

MODELAGEM MATEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE FULIGEM EM MECANISMOS DE REAÇÕES COM POLIACETILENOS

Ailton Durigon – ailton@uniplac.rct-sc.br

Universidade do Planalto Catarinense – UNIPLAC, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Cx. P. 525 – 88509-900 – Lages, SC, Brasil

Viktor G. Krioukov – kriukov@main.unijui.tche.br

Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – UNIJUI, Departamento de Tecnologia, Cx. P. 560 – 98700-000 – Ijuí, RS, Brasil

Valdeci J. Costa – vcosta@iscc.com.br

Universidade do Planalto Catarinense – UNIPLAC, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Cx. P. 525 – 88509-900 – Lages, SC, Brasil

***Resumo.** O trabalho analisa a formação de fuligem em processos de combustão de hidrocarbonetos e dedica-se a pesquisa da etapa inicial ou fase química. Para descrever os fenômenos físico-químicos, o modelo matemático utiliza as equações da cinética química na forma exponencial, onde o conjunto das reações elementares formam um sistema de equações algébrico-diferenciais do tipo “stiff” ou rígido. Foi complementada a base dos dados com informações sobre alguns hidrocarbonetos, incluindo a fuligem, que se apresenta com fórmula química HC_4 . O modelo foi comparado com dados experimentais. As simulações numéricas para os meios reagentes: $C_2H_2 + ar$ e $C_3H_8 + ar$, considerando-se temperaturas no intervalo de 400 K a 2000 K; coeficientes de excesso de oxidante (α_{ox}) de 0,1 a 1, através das quais analisam-se as composições finais e o comportamento das substâncias, e também a emissão de fuligem. Em particular foi observado que: acetileno origina mais fuligem que propano; as composições finais do meio reagente variam com a alteração da temperatura.*

***Palavras-chave:** Fuligem, Combustão, Hidrocarbonetos, Modelo Matemático*

1. INTRODUÇÃO

Apesar da modernização atual, os combustíveis ainda são consumidos em inúmeras instalações cujo regime de funcionamento é caótico, nos quais uma grande porcentagem acaba sendo desperdiçada, fato este que pode ser comprovado pela grande quantidade de produtos poluentes eliminados nos seus dutos de exaustão. Dentre estes produtos destaca-se a fuligem (objeto central de estudo deste trabalho) que também pode ser utilizada como matéria-prima na elaboração de outros produtos. O problema de sua formação envolve uma série de fenômenos físico-químicos, pois está diretamente ligada aos tipos de combustíveis, bem como aos combustores utilizados.

Determinar as condições de temperatura, pressão, bem como a concentração, a espécie de combustível e oxidante favoráveis a formação de fuligem, faz-se necessário para que possamos fazer recomendações úteis ao seu controle.

O estudo experimental e teórico da formação de fuligem, tem sido realizado por muitos cientistas ligados a este ramo de pesquisa. Objetivando-se conhecer e controlar estes fenômenos, tem-se desenvolvido e aprimorado modelos matemáticos capazes de descrever o processo, sendo que estes modelos ainda estão longe de estabelecer um regime ideal para o funcionamento das instalações energéticas.

Na literatura encontramos várias abordagens de mecanismos de formação de fuligem, como os mecanismos de reações com ionização e com poliacetilenos, sendo este último utilizado para este trabalho.

2. MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE FULIGEM

É conhecido que durante a queima de combustíveis hidrocarbonados a formação da fuligem desenvolve-se em três etapas: na *fase química* ocorre a formação dos antecedentes ou precursores; na segunda etapa da *nucleação* formam-se núcleos e na *condensação*, ocorre a formação de partículas de fuligem que é formada de carbono e hidrogênio C_xH_y , com $x \gg y$. Sabe-se atualmente que a etapa da geração de antecedentes é a principal e mais complexa no processo. Ela determina principalmente a velocidade, a quantidade e a composição das partículas de fuligem (Ivanov, 1969). A cinética química detalhada é um poderoso e fundamental instrumento para descrever a fase química.

Sabe-se atualmente que fuligem é produzida com a queima de combustível em meios ricos, ou seja, com $\alpha_{ox} < 1$ (Calcote, 1981). A taxa da produção de fuligem depende da temperatura, e foi demonstrado e confirmado qualitativamente (Durigon, 2000) que o mecanismo de formação de fuligem na pirólise de hidrocarbonetos aromáticos é diferente acima e abaixo de 1800 K.

O modelo matemático desta pesquisa está portanto baseado nas equações da cinética química na forma exponencial (Krioukov *et al*, 1985):

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \equiv f_{\gamma_i} \quad (1)$$

onde $\Omega_j = k_j (P/R_0 T)^{\bar{m}_j} \exp\left(-\sum_p n_{pj} \gamma_p\right)$; $\gamma_i = -\ln(r_i)$; r_i - frações molares; v_{ij}, v_{qj} - coeficientes estequiométricos; k_j = constante de velocidade na forma de Arrhenius; P - pressão; T - temperatura; R_0 - constante universal do gás; $\bar{m}_j = \sum_p n_{pj} + m_j - 1$; m_j - índice de participação na reação 'j' da partícula catalítica M.

No modelo com o objetivo de facilitar a convergência da solução uma das i equações é substituída pela equação $1 - \sum r_i = 0$. Como resultado do modelo proposto, temos um sistema de equações algébrico-diferenciais, que possui $n - 1$ equações diferenciais ordinárias não lineares e 1 equação algébrica que descrevem o comportamento da composição gasosa, cujo algoritmo de resolução foi apresentado em Krioukov *et al* (1998).

O aplicativo está escrito em linguagem FORTRAN, é universal e invariante em relação à composição e reações, possibilitando o cálculo de pequenas concentrações, considerado grandes mecanismos de reações, realizando cálculos da alteração do meio reagente.

Tabela 1. Mecanismo de reações químicas

NO ₂ +CO=NO+CO ₂	S1	CO+OH=CO ₂ +H	S3
N+CO ₂ =NO+CO		CO+O+M=CO ₂ +M	
N+NO=N ₂ +O		O+C ₂ H ₆ =C ₂ H ₅ +OH	
O+NO ₂ =O ₂ +NO		C ₂ H ₆ +OH=C ₂ H ₅ +H ₂ O	
2NO=N ₂ +O ₂		C ₂ H ₄ +O=CH ₃ +HCO	
H+NO ₂ =OH+NO		C ₂ H ₄ +OH=CH ₃ +H ₂ CO	
2N+M=N ₂ +M	S2	CH ₄ +M=CH ₃ +H+M	S4
O ₂ +H ₂ O=HO ₂ +OH		CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	
O ₂ +H ₂ =2OH		CH ₂ +CH ₄ =2CH ₃	
H ₂ +OH=H ₂ O+H		CH ₃ +M=CH ₂ +H+M	
O+H ₂ =OH+H		H+CH ₃ =H ₂ +CH ₂	
H+O ₂ =OH+O		CH ₂ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H	
2OH=H ₂ O+O		CH ₂ +CH ₂ =C ₂ H ₂ +H ₂	
2H+M=H ₂ +M		CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₆	
2O+M=O ₂ +M		CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +H	
H+M+OH=H ₂ O+M		CH ₃ +CH ₃ =H ₂ +C ₂ H ₄	
O+H+M=OH+M		H+C ₂ H ₆ =H ₂ +C ₂ H ₅	
O ₂ +CH ₄ =CH ₃ +HO ₂		C ₃ H ₈ =C ₂ H ₅ +CH ₃	
H ₂ CO+O ₂ =HCO+HO ₂	O ₂ +C ₂ H ₂ =2HCO	S5	
O ₂ +HCO=CO+HO ₂	O+C ₂ H ₂ =CH ₂ +CO		
C ₂ H ₅ +O ₂ =HO ₂ +C ₂ H ₄	O ₂ +C ₂ H=HCO+CO		
CH ₄ +O=CH ₂ +H ₂ O	C ₂ H ₂ +O=CO+CH ₂		
CH ₃ +O ₂ =H ₂ CO+OH	CH ₃ +C ₂ H ₆ =CH ₄ +C ₂ H ₅		
OH+CH ₃ =H ₂ O+CH ₂	C ₂ H ₅ +M=H+C ₂ H ₄ +M		
CH ₃ +O=H ₂ CO+H	C ₂ H ₅ +H=C ₂ H ₄ +H ₂	S6	
CH ₃ +H ₂ CO=CH ₄ +HCO	C ₂ H ₄ +M=H ₂ +C ₂ H ₂ +M		
CH ₃ +HCO=CO+CH ₄	C ₂ H ₄ +M=H+C ₂ H ₃ +M		
CH ₂ +O ₂ =HCO+OH	C ₂ H ₄ +H=H ₂ +C ₂ H ₃		
CH ₂ +O=HCO+H	C ₂ H ₃ +M=H+C ₂ H ₂ +M		
CH ₂ +H ₂ O=H ₂ CO+H ₂	C ₂ H ₃ +H=H ₂ +C ₂ H ₂		
CH ₂ +H ₂ CO=CH ₄ +CO	C ₂ H ₂ +M=H+C ₂ H+M		
H ₂ CO+HCO=CH ₃ +CO ₂	C ₂ H ₂ +H=H ₂ +C ₂ H		
H ₂ CO+M=HCO+H+M	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₂ =H+C ₄ H ₃		
H ₂ CO+OH=HCO+H ₂ O	C ₂ H ₂ +C ₂ H=H+C ₄ H ₂		
H+H ₂ CO=H ₂ +HCO	C ₂ H ₂ +H=C ₂ H ₃		
O+H ₂ CO=OH+HCO	H ₂ +C ₂ H=H+C ₂ H ₂		
M+HCO=CO+H+M	C ₄ H ₃ +M=H+C ₄ H ₂ +M		
OH+HCO=H ₂ O+CO	C ₄ H ₂ +M=C ₄ H+H+M		
H+HCO=H ₂ +CO	C ₄ H ₂ +H=C ₄ H+H ₂		
O+HCO=OH+CO	2C ₄ H ₂ =HC ₄ +HC ₄ +H ₂		
CH ₄ +O=CH ₃ +OH	C ₄ H ₂ +M=HC ₄ +H+M		
OH+CH ₄ =H ₂ O+CH ₃	C ₄ H=HC ₄		

Nas pesquisas foi admitido que a fuligem tem composição constante e se apresenta pela fórmula HC₄. Sendo que as suas propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia) foram obtidas com base nos dados de Ivanov (1969). Os valores das propriedades da fuligem (HC₄) considerados para este trabalho são: massa molecular ($\mu = 49,0$); e coeficientes $A_I = 39,52$;

$A_5 = -15210,0$; $a_1 = 0,51 \cdot 10^5$; $a_i = 0$ ($i = 2, \dots, 7$) para aproximação da entalpia e entropia por polinômios de sétimo grau (de acordo com requisitos da base de dados).

O mecanismo utilizado possui 84 reações químicas elementares e está baseado nos trabalhos de Calcote (1981) e Westbrook e Dryer (1984), apresentado na Tabela 1 e inclui os seguintes submecanismos:

- S1.** Transformações nitrogênicas, com participação das substâncias: O, O₂, H, N, N₂, OH, NO, NO₂, CO, CO₂.
- S2.** Combustão do hidrogênio, com participação das substâncias: O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, HO₂.
- S3.** Combustão hidrocarbonetos C_xH_y ($x < y$) com participação das substâncias: O, O₂, H, H₂, OH, HO₂, H₂O, HCO, H₂CO, CO, CO₂, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆.
- S4.** Pirólise das substâncias C_xH_y ($x < y$) com participação: H, H₂, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, C₃H₈.
- S5.** Combustão hidrocarbonetos C_xH_y ($x \geq y$) com participação: O, O₂, CO, HCO, CH₂, C₂H, C₂H₂.
- S6.** Pirólise das substâncias C_xH_y ($x \geq y$) com participação: H, H₂, CH₃, CH₄, C₂H, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, C₄H, C₄H₂, C₄H₃, HC₄.

3. PESQUISAS NUMÉRICAS

Com base no aplicativo foram realizadas pesquisas numéricas com o objetivo de prever a formação de fuligem em processos de pirólise e de combustão de hidrocarbonetos para os meios reagentes C₂H₂ + ar e C₃H₈ + ar. Para efetuarmos a comparação com dados experimentais de Muñoz e Charalampopoulos, 1998, foi excluído do nosso mecanismo principal o submecanismo de reações “S1”. No trabalho de Muñoz e Charalampopoulos (1998) foram apresentados os dados sobre a formação de hidrocarbonetos pesados e da fuligem na zona de combustão do bipropelente (C₃H₈ + O₂) preliminarmente misturado para $\alpha_{ox} \ll 1$. Observa-se que na instalação experimental foi medida a evolução de todos os hidrocarbonetos g_{SOF} e não somente fuligem.

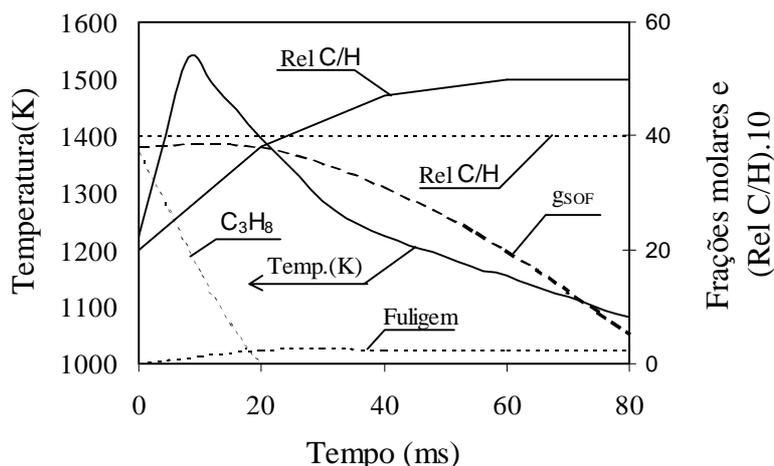


Figura 1 – Comparação dos resultados de cálculo (.....) com dados experimentais de Muñoz e Charalampopoulos, 1998 (——);

Na Fig. 1 são apresentados: as relações C/H e a formação de fuligem na instalação experimental e no cálculo computacional; o comportamento do combustível C₃H₈ no resultado teórico e também a evolução da temperatura na instalação experimental.

Observamos que a fuligem é formada até os 20 ms, momento em que acaba o combustível, mantendo-se constante a partir deste instante até o final do tempo de permanência no reator.

Percebemos também pela Fig. 1 certa diferença entre os resultados teóricos e experimentais que pode se explicada respectivamente por:

- composição constante da fuligem no modelo matemático (relação C/H = 4), enquanto nos dados experimentais a relação C/H varia de 2 até 5;
- no reator experimental foi medida a concentração total de hidrocarbonetos e não somente fuligem;
- falta de hidrocarbonetos pesados $C_{10}H_{18}$, $C_{12}H_{18}$, $C_{16}H_{10}$, ... ($\mu \approx 400$) no cálculo teórico;
- infelizmente a concentração de fuligem não foi medida na instalação experimental, porém é conhecido que no término da combustão os hidrocarbonetos pesados são parcialmente queimados e parcialmente transformados em fuligem ou seja, no término g_{SOF} é fuligem.

Então ao final do tempo considerado existe uma proximidade entre quantidades teóricas e experimentais. Pode-se portanto constatar que existe alguma correspondência qualitativa entre os resultados experimentais e teóricos.

3.1 Formação de fuligem no meio reagente C_2H_2 + ar

O meio reagente C_2H_2 + ar foi pesquisado para condições $\alpha_{ox} = 0,3$; $T = 400$ a 2000 K, $P=1$ atm (em cada variante de cálculo manteve-se a temperatura constante). A composição inicial da mistura reagente é de $r_{C_2H_2} = 0,2268$; $r_{N_2} = 0,6031$ e $r_{O_2} = 0,1701$, sendo as demais substâncias apresentadas com fração molar inicial de $r_i = 10^{-11}$. As explicações físicas (interpretação) acerca dos resultados obtidos nas simulações serão apresentadas tendo como referência principal o mecanismo de reações considerado pelo modelo. As simulações numéricas mostram que a evolução do meio reagente depende essencialmente da sua temperatura. Em particular, são apresentados e descritos os resultados para $T = 1000$ K; $T = 1400$ K e $T = 1800$ K a seguir:

1. Para $T=1000$ K (Fig. 2) . O processo de decomposição divide-se em dois estágios, um caracterizado pela pirólise do acetileno (C_2H_2) e outro pela lenta combustão das espécies envolvidas.

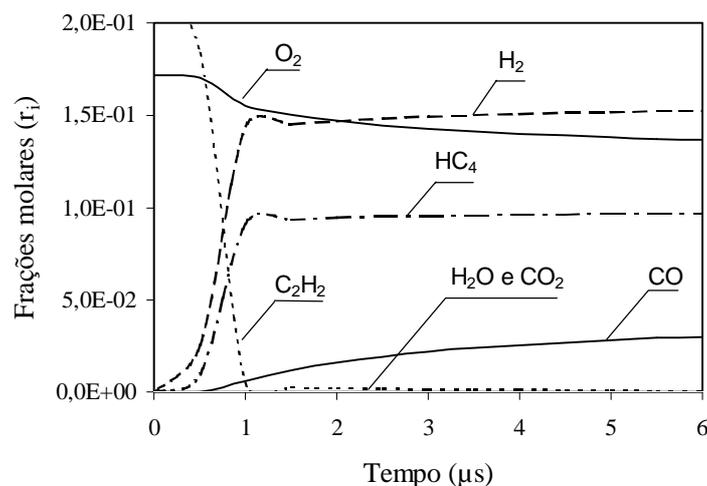


Figura 2 – Alteração das composições das principais substâncias para $T = 1000$ K e $\alpha_{ox} = 0,3$.

Segundo Hucknall (1985), nos estágios mais avançados de pirólise, a espécie butadieno é o seu principal produto, no entanto, esta tendência não foi detectada no presente trabalho devido ao mecanismo de reações do modelo não envolver a participação desta espécie. Ele cita ainda o fato de que para esta faixa de temperatura, ocorre o surgimento de fuligem por intermédio de uma fórmula empírica.

Pela observação das Fig. 2 e 3, podemos constatar que os principais produtos da pirólise são H_2 , HC_4 (fuligem) e C_2H . Este fato pode ser explicado mediante análise do grupo de reações S6. É conhecido da literatura que para ocorrer combustão (submecanismos S2, S3 e S5) é necessário que o meio reagente contenha consideráveis concentrações dos radicais O e OH. Mas para a temperatura $T=1000\text{ K}$ estas concentrações são pequenas e insuficientes para provocar a combustão rápida. O modelo prevê o aparecimento de uma pequena concentração de CO (Fig. 2), no entanto esta concentração é bem superior a de CO_2 e H_2O . Isto ocorre devido ao pequeno valor de α_{ox} e a característica química do combustível, pois os átomos de carbono que o constituem entram na formação de CO, CO_2 , HC_4 e C_2H . Como surgem grandes concentrações de C_2H e HC_4 , a formação de CO e CO_2 fica reduzida.

A existência do C_2H no meio reagente provoca a ocorrência da reação $O_2 + C_2H = CO + HCO$ que explica a queda brusca na concentração do O_2 no final do primeiro intervalo.

No segundo intervalo percebemos uma pequena alteração nas concentrações de O_2 e CO devido à lenta combustão dos produtos de pirólise do C_2H_2 (H_2 , HC_4 e C_2H) pelos submecanismos S3, S5. Quando da extinção do C_2H_2 , o radical C_2H reage com O_2 até seu desaparecimento.

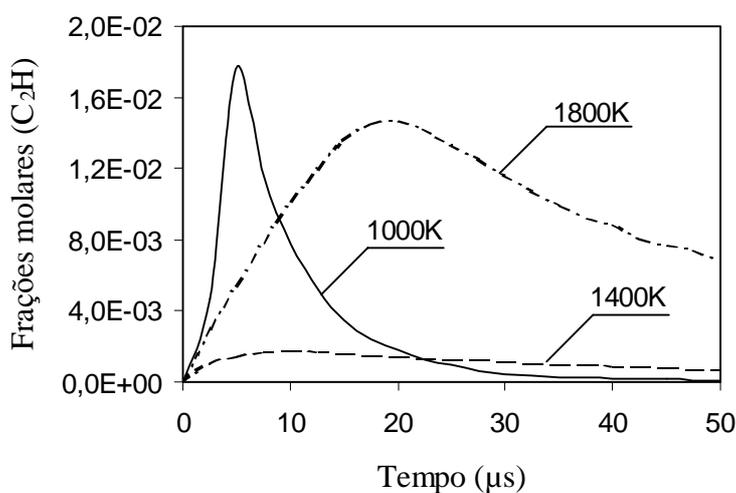


Figura 3 – Alteração do C_2H com o tempo para diferentes temperaturas.

2. Caso $T = 1400\text{ K}$ (Fig. 4). A evolução do meio reagente possui dois intervalos: a pirólise do C_2H_2 com o início da combustão e o seu desenvolvimento pelos mecanismos S3 e S5. Esta temperatura provoca a geração dos radicais OH, O em concentrações suficientes para a ocorrência da combustão dos produtos de pirólise.

No primeiro intervalo temos condições análogas ao caso anterior ($T=1000\text{ K}$) ocorrendo geração rápida do H_2 e HC_4 pelo grupo de reações S6. Ao mesmo tempo ocorrem as reações de combustão ocasionando queda na concentração de O_2 e geração considerável de CO, principalmente pela reação $C_2H_2 + O = CO + CH_2$. Então, nem todo o C_2H_2 sofre pirólise, uma parte dele sofre combustão. Por isto, as concentrações de H_2 e HC_4 são menores do que

para $T=1000$ K. Também são menores as concentrações de C_2H , pois devido a maior temperatura a reação $C_2H_2 + O_2 = CO + HCO$ é facilitada.

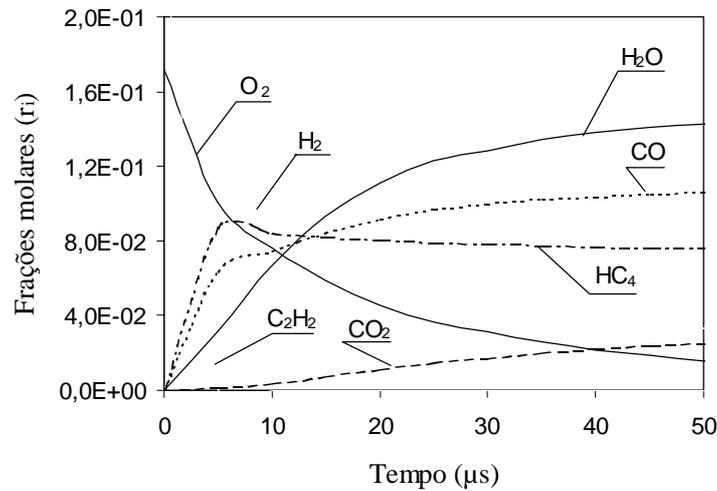


Figura 4 – Alteração das concentrações das principais substâncias para $T = 1400$ K e $\alpha_{ox} = 0,3$.

Os valores das frações molares r_{H_2} e r_{HC_4} no fim do primeiro intervalo são maximais e superiores ao equilíbrio químico e por isto interagem com o oxidante a partir do momento da extinção do combustível. A interação do H_2 com o O_2 resulta num consumo proporcional de ambos, originando concentrações consideráveis de H_2O . Já o consumo de HC_4 , no meio reagente, ocorre lentamente pois em primeira instância ela deve decompor-se pelas reações inversas do submecanismo S6 para somente depois, pelos submecanismos S3 e S5 transformar-se em CO e CO_2 .

3. Caso $T = 1800$ K (Fig. 5). A evolução da composição neste caso inclui 3 intervalos: pirólise e combustão inicial do C_2H_2 , somente combustão e recombinação dos radicais.

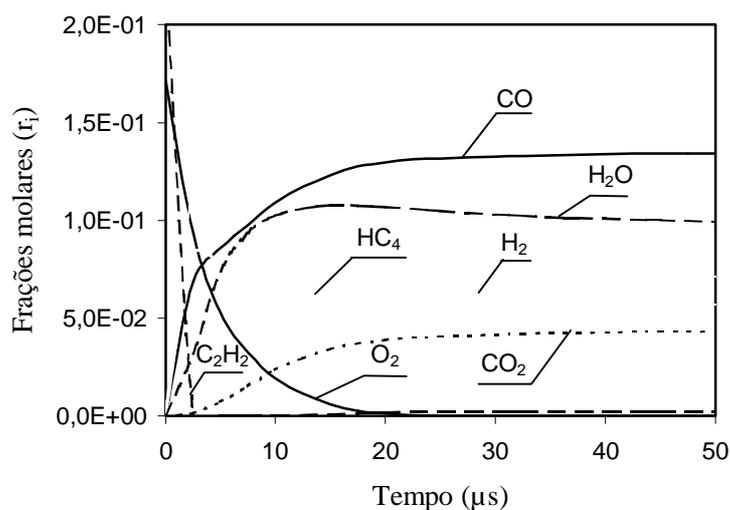


Figura 5 – Alteração das concentrações das principais substâncias para $T=1800$ K e $\alpha_{ox}=0,3$.

No primeiro intervalo a pirólise do C_2H_2 (submecanismo S6) ocorre paralelamente (como já explicado quando $T=1000$ K) com a fase inicial da combustão dos produtos “hidrocarbonetos” desta pirólise (através do submecanismo S5). Neste caso, o processo de combustão ocorre com maior velocidade do que em casos anteriores, por que as concentrações dos radicais O e OH são mais altas devido à alta temperatura.

Como resultado desta rápida combustão surgem grandes concentrações de água (submecanismo S2) e CO (submecanismo S3, S5). A concentração do radical C_2H não atinge altos níveis pois reage com O_2 (reação $C_2H + O_2 = CO + HCO$).

No segundo intervalo começa a diminuição não somente de H_2 , mas (diferentemente do caso $T=1400$ K) também a queima da fuligem HC_4 . O alto nível da temperatura possibilita a ocorrência das reações inversas do submecanismo S6 já com a formação dos produtos de pirólise da fuligem (C_4H_2 , C_3H_2 , C_2H_4 , etc). Esta decomposição provoca um incremento nas concentrações de CO, CO_2 e H_2O devido à ocorrência das reações de combustão. Um dos resultados da decomposição de fuligem é o crescimento da concentração do radical C_2H (Fig. 3) atingindo fração considerável ao final deste intervalo. A decomposição da fuligem também proporciona um incremento na concentração de H_2 .

No início do terceiro intervalo (quando O_2 já desapareceu) ainda existem, no meio reagente, substâncias intermediárias (C_2H , H, CH_2 , etc.). Neste momento tem início a sua transformação em produtos mais estáveis (H_2 , CO e CO_2). Com o desenvolvimento desta “combustão residual” ocorre uma redistribuição do oxigênio da H_2O para o CO e CO_2 , proporcionando uma redução na concentração de H_2O e um incremento nas concentrações de CO e CO_2 , conduzindo a composição do meio reagente ao equilíbrio químico.

3.2 Formação de fuligem no meio reagente $C_3H_8 + ar$

As simulações numéricas foram realizadas em condições $\alpha_{ox} = 0,1$ a 2; P (1 atm) e T constante no meio reagente; investigou-se a formação de fuligem para temperaturas entre 600 K e 2000 K. Foram obtidos resultados interessantes para $\alpha_{ox} = 0,3$ e temperaturas de 1200 K e 1800 K. A composição inicial da mistura reagente é de $r_{C_3H_8} = 0,1279$; $r_{N_2} = 0,6802$ e $r_{O_2} = 0,1919$, sendo as demais substâncias apresentadas com fração molar inicial de $r_i = 10^{-11}$.

Diferentemente do C_2H_2 , este combustível é mais estável pois sua pirólise ocorre com menor velocidade e tem menor capacidade de geração de fuligem durante a pirólise e combustão, fato este que se explica pela menor razão entre os átomos C/H (para o acetileno C/H=1, para o propano C/H=0,375).

Para a temperatura de 1200 K (Fig. 6) o sistema apresenta duas fases. Numa primeira etapa, que vai até $\tau = 20$ ms, observamos a quase total extinção do O_2 e a formação de H_2O e CO_2 , ambos com concentração máxima neste instante, sendo originados a partir do O_2 e do combustível C_3H_8 que passou de 13% para 9% no meio reagente.

Por causa da pirólise parcial do C_3H_8 , o meio reagente, neste primeiro intervalo, está em condições estequiométricas ($\alpha_{ox} \approx 1$). Como resultado, temos altas concentrações dos radicais O, OH, H que provocam a queima do combustível pelos submecanismos S2, S3 e S5 formando os produtos da combustão completa (H_2O e CO_2).

A causa principal dos efeitos ocorridos no segundo intervalo é a continuação da pirólise do C_3H_8 e a passagem do meio reagente em condições de $\alpha_{ox} \rightarrow 0,3$. Como consequência podemos constatar o aparecimento e o incremento na fração dos produtos da pirólise (H_2); da combustão incompleta (CO) e também a redução dos produtos da combustão completa (H_2 , CO_2). A fuligem praticamente não é gerada pois para a razão C/H=0,375 ela poderia aparecer somente em meios muito ricos ($\alpha_{ox} \approx 0,1$). Devemos salientar ainda que passados 100 ms (Fig. 6) o meio reagente ainda não está em equilíbrio químico.

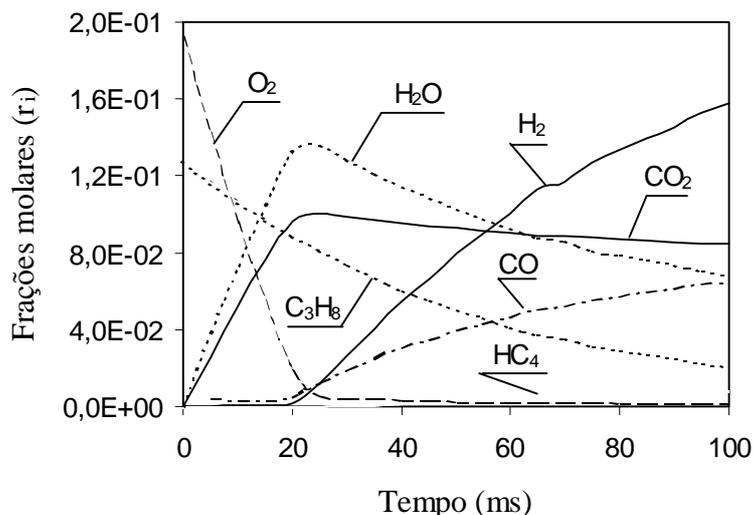


Figura 6 – Alteração das concentrações das principais substâncias para $T = 1200 \text{ K}$.

Para $T=1800 \text{ K}$ e $\alpha_{\text{ox}} = 0,3$ (Fig. 7) o meio reagente apresenta três fases bem definidas.

Na primeira fase até $\tau = 30 \mu\text{s}$ ocorre a destruição total do combustível (C_3H_8) e parcial do O_2 , formando H_2 (17%), CO (7%), H_2O e fuligem ambos com aproximadamente (3%).

Este comportamento do meio reagente é provocado pela pirólise muito rápida do propano. Durante a pirólise é originada uma grande quantidade do radical H . Ele liga os radicais O e OH que estão começando a aparecer com a destruição do O_2 . Porém, os radicais O e OH são substâncias que facilitam a decomposição do O_2 e a ligação destas duas espécies com H gera um efeito de inibição nesta decomposição. Como resultado o meio reagente, no primeiro intervalo, fica numa condição em que $\alpha_{\text{ox}} \ll 0,3$ o que provoca o aparecimento de CO , H_2 e HC_4 em grandes concentrações.

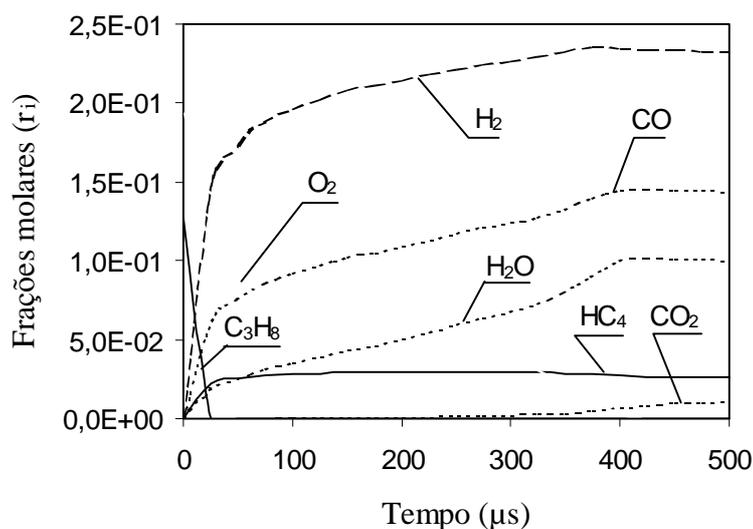


Figura 7 – Alteração das principais substâncias do meio reagente para $T = 1800 \text{ K}$

No intervalo entre $\tau = 30 \mu\text{s}$ e $\tau = 400 \mu\text{s}$ devido ao fato do meio reagente possuir ainda oxidante (O_2), ocorre a segunda fase quando os produtos de pirólise começam a queimar e o α_{ox} é aumentado, provocando um acréscimo nas frações de H_2O , H_2 e CO . No andamento da combustão são geradas substâncias intermediárias em quantias consideráveis. Na terceira fase a partir de $\tau = 400 \mu\text{s}$ quando o O_2 é extinto, estas substâncias transformam-se em produtos estáveis da combustão (por exemplo CO_2 , H_2 , H_2O).

CONCLUSÃO

1. No trabalho foi desenvolvido um modelo matemático da formação de fuligem considerando-a como uma substância individual que tem a fórmula química HC_4 . As suas propriedades termodinâmicas foram determinadas pelos dados de Ivanov (1969).
2. As simulações numéricas foram realizadas para meios ricos ($\alpha_{\text{ox}} = 0,3$) das pré-misturas “ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{ar}$ ” e “ $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{ar}$ ”. Dentre os resultados pode-se observar:
 - composições finais e concentração de fuligem e demais produtos de combustão variam-se consideravelmente com a alteração da temperatura;
 - a mistura “ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{ar}$ ” origina mais fuligem que a mistura “ $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{ar}$ ”;
 - uma vez originada a fuligem, sua pirólise posterior é dificultada.
3. A comparação dos resultados numéricos com dados experimentais mostra que é necessário melhorar o modelo apresentado de modo a:
 - envolver no mecanismo de reações os hidrocarbonetos pesados;
 - apresentar a fuligem não apenas por uma substância, mas por algumas substâncias;

REFERÊNCIAS

- Calcote, H.F. (1981). Mechanisms of soot nucleation in flames – A Critical review. *Combustion and Flame*. 42: 512-242p.
- Durigon, A. (2000). Modelagem matemática da formação de fuligem em processos de combustão. Dissertação de mestrado. Unijuí.
- Hucknall, D. J. (1985). Chemistry of hydrocarbon combustion. New York, USA. Chapman and Hall.
- Ivanov, B. A. (1969). Física da explosão do acetileno. Ed. Química. 86p. (em russo)
- Keil, D.G. (1984). Ionization and soot formation in premixed flames. Twentieth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute. 1129-1137p.
- Krioukov, V.G. (1985). Modelagem matemática de processos de alta temperatura e, instalações energéticas. Universidade Estatal de Kazan. 264p.
- Krioukov, V.G., Iskhakova, R.L. & Zabolostki, I.A.P. (1998). Simulação da emissão de poluentes usando mecanismos detalhados de reações. Anais do MERCOFRIO/98. Porto Alegre-RS.
- Mcenally, A.M. (1998). Computational and experimental study of soot formation in a coflow, laminar ethylene diffusion flame. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute. 1497-1505p.
- Muñoz, R.H. & Charalampopoulos, T. T. (1998). Evolution of compositional and structural properties of soot in premixed alkane flames. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute. 1471-1479p.
- Smooke, M.D. (1999). Computational and experimental study of soot formation in a coflow, laminar diffusion flame. *Combustion and Flame*. 117, 117-139.
- Westbrook, C.K. & Dryer, F.L. (1984). Chemical kinetic modelling of hydrocarbon combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 10, 1-57p.

MATHEMATICAL MODELING OF THE FORMATION OF SOOT IN MECHANISMS OF REACTIONS WITH POLYACETYLENE'S

Abstract: *The work analyses the soot formation in the combustion processes of hydrocarbons and is devoted the research of the initial stage or chemical phase. To describe the physical-chemical phenomena, the mathematical model uses the equations of the chemical kinetics in their exponential form, where the group of the elementary reactions form a system of algebraic-differential stiff equations. The database was complemented with information about some hydrocarbon, including soot that comes with chemical formula HC_4 . The model was compared with experimental data. The numerical simulations were accomplished for the ambient reagents: $C_2H_2 + air$ and $C_3H_8 + air$, temperatures are considered in interval of 400 K to 2000 K; oxidant excess' coefficients of (α_{ox}) of 0,1 to 1, through which final compositions are analysed and substance's behaviour, and soot's emission as well.*

Keywords: *Soot, Combustion, Hydrocarbon, Mathematical Model*