.1 Finite Rate (FR)

Quando não é utilizado um modelo de interação química-turbulência, é assumida uma taxa de reação finita (*finite rate*), sem tentar contabilizar os efeitos das flutuações turbulentas. Este procedimento é recomendado para escoamentos laminares, quando a formulação é exata, ou para escoamentos turbulentos onde o tempo de mistura é inferior ao tempo característico da reação química.

A taxa de reação líquida da espécie química i na reação é obtida através da soma das taxas de reação nas N_R reações em que essa mesma espécie participa, como se pode observar na Equação (2.12). Onde $M_{W,i}$ representa a massa molecular da espécie i e $\hat{R}_{i,r}$ a taxa molar de produção/consumo da espécie i na reação r .

$$R_i = M_{W,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad (2.12)$$

A taxa molar de produção/consumo da espécie i na reação r é dada pela Equação (2.13), onde:

N = número de espécies

$\nu'_{i,r}$ = coeficiente estequiométrico do reagente i na reação r

$\nu''_{i,r}$ = coeficiente estequiométrico do produto i na reação r

$k_{f,r}$ = constante da taxa de avanço da reação r

$k_{b,r}$ = constante da taxa de recuo da reação r

$C_{j,r} [kmol/m^3]$ = concentração molar da espécie j na reação r

$\eta'_{j,r}$ = expoente da taxa de avanço do produto j na reação r

$\eta''_{j,r}$ = expoente da taxa de recuo do produto j na reação r

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma \left(\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r} \right) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\eta''_{j,r}} \right) \quad (2.13)$$

O efeito líquido de terceiros corpos (Γ) é obtido através da Equação (2.14) onde está presente a eficiência de terceiro corpo da espécie j na reação r ($\gamma_{j,r}$).

$$\Gamma = \sum_j^N \gamma_{j,r} C_j \quad (2.14)$$

A constante da taxa de avanço ($k_{f,r}$) é calculada através da expressão de Arrhenius, presente na Equação (2.15).

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad (2.15)$$

Se a reação for reversível, a constante da taxa de recuo ($k_{b,r}$) é calculada, por defeito, a partir da constante da taxa de avanço ($k_{f,r}$) e da constante de equilíbrio (K_r) através da relação apresentada na Equação (2.16).

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K_r} \quad (2.16)$$

2.5.2 Eddy Dissipation (ED)

No entanto, em algumas condições de combustão, os combustíveis reagem rapidamente e a taxa líquida de reação é controlada pela mistura turbulenta. Por exemplo, numa chama sem pré-mistura, a turbulência mistura e encaminha, lentamente, os vórtices de combustível e de oxidante para as zonas de reação, onde esta ocorre a grandes velocidades. Em certas chamas com pré-mistura, a turbulência mistura e encaminha, lentamente, os vórtices dos reagentes frios e dos produtos quentes para as zonas de reação, onde, mais uma vez, a reação ocorre de forma bastante célere. Uma aproximação utilizada é assumir que a taxa de reação é controlada pela taxa de mistura de combustível-oxidante, ou seja, pela taxa de dissipação dos vórtices [25].

É neste contexto que surgiu o modelo *eddy dissipation*, apresentado inicialmente por Magnussen e Hjertager em 1977 [26], que é um modelo de interação química-turbulência que assume que a taxa de reação é controlada pela mistura turbulenta, e que a reação se dá de forma quase instantânea ignorando a cinética química complexa.

A taxa de reação líquida da espécie i pela reação r ($R_{i,r}$) é dada pelas expressões das Equações (2.17) e (2.18), onde:

Y_P = fração mássica de qualquer espécie dos produtos P

Y_R = fração mássica de um determinado reagente, R

A = constante empírica igual a 4,0

B = contante empírica igual a 0,5

$$R_{i,r} = \left(v''_{i,r} - v'_{i,r} \right) M_{W,i} A \rho \frac{\epsilon}{K} \min_R \left(\frac{Y_R}{v'_{(R,r)} M_{W,R}} \right) \quad (2.17)$$

$$R_{i,r} = \left(v''_{i,r} - v'_{i,r} \right) M_{W,i} A B \rho \frac{\epsilon}{K} \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j v'_{(j,r)} M_{W,j}} \quad (2.18)$$

Este modelo não necessita de uma fonte de ignição para iniciar a combustão. Isto é normalmente aceitável para chamas sem pré-mistura, como é o caso estudado na presente dissertação.

2.5.3 *Finite Rate/Eddy Dissipation*

No entanto para chamas com pré-mistura, utilizando o modelo ED, a combustão iniciar-se-á assim que os reagentes entrarem no domínio computacional. Para solucionar esta situação, o *Ansys Fluent* tem disponível o modelo *finite rate/eddy dissipation* onde a taxa líquida de reação é dada pelo menor valor de entre os obtidos pelo modelo ED (Equações (2.17) e (2.18)) e pelo modelo FR (Equação (2.12)). Como o caso de estudo desta dissertação é uma chama sem pré-mistura, este problema não se coloca [25].

2.5.4 *Eddy Dissipation Concept (EDC)*

O modelo *Eddy Dissipation Concept* é uma extensão do modelo ED que permite a inclusão de detalhados mecanismos de reação em escoamentos turbulentos. Este modelo assume que as reações ocorrem em estruturas finas (*fine scales*). A fração de comprimento destas escalas é modelada através da expressão da Equação (2.19), onde ξ^* denomina quantidades nas estruturas finas e C_ξ é a constante de fração de volume igual a 2,1377 [25].

$$\xi^* = C_\xi \left(\frac{\nu \epsilon}{k^2} \right)^{1/4} \quad (2.19)$$

Este modelo assume que as reações se dão nas estruturas finas ao longo de uma escala de tempo (τ^*) obtida através da Equação (2.20), onde C_τ é uma escala de tempo constante igual a 0,4082.

$$\tau^* = C_\tau \left(\frac{\nu}{\epsilon} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

No *Ansys Fluent*, assume-se que a combustão em estruturas finas se dá como num reator de pressão constante com condições iniciais da espécie atual e da temperatura da célula. As reações dão-se ao longo da escala de tempo (τ^*), governadas pelas taxas de reação da Equação (2.13).

O termo fonte (R_i) da Equação (2.10) é modelado através da Equação (2.21), onde Y_i^* é a fração mássica da espécie i na escala fina depois de reagir ao longo da escala de tempo (τ^*).

$$R_i = \frac{\rho (\xi^*)^2}{\tau^* [1 - (\xi^*)^3]} (Y_i^* - Y_i) \quad (2.21)$$

Importante referir que o modelo EDC apresenta custos computacionais muito elevados por permitir incorporar mecanismos de reação detalhados nos escoamentos turbulentos. Por esse motivo, este modelo apenas deverá ser utilizado quando se assume que a química rápida é inválida, como quando se quer modelar combustão de baixas temperaturas ou pressões elevadas, por exemplo [25].

2.5.5 Teoria da Fração de Mistura

A teoria da fração de mistura *Mixture Fraction Theory* (MFT) é utilizada para a combustão sem pré-mistura. Nesta dissertação utiliza-se o modelo baseado na teoria da fração de mistura. A base da abordagem da modelação sem pré-mistura é que, sob um conjunto de suposições, o estado termo-químico de um fluido está relacionado com uma quantidade escalar conservativa, conhecida por mistura de fração (f). A fração de mistura pode ser escrita em função da fração mássica atômica através da Equação (2.22), onde Z_i é a fração mássica elemental do elemento i e os subscritos "ox" e "comb" representam o valor na entrada de oxidante e combustível, respetivamente.

$$f = \frac{Z_i - Z_{ox}}{Z_{comb} - Z_{ox}} \quad (2.22)$$

Se todas as espécies apresentarem o mesmo coeficiente de difusão, então a Equação (2.22) é igual para todos os elementos e, por conseguinte, a definição da fração de mistura é única. Sendo assim, a fração de mistura é a fração mássica elemental com origem no fluxo de combustível.

Se se incluir um outro fluxo para além dos fluxos de combustível e oxidante, tem-se que a soma das três frações mássicas do sistema (combustível, oxidante e fluxo secundário) deve ser igual a 1, como apresentado na Equação (2.23). No entanto, como no caso em estudo não existe um fluxo secundário, tem-se que $f_{sec} = 1$.

$$f_{comb} + f_{sec} + f_{ox} = 1 \quad (2.23)$$

Isto indica que apenas pontos dentro do plano ABC no espaço da mistura de fração (Figura 2.4) são válidos.

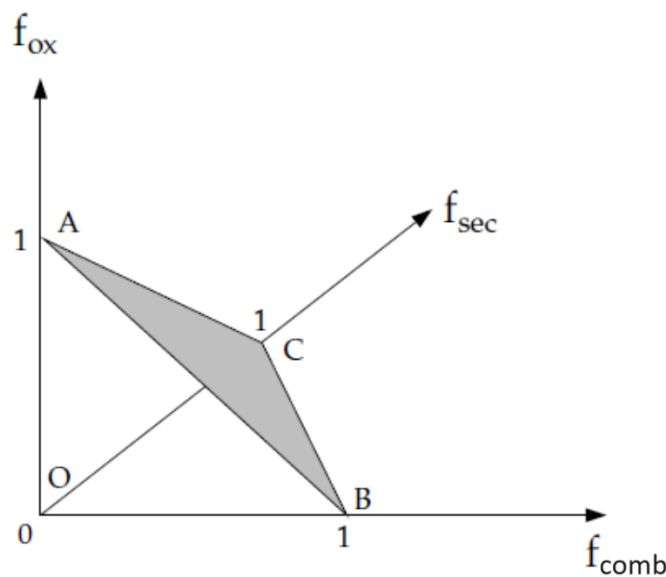


Figura 2.4: Relação das misturas de fração (combustível, fluxo secundário e oxidante) [25].

2.5.5.1 Equação de Transporte

Sob a suposição de difusividades iguais, a equação das espécies pode ser reduzida a uma única equação da fração de mistura. Os termos fonte da reação na equação das espécies cancelam-se, uma vez que existe conservação de elementos nas reações químicas, e por isso f é uma quantidade conservativa, como referido anteriormente. A suposição de iguais difusividades pode ser problemática para escoamentos laminares, mas é, por norma, aceitável para escoamentos turbulentos (como é o caso abordado nesta dissertação). Na Equação (2.24) é apresentada a equação da fração de mistura média ($\bar{f}$) de Favre, onde:

k = condutividade térmica laminar da mistura

C_p = calor específico da mistura

σ_t = número de Prandtl

μ_T = viscosidade turbulenta

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{f}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \bar{f}) = \nabla \cdot \left(\left(\frac{k}{C_p} + \frac{\mu_T}{\sigma_t} \right) \nabla \bar{f} \right) + S_m + S_{user} \quad (2.24)$$

O termo fonte S_m é apenas devido à transferência de massa para a fase gasosa de gotículas de combustível líquido ou de partículas reativas. Como no caso estudado o combustível já se encontra na fase gasosa, este termo é nulo. O termo S_{user} é um qualquer termo fonte definido pelo utilizador.

Para além de resolver a equação de Favre (Equação (2.24)), o *Ansys Fluent* também resolve a equação da conservação da variância da fração de mistura ($\overline{f'^2}$), Equação (2.25), onde: $f' = f - \bar{f}$, $\sigma_t = 0,85$, $C_g = 2,86$ e $C_d = 2,0$.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \overline{f'^2}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \overline{f'^2}) = \nabla \cdot \left(\left(\frac{k}{C_p} + \frac{\mu_t}{\sigma_t} \right) \nabla \overline{f'^2} \right) + C_g \mu_t \cdot (\nabla \bar{f})^2 - C_d \rho \frac{\varepsilon}{k} \overline{f'^2} + S_{user} \quad (2.25)$$

Para um sistema não adiabático como este, o estado termo-químico local deixa de ser apenas dependente da fração de mistura, passando também a depender da entalpia do sistema (H). A entalpia do sistema tem impacto nos cálculos do equilíbrio químico, nas espécies e na temperatura do escoamento com reação. Sendo assim, em sistemas não adiabáticos as flutuações turbulentas devem ter por base uma PDF que combine a fração de mistura e a entalpia, $p(f, H)$. O cálculo de $p(f, H)$ não é prático para aplicações de engenharia, pelo que o problema pode ser simplificado assumindo que as flutuações provocadas pela entalpia são independentes do nível de entalpia. Com estas simplificações, um escalar médio pode ser calculado da seguinte forma:

$$\bar{\phi}_i = \int_0^1 \phi_i(f, \bar{H}) p(f) df \quad (2.26)$$

Sendo assim, a determinação de $\bar{\phi}_i$ num sistema não adiabático requer a solução da equação de transporte para a entalpia média, onde S_h engloba termos fonte devido à radiação, transmissão de calor pelas paredes e trocas de calor com a fase de dispersão.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{H}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \bar{H}) = \nabla \cdot \left(\frac{k_t}{c_p} \nabla \bar{H} \right) + S_h \quad (2.27)$$

2.5.5.2 Interação Turbulência-Química

A predição do fluxo reativo turbulento, no *Ansys Fluent* é realizada através da predição dos valores médios da fração de mistura, fração de espécies, densidade e temperatura. A forma como estes valores médios se relacionam com os valores instantâneos depende do modelo de interação turbulência-química utilizado. O *Ansys Fluent* utiliza a abordagem da forma assumida da função de densidade de probabilidade (PDF) como modelo de fecho quando o modelo de combustão sem pré-mistura é utilizado.

A função de densidade de probabilidade ($p(f)$) pode ser considerada como a fração de tempo que o fluido permanece nas proximidades do estado f . A Figura 2.5 representa a evolução temporal da fração de mistura num ponto do escoamento (lado direito) e a função de densidade de probabilidade (lado esquerdo). O valor flutuante de f , representado no lado direito da figura, fica durante uma determinada fração de tempo na gama Δf . A PDF, representada no lado esquerdo da figura, assume valores tais que a área a baixo da sua curva na faixa indicada (Δf) é igual à fração de tempo que f permanece nesta gama.

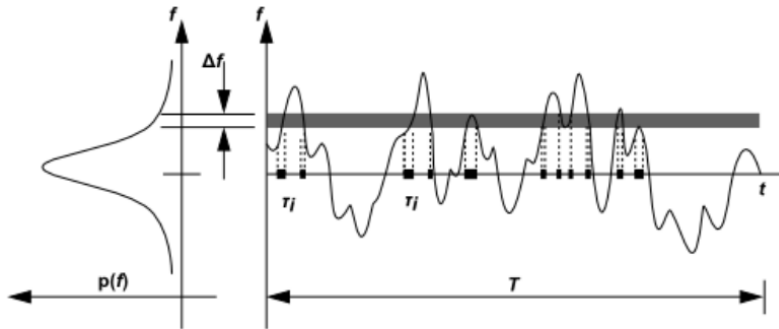


Figura 2.5: Descrição gráfica da função de densidade de probabilidade [25].

Na Equação (2.28) é possível observar esta relação escrita matematicamente, onde T é a escala de tempo e τ_i é o período de tempo que f permanece na gama Δf .

$$p(f)\Delta f = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_i \tau_i \quad (2.28)$$

O formato da função $p(f)$ depende da natureza das flutuações turbulentas de f . Na prática, a $p(f)$ é desconhecida e é modelada como uma função matemática que se aproxima do formato real da PDF observada experimentalmente.

2.6 Mecanismo de Reação

Como na presente dissertação se pretende estudar chamas de biogás enriquecido com hidrogénio, e como o biogás é constituído por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2),

é fundamental que o mecanismo de reação utilizado seja adequado para a queima de misturas de metano e hidrogénio. Sendo assim, de modo a escolher o mecanismo de reação mais adequado para as simulações a realizar teve-se em conta a tabela apresentada na página *web* da *CERFACS Chemistry* [27], um centro de investigação especializada em modelação e simulação numérica. Na Tabela 2.2 é apresentada uma adaptação desta tabela, onde é possível observar um conjunto de mecanismos detalhados e reduzidos que, à partida, são adequados ou merecem ser testados para este trabalho, por terem como combustíveis CH_4 e H_2 e como oxidante ar.

Tabela 2.2: Lista de mecanismos de reação adequados para queima de CH_4 e H_2 tendo como oxidante o ar. Adaptado de [27].

Mecanismos Reduzidos					
Mecanismo	Espécies	Reações	Localização	Ano	Comentários
GRI-Mech 2.11	49	279	UC Berkeley	—	Desenvolvido para modelar a queima de CH_4 e H_2 em ar.
GRI-Mech 3.0	53	325	UC Berkeley	—	Versão adaptada do mecanismo GRI-Mech 2.11.
San Diego	57	268	UC San Diego	2005	Desenvolvido para vários processos de combustão envolvendo hidrocarbonetos C1, C2, C3 e C4.
Mecanismos Reduzidos					
CH4-H2-20-166-9-QC	20	166	CERFACS	2020	Usado para estudar os mecanismos de estabilização de uma chama de CH_4 com pré-mistura e rotação, enriquecida por H_2 não pré-misturado.

Acabou por se optar pela utilização do mecanismo detalhado apresentado por Bowman *et. al* [28], conhecido por GRI-Mech 2.11. Escolheu-se este mecanismo por apresentar um menor número de espécies e reações do que o GRI-Mech 3.0, levando a um menor tempo de computação. Não se optou pela utilização do mecanismo *San Diego* por incorporar combustíveis como o etileno, o propano e o butano que não são relevantes para este trabalho. O mecanismo GRI-Mech 2.11 possui 49 espécies e 279 reações e é apresentado

na Tabela A.1 que se encontra no Apêndice A.

2.7 Modelos de Radiação

Os equipamentos de combustão têm como principal objetivo a transferência de energia na forma de calor através das reações exotérmicas típicas da combustão. Um dos mais importantes modos de transferência de calor nos equipamentos de combustão é a radiação [29].

O *Ansys Fluent* tem disponíveis seis modelos de radiação:

- Modelo de radiação de transferência discreta (*Discrete Transfer Radiation Model (DTRM)*);
- Modelo de radiação P-1;
- Modelo de radiação de Rosseland;
- Modelo de radiação Superfície-para-Superfície (*Surface-To-Surface (S2S)*);
- Modelo de radiação de Ordenadas Discretas (*Discrete Ordinates (DO)*);
- Modelo de radiação de *Monte-Carlo (MC)*

Na presente dissertação optou-se por testar o modelo P1 e *DO*, tendo-se verificado que ao utilizar o modelo P1 os resíduos e as flutuações baixavam consideravelmente. Por este motivo, optou-se pela utilização do modelo P1 nas restantes simulações.

2.8 Pontos/Linhas Notáveis do Escoamento

O escoamento em câmaras de combustão é, por norma, caracterizado pela presença de zonas de recirculação (*ZRs*) que auxiliam a mistura entre os vários componentes. As dimensões das *ZRs* afetam a estabilidade da chama e a formação de poluentes [30]. As *ZRs* situam-se entre o jato e as paredes da câmara de combustão. Em lados opostos das *ZRs* os vetores de velocidade do escoamento apresentam sentidos opostos.

Os escoamentos com recirculação são caracterizados pela presença de pontos notáveis, caracterizados por possuírem velocidade nula e, por isso, o vetor da velocidade é indeterminado. Importante referir que a utilização da palavra "pontos" deve ser apenas utilizada para situações onde o escoamento possa ser considerado bidimensional, pelo que em casos tridimensionais (como o que se pretende estudar) deve ser adotado o termo "linhas notáveis".

As linhas notáveis incluem as linhas formadas pelos centros das zonas de recirculação (*CRs*), pelos pontos de sela (*PSs*) e pelos pontos de recolamento (*PRs*). Os *CRs* são os pontos à volta dos quais os turbilhões rodam e, por esse motivo, em lados opostos dos *CRs* os vetores de velocidade têm sentidos opostos. Os *PSs* são pontos de estagnação

formados no próprio escoamento, quando o fluido converge em direção a esse ponto ao longo da mesma direção mas em sentidos opostos. Os **PRs** são pontos de estagnação na parede da câmara de combustão, para onde a linha de fluxo média que separa as **ZRs** e o escoamento principal converge e, sendo assim, estes pontos definem a extensão da **ZR**. Nos **PRs** ocorre a separação do escoamento, originando dois fluxos, paralelos à parede da câmara de combustão e com sentidos opostos. Na Figura 2.6 é possível observar exemplos destes três tipos de pontos notáveis.

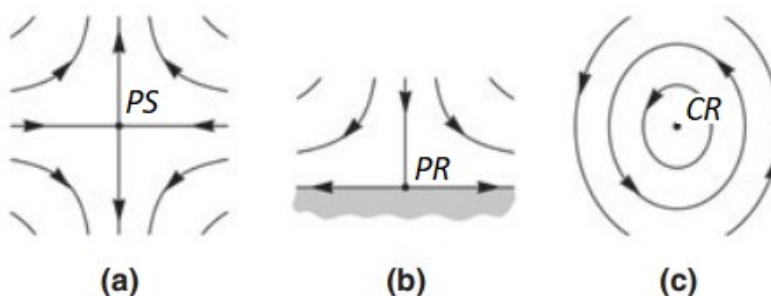


Figura 2.6: Exemplos dos tipos de pontos notáveis de um escoamento: (a) *PS*, (b) *PR*, (c) *CR*. Adaptado de [30].

Por norma é possível esboçar a topologia de um determinado escoamento e antecipar a existência e distribuição dos pontos notáveis. A localização dos pontos notáveis depende do tipo de escoamento, tal como é possível constatar através da observação da Figura 2.7, onde são representados esboços (não à escala) da topologia do escoamento nos planos meridionais de queimadores com jatos dispostos em coroa e com um único jato central.

Estas zonas tipicamente separam regiões com escoamentos de sentidos opostos e, por esse motivo, são também caracterizados por elevados gradientes de velocidade. Sendo assim, surge a necessidade de proceder a um maior refinamento da malha nestas mesmas zonas, de modo a localizar de forma precisa os pontos/linhas notáveis do escoamento.

2.9 Equipamentos de queima de combustíveis de baixo poder calorífico

No âmbito do desenvolvimento deste trabalho é fundamental proceder à escolha de um sistema de combustão que se adapte à queima de gases de baixo poder calorífico.

Neste trabalho pretende-se estudar numericamente a queima só com biogás e com misturas de biogás e hidrogénio. Sendo assim, surge a necessidade de escolher um sistema de combustão que se adeque à queima de biogás puro bem como à queima de misturas de biogás e hidrogénio. Devido ao baixo poder calorífico do biogás, os sistemas de combustão comuns não garantem uma suficiente estabilidade da chama e emitem uma elevada quantidade de substâncias tóxicas como **CO** e óxidos de nitrogénio (**NOx**) [8]. Todos estes aspetos criam a necessidade e o desafio de desenvolver um sistema de combustão eficiente, que garanta estabilidade da chama e reduzidas emissões de poluentes.

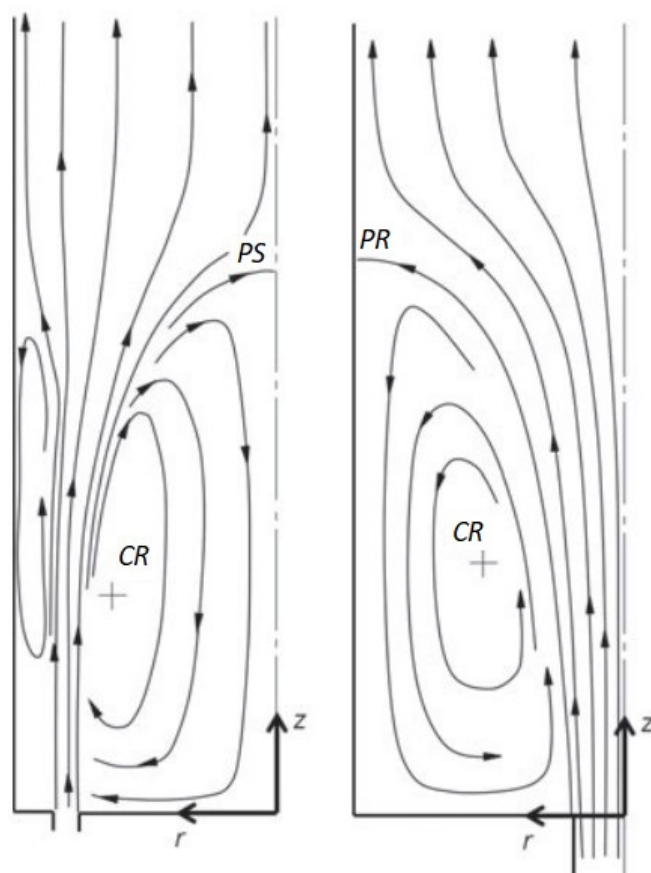


Figura 2.7: Esboços (não à escala) da topologia e dos pontos notáveis do escoamento num plano meridional do queimador para duas configurações: (a) doze jatos dispostos em coroa, (b) jato central único. Adaptado de [30].

De seguida apresentam-se alguns modelos propostos especificamente para a queima do biogás.

2.9.1 COSTAIR

De acordo com Al-Halbouni *et al.* [8] em 2007 não existia qualquer sistema de combustão que fosse capaz de utilizar biogás de forma eficiente, com estabilidade da chama e reduzidas emissões de poluentes.

Com o objetivo de preencher esta lacuna, Al-Halbouni *et al.* [8] propuseram e desenvolveram o conceito de combustão COSTAIR que se baseia no princípio de estagiamiento contínuo de ar para diminuir a formação de NO_x . Na Figura 2.8 apresenta-se o esquema do queimador COSTAIR. Este queimador consiste num tubo coaxial onde o ar de combustão circula pelo tubo interior e o combustível pelo anel cilíndrico exterior. O ar de combustão é distribuído continuamente para a câmara de combustão através do distribuidor de ar que possui várias aberturas ao longo do seu contorno. O combustível é injetado na câmara

de combustão através de alguns furos. Estes furos estão dispostos de modo a formar uma ou mais coroas à volta do distribuidor de ar e servem para distribuir o combustível para a zona de combustão através do ajustamento da direção do jato. Tanto o ar de combustão como o combustível podem ser rodados (*swirled*), o que suporta e auxilia a estabilização da chama e a queima completa de todo o combustível.

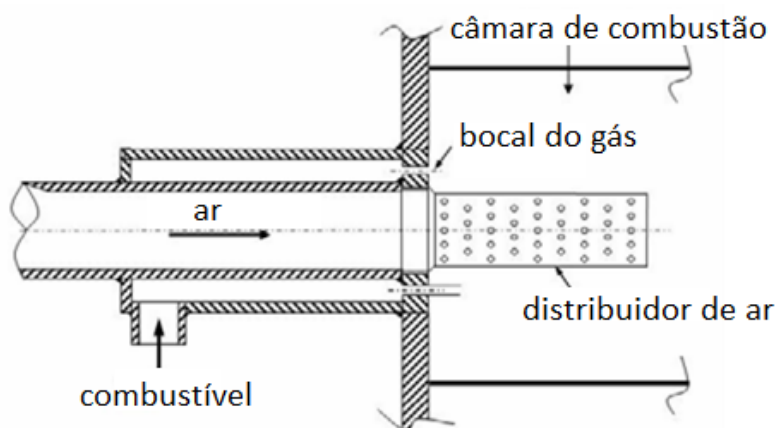


Figura 2.8: Esquema do queimador apresentado por Al-Halbouni *et. al.* que se baseia no princípio de estagiação contínuo de ar. Traduzido de [8].

2.9.2 Queimador apresentado por Zhien e Al-attab

Zhien e Al-attab [9] propuseram a geometria de um queimador otimizado para a queima de biogás com baixo poder calorífico. Na Figura 2.9 apresenta-se o esquema do queimador proposto por Zhien e Al-attab.

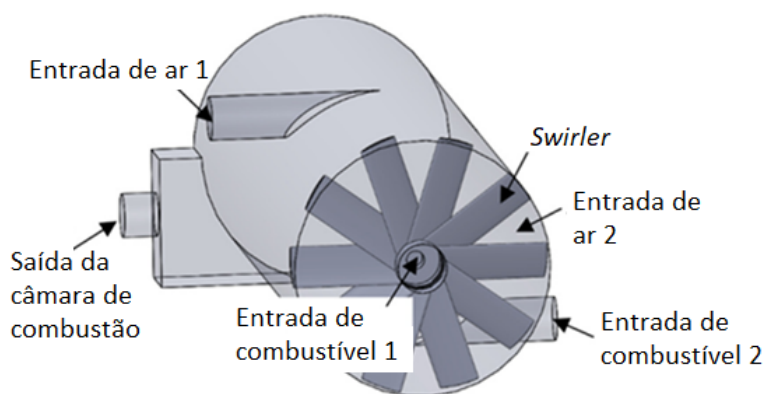


Figura 2.9: Esquema de um queimador recente conciliando três estratégias de estabilização de chamas de combustível de baixo poder calorífico. Traduzido de [9].

O projeto deste queimador tem por base três principais teorias: combustão com palhetas que induzem rotação ao escoamento; combustão de movimento ciclônico; e combustão por estágios.

As palhetas que induzem rotação ao escoamento aumentam a energia cinética turbulenta do escoamento, o que é importante para que se atinja uma boa mistura entre o combustível e o ar no queimador.

No que diz respeito ao movimento ciclónico, este é alcançado através da entrada tangencial na câmara de combustão quer do ar quer do combustível, o que, mais uma vez, aumenta a mistura entre ar e combustível.

A combustão por estágios é obtida através da utilização de duas entradas para o ar e para o combustível. Esta técnica reduz significativamente as emissões de NO_x .

2.10 Estudos sobre a adição de H_2 à chama de biogás

Recentemente, a combustão de gás natural enriquecido com hidrogénio tem sido alvo de um número alargado de estudos. Tendo-se concluído que a injeção de hidrogénio na combustão de gás natural reduz as oscilações na libertação de calor [31–33]. Inclusivamente, provou-se que com 5% de H_2 a chama se expande consideravelmente, reduzindo a instabilidade da combustão [34]. Outros estudos consideram que a concentração de H_2 é um parâmetro crucial no que diz respeito às características da combustão. Importante referir que a adição de pequenas quantidades de H_2 melhora a eficiência global de alguns processos de combustão e que, por sua vez, a adição do mesmo em grandes quantidades pode provocar alterações na topologia da chama, diminuindo a qualidade da combustão [35, 36]. Por norma, as percentagens de H_2 estudadas variam entre os 0 e 50% [37].

Provou-se ser mais fácil iniciar e acelerar a taxa de reação do metano (relativamente lenta) quando utilizadas misturas de metano com hidrogénio [38–40], provocando uma melhoria da estabilidade da chama e uma redução das emissões de poluentes [41–43].

A literatura sobre a combustão de misturas de biogás com hidrogénio é relativamente escassa quando comparada com os vários estudos de chamas de misturas de metano com hidrogénio. Cardona e Amell [44] estudaram a adição de propano e hidrogénio ao biogás, tendo observado um aumento da velocidade laminar da queima quando comparado com a queima de biogás puro. Leung e Wierzbza [45] testaram experimentalmente a estabilidade de uma chama de difusão de biogás-hidrogénio, tendo observado um substancial alargamento da gama operacional estável apesar da fração de hidrogénio na mistura biogás-hidrogénio ser baixa. Zhen *et al.* [46, 47] constataram uma melhoria na estabilidade de chamas de difusão e de pré-mistura devido à adição de hidrogénio ao biogás. Amez *et al.* [48] realizaram um estudo experimental de misturas de biogás-hidrogénio utilizando sistemas convencionais para a queima de gás natural, tendo verificado melhoras significativas nas características de combustão quando se enriquece o biogás com hidrogénio. Amez *et al.* [48] concluíram ainda que os sistemas de combustão utilizados para a queima de gás natural não são adequados para a queima de biogás puro, mas que, ao adicionar hidrogénio a combustão nestes equipamentos melhora significativamente, permitindo a reutilização dos mesmos para a queima de combustíveis alternativos como o biogás,

CAPÍTULO 2. CONCEITOS TEÓRICOS, MODELOS MATEMÁTICOS E ESTADO DA ARTE

reduzindo imenso os investimentos necessários para que se inicie a troca de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo tem-se como objetivo apresentar alguns aspetos e temas fundamentais para todas as simulações numéricas realizadas neste trabalho bem como apresentar os objetivos dos estudos efetuados neste trabalho e as respetivas simulações numéricas. Para tal são aqui abordados temas relacionados com o queimador estudado, a importância do parâmetro adimensional y^+ para este tipo de escoamentos, a implementação da geometria e da malha, entre outros aspetos.

3.1 Queimador Estudado

3.1.1 Geometria

Após análise escolheu-se para este estudo o queimador apresentado por Veríssimo *et al.* [49, 50]. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema deste queimador. Este queimador foi inicialmente projetado para estudos em condições de combustão sem chama visível (*Flameless Oxidation (FLOX)*), uma técnica que permite a emissão de quantidades muito reduzidas de NO_x . Apresenta vários orifícios, de pequenas dimensões, responsáveis pela entrada de combustível na câmara de combustão, um pouco à semelhança do queimador COSTAIR. Este facto proporcionará uma boa envolvência das partículas de combustível em ar (oxidante), permitindo e facilitando a combustão das mesmas. Sendo assim, este aspeto sugere que este queimador deve ser apto à queima de biogás de baixo poder calorífico.

A câmara de combustão é um cilindro com diâmetro interior de 100 mm e 340 mm de comprimento. A saída dos gases de combustão é feita através de um bocal convergente com comprimento de 150 mm e ângulo de 15° . Na outra extremidade da câmara de combustão é colocado o queimador que consiste num orifício central com diâmetro interior de 10 mm por onde é fornecido o ar de combustão. Este orifício central é rodeado por 16 pequenos orifícios com 2 mm de diâmetro cada, posicionados numa circunferência com 15 mm de raio, por onde é fornecido o combustível.

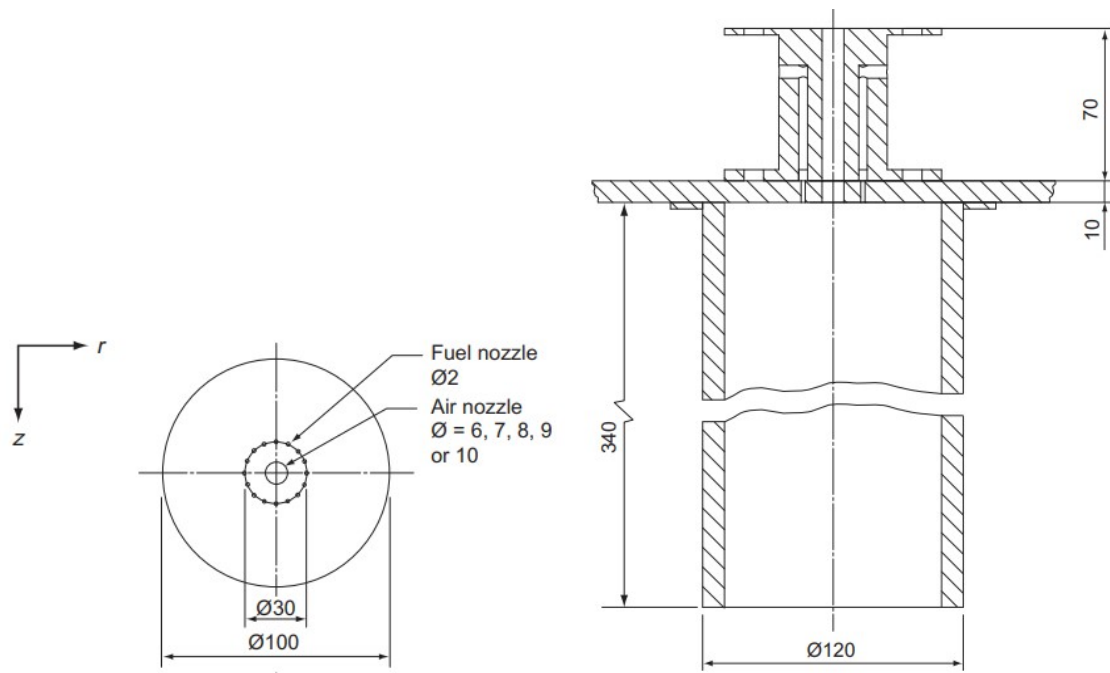


Figura 3.1: Esquema das duas secções do queimador apresentado por Veríssimo *et al.* [49] para o estudo de oxidação sem chama visível: (a) secção transversal; e (b) secção longitudinal.

3.1.2 Escolha da Configuração Utilizada

Tendo em conta a geometria apresentada na secção 3.1.1 é possível constatar que a mesma pode ser implementada de várias formas devido às características de simetria da mesma. Surge então um dilema em relação à geometria que deve ser utilizada nas simulações numéricas, nomeadamente em relação ao número de setores, N_S , da secção transversal em 360° . Tendo em conta que o queimador apresenta 16 orifícios de entrada de combustível, poder-se-ia considerar utilizar apenas metade da secção transversal ($N_S = 2$) ou um quarto ($N_S = 4$) ou, ainda, um oitavo ($N_S = 8$). Esta não é uma decisão fácil de se tomar, pois depende de dois fatores contraditórios e de difícil previsão, são eles o tempo de cálculo e os efeitos da imposição de condições de fronteira de simetria, apresentados de seguida.

3.1.2.1 Tempo de Cálculo

No que diz respeito ao tempo de cálculo, quanto maior for N_S menor será o tempo de cálculo necessário. Sendo assim, de acordo com este parâmetro, seria preferível a utilização de apenas um oitavo da secção transversal ($N_S = 8$).

No entanto, o efeito da imposição de condições de fronteira de simetria levanta questões que devem ser tidas em conta nesta tomada de decisão.

3.1.2.2 Condições de Simetria

A imposição de condições de fronteira de simetria tem algumas implicações, ainda que reduzidas, nos resultados das simulações.

Estas diferenças devem-se ao facto de que quando se introduz uma condição de fronteira de simetria se está a impor que todos os campos do escoamento, ϕ , (velocidade, pressão, temperatura, etc.) são perfeitamente simétricos, o que não acontece na realidade. A turbulência confere flutuações temporais em cada ponto dos campos de escoamento, como é possível observar na Figura 3.2.

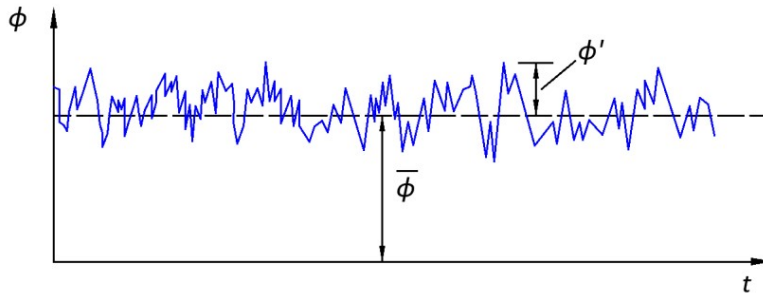


Figura 3.2: Função de um campo de escoamento ϕ medida num ponto, onde é possível verificar que este se define como a soma do campo médio, $\bar{\phi}$, com as flutuações, ϕ' [51].

Na Figura 3.3 é possível observar as distribuições do campo médio e instantâneo na vizinhança de um determinado plano de simetria geométrica. Nestes gráficos é possível observar que o campo médio é perfeitamente simétrico em relação ao plano de simetria geométrica $\left(\frac{d\bar{\phi}}{ds} = 0\right)$, mas que ao adicionar as flutuações temporais provocadas pela turbulência o campo deixa de ser perfeitamente simétrico $\left(\frac{d\phi}{ds} \neq 0\right)$.

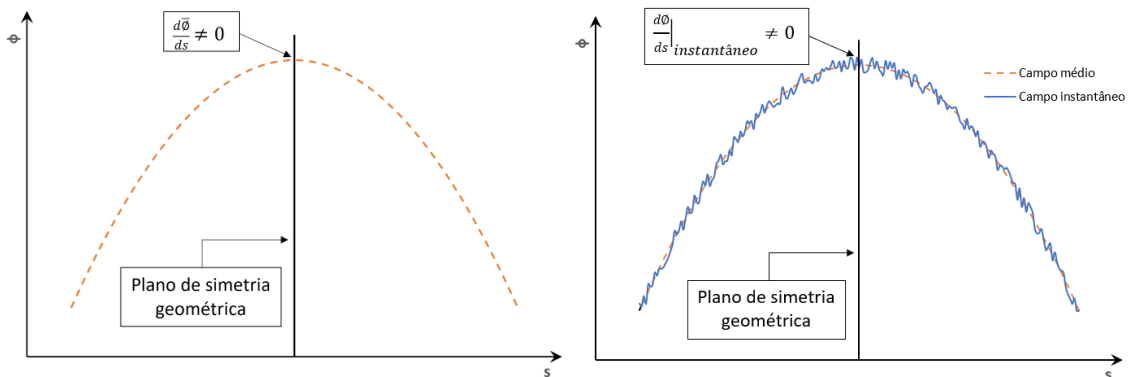


Figura 3.3: Gráficos das distribuições do campo médio e instantâneo na vizinhança de um determinado plano de simetria geométrica.

Sendo assim, estas flutuações fazem com que na vizinhança das superfícies de simetria

geométrica as funções dos vários campos do escoamento não sejam perfeitamente simétricas. Este detalhe tem implicações no escoamento, uma vez que o mesmo provoca uma diminuição da turbulência e, conseqüentemente, a mistura através do plano de simetria geométrica também diminui, fazendo com que o jato de combustível se prolongue longitudinalmente mais do que o suposto. A capacidade que o queimador tem de misturar os componentes é um dos aspectos mais importantes e determinantes para o sucesso da queima, principalmente tratando-se de um combustível de baixo poder calorífico.

Sendo assim, tendo em conta este aspecto seria mais correto utilizar toda a secção transversal do queimador. No entanto, isso iria implicar um aumento considerável do tempo de computação.

É necessário então adquirir mais conhecimento sobre as implicações da implementação de condições de simetria para que se possa tomar uma decisão em relação à geometria a utilizar.

3.2 Importância do Parâmetro Adimensional y^+

Ao contrário do que acontece em muitos outros escoamentos, para o caso em estudo o parâmetro adimensional y^+ não é muito relevante. Este parâmetro torna-se relevante em situações em que se pretende prever o local onde ocorre a separação do escoamento. No entanto, neste escoamento os pontos de separação são determinados geometricamente, como é possível observar na Figura 3.4 (ponto de separação marcado a vermelho).

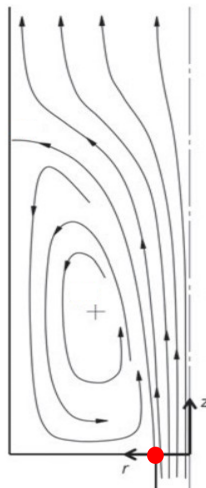


Figura 3.4: Identificação do ponto de separação, a vermelho, no escoamento num plano meridional de um queimador com um jato central único. Adaptado de [30].

3.3 Estudo Isotérmico

Nesta secção é apresentado o estudo isotérmico do queimador apresentado na secção 3.1. Este estudo é feito, como o próprio nome indica, sem combustão, mas com mistura de

metano e ar.

Com o intuito de perceber as dimensões das consequências da implementação de condições de fronteira de simetria optou-se pela implementação de três configurações diferentes. Utilizaram-se duas configurações onde o domínio computacional é um quarto do queimador, ou seja, o correspondente a 90° da secção transversal do mesmo, sendo que a diferença entre estas duas configurações é que numa os orifícios da entrada de combustível são intersetados pelas fronteiras de simetria ao contrário do que acontece na outra. Por fim, implementou-se também todo o queimador para comparar com os outros dois casos. Na Figura 3.5 são apresentadas as secções transversais das três configurações utilizadas.

3.3.1 Condições de Fronteira

Em quaisquer simulações numéricas é fundamental a definição das condições de fronteira aplicadas. As condições de fronteira utilizadas neste estudo são as seguintes: entrada de ar e combustível; saída; paredes e simetria (situação $i1$ e $i2$). Consideraram-se os valores utilizados no procedimento experimental 1i realizado por Veríssimo *et al.* [50].

A entrada de ar faz-se através de um tubo com diâmetro interior (d_0) de 10 mm com uma velocidade de injeção (U_{ar}) de 48,1 m/s. Relativamente às propriedades do ar e do combustível, na entrada, consideram-se que estes se encontram à temperatura ambiente (T_0) de 25°C. Tendo em conta estes parâmetros, o caudal mássico de ar é de $4,4 \times 10^{-3}$ kg/s.

A injeção de combustível é realizada através dos 16 orifícios com diâmetro interior de 2 mm a uma velocidade de injeção de 6,2 m/s (U_{comb}). Ambas as entradas apresentam um comprimento de 80 mm.

Relativamente às condições de fronteira na saída, optou-se pela implementação de uma condição de fronteira na saída do tipo *pressure outlet*, que impõe uma pressão constante na fronteira, igual a 0 (pressão relativa) para o caso em estudo. De referir que ainda é preciso definir as espécies do fluido exterior, que para esta situação são as espécies que constituem o ar (nitrogénio e oxigénio, maioritariamente).

No que diz respeito às condições de fronteira aplicadas na parede, considera-se que junto das paredes não existe escorregamento, o que é equivalente a dizer que a velocidade junto da parede é igual a 0.

Para além disto, é importante voltar a frisar que para este tipo de escoamentos o parâmetro adimensional y^+ não é relevante, pelos motivos apresentados em 3.2.

Por último implementaram-se condições de simetria nas superfícies de simetria para as configurações $i1$ e $i2$.

3.3.2 Esquema Numérico

Nas simulações realizadas em condições isotérmicas optou-se por utilizar um esquema SIMPLE (*Semi-Implicit Method for Pressure-linked Equations*), que contempla um algoritmo

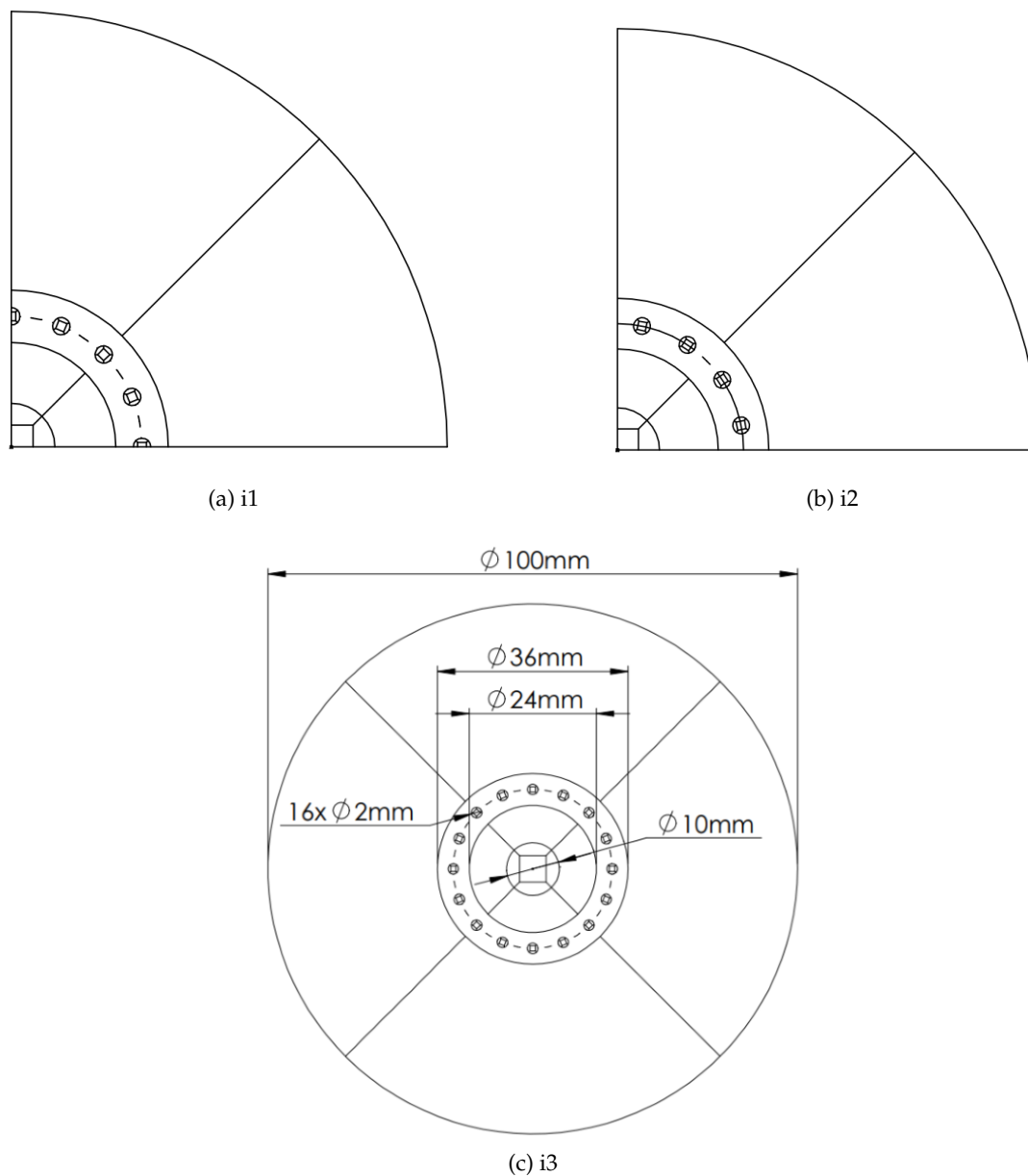


Figura 3.5: Secções transversais das 3 configurações estudadas: *i1*, *i2*, *i3*. Onde se destaca que a diferença entre a configuração *i1* e *i2* encontra-se no facto de em *i1* os orifícios de entrada de combustível serem intersecados pelas pelas fronteiras de simetria, ao contrário do que acontece em *i2*.

de acoplamento entre pressão e velocidade. Para a discretização espacial utilizaram-se algoritmos de segunda ordem para a pressão, momento, energia cinética turbulenta, taxa de dissipação turbulenta e espécies. Para o gradiente utilizou-se um algoritmo que se baseia em células de mínimos quadrados (*least squares cell based*).

3.3.3 Malha de Volumes Finitos

A **Malha de Volumes Finitos (MVF)** gerada é na sua maioria estruturada (*Map*), no entanto, é necessário que esta seja não estruturada na zona em forma de disco que envolve as 16 entradas de combustível. Na Figura 3.6 e 3.7 apresentam-se a secção transversal e longitudinal da **MVF** utilizada para a configuração *i1*. Procurou-se refinar mais a **MVF** na zona de entrada dos reagentes na câmara de combustão e próximo das zonas do **CR** e do **PR**. Para refinar mais a **MVF** nestas zonas dividiu-se o queimador em várias zonas e utilizaram-se fatores de *Bias*.

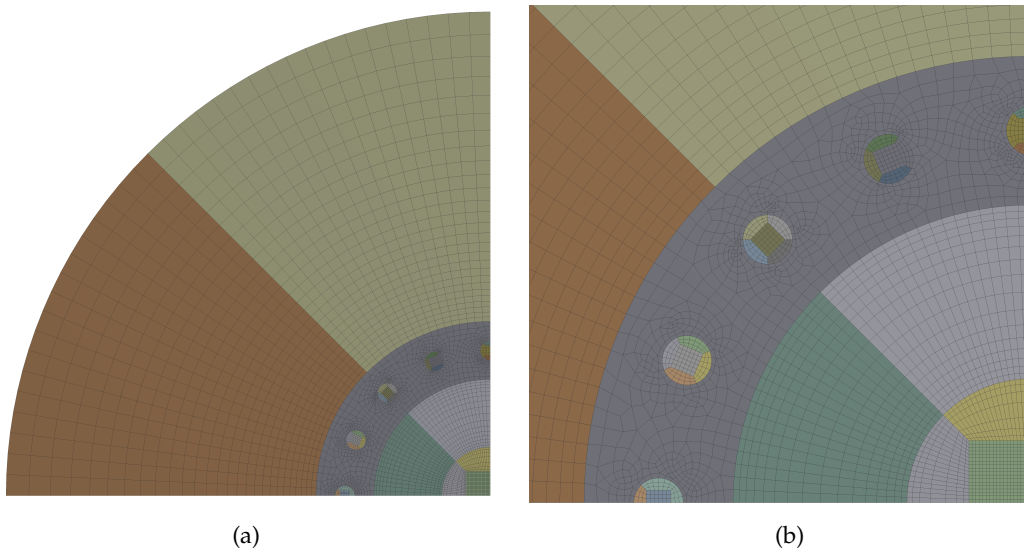


Figura 3.6: Malha da secção transversal: (a) toda a secção; (b) vista aproximada da entrada de ar.

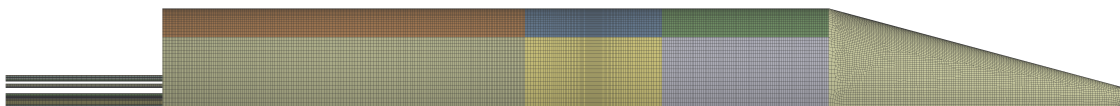


Figura 3.7: Malha da secção longitudinal da câmara de combustão.

Com o objetivo de determinar se a **MVF** gerada influencia a precisão da solução do problema realizou-se um **Estudo de Independência da Malha (EID)**. Como referido anteriormente, neste estudo utilizou-se o modelo de turbulência *k – ε Standard*. Este estudo também permite perceber qual o número mínimo de elementos que permite uma boa conjugação entre a precisão dos resultados e o tempo computacional necessário para atingir a convergência das simulações.

3.3.4 Estudo de Independência da Malha

Para o EID utilizou-se a configuração *i1* e tiveram-se em conta os seguintes quatro parâmetros:

- Cota longitudinal do CR (x_{CR});
- Coordenada radial do CR (r_{CR});
- Cota longitudinal do PR (x_{PR});
- Cota longitudinal onde a velocidade axial atinge metade do valor da velocidade de injeção ($x_u/U_{inj}=0,5$), com $U_{inj} = 48,1\text{m/s}$.

Este estudo tem como objetivo determinar qual o número de elementos da malha (N) a partir do qual os resultados destes quatro parâmetros passam a ser independentes do número de elementos da malha.

Realizaram-se 6 simulações com o objetivo de estudar a independência da malha. A única diferença entre estas malhas é o número de elementos utilizados, sendo que todos os restantes parâmetros se mantêm inalteráveis. Na Tabela 3.1 é apresentado o número de elementos de cada uma das malhas utilizadas.

Tabela 3.1: Número de elementos das seis malhas utilizadas.

Malha	Nº Elementos
1	120 208
2	603 697
3	884 549
4	1 393 468
5	1 887 465
6	4 054 479

No que diz respeito à convergência, é importante referir que todas as simulações convergiram, tendo os resíduos das diferentes variáveis atingido um patamar.

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados obtidos nas seis simulações para os quatro parâmetros, em milímetros. As cotas longitudinais são em relação à entrada da câmara de combustão.

Tendo em conta estes valores obtiveram-se os gráficos das Figuras 3.8 e 3.9. Os gráficos da Figura 3.8 dizem respeito às cotas longitudinais (x) do centro da zona de recirculação (CR), do ponto de recolamento (PR) e do ponto onde a velocidade segundo x (u) atinge metade do valor da velocidade de injeção (U_{inj}), em função do número de elementos da malha (N). Por sua vez, o gráfico da Figura 3.9 diz respeito à cota radial do ponto de recirculação (CR), mais uma vez, em função do número de elementos da malha (N). Estes

Tabela 3.2: Resultados obtidos nas seis simulações para os quatro parâmetros considerados, em milímetros.

Malha	$x_{CR}(mm)$	$r_{CR}(mm)$	$x_{PR}(mm)$	$x_u/U_{inj}=0,5(mm)$
1	144,28	29,88	282,92	123,69
2	145,34	30,02	284,30	121,98
3	147,26	30,09	287,11	123,61
4	147,49	30,16	286,88	123,75
5	147,91	30,14	287,56	123,69
6	147,85	30,18	287,44	124,21

gráficos são fundamentais para que se perceba de forma mais intuitiva quando é que se atinge a independência da malha.

É então possível concluir que os resultados convergiram a partir dos cerca de oitocentos mil elementos da malha. Sendo assim, a malha com menor número de elementos e para a qual existe independência dos resultados é a malha nº3. No entanto, como se sabe à partida que a situação com combustão é bastante mais complexa que a situação isotérmica, optou-se pela utilização da seguinte malha, ou seja, a nº4, para a realização da comparação com as outras configurações e estudos com reação química.

3.3.5 Parâmetros de Qualidade da MVF

De modo a obter resultados mais precisos é importante que a MVF tenha boa qualidade. Existem alguns critérios que permitem avaliar a qualidade de uma MVF, tendo-se considerado na presente dissertação os seguintes critérios: qualidade ortogonal, rácio de distorção e rácio de aspeto. Na Tabela 3.3 são apresentados os valores destes três parâmetros de qualidade para a malha nº4. Pode-se concluir que a malha tem na generalidade bons parâmetros de qualidade, apesar de não ser totalmente estruturada.

Tabela 3.3: Parâmetros de qualidade da MVF nº4.

Número de elementos	1 393 468
Qualidade ortogonal média	0,96059
Rácio de distorção médio	0,11933
Rácio de aspeto médio	4,5406

3.3.6 Comparação dos Resultados das 3 Configurações

De seguida realizaram-se simulações utilizando parâmetros de malha iguais aos da malha nº4 (*i1*) para os domínios *i2* e *i3*. Na Tabela 3.4 são apresentados os resultados obtidos através da utilização dos três domínios computacionais considerados anteriormente.

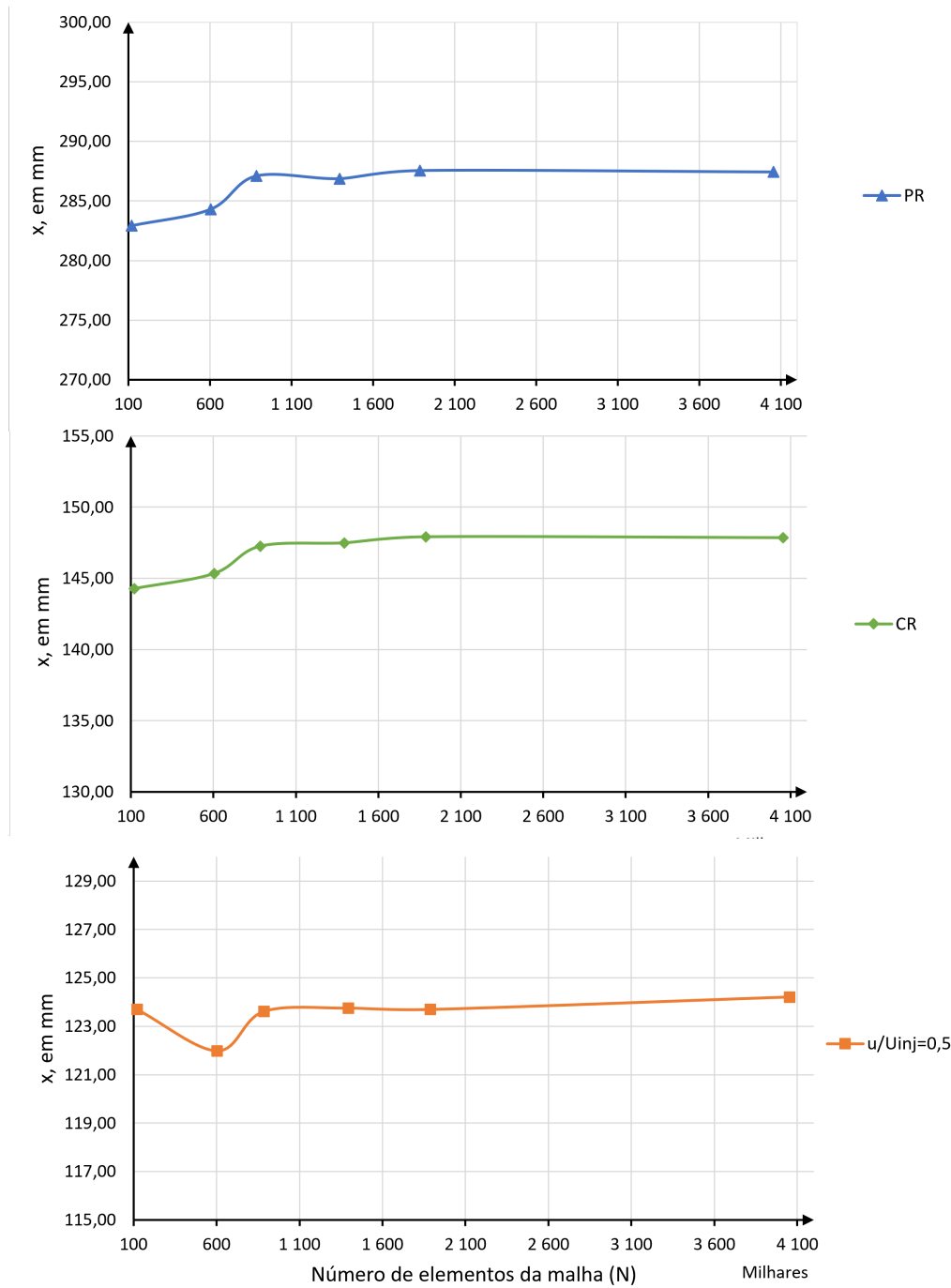


Figura 3.8: Gráfico da evolução dos parâmetros que dizem respeito à cota longitudinal do centro da zona de recirculação (CR), do ponto de recolamento (PR) e do ponto onde a velocidade segundo x (u) atinge metade do valor da velocidade de injeção (U_{inj}), em função do número de elementos da malha (N).

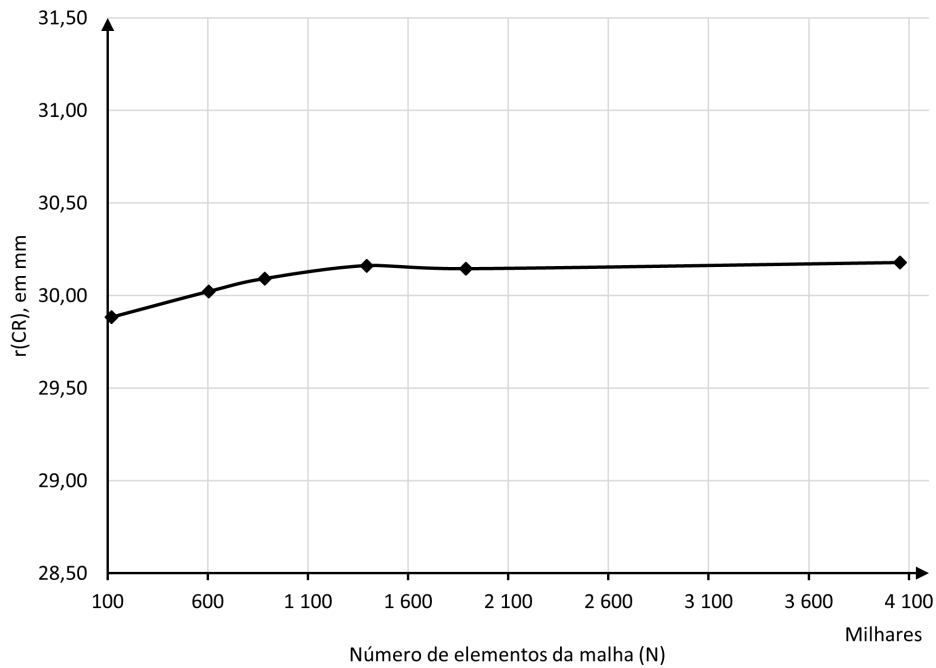


Figura 3.9: Gráfico da evolução do parâmetro que indica a cota radial do centro da zona de recirculação (CR) em função do número de elementos da malha (N).

Tabela 3.4: Resultados obtidos utilizando os três domínios computacionais considerados para os quatro parâmetros utilizados para o estudo de independência da malha.

Domínio	$x_{CR}(mm)$	$r_{CR}(mm)$	$x_{PR}(mm)$	$x_u/U_{inj}=0,5(mm)$
$i1$	147,49	30,16	286,88	123,75
$i2$	148,32	29,03	290,40	124,51
$i3$	147,18	30,14	286,31	123,86

A seguir calcularam-se os erros relativos aos resultados obtidos utilizando toda a geometria do queimador ($i3$) para as outras duas configurações estudadas ($i1$ e $i2$). Estes resultados são apresentados na Tabela 3.5. É utilizado como referência a situação em que o domínio computacional é todo o queimador pois neste não são implementadas condições de simetria, o que como referido anteriormente origina erros.

Tabela 3.5: Erros relativos, em valor absoluto, aos resultados obtidos através da utilização de todo o queimador para as outras duas configurações estudadas ($i1$ e $i2$).

Domínio	x_{CR}	r_{CR}	x_{PR}	$x_u/U_{inj}=0,5$
$i1$	0,21%	0,08%	0,20%	0,09%
$i2$	0,77%	3,69%	1,43%	0,52%

Tendo em conta as dimensões dos elementos da malha nesta zona, pode-se concluir que

todas as diferenças nos resultados são totalmente desprezáveis, à exceção do resultado de x_{PR} para $i2$. Isto deve-se ao facto de este apresentar uma diferença em relação ao resultado obtido com $i3$ superior à dimensão dos elementos da malha nesta região.

3.3.7 Conclusões do Estudo Isotérmico

Apesar de os resultados obtidos utilizando o domínio $i2$ apresentarem maiores desvios em relação aos obtidos com o domínio $i3$ (360°) quando comparado com os resultados do domínio $i1$, optou-se por utilizar o domínio $i2$ para as simulações com combustão. Esta decisão prende-se com o facto de o fenómeno apresentado e descrito em 3.1.2.2 já ter sido observado no trabalho de Vaz *et al.* [52], onde é possível verificar que os jatos intersetados pela fronteira de simetria apresentam velocidades superiores às dos restantes jatos, como expectado.

Por outro lado, tem-se que as 16 entradas de combustível discretas podem causar flutuações na localização dos pontos notáveis ao longo da parede da câmara de combustão. Sendo assim, seria interessante comparar os gráficos da distribuição da cota longitudinal do PR ao longo da parede do queimador das três configurações. Esta comparação permitiria fazer uma análise mais profunda, de modo a determinar qual das configurações, $i1$ ou $i2$, se aproxima mais do caso com 360° ($i3$). Estes gráficos podem ser obtidos através dos valores da tensão de corte segundo x , que sofre uma mudança de sentido precisamente na localização do PR, sendo assim possível obter as coordenadas destes pontos.

Apresenta-se na Figura 3.10, uma vista 3D de detalhe da zona de entrada na câmara de combustão, onde é possível observar as linhas de corrente, coloridas de acordo com a fração mássica de CH_4 ($\text{kg}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{mist.}}$). Desta imagem pode-se concluir que a geometria do queimador permite uma boa mistura entre o combustível e o oxidante, algo fundamental para a eficiência da combustão, principalmente tendo em conta que se trata da combustão de um combustível com baixo poder calorífico.

3.4 Estudos com Reação Química

Nesta secção é apresentada a modelação numérica utilizada nos estudos com reação química. Consideram-se 9 parâmetros relevantes que se apresentam de seguida. Tendo em conta estes 9 parâmetros, fizeram-se três estudos com propósitos diferentes.

- Velocidade de entrada do ar (V_{ar});
- Velocidade de entrada do combustível (V_{comb});
- Razão de equivalência (ϕ);
- Potência injetada (P_{inj});
- Calor perdido nas paredes laterais (q''_{parede});

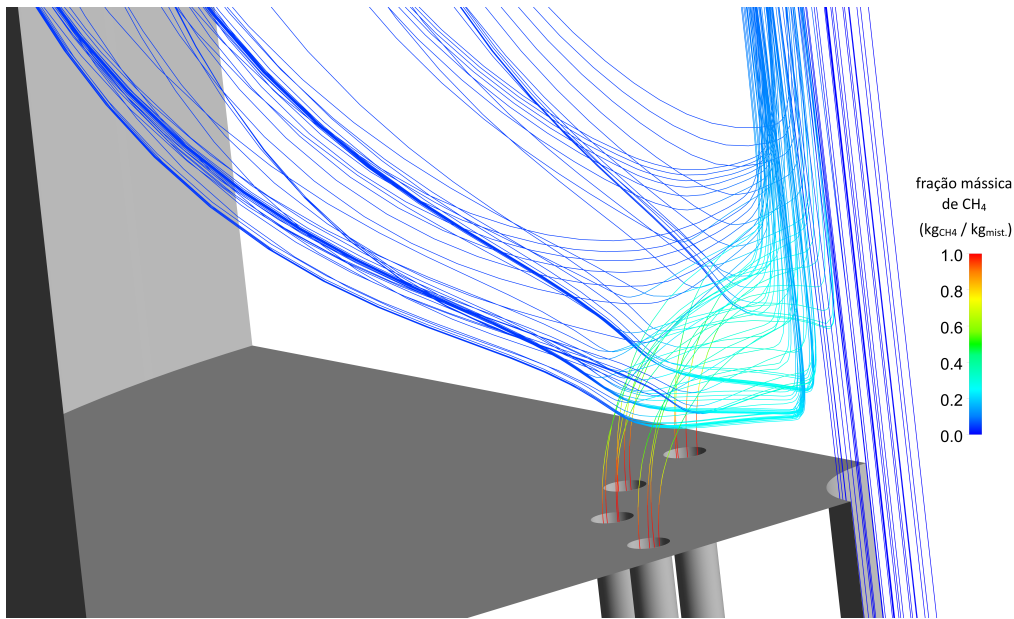


Figura 3.10: Vista aproximada da zona de entrada na câmara de combustão, onde é possível observar as linhas de corrente, coloridas de acordo com a fração mássica de CH_4 ($kg_{\text{CH}_4}/kg_{\text{mist.}}$) [53].

- Temperatura de entrada do ar (T_{ar});
- Teor de CH_4 , em percentagem;
- Teor de CO_2 , em percentagem;
- Teor de H_2 , em percentagem;

Importante referir que nestes estudos apenas se variam os parâmetros que se pretendem estudar, para ter a certeza que as mudanças na chama se devem apenas e só às alterações efetuadas nesse mesmo parâmetro estudado. Para poder comparar as várias simulações efetuadas é também preciso verificar que todas atingiram a convergência, algo que foi tido em conta.

A condição de saída é igual à utilizada no estudo isotérmico (3.3.1). Considerou-se que na condição nominal de funcionamento as perdas de calor através das paredes laterais da câmara de combustão, q''_{parede} , são iguais a 2 kW, o que corresponde a 18724 W/m². Também para este caso se utilizaram condições de simetria, uma vez que se utiliza a configuração *i2*.

O esquema numérico utilizado nestas simulações é também do tipo SIMPLE, tendo-se optado pela utilização de algoritmos de primeira ordem para todas as discretizações à exceção da pressão e do gradiente, onde se utilizou um algoritmo de segunda ordem e um baseado nas células de mínimos quadrados, respetivamente. A opção pela utilização de algoritmos de primeira ordem tem como objetivo diminuir o tempo de computação, algo bastante importante para compensar o facto de ser estar a utilizar um mecanismo de reação detalhado (49 espécies e 279 reações).

Como referido anteriormente, utilizou-se uma malha com parâmetros iguais aos da malha nº4, para a configuração *i2*, para os estudos com reação química.

Importante reiterar ainda que se está a utilizar o modelo de combustão sem pré-mistura para sistemas não adiabáticos do *Ansys Fluent* que tem por base a teoria da fração de mistura, utilizando o mecanismo de combustão GRI-Mech 2.11.

Para simular o biogás utilizou-se uma mistura de 60% CH_4 e 40% de CO_2 , em termos molares

3.4.1 Efeito da Variação da Composição do Combustível

Neste estudo realizaram-se 3 simulações com o objetivo de perceber quais as consequências na chama gerada, provocadas pela adição de CO_2 ao CH_4 , de modo a obter um combustível similar ao biogás, e a adição de H_2 ao biogás. Fez-se uma primeira simulação onde o combustível é apenas CH_4 . De seguida realizou-se uma outra simulação onde se adiciona CO_2 ao CH_4 , de modo a simular a combustão de biogás. Por último, simulou-se a adição de H_2 ao biogás.

Na Tabela 3.6 são apresentados os parâmetros utilizados nas 3 simulações realizadas para este estudo.

Tabela 3.6: Parâmetros utilizados nas 3 simulações do estudo que pretende perceber quais as consequências da adição da variação da composição do combustível.

Caso	1	2	3
CH_4 (%)	100	60	45
CO_2 (%)	0	40	30
H_2 (%)	0	0	25
P_{inj} (kW)	10	10	10
ϕ	0,336	0,336	0,336
V_{comb} (m/s)	6,2	8,15	11,39
V_{ar} (m/s)	113,2	111,11	77,47
q''_{parede} (kW)	2	2	2
T_{ar} (K)	673,15	673,15	673,15
T_{comb} (K)	300	300	300

Ressalta-se ainda que os valores apresentam alguns erros, nomeadamente no que diz respeito ao cálculo da razão de equivalência, o que tem impacto nos valores de outros parâmetros. O erro no cálculo da razão de equivalência advém do facto de se ter utilizado a massa volúmica do ar à temperatura ambiente ao invés de utilizar a massa volúmica do ar à temperatura de entrada do mesmo ($T_{ar} = 673,15$ K). Sendo assim, deveria ter-se utilizado massa volúmica do ar igual a $0,52 \text{ kg/m}^3$ e não os $1,2 \text{ kg/m}^3$. Ao utilizar o valor correto da massa volúmica do ar, obtém-se uma razão de equivalência igual a 0,768, para o Caso 1, como se verifica pela seguinte expressão.

$$\phi = \frac{\left(\frac{m_{comb}}{m_{ox}}\right)}{\left(\frac{m_{comb}}{m_{ox}}\right)_{est}} = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{ox}}\right)}{\left(\frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{ox}}\right)_{est}} = \frac{\frac{V_{comb} \times \pi \times r_{comb}^2 \times 16 \times \rho_{comb}}{V_{ar} \times \pi \times r_{ar}^2 \times \rho_{ar}}}{0,058} = \frac{\frac{6,2 \times \pi \times 0,001^2 \times 16 \times 0,66}{113,2 \times \pi \times 0,005^2 \times 0,52}}{0,0580} \Leftrightarrow \phi = 0,768 \quad (3.1)$$

Tendo isto, mantendo a razão de equivalência igual para os 3 casos, as velocidades de entrada do ar, V_{ar} , terão também que sofrer alterações, ficando V_{ar} igual a 108,4 e 31,6 m/s para os Casos 2 e 3, respetivamente.

Estes erros têm consequências nas conclusões que se podem retirar deste estudo como será abordado mais à frente neste trabalho.

3.4.2 Efeito da Diminuição da Temperatura de Entrada do Ar

Fez-se uma simulação (Caso 4) com o objetivo de perceber se a temperatura de entrada do ar (T_{ar}) tem uma influência significativa na chama obtida. Utilizou-se para comparação com o Caso 2, onde a T_{ar} é igual a 673,15 K, um caso onde a T_{ar} diminui para 400K. À semelhança do Caso 2, nesta simulação o combustível utilizado é biogás (60% CH_4 e 40% CO_2). No entanto, neste estudo cometeu-se novamente o mesmo erro, ou seja, não se consideraram os impactos que a diminuição da T_{ar} tem na massa volúmica do ar e, consequentemente, na razão de equivalência. A diminuição de T_{ar} provoca um aumento da massa volúmica do ar o que implica um aumento do caudal mássico do mesmo e, consequentemente, uma diminuição da razão de equivalência. Sendo assim, de modo a manter a razão de equivalência igual à utilizada no Caso 2 dever-se-ia ter procedido a uma diminuição da velocidade de entrada do ar, V_{ar} , de modo a que:

$$V_{ar,4} = \frac{\rho_{ar,673,15K}}{\rho_{ar,400K}} \times V_{ar,2} = \frac{0,52}{0,88} \times V_{ar,2} = 0,59V_{ar,2} \quad (3.2)$$

Este aspeto tem consequências nas conclusões que se podem retirar deste estudo como será abordado mais à frente. No entanto, pretende-se perceber se ao diminuir a T_{ar} a chama obtida é mais ou menos estável e se existe um aumento ou diminuição da eficiência da combustão. Se a eficiência da combustão baixar consideravelmente, ou seja, a combustão ser mais incompleta, surge o interesse de estudar a adição de H_2 para gamas inferiores de T_{ar} .

3.4.3 Efeito de Variações na Razão de Equivalência

Por último, estudou-se a influência da razão de equivalência (ϕ) utilizada. Para tal fizeram-se 3 simulações utilizando biogás como combustível. No Caso 5 utilizou-se uma razão de equivalência de 0,95, ou seja, muito próximo das condições de estequiometria ($\phi = 1$). De seguida, fez-se a simulação do Caso 6 onde se aplicam condições próximas do limite de flamabilidade do metano, ou seja, utilizando 10% (v/v) de CH_4 em ar e dióxido de carbono. Tendo isto em conta, para o Caso 6 a razão de equivalência é igual a 0,235.

Por último, para o Caso 7 considera-se um caudal mássico de ar ($\dot{m}_{ar}$) intermédio entre os $\dot{m}_{ar}$ dos Casos 5 e 6, tendo-se então obtido uma razão de equivalência para o Caso 7 de 0,377. Na Tabela 3.7 é possível observar os parâmetros utilizados nos Casos 5, 6 e 7, onde se pode verificar que a variação da razão de equivalência é obtida através de mudanças na velocidade de entrada do ar (V_{ar}).

Tabela 3.7: Parâmetros utilizados nas 3 simulações do estudo que pretende perceber quais as consequências da variação da razão de equivalência (ϕ).

Caso	5	6	7
CH_4 (%)	60	60	60
CO_2 (%)	40	40	40
H_2 (%)	0	0	0
$P_{inj}(\text{kW})$	10	10	10
ϕ	0,950	0,235	0,377
$V_{comb}(\text{m/s})$	8,15	8,15	8,15
$V_{ar}(\text{m/s})$	37,91	159,58	59,04
$q''_{parede}(\text{kW})$	2	2	2
$T_{ar}(\text{K})$	673,15	673,15	673,15
$T_{comb}(\text{K})$	300	300	300

Depois de analisar os resultados destas 3 simulações, se se verificar uma diminuição significativa das características de combustão nas condições próximas do limite de flama-bilidade do metano, pode surgir o interesse de estudar quais os impactos provocados pela adição de hidrogénio mantendo a mesma razão de equivalência.

Mais uma vez, à semelhança do estudo da variação da composição do combustível, no cálculo da razão de equivalência utilizou-se, de forma incorreta, a massa volúmica do ar à temperatura ambiente e não à T_{ar} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das simulações. Começa-se por abordar o estudo da variação da composição do combustível (secção 3.4.1), seguindo-se os estudos da diminuição da temperatura de entrada do ar (secção 3.4.2) e das variações na razão de equivalência (secção 3.4.3).

A análise dos resultados é feita com base em dois parâmetros: a fração molar de CO na saída da câmara de combustão, em percentagem (% v/v $\text{CO}_{\text{saída}}$) e a temperatura na saída da câmara de combustão ($T_{\text{saída}}$). A fração molar de CO e a temperatura dos gases na saída da câmara de combustão são parâmetros relevantes porque revelam se a combustão ocorreu de forma mais ou menos perfeita.

Por um lado, como o CO não é um produto da combustão do CH_4 ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), quanto mais elevada for a fração molar de CO na saída mais incompleta foi a reação de combustão que se deu, o que indica que terá existido uma parte significativa de combustível que não reagiu completamente.

Por outro lado, a $T_{\text{saída}}$ também indica se a reação química se deu de forma mais ou menos completa. Tendo em conta que a potência injetada (P_{inj}) é igual para todas as situações e que as perdas de calor através das paredes também o são, quanto mais elevada for a $T_{\text{saída}}$ mais completa terá sido a reação química.

4.1 Efeito da Variação da Composição do Combustível

Como referido na secção 3.4.1, neste estudo fizeram-se três simulações (Caso 1, 2 e 3). Ainda que, os cálculos da razão de equivalência estejam errados como explicado na secção 3.4.1, optou-se por fazer uma análise dos resultados obtidos nas três simulações. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores obtidos da fração molar média de CO em percentagem (% v/v $\text{CO}_{m,\text{saída}}$) e da temperatura média ($T_{m,\text{saída}}$) ambos medidos na saída da câmara de combustão. Com base nestes valores obtiveram-se os gráficos da Figura 4.1.

Importante relembrar que, no Caso 1 é apenas utilizado como combustível o CH_4 , no Caso 2 adiciona-se CO_2 ao CH_4 de modo a simular a queima de biogás e que no Caso 3 se mistura 25% de H_2 ao biogás.

Tabela 4.1: Resultados da % v/v $CO_{m,saida}$ e da $T_{m,saida}$, em Kelvin, para as 3 simulações do estudo apresentado na secção 3.4.1.

Caso	% v/v $CO_{m,saida}$	$T_{m,saida}$ (K)
1	0,1014	2102
2	0,0104	1838
3	0,0513	1870

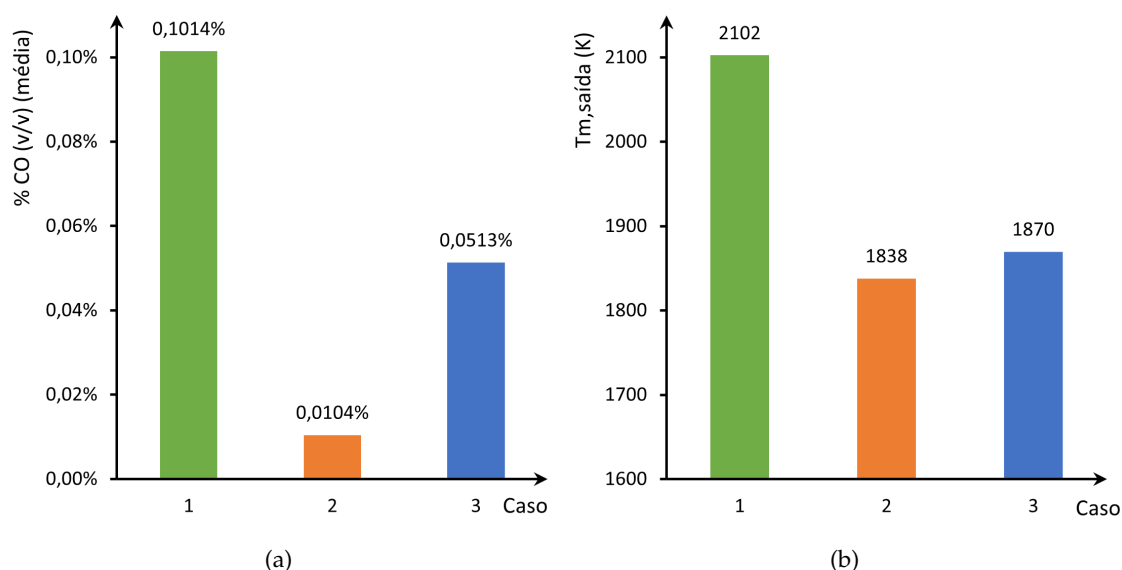


Figura 4.1: Gráficos de barras com os resultados obtidos da: (a) fração molar média de CO em percentagem (% v/v $CO_{m,saida}$) e da (b) temperatura média ($T_{m,saida}$), ambos medidos na saída da câmara de combustão para os 3 casos do estudo relativo à adição de CO_2 e de H_2 .

Relativamente à análise destes resultados, observa-se uma diminuição significativa da percentagem de CO aquando da adição de CO_2 (Caso 2) quando comparado com a queima de metano puro (Caso 1). No entanto, esta diminuição da percentagem de CO pode dever-se a outros aspetos e fatores e não a uma obrigatório melhoria da eficiência da combustão. Esta diminuição da percentagem de CO pode dever-se à possibilidade de nem sequer ter ocorrido a semi-oxidação do carbono (formação de CO) e este ter-se mantido na sua forma original, ou seja, o metano. Sendo assim, seria necessário analisar as composições, à saída, de CH_4 , CO e de outras espécies com carbono para perceber, de facto, a que é que se deve esta diminuição da percentagem de CO à saída. Esta diminuição da percentagem de CO à saída para o Caso 2 também pode estar relacionada com a diluição devida à adição de CO_2 para simular o biogás. Sendo assim, seria necessário ter em conta estes aspetos para poder tirar conclusões definitivas deste estudo.

No que diz respeito aos resultados da percentagem de CO à saída para o Caso 3, mais uma vez, não é possível tirar conclusões uma vez que este aumento da % v/v $CO_{m,saida}$ em comparação com o Caso 2 pode dever-se aos dois aspetos enumerados anteriormente.

Devem-se analisar-se as composições de CO , CH_4 e outras espécies com carbono para poder tirar conclusões relativas a este estudo.

Por sua vez, relativamente aos resultados da temperatura média na saída, observa-se uma diminuição da $T_{m,saida}$ para o Caso 2 quando comparado com o Caso 1. No entanto, esta diminuição brusca da temperatura poderá dever-se em grande parte à diluição devida à adição de CO_2 . Esta adição de CO_2 , mantendo o mesmo caudal de metano (mesma P_{inj}), implica um aumento da matéria e, portanto, ainda que a combustão se dê com a mesma eficiência, ou seja, gere a mesma quantidade de energia, é de esperar que para o Caso 2 o aumento de temperatura gerado seja inferior. Sendo assim, não se podem tirar conclusões relativas à eficiência da combustão tendo apenas em conta estes aspetos. O mesmo acontece para o Caso 3, onde não se pode concluir que o aumento da $T_{m,saida}$ esteja diretamente relacionada com um aumento da eficiência da combustão devido à adição de H_2 .

4.2 Efeito da Diminuição da Temperatura de Entrada do Ar

Relativamente ao estudo que pretende compreender qual o impacto da diminuição da temperatura de entrada do ar. Como referido na secção 3.4.2, não se teve em conta a variação da massa volúmica do ar com a temperatura e sendo assim, utilizaram-se para esta simulação (Caso 4) exatamente os mesmos parâmetros do Caso 2 (queima de biogás) à exceção da temperatura de entrada que sofre uma diminuição de 673,15K para 400K. A variação da massa volúmica do ar com a temperatura deveria ter sido tida em conta através da diminuição da V_{ar} como apresentado na secção 3.4.2. Este erro tem implicações nas conclusões que se podem retirar desta simulação, como se abordará de seguida. Na Tabela 4.2 apresentam-se os valores obtidos da fração molar média de CO em percentagem (% v/v $\text{CO}_{m,saida}$) e da temperatura média ($T_{m,saida}$) ambos medidos na saída da câmara de combustão para estes dois casos. uma vez que ao utilizar a mesma V_{ar} nos dois casos, ao diminuir a T_{ar} , a massa volúmica do mesmo aumenta e por isso para o Caso 4, com T_{ar} igual a 400 K, a massa de ar que está a entrar na câmara de combustão é, aproximadamente, 1,7 vezes superior à que está a entrar no Caso 2. Sendo assim, a diminuição da $T_{m,saida}$ para o Caso 4 poderá não estar relacionada com uma

Tabela 4.2: Resultados da % v/v $\text{CO}_{m,saida}$ e da $T_{m,saida}$, em Kelvin, para o Caso 2 ($T_{ar} = 673,15\text{K}$) e para o Caso 3 ($T_{ar} = 300\text{K}$).

Caso	T_{ar} (K)	% v/v $\text{CO}_{m,saida}$	$T_{m,saida}$ (K)
2	673,15	0,0104	1838
4	300	0,0000	1141

Relativamente a estes resultados, observa-se uma diminuição da percentagem de CO para o Caso 4 quando comparado com o Caso 2. Ainda assim, mais uma vez, não se pode retirar qualquer tipo de conclusão uma vez que esta diminuição % v/v $\text{CO}_{m,saida}$ poderá

não estar diretamente relacionada com um aumento da eficiência da combustão, pelos motivos mencionados em 4.1.

Ao utilizar a mesma V_{ar} nos dois casos, ao diminuir a T_{ar} , a massa volúmica do mesmo aumenta e por isso para o Caso 4, com T_{ar} igual a 400 K, a massa de ar que está a entrar na câmara de combustão é, aproximadamente, 1,7 vezes superior à que está a entrar no Caso 2. Sendo assim, a diminuição da $T_{m,saida}$ para o Caso 4 poderá não estar relacionada com uma diminuição da eficiência da combustão, mas sim, com a diluição que advém do facto de estar a entrar mais massa de ar na câmara de combustão. Sendo assim, seria necessário ter em conta outros aspetos e fazer uma análise mais profunda para poder tirar qualquer tipo de conclusões. Ainda assim, fez-se uma outra simulação onde se adiciona 25% em termos molares de H_2 ao biogás. Os resultados obtidos indicam que a $T_{m,saida}$ para o caso com H_2 é de 1459K, ou seja, um aumento de cerca de 28% face aos 1141K obtidos sem a adição de H_2 .

4.3 Efeito de Variações na Razão de Equivalência

Relativamente ao estudo do impacto das variações da razão de equivalência na eficiência da combustão, são apresentados na Tabela 4.3 os valores da ϕ , da fração molar média de CO em percentagem (% v/v $CO_{m,saida}$) e da temperatura média ($T_{m,saida}$) na saída da câmara de combustão para os casos 5, 6 e 7 apresentados em 3.4.3.

Tabela 4.3: Resultados da % v/v $CO_{m,saida}$ e da $T_{m,saida}$, em Kelvin, para os Casos 5, 6 e 7 com os respetivos combustíveis e ϕ utilizados.

Caso	Combustível	ϕ	% v/v $CO_{m,saida}$	$T_{m,saida}$ (K)
5	Biogás	0,950	0,0953	1779
6	Biogás	0,235	0,0006	1621
7	Biogás	0,377	0,0233	1742

Com base nestes valores obtiveram-se os gráficos da Figura 4.2, onde se apresenta a evolução da fração molar média de CO em percentagem (% v/v $CO_{m,saida}$) e da temperatura média ($T_{m,saida}$) na saída da câmara de combustão em função de ϕ .

Observando os gráficos da Figura 4.2 é possível verificar que à medida que se aumenta a razão de equivalência a percentagem de CO à saída também aumenta. No entanto, mais uma vez, estes resultados podem não se dever diretamente com uma diminuição da eficiência da combustão, uma vez que se devem ter em conta outros aspetos como a possibilidade de o carbono ter permanecido na sua original (metano) e nem sequer ter ocorrido a semi-oxidação do mesmo de modo a formar CO. Para poder tirar conclusões relativas a este estudo é preciso analisar as composições de CO, CH_4 e outras espécies com carbono para perceber o motivo deste aumento da percentagem de CO ao aumentar a razão de equivalência.

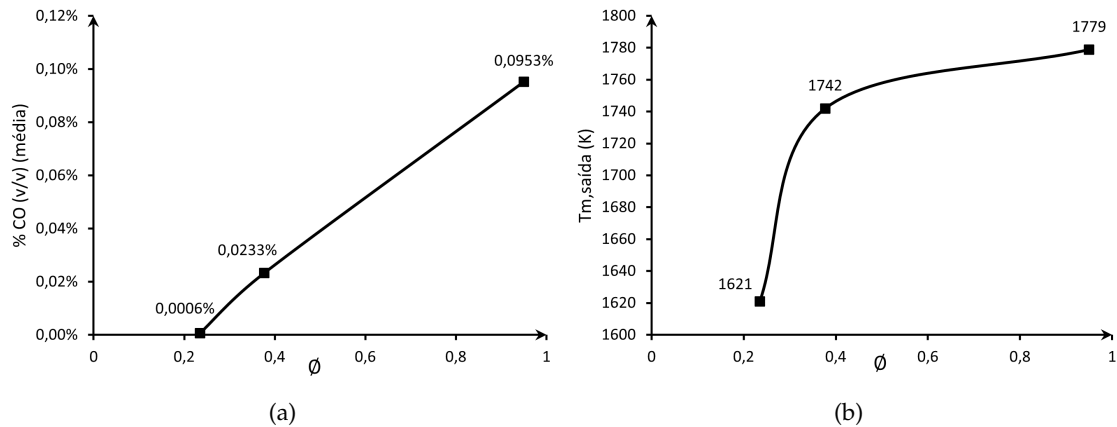


Figura 4.2: Gráficos da distribuição dos resultados obtidos da: (a) fração molar média de CO em percentagem (% v/v $CO_{m,saida}$) e da (b) temperatura média ($T_{m,saida}$), ambos medidos na saída da câmara de combustão em função da razão de equivalência, utilizando biogás como combustível.

Por sua vez, no que diz respeito aos resultados da temperatura observa-se um aumento da $T_{m,saida}$ com o aumento da razão de equivalência. Em relação a estes resultados também não se podem tirar conclusões relativas à eficiência da combustão, uma vez que o aumento da temperatura pode, por e simplesmente, dever-se à diminuição do caudal de entrada de ar, uma vez que quanto superior for a razão de equivalência superior é o caudal de ar injetado.

4.4 Outros Resultados

De seguida são apresentadas nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 as distribuições da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para os Casos 1, 2, 3, 6 e 8, respetivamente.

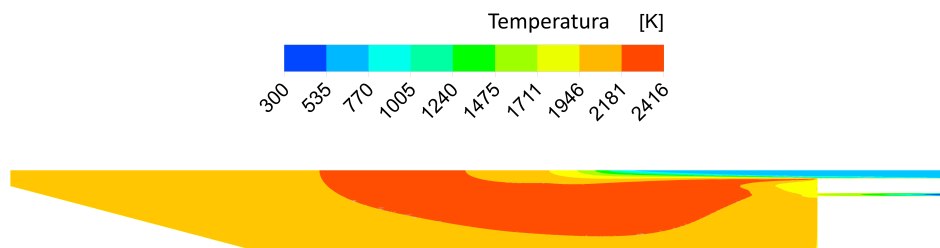


Figura 4.3: Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 1.

Da comparação entre as Figuras 4.3 e 4.4 podemos mais uma vez concluir que a adição de CO_2 ao CH_4 para reproduzir o biogás faz com que a temperatura da chama diminua e que a adição de H_2 provoca um pequeno aumento da temperatura da chama. No entanto,

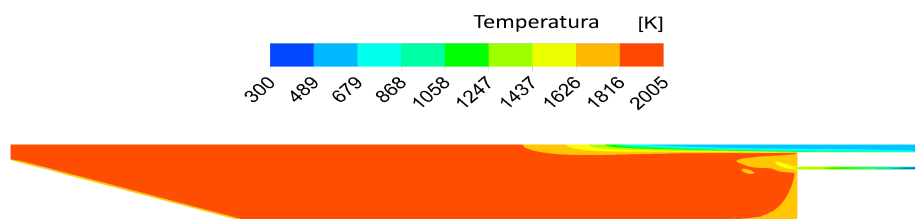


Figura 4.4: Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 2.

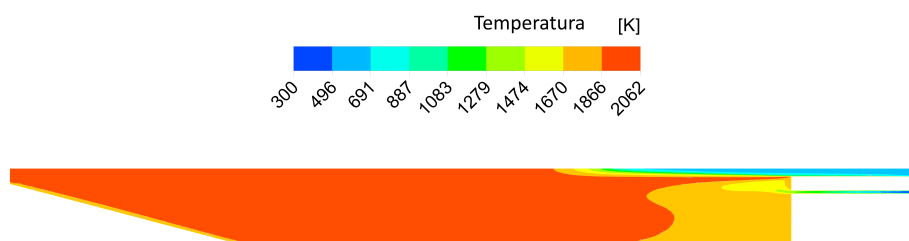


Figura 4.5: Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 3.

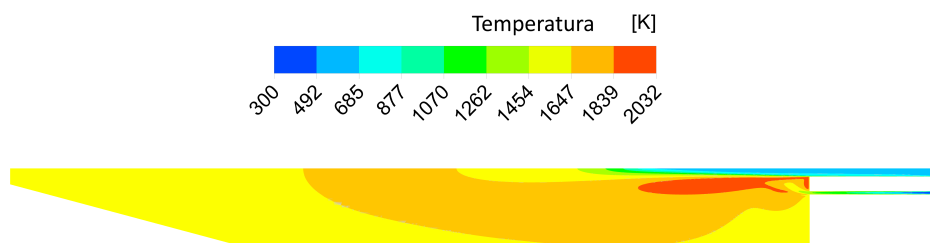


Figura 4.6: Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 6.

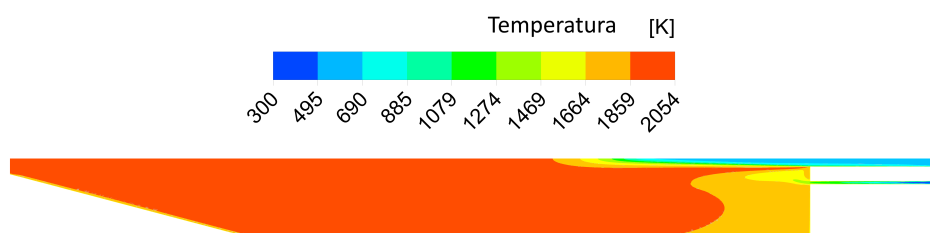


Figura 4.7: Distribuição da temperatura na secção longitudinal do queimador e câmara de combustão para o Caso 8.

é importante referir que os resultados da distribuição da temperatura das Figuras 4.4 e 4.5, que dizem respeito às simulações do Caso 2 e 3, respetivamente, são um pouco estranhos devido à alargada dimensão da zona da chama (zonas com temperaturas mais elevadas), que parece ocupar quase a totalidade da câmara de combustão. O mesmo não acontece com os resultados do Caso 1 (Figura 4.3) apesar de apenas se terem alterado os parâmetros indicados em 3.4.1.

Relativamente à Figura 4.6 (Caso 6), pode-se observar que a chama apresenta temperaturas consideravelmente mais baixas, o que é expectável uma vez que se estão a utilizar condições próximas do limite de flamabilidade do CH_4 . Na Figura 4.7, que diz respeito ao Caso 8, tem-se que a temperatura da chama aumentou em relação ao Caso 6, consequência da adição de hidrogénio. No entanto, é de notar que mais uma vez a chama da Figura 4.7 apresenta um formato e dimensões não muito vulgares, ao contrário do que acontece na Figura 4.6.

Apesar de não se conhecer ao certo qual o motivo pelo qual as chamas das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam formatos e dimensões um pouco estranhas, seria interessante utilizar um outro modelo de interação turbulência-química diferente, nomeadamente o *Eddy Dissipation Concept* ou *Eddy Dissipation* para perceber se estes resultados se mantêm ou se sofrem alterações.

CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

A primeira conclusão que se pode retirar deste trabalho é que os erros de cálculo da razão de equivalência, devido ao facto de não se ter considerado a variação da massa volúmica do ar em função da temperatura, tem impactos diretos nos resultados e consequentemente nas conclusões que se podem retirar dos mesmos, como abordado nas secções 4.1, 4.2 e 4.3. Tendo isto, será importante num trabalho futuro refazer estas simulações tendo em conta a variação da massa volúmica do ar em função da temperatura e todas as implicações que advém de tal, em particular nos valores de razão de equivalência. Para tal devem ser tidas em conta as considerações feitas nas secções 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3.

Como referido anteriormente, é também preciso analisar as composições de CH_4 e de CO na saída da câmara de combustão para perceber e poder tirar conclusões relativas aos resultados da percentagem de CO .

Outra conclusão que se retira é que, de modo a perceber se os resultados obtidos da temperatura na saída da câmara de combustão são úteis e podem ser utilizados para analisar a eficiência da combustão é necessário perceber se as dimensões do queimador e da câmara de combustão são suficientes para que a chama se desenvolva na totalidade dentro da câmara de combustão. Uma vez que existe a possibilidade de que, devido ao queimador ter dimensões demasiado reduzidas, a chama ainda esteja em formação aquando da saída. Se isto acontecer, na secção de saída da câmara de combustão a chama ainda está em desenvolvimento e, por isso, esta ainda não atingiu a temperatura máxima, podendo levar a erros nas conclusões retiradas. Sendo assim, é importante garantir que o queimador utilizado tem dimensões suficientes para que as chamas geradas se desenvolvem totalmente antes da secção de saída da câmara de combustão, para todos os casos estudados.

Para trabalho futuro será também interessante realizar estas simulações utilizando os modelos de interação turbulência-química *Eddy Dissipation* e *Eddy Dissipation Concept* para comparar com os resultados obtidos através da teoria da fração de mistura.

Será ainda interessante realizar no futuro um estudo que vise perceber quais as consequências na eficiência do queimador provocadas por alterações na potência injetada. Para tal devem-se realizar simulações variando a potência injetada, utilizando biogás como

combustível e observar, por exemplo, a evolução das emissões de CO. É expectável que as emissões de CO aumentem de forma bastante acentuada quando a potência injetada é inferior a um determinado valor, devido à combustão incompleta que pode ocorrer quando as temperaturas da chama são baixas. Sendo assim, surge o interesse de estudar a adição de H₂ ao biogás, precisamente para a gama de valores da potência injetada onde as emissões de CO disparam. O objetivo é que a adição de H₂ melhore, mais uma vez, a eficiência da combustão permitindo reduzir significativamente as emissões CO.

Por último, é pertinente referir que a utilização dos resultados obtidos depois de realizar os trabalhos futuros mencionados anteriormente, permitirá a aplicação destes conhecimentos no desenvolvimento de tecnologias eficientes para a queima de misturas de biogás com H₂. No entanto, o desenvolvimento de cada uma destas tecnologias deverá ter como foco uma determinada indústria (indústria vidreira, indústria cerâmica, indústria do papel, entre outras), de modo a que cada uma das tecnologias seja útil para a indústria para a qual foi desenvolvida, possibilitando a criação de valor. Se possível, estas tecnologias deverão apresentar características que permitam a reutilização dos equipamentos industriais atuais, com o objetivo de reduzir os investimentos necessários e, consequentemente, atrair mais empresas para a sua implementação. Referir ainda que, apesar desta fase ainda se encontrar distante considera-se importante ter como pano de fundo as aplicações práticas de engenharia a que estes desenvolvimentos pretendem um dia dar lugar.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. M. Lourenço. *The NOVAtthesis L^AT_EX Template User's Manual*. NOVA University Lisbon. 2021. URL: <https://github.com/joaomlourenco/novathesis/raw/main/template.pdf> (ver p. i).
- [2] N. Scarlat et al. «The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts». Em: *Environmental Development* 15 (2015), pp. 3–34. ISSN: 2211-4645. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2015.03.006>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464515000305> (ver p. 1).
- [3] IEA. *Outlook for biogas and biomethane - Prospects for organic growth*. França: IEA PUBLICATIONS, 2020 (ver pp. 2, 3).
- [4] C. Wikipedia. *Biodigestor anaeróbico*. URL: https://pt.wikipedia.org/wiki/Biodigestor_anaeróbico (ver p. 2).
- [5] S. Pang. «9 - Fuel flexible gas production: Biomass, coal and bio-solid wastes». Em: *Fuel Flexible Energy Generation*. Ed. por J. Oakey. Boston: Woodhead Publishing, 2016, pp. 241–269. ISBN: 978-1-78242-378-2. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-378-2.00009-2>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782423782000092> (ver pp. 3, 4).
- [6] P. Basu. «Chapter 8 - Design of Biomass Gasifiers». Em: *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition)*. Ed. por P. Basu. Second Edition. Boston: Academic Press, 2013, pp. 249–313. ISBN: 978-0-12-396488-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00008-3>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123964885000083> (ver p. 3).
- [7] Z. Zainal et al. «Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials». Em: *Energy Conversion and Management* 42.12 (2001), pp. 1499–1515. ISSN: 0196-8904. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00078-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890400000789> (ver p. 4).

- [8] A. Al-Halbouni, H. Rahms e K. Görner. «An Efficient Combustion Concept for Low Calorific Gases». Em: *REPQJ* 1.5 (2007), pp. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.24084/repqj05.213> (ver pp. 4, 22–24).
- [9] C. Y. Zhien e K. A. Al-attab. «Design optimization of trio concept combustor geometry for low-grade biomass producer gas combustion». Em: *Energy* 238 (2022), p. 121705. ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121705>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544221019538> (ver pp. 4, 24).
- [10] S. E. Hosseini e M. A. Wahid. «Development of biogas combustion in combined heat and power generation». Em: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (2014), pp. 868–875. ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.204>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114006649> (ver p. 4).
- [11] K. Starr et al. «Life cycle assessment of biogas upgrading technologies». Em: *Waste Management* 32.5 (2012), pp. 991–999. ISSN: 0956-053X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.016>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11005861> (ver p. 4).
- [12] M. Scholz, T. Melin e M. Wessling. «Transforming biogas into biomethane using membrane technology». Em: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 17 (2013), pp. 199–212. ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.009>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112004789> (ver p. 4).
- [13] IEA. *HYDROGEN PRODUCTION AND STORAGE - RD Priorities and Gaps*. Paris: IEA PUBLICATIONS, 2006 (ver pp. 4, 5).
- [14] I. R. E. Agency. *Hydrogen*. URL: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen> (ver p. 5).
- [15] I. E. Agency. *Carbon capture, utilisation and storage*. URL: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/carbon-capture-utilisation-and-storage> (acedido em 2023) (ver p. 5).
- [16] J. Warnatz, U. Mass e R. Dibble. *Combustion*. Vol. 4th. Springer Berlin, Heidelberg, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-45363-5> (ver pp. 7, 8).
- [17] M. Moran e H. Shapiro. «Fundamentals of engineering thermodynamics». Em: *SERBIULA (sistema Librum 2.0)* 18 (1992-01). DOI: [10.1080/03043799308928176](https://doi.org/10.1080/03043799308928176) (ver p. 7).
- [18] S. McAllister, J.-Y. Chen e A. C. Fernandez-Pello. *Fundamentals of Combustion Processes*. Vol. 1. Springer New York, NY, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7943-8> (ver p. 7).

- [19] B. A. Rabee. «The effect of inverse diffusion flame burner-diameter on flame characteristics and emissions». Em: *Energy* 160 (2018), pp. 1201–1207. ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.061>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218313586> (ver p. 8).
- [20] H. Zhen et al. «Effects of nozzle length on flame and emission behaviors of multi-fuel jet inverse diffusion flame burner». Em: *Applied Energy* 88.9 (2011), pp. 2917–2924. ISSN: 0306-2619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.02.040>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911001528> (ver p. 8).
- [21] P. Basu, C. Kefa e L. Jestin. «Swirl Burners». Em: *Boilers and Burners: Design and Theory*. New York, NY: Springer New York, 2000, pp. 212–241. ISBN: 978-1-4612-1250-8. DOI: [10.1007/978-1-4612-1250-8_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1250-8_8). URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1250-8_8 (ver p. 9).
- [22] C. Baukal. *Industrial burners handbook*. Vol. 1. New York, NY: CRC Press, 2003 (ver pp. 9, 10).
- [23] *ANSYS Fluent User's Guide*. 15.0. ANSYS, Inc. Canonsburg, 2015 (ver pp. 11–13).
- [24] B. Launder e B. Sharma. «Application of the energy-dissipation model of turbulence to the calculation of flow near a spinning disc». Em: *Letters in Heat and Mass Transfer* 1.2 (1974), pp. 131–137. ISSN: 0094-4548. DOI: [https://doi.org/10.1016/0094-4548\(74\)90150-7](https://doi.org/10.1016/0094-4548(74)90150-7). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0094454874901507> (ver p. 12).
- [25] *ANSYS Fluent Theory Guide*. ANSYS, Inc. Canonsburg, PA 15317, 2021 (ver pp. 12, 13, 15–17, 19).
- [26] B. Magnussen e B. Hjertager. «On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion». Em: *Symposium (International) on Combustion* 16.1 (1977), pp. 719–729. ISSN: 0082-0784. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(77\)80366-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(77)80366-4). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078477803664> (ver p. 15).
- [27] C. Chemistry. *Mechanisms list*. <https://chemistry.cerfacs.fr/en/chemical-database/mechanisms-list/>. 2023 (ver p. 20).
- [28] C. Bowman et al. URL: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ (ver pp. 20, 58).
- [29] M. Ilbas. «The effect of thermal radiation and radiation models on hydrogen–hydrocarbon combustion modelling». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 30.10 (2005), pp. 1113–1126. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.009>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319904003362> (ver p. 21).

- [30] D. C. Vaz. «Technique to locate key points in recirculating flows, using pitot tubes.» Em: *Exp Tech* 39 (2015), pp. 58–68. DOI: <https://doi.org/10.1111/ext.12025> (ver pp. 21–23, 30).
- [31] T. Hussain, M. Talibi e R. Balachandran. «Investigating the effect of local addition of hydrogen to acoustically excited ethylene and methane flames». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.21 (2019), pp. 11168–11184. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.182>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919308407> (ver p. 25).
- [32] T. Li, F. Hampp e R. Lindstedt. «Experimental study of turbulent explosions in hydrogen enriched syngas related fuels». Em: *Process Safety and Environmental Protection* 116 (2018), pp. 663–676. ISSN: 0957-5820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.032>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582018300867> (ver p. 25).
- [33] E. Karlis et al. «H₂ enrichment of CH₄ blends in lean premixed gas turbine combustion: An experimental study on effects on flame shape and thermoacoustic oscillation dynamics». Em: *Fuel* 254 (2019), p. 115524. ISSN: 0016-2361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.107>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119308609> (ver p. 25).
- [34] B. Ge et al. «Experiment study on the combustion performance of hydrogen-enriched natural gas in a DLE burner». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.26 (2019), pp. 14023–14031. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.257>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919313448> (ver p. 25).
- [35] P. Benard et al. «Large-Eddy Simulation of a hydrogen enriched methane/air meso-scale combustor». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.4 (2017), pp. 2397–2410. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.206>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916335807> (ver p. 25).
- [36] A. Peñaranda et al. «Characterization of flame front propagation during early and late combustion for methane-hydrogen fueling of an optically accessible SI engine». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.52 (2018), pp. 23538–23557. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.167>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918334001> (ver p. 25).
- [37] J. Wang et al. «Study on the propagation characteristics of hydrogen/methane/air premixed flames in variable cross-section ducts». Em: *Process Safety and Environmental Protection* 135 (2020), pp. 135–143. ISSN: 0957-5820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.029>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582019313503> (ver p. 25).

- [38] Z. Huang et al. «Measurements of laminar burning velocities for natural gas–hydrogen–air mixtures». Em: *Combustion and Flame* 146.1 (2006), pp. 302–311. ISSN: 0010-2180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.03.003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218006000873> (ver p. 25).
- [39] M. Fairweather et al. «Turbulent burning rates of methane and methane–hydrogen mixtures». Em: *Combustion and Flame* 156.4 (2009), pp. 780–790. ISSN: 0010-2180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.02.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218009000431> (ver p. 25).
- [40] G. Hu et al. «Experimental investigation on the effects of hydrogen addition on thermal characteristics of methane/air premixed flames». Em: *Fuel* 115 (2014), pp. 232–240. ISSN: 0016-2361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.024>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113006236> (ver p. 25).
- [41] K. Alex Francis, R. Sreenivasan e V. Raghavan. «Investigation of structures and reaction zones of methane–hydrogen laminar jet diffusion flames». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.17 (2011). International Conference on Hydrogen Production (ICH2P)-2010, pp. 11183–11194. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.002>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911014376> (ver p. 25).
- [42] S. El-Ghafour, A. El-dein e A. Aref. «Combustion characteristics of natural gas–hydrogen hybrid fuel turbulent diffusion flame». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.6 (2010), pp. 2556–2565. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.049>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909019776> (ver p. 25).
- [43] H. J. Burbano, A. A. Amell e J. M. García. «Effects of hydrogen addition to methane on the flame structure and CO emissions in atmospheric burners». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 33.13 (2008). 2nd National and 1st Latin American Congress, Hydrogen and Sustainable Energy Sources, pp. 3410–3415. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.020>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908004266> (ver p. 25).
- [44] C. A. Cardona e A. A. Amell. «Laminar burning velocity and interchangeability analysis of biogas/C₃H₈/H₂ with normal and oxygen-enriched air». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.19 (2013), pp. 7994–8001. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.094>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913010185> (ver p. 25).

- [45] T. Leung e I. Wierzba. «The effect of hydrogen addition on biogas non-premixed jet flame stability in a co-flowing air stream». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 33.14 (2008). TMS07: Symposium on Materials in Clean Power Systems, pp. 3856–3862. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.030>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908004436> (ver p. 25).
- [46] H. Zhen, C. Leung e C. Cheung. «Effects of hydrogen addition on the characteristics of a biogas diffusion flame». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.16 (2013), pp. 6874–6881. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.046>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913004126> (ver p. 25).
- [47] H. Zhen, C. Leung e C. Cheung. «A comparison of the heat transfer behaviors of biogas–H₂ diffusion and premixed flames». Em: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.2 (2014), pp. 1137–1144. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.100>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991302613X> (ver p. 25).
- [48] I. Amez et al. «Experimental Study of Biogas–Hydrogen Mixtures Combustion in Conventional Natural Gas Systems». Em: *Applied Sciences* 11.14 (2021). ISSN: 2076-3417. DOI: [10.3390/app11146513](https://doi.org/10.3390/app11146513). URL: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/14/6513> (ver p. 25).
- [49] A. Veríssimo, A. Rocha e M. Costa. «Experimental study on the influence of the thermal input on the reaction zone under flameless oxidation conditions». Em: *Fuel Processing Technology* 106 (2013), pp. 423–428. ISSN: 0378-3820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.008>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382012003244> (ver pp. 27, 28).
- [50] A. Veríssimo, A. Rocha e M. Costa. «Importance of the inlet air velocity on the establishment of flameless combustion in a laboratory combustor». Em: *Experimental Thermal and Fluid Science* 44 (2013), pp. 75–81. ISSN: 0894-1777. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.05.015>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177712001616> (ver pp. 27, 31).
- [51] M. de Brito. *Turbulência*. FCT NOVA. DEMI, 2022 (ver p. 29).
- [52] D. Vaz et al. «Flameless oxidation in a gas turbine combustor model». Em: 2002-10. DOI: [10.13140/2.1.1268.5762](https://doi.org/10.13140/2.1.1268.5762) (ver p. 38).
- [53] J. Franco, D. Vaz e A. M. A. Rocha. «Simulação numérica de equipamentos de combustão de biogases de baixo poder calorífico». Poster apresentado no 1º Workshop de Combustíveis Sustentáveis (ver p. 39).

MECANISMO DE REAÇÃO GRI-MECH 2.11

Tabela A.1: Mecanismo detalhado GRI-Mech 2.11 [28].

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
1	$2O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	$1,200 \times 10^{17}$	-1,000	0,00
2	$O + H + M \rightleftharpoons OH + M$	$5,000 \times 10^{17}$	-1,000	0,00
3	$O + H_2 \rightleftharpoons H + OH$	$5,000 \times 10^4$	2,670	6290,00
4	$O + HO_2 \rightleftharpoons OH + O_2$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
5	$O + H_2O_2 \rightleftharpoons OH + HO_2$	$9,630 \times 10^6$	2,000	4000,00
6	$O + CH \rightleftharpoons H + CO$	$5,700 \times 10^{13}$	0,000	0,00
7	$O + CH_2 \rightleftharpoons H + HCO$	$8,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
8	$O + CH_2(S) \rightleftharpoons H_2 + CO$	$1,500 \times 10^{13}$	0,000	0,00
9	$O + CH_2(S) \rightleftharpoons H + HCO$	$1,500 \times 10^{13}$	0,000	0,00
10	$O + CH_3 \rightleftharpoons H + CH_2O$	$8,430 \times 10^{13}$	0,000	0,00
11	$O + CH_4 \rightleftharpoons OH + CH_3$	$1,020 \times 10^9$	1,500	8600,00
12	$O + CO + M \rightleftharpoons CO_2 + M$	$6,020 \times 10^{14}$	0,000	3000,00
13	$O + HCO \rightleftharpoons OH + CO$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
14	$O + HCO \rightleftharpoons H + CO_2$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
15	$O + CH_2O \rightleftharpoons OH + HCO$	$3,900 \times 10^{13}$	0,000	3540,00
16	$O + CH_2OH \rightleftharpoons OH + CH_2O$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
17	$O + CH_3O \rightleftharpoons OH + CH_2O$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
18	$O + CH_3OH \rightleftharpoons OH + CH_2OH$	$3,880 \times 10^5$	2,500	3100,00
19	$O + CH_3OH \rightleftharpoons OH + CH_3O$	$1,300 \times 10^5$	2,500	5000,00
20	$O + C_2H \rightleftharpoons CH + CO$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
21	$O + C_2H_2 \rightleftharpoons H + HCCO$	$1,020 \times 10^7$	2,000	1900,00
22	$O + C_2H_2 \rightleftharpoons OH + C_2H$	$4,600 \times 10^{19}$	-1,410	28950,00
23	$O + C_2H_2 \rightleftharpoons CO + CH_2$	$1,020 \times 10^7$	2,000	1900,00
24	$O + C_2H_3 \rightleftharpoons H + CH_2CO$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
25	$O + C_2H_4 \rightleftharpoons CH_3 + HCO$	$1,920 \times 10^7$	1,830	220,00
26	$O + C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3 + CH_2O$	$1,320 \times 10^{14}$	0,000	0,00
27	$O + C_2H_6 \rightleftharpoons OH + C_2H_5$	$8,980 \times 10^7$	1,920	5690,00
28	$O + HCCO \rightleftharpoons H + 2CO$	$1,000 \times 10^{14}$	0,000	0,00
29	$O + CH_2CO \rightleftharpoons OH + HCCO$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	8000,00
30	$O + CH_2CO \rightleftharpoons CH_2 + CO_2$	$1,750 \times 10^{12}$	0,000	1350,00
31	$O_2 + CO \rightleftharpoons O + CO_2$	$2,500 \times 10^{12}$	0,000	47800,00
32	$O_2 + CH_2O \rightleftharpoons HO_2 + HCO$	$1,000 \times 10^{14}$	0,000	40000,00
33	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	$2,800 \times 10^{18}$	-0,860	0,00
34	$H + 2H_2O \rightleftharpoons HO_2 + O_2$	$3,000 \times 10^{20}$	-1,720	0,00
35	$H + O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2 + H_2O$	$9,380 \times 10^{18}$	-0,760	0,00
36	$H + O_2 + N_2 \rightleftharpoons HO_2 + N_2$	$3,750 \times 10^{20}$	-1,720	0,00
37	$H + O_2 + AR \rightleftharpoons HO_2 + AR$	$7,000 \times 10^{17}$	-0,800	0,00
38	$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$	$8,300 \times 10^{13}$	0,000	14413,00
39	$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	$1,000 \times 10^{18}$	-1,000	0,00
40	$2H + H_2 \rightleftharpoons 2H_2$	$9,000 \times 10^{16}$	-0,600	0,00
41	$2H + H_2O \rightleftharpoons H_2 + H_2O$	$6,000 \times 10^{19}$	-1,250	0,00
42	$2H + CO_2 \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	$5,500 \times 10^{20}$	-2,000	0,00
43	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	$2,200 \times 10^{22}$	-2,000	0,00
44	$H + HO_2 \rightleftharpoons O + H_2O$	$3,970 \times 10^{12}$	0,000	671,00
45	$H + HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2$	$2,800 \times 10^{13}$	0,000	1068,00
46	$H + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2 + H_2$	$1,210 \times 10^7$	2,000	5200,00
47	$H + H_2O_2 \rightleftharpoons OH + H_2O$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	3600,00
48	$H + CH \rightleftharpoons C + H_2$	$1,100 \times 10^{14}$	0,000	0,00
49	$H + CH_2(+M) \rightleftharpoons CH_3(+M)$	$2,500 \times 10^{16}$	-0,800	0,00
50	$H + CH_2(S) \rightleftharpoons CH + H_2$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
51	$H + CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$	$1,270 \times 10^{16}$	-0,630	383,00
52	$2H + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	$5,500 \times 10^{20}$	-2,000	0,00
53	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	$6,600 \times 10^8$	1,620	10840,00
54	$H + HCO(+M) \rightleftharpoons CH_2O(+M)$	$1,090 \times 10^{12}$	0,480	-260,00
55	$H + HCO \rightleftharpoons H_2 + CO$	$7,340 \times 10^{13}$	0,000	0,00
56	$H + CH_2O(+M) \rightleftharpoons CH_2OH(+M)$	$5,400 \times 10^{11}$	0,454	3600,00
57	$H + CH_2O(+M) \rightleftharpoons CH_3O(+M)$	$5,400 \times 10^{11}$	0,454	2600,00
58	$H + CH_2O \rightleftharpoons HCO + H_2$	$2,300 \times 10^{10}$	1,050	3275,00
59	$H + CH_2OH(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	$1,800 \times 10^{13}$	0,000	0,00
60	$H + CH_2OH \rightleftharpoons H_2 + CH_2O$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
61	$H + CH_2OH \rightleftharpoons OH + CH_3$	$1,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
62	$H + CH_2OH \rightleftharpoons CH_2(S) + H_2O$	$6,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
63	$H + CH_3O(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
64	$H + CH_3O \rightleftharpoons H + CH_2OH$	$3,400 \times 10^6$	1,600	0,00
65	$H + CH_3O \rightleftharpoons H_2 + CH_2O$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
66	$H + CH_3O \rightleftharpoons OHCH_3(+M)$	$3,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
67	$H + CH_3O \rightleftharpoons CH_2(S) + H_2O$	$1,600 \times 10^{13}$	0,000	0,00
68	$H + CH_3OH \rightleftharpoons CH_2OH + H_2$	$1,700 \times 10^7$	2,100	4870,00
69	$H + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH + H_2$	$4,200 \times 10^6$	2,100	4870,00
70	$H + C_2H(+M) \rightleftharpoons C_2H_2(+M)$	$1,000 \times 10^{17}$	-1,000	0,00
71	$H + C_2H_2(+M) \rightleftharpoons C_2H_3(+M)$	$5,600 \times 10^{12}$	0,000	2400,00
72	$H + C_2H_3(+M) \rightleftharpoons C_2H_4(+M)$	$6,080 \times 10^{12}$	0,270	280,00
73	$H + C_2H_3 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_2$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
74	$H + C_2H_4(+M) \rightleftharpoons C_2H_5(+M)$	$1,080 \times 10^{12}$	0,454	1820,00
75	$H + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	$1,325 \times 10^6$	2,530	12240,00
76	$H + C_2H_5(+M) \rightleftharpoons C_2H_6(+M)$	$5,210 \times 10^{17}$	-0,990	1580,00
77	$H + C_2H_5 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_4$	$2,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
78	$H + C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2$	$1,150 \times 10^8$	1,900	7530,00
79	$H + HCCO \rightleftharpoons CH_2(S) + CO$	$1,000 \times 10^{14}$	0,000	0,00
80	$H + CH_2CO \rightleftharpoons HCCO + H_2$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	8000,00
81	$H + CH_2CO \rightleftharpoons CH_3 + CO$	$1,130 \times 10^{13}$	0,000	3428,00
82	$H + HCCOH \rightleftharpoons H + CH_2CO$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
83	$H_2 + CO(+M) \rightleftharpoons CH_2O(+M)$	$4,300 \times 10^7$	1,500	79600,00
84	$OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$	$2,160 \times 10^8$	1,510	3430,00
85	$2OH(+M) \rightleftharpoons H_2O_2(+M)$	$7,400 \times 10^{13}$	-0.370	0,00
86	$2OH \rightleftharpoons O + H_2O$	$3,570 \times 10^4$	2,400	-2110,00
87	$OH + HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	$2,900 \times 10^{13}$	0,000	-500,00
88	$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2 + H_2O$	$1,750 \times 10^8$	0,000	320,00
89	$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2 + H_2O$	$5,800 \times 10^{14}$	0,000	9560,00
90	$OH + C \rightleftharpoons H + CO$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
91	$OH + CH \rightleftharpoons H + HCO$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
92	$OH + CH_2 \rightleftharpoons H + CH_2O$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
93	$OH + CH_2 \rightleftharpoons CH + H_2O$	$1,130 \times 10^7$	2,000	3000,00
94	$OH + CH_2(S) \rightleftharpoons H + CH_2O$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
95	$OH + CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	$6,300 \times 10^{13}$	0,000	0,00
96	$OH + CH_3 \rightleftharpoons CH_2 + H_2O$	$5,600 \times 10^7$	1,600	5420,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
97	$OH + CH_3 \rightleftharpoons CH_2(S) + H_2O$	$2,501 \times 10^{13}$	0,000	0,00
98	$OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$	$1,000 \times 10^8$	1,600	3120,00
99	$OH + CO \rightleftharpoons H + CO_2$	$4,760 \times 10^7$	1,228	70,00
100	$OH + HCO \rightleftharpoons H_2O + CO$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
101	$OH + CH_2O \rightleftharpoons HCO + H_2O$	$3,430 \times 10^9$	1,180	-447,00
102	$OH + CH_2OH \rightleftharpoons H_2O + CH_2O$	$5,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
103	$OH + CH_3O \rightleftharpoons H_2O + CH_2O$	$5,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
104	$OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_2OH + H_2O$	$1,440 \times 10^6$	2,000	-840,00
105	$OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	$6,300 \times 10^6$	2,000	1500,00
106	$OH + C_2H \rightleftharpoons H + HCCO$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
107	$OH + C_2H_2 \rightleftharpoons H + CH_2CO$	$2,180 \times 10^{-4}$	4,500	-1000,00
108	$OH + C_2H_2 \rightleftharpoons H + HCCOH$	$5,040 \times 10^5$	2,300	13500,00
109	$OH + C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H + H_2O$	$3,370 \times 10^7$	2,000	2500,00
110	$OH + C_2H_2 \rightleftharpoons CH_3 + CO$	$4,830 \times 10^{-4}$	4,000	-2000,00
111	$OH + C_2H_3 \rightleftharpoons H_2O + C_2H_2$	$5,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
112	$OH + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2O$	$3,600 \times 10^6$	2,000	25000,00
113	$OH + C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2O$	$3,540 \times 10^6$	2,120	870,00
114	$OH + CH_2CO \rightleftharpoons HCCO + H_2O$	$7,500 \times 10^{12}$	0,000	2000,00
115	$2HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2O_2$	$1,300 \times 10^{11}$	0,000	12000,00
116	$2HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2O_2$	$4,200 \times 10^{14}$	0,000	12000,00
117	$HO_2 + CH_2 \rightleftharpoons OH + CH_2O$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
118	$HO_2 + CH_3 \rightleftharpoons O_2 + CH_4$	$1,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
119	$HO_2 + CH_3 \rightleftharpoons OH + CH_3O$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
120	$HO_2 + C \rightleftharpoons OH + CO_2$	$1,500 \times 10^{14}$	0,000	23600,00
121	$HO_2 + CH_2O \rightleftharpoons HCO + H_2O_2$	$1,000 \times 10^{12}$	0,000	8000,00
122	$C + O_2 \rightleftharpoons O + CO$	$5,800 \times 10^{13}$	0,000	576,00
123	$C + CH_2 \rightleftharpoons H + C_2H$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
124	$C + CH_3 \rightleftharpoons H + C_2H_2$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
125	$CH + O_2 \rightleftharpoons O + HCO$	$3,300 \times 10^{13}$	0,000	0,00
126	$CH + H_2 \rightleftharpoons H + CH_2$	$1,107 \times 10^8$	1,790	1670,00
127	$CH + H_2O \rightleftharpoons H + CH_2O$	$1,713 \times 10^{13}$	0,000	-755,00
128	$CH + CH_2 \rightleftharpoons H + C_2H_2$	$4,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
129	$CH + CH_4 \rightleftharpoons H + C_2H_4$	$6,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
130	$CH + CO(+M) \rightleftharpoons HCCO(+M)$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
131	$CH + CO_2 \rightleftharpoons HCO + CO$	$3,400 \times 10^{12}$	0,000	690,00
132	$CH + CH_2O \rightleftharpoons H + CH_2CO$	$9,460 \times 10^{13}$	0,000	-515,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
133	$CH + HCCO \rightleftharpoons CO + C_2H_2$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
134	$CH_2 + O_2 \rightleftharpoons OH + HCO$	$1,320 \times 10^{13}$	0,000	1500,00
135	$CH_2 + H_2 \rightleftharpoons H + CH_3$	$5,000 \times 10^5$	2,000	7230,00
136	$2CH_2 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_2$	$3,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
137	$CH_2 + CH_3 \rightleftharpoons H + C_2H_4$	$4,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
138	$CH_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2CH_3$	$2,460 \times 10^6$	2,000	8270,00
139	$CH_2 + CO(+M) \rightleftharpoons CH_2CO(+M)$	$8,100 \times 10^{11}$	0,500	4510,00
140	$CH_2 + HCCO \rightleftharpoons C_2H_3 + CO$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
141	$CH_2(S) + N_2 \rightleftharpoons CH_2 + N_2$	$1,500 \times 10^{13}$	0,000	600,00
142	$CH_2(S) + AR \rightleftharpoons CH_2 + AR$	$9,000 \times 10^{12}$	0,000	600,00
143	$CH_2(S) + O_2 \rightleftharpoons H + OH + CO$	$2,800 \times 10^{13}$	0,000	0,00
144	$CH_2(S) + O_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	$1,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
145	$CH_2(S) + H_2 \rightleftharpoons CH_3 + H$	$7,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
146	$CH_2(S) + H_2O(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
147	$CH_2(S) + H_2O \rightleftharpoons CH_2 + H_2O$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
148	$CH_2(S) + CH_3 \rightleftharpoons H + C_2H_4$	$1,200 \times 10^{13}$	0,000	-570,00
149	$CH_2(S) + CH_4 \rightleftharpoons 2CH_3$	$1,600 \times 10^{13}$	0,500	-570,00
150	$CH_2(S) + CO \rightleftharpoons CH_2 + CO$	$9,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
151	$CH_2(S) + CO_2 \rightleftharpoons CH_2 + CO_2$	$7,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
152	$CH_2(S) + CO_2 \rightleftharpoons CO + CH_2O$	$1,400 \times 10^{13}$	0,000	0,00
153	$CH_2(S) + C_2H_6 \rightleftharpoons CH_3 + C_2H_5$	$4,000 \times 10^{13}$	0,000	-550,00
154	$CH_3 + O_2 \rightleftharpoons O + CH_3O$	$2,675 \times 10^{13}$	0,000	28800,00
155	$CH_3 + O_2 \rightleftharpoons OH + CH_2O$	$3,600 \times 10^{10}$	0,000	8940,00
156	$CH_3 + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2 + CH_4$	$2,450 \times 10^4$	2,470	5180,00
157	$2CH_3(+M) \rightleftharpoons C_2H_6(+M)$	$2,120 \times 10^{16}$	-0,970	620,00
158	$2CH_3 \rightleftharpoons H + C_2H_5$	$4,990 \times 10^{12}$	0,100	10600,00
159	$CH_3 + HCO \rightleftharpoons CH_4 + CO$	$2,648 \times 10^{13}$	0,000	0,00
160	$CH_3 + CH_2O \rightleftharpoons HCO + CH_4$	$3,320 \times 10^3$	2,810	5860,00
161	$CH_3 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_2OH + CH_4$	$3,000 \times 10^7$	1,500	9940,00
162	$CH_3 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O + CH_4$	$1,000 \times 10^7$	1,500	9940,00
163	$CH_3 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_4$	$2,270 \times 10^5$	2,000	9200,00
164	$CH_3 + C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_5 + CH_4$	$6,140 \times 10^6$	1,740	10450,00
165	$HCO + H_2O \rightleftharpoons H + CO + H_2O$	$2,244 \times 10^{18}$	-1,000	17000,00
166	$HCO + M \rightleftharpoons H + CO + M$	$1,870 \times 10^{17}$	-1,000	17000,00
167	$HCO + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + CO$	$7,600 \times 10^{12}$	0,000	400,00
168	$CH_2OH + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + CH_2O$	$1,800 \times 10^{13}$	0,000	900,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
169	$CH_3O + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + CH_2O$	$4,280 \times 10^{-13}$	7,600	-3530,00
170	$C_2H + O_2 \rightleftharpoons HCO + CO$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	1500,00
171	$C_2H + H_2 \rightleftharpoons H + C_2H_2$	$4,070 \times 10^5$	2,400	200,00
172	$C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons HCO + CH_2O$	$3,980 \times 10^{12}$	0,000	-240,00
173	$C_2H_4(+M) \rightleftharpoons H_2 + C_2H_2(+M)$	$8,000 \times 10^{12}$	0,440	88770,00
174	$C_2H_5 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + C_2H_4$	$8,400 \times 10^{11}$	0,000	3875,00
175	$HCCO + O_2 \rightleftharpoons OH + 2CO$	$1,600 \times 10^{12}$	0,000	854,00
176	$2HCCO \rightleftharpoons 2CO + C_2H_2$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
177	$N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$	$3,500 \times 10^{13}$	0,000	330,00
178	$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	$2,650 \times 10^{12}$	0,000	6400,00
179	$N + OH \rightleftharpoons NO + H$	$7,333 \times 10^{13}$	0,000	1120,00
180	$N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$	$1,400 \times 10^{12}$	0,000	10810,00
181	$N_2O + O \rightleftharpoons 2NO$	$2,900 \times 10^{13}$	0,000	23150,00
182	$N_2O + H \rightleftharpoons N_2 + OH$	$4,400 \times 10^{14}$	0,000	18880,00
183	$N_2O + OH \rightleftharpoons N_2 + HO_2$	$2,000 \times 10^{12}$	0,000	21060,00
184	$N_2O(+M) \rightleftharpoons N_2 + O(+M)$	$1,300 \times 10^{11}$	0,000	59620,00
185	$HO_2 + NO \rightleftharpoons NO_2 + OH$	$2,110 \times 10^{12}$	0,000	-480,00
186	$NO + O + M \rightleftharpoons NO_2 + M$	$1,060 \times 10^{20}$	-1,410	0,00
187	$NO_2 + O \rightleftharpoons NO + O_2$	$3,900 \times 10^{12}$	0,000	-240,00
188	$NO_2 + H \rightleftharpoons NO + OH$	$1,320 \times 10^{14}$	0,000	360,00
189	$NH + O \rightleftharpoons NO + H$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
190	$NH + H \rightleftharpoons N + H_2$	$3,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
191	$NH + OH \rightleftharpoons HNO + H$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
192	$NH + OH \rightleftharpoons HNO + H$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
193	$NH + OH \rightleftharpoons N + H_2O$	$2,000 \times 10^9$	1,200	21060,00
194	$NH + O_2 \rightleftharpoons HNO + O$	$4,610 \times 10^5$	2,000	6500,00
195	$NH + O_2 \rightleftharpoons NO + OH$	$1,280 \times 10^6$	1,500	100,00
196	$NH + N \rightleftharpoons N_2 + H$	$1,500 \times 10^{13}$	0,000	0,00
197	$NH + H_2O \rightleftharpoons HNO + H_2$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	13850,00
198	$NH + NO \rightleftharpoons N_2 + OH$	$2,160 \times 10^{13}$	-0,230	0,00
199	$NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$	$4,160 \times 10^{14}$	-0,450	0,00
200	$NH_2 + O \rightleftharpoons OH + NH$	$7,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
201	$NH_2 + O \rightleftharpoons H + HNO$	$4,600 \times 10^{13}$	0,000	0,00
202	$NH_2 + H \rightleftharpoons NH + H_2$	$4,000 \times 10^{13}$	0,000	3650,00
203	$NH_2 + OH \rightleftharpoons NH + H_2O$	$9,000 \times 10^7$	1,500	-460,00
204	$NNH \rightleftharpoons N_2 + H$	$3,300 \times 10^8$	0,000	0,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
205	$NNH + M \rightleftharpoons N_2 + H + M$	$1,300 \times 10^{14}$	-0,110	4980,00
206	$NNH + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + N_2$	$5,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
207	$NNH + O \rightleftharpoons OH + N_2$	$2,500 \times 10^{13}$	0,000	0,00
208	$NNH + O \rightleftharpoons NH + NO$	$7,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
209	$NNH + H \rightleftharpoons H_2 + N_2$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
210	$NNH + OH \rightleftharpoons H_2O + N_2$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
211	$NNH + CH_3 \rightleftharpoons CH_4 + N_2$	$2,500 \times 10^{13}$	0,000	0,00
212	$H + NO + M \rightleftharpoons HNO + M$	$8,950 \times 10^{19}$	-1,320	740,00
213	$HNO + O \rightleftharpoons NO + OH$	$2,500 \times 10^{13}$	0,000	0,00
214	$HNO + H \rightleftharpoons H_2 + NO$	$4,500 \times 10^{11}$	0,720	660,00
215	$HNO + OH \rightleftharpoons NO + H_2O$	$1,300 \times 10^7$	1,900	-950,00
216	$HNO + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + NO$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	13000,00
217	$CN + O \rightleftharpoons CO + N$	$7,700 \times 10^{13}$	0,000	0,00
218	$CN + OH \rightleftharpoons NCO + H$	$4,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
219	$CN + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH$	$8,000 \times 10^{12}$	0,000	7460,00
220	$CN + O_2 \rightleftharpoons NCO + O$	$6,140 \times 10^{12}$	0,000	-440,00
221	$CN + H_2 \rightleftharpoons HCN + H$	$2,100 \times 10^{13}$	0,000	4710,00
222	$NCO + O \rightleftharpoons NO + CO$	$2,350 \times 10^{13}$	0,000	0,00
223	$NCO + H \rightleftharpoons NH + CO$	$5,400 \times 10^{13}$	0,000	0,00
224	$NCO + OH \rightleftharpoons NO + H + CO$	$2,500 \times 10^{12}$	0,000	0,00
225	$NCO + N \rightleftharpoons N_2 + CO$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	-0,00
226	$NCO + O_2 \rightleftharpoons NO + CO_2$	$2,000 \times 10^{12}$	0,000	20000,00
227	$NCO + M \rightleftharpoons N + CO + M$	$8,800 \times 10^{16}$	-0,500	48000,00
228	$NCO + NO \rightleftharpoons N_2O + CO$	$2,850 \times 10^{17}$	-1,520	740,00
229	$NCO + NO \rightleftharpoons N_2 + CO_2$	$5,700 \times 10^{18}$	-2,000	800,00
230	$HCN + M \rightleftharpoons H + CN + M$	$1,040 \times 10^{12}$	-3,300	126600,00
231	$HCN + O \rightleftharpoons NCO + H$	$1,107 \times 10^4$	2,640	4980,00
232	$HCN + O \rightleftharpoons NH + CO$	$2,767 \times 10^3$	2,640	4980,00
233	$HCN + O \rightleftharpoons CN + OH$	$2,134 \times 10^9$	1,580	26600,00
234	$HCN + OH \rightleftharpoons HOCN + H$	$1,100 \times 10^6$	2,030	13370,00
235	$HCN + OH \rightleftharpoons HNCO + H$	$4,400 \times 10^3$	2,260	6400,00
236	$HCN + OH \rightleftharpoons NH_2 + CO$	$1,600 \times 10^2$	2,560	9000,00
237	$H + HCN + M \rightleftharpoons H_2CN + M$	$1,400 \times 10^{26}$	-3,400	1900,00
238	$H_2CN + N \rightleftharpoons N_2 + CH_2$	$6,000 \times 10^{13}$	0,000	400,00
239	$C + N_2 \rightleftharpoons CN + N$	$6,300 \times 10^{13}$	0,000	46020,00
240	$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$	$2,857 \times 10^8$	1,100	20400,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
241	$CH + N_2(+M) \rightleftharpoons HCNN(+M)$	$3,100 \times 10^{12}$	0,150	0,00
242	$CH_2 + N_2 \rightleftharpoons HCN + NH$	$1,000 \times 10^{13}$	0,000	74000,00
243	$CH_2(S) + N_2 \rightleftharpoons NH + HCN$	$1,000 \times 10^{11}$	0,000	65000,00
244	$C + NO \rightleftharpoons CN + O$	$1,900 \times 10^{13}$	0,000	0,00
245	$C + NO \rightleftharpoons CO + N$	$2,900 \times 10^{13}$	0,000	0,00
246	$CH + NO \rightleftharpoons HCN + O$	$5,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
247	$CH + NO \rightleftharpoons H + NCO$	$2,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
248	$CH + NO \rightleftharpoons N + HCO$	$3,000 \times 10^{13}$	0,000	0,00
249	$CH_2 + NO \rightleftharpoons H + HNCO$	$3,100 \times 10^{17}$	-1,380	1270,00
250	$CH_2 + NO \rightleftharpoons OH + HCN$	$2,900 \times 10^{14}$	-0,690	760,00
251	$CH_2 + NO \rightleftharpoons H + HNCO$	$3,800 \times 10^{13}$	-0,360	580,00
252	$CH_2(S) + NO \rightleftharpoons H + HNCO$	$3,100 \times 10^{17}$	-1,380	1270,00
253	$CH_2(S) + NO \rightleftharpoons OH + HCN$	$2,900 \times 10^{14}$	-0,690	760,00
254	$CH_2(S) + NO \rightleftharpoons H + HCNO$	$3,800 \times 10^{13}$	-0,360	580,00
255	$CH_3 + NO \rightleftharpoons HCN + H_2O$	$9,600 \times 10^{13}$	0,000	28800,00
256	$CH_3 + NO \rightleftharpoons H_2CN + OH$	$1,000 \times 10^{12}$	0,000	21750,00
257	$HCNN + O \rightleftharpoons CO + H + N_2$	$2,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
258	$HCNN + O \rightleftharpoons HCN + NO$	$2,000 \times 10^{12}$	0,000	0,00
259	$HCNN + O_2 \rightleftharpoons O + HCO + N_2$	$1,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
260	$HCNN + OH \rightleftharpoons H + HCO + N_2$	$1,200 \times 10^{13}$	0,000	0,00
261	$HCNN + H \rightleftharpoons CH_2 + N_2$	$1,000 \times 10^{14}$	0,000	0,00
262	$HNCO + O \rightleftharpoons NH + CO_2$	$9,800 \times 10^7$	1,410	8500,00
263	$HNCO + O \rightleftharpoons HNO + CO$	$1,500 \times 10^8$	1,570	44000,00
264	$HNCO + O \rightleftharpoons NCO + OH$	$2,200 \times 10^6$	2,110	11400,00
265	$HNCO + H \rightleftharpoons NH_2 + CO$	$2,250 \times 10^7$	1,700	3800,00
266	$HNCO + H \rightleftharpoons H_2 + NCO$	$1,050 \times 10^5$	2,500	13300,00
267	$HNCO + OH \rightleftharpoons NCO + H_2O$	$4,650 \times 10^{12}$	0,000	6850,00
268	$HNCO + OH \rightleftharpoons NH_2 + CO_2$	$1,550 \times 10^{12}$	0,000	6850,00
269	$HNCO + M \rightleftharpoons NH + CO + M_2$	$1,180 \times 10^{16}$	0,000	84720,00
270	$HCNO + H \rightleftharpoons H + HNCO$	$2,100 \times 10^{15}$	-0,690	2850,00
271	$HCNO + H \rightleftharpoons OH + HCN$	$2,100 \times 10^{15}$	-0,690	2850,00
272	$HCNO + H \rightleftharpoons NH_2 + CO$	$1,700 \times 10^{14}$	-0,750	2890,00
273	$HCNO + H \rightleftharpoons H + HNCO$	$2,000 \times 10^7$	2,000	2000,00
274	$HOCN + H \rightleftharpoons HCNO + CO$	$2,350 \times 10^{13}$	0,000	0,00
275	$CH_3 + N \rightleftharpoons H_2CN + H$	$6,100 \times 10^{14}$	-0,310	290,00
276	$CH_3 + N \rightleftharpoons HCN + H_2$	$3,700 \times 10^{12}$	0,150	-90,00

Continua na próxima página

Tabela A.1 – Continuação de tabela

Nº	Reação	A_r	β_r	$E_r[kJ/mol]$
277	$NH_3 + H \rightleftharpoons NH_2 + H_2$	$5,400 \times 10^5$	2,400	9915,00
278	$NH_3 + OH \rightleftharpoons NH_2 + H_2O$	$5,000 \times 10^7$	1,600	955,00
279	$NH_3 + O \rightleftharpoons NH_2 + OH$	$9,400 \times 10^6$	1,940	6460,00

Fim da tabela



2023 Simulação Numérica de Chamas de Biogás Enriquecido com Hidrogénio: João Franco