



M 2022

SIMULAÇÃO EM CFD DA OXI-COMBUSTÃO NUM REATOR DE PRODUÇÃO DE CERÂMICA

LUÍS PORTO FERNANDES RAMALHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Simulação em CFD da oxi-combustão num reator de produção de cerâmica

Dissertação de Mestrado

de

Luís Porto Fernandes Ramalho

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CapWatt



Orientador na FEUP: Prof. Manuel Alves

Coordenador na CapWatt: Eng. Pedro Vieira



outubro de 2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Manuel Alves, por todo o apoio dado durante a realização desta dissertação e pela sua constante disponibilidade, paciência e todos os seus ensinamentos, que foram cruciais para a realização e conclusão deste trabalho.

Queria também agradecer à CapWatt e a todos os seus membros, não só pela oportunidade de poder realizar este trabalho, mas também por todo o apoio dado e simpatia. Sempre me trataram como um membro da empresa e agradeço muito por isso. Uma palavra de apreço ao Eng. Sílvio Monteiro que me ajudou na reta final de entrega deste trabalho.

Um agradecimento especial ao Eng. Pedro Vieira por todo o acompanhamento dado ao longo da realização da dissertação e por ter-me introduzido um pouco ao mundo empresarial. Demonstrou sempre estar disposto a ajudar no que precisasse e olhei sempre para ele com grande admiração por toda a paixão que demonstra pela área das energias, que me serviu de motivação durante o trabalho realizado.

Queria também agradecer ao Eng. Jorge Matos, que mostrou sempre acreditar no nosso trabalho e sentir que realmente estava a contribuir para o futuro do planeta ao realizar esta dissertação, que foi uma das razões pela qual a escolhi.

A todos os meus amigos, aos que já vieram comigo para a faculdade, aos que se ambientaram comigo nela e aos que apareceram mais para o fim, queria agradecer-lhes do fundo do coração por todo o apoio, mas principalmente por tornarem esta viagem de cinco anos de faculdade tão especial. Sem vocês a vida não faria qualquer tipo de sentido e espero ainda criar muitas mais memórias com todos vocês.

Por fim, gostava de demonstrar a minha profunda gratidão a toda a minha família, especialmente ao meu pai e à minha mãe que me servem de exemplo desde que sou pequeno pela sua perseverança, coragem e espírito de trabalho. Obrigado por me motivarem, especialmente nos momentos mais difíceis. Estiveram sempre lá para mim quando precisava e obrigado por acreditarem sempre em mim.

Resumo

Ao longo dos últimos anos, tem-se verificado um crescimento da emissão de gases de efeito de estufa como também do consumo energético. Desta forma, é necessário apostar em tecnologias que promovam a transição para a utilização de energias de emissão neutra. Uma dessas tecnologias é a oxi-combustão, processo de elevada eficiência energética, que facilita a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CO_2).

A oxi-combustão consiste na combustão em que o comburente é apenas oxigénio (O_2), ou existe um incremento adicional deste no ar que reage. O aumento na fração de oxigénio vai fazer com que não hajam compostos nocivos como os óxidos de azoto (NO_x) devido à menor quantidade de azoto (N_2) presente na alimentação à reação de combustão. A nível energético, como existe menos N_2 presente, não será gasta tanta energia no aquecimento deste inerte, o que resulta numa maior eficiência do processo. Adicionalmente, a oxi-combustão pode ser aplicada a sistemas de combustão já existentes (se o incremento de oxigénio não for demasiado elevado) promovendo a poupança de combustível.

O presente trabalho tem como objetivo a simulação em *Computational Fluid Dynamics* (CFD) no *software* ANSYS Fluent® de uma fornalha de cerâmica e analisar a aplicação da oxi-combustão na mesma, nomeadamente o seu efeito na concentração de espécies químicas, temperaturas e também a possível poupança do gás natural utilizado. Foram simuladas duas zonas distintas da fornalha: uma mais quente onde se utilizava um maior caudal de gás natural e uma menos quente com menor caudal de combustível. Nestas duas zonas, simularam-se condições normais de combustão, de oxi-combustão com percentagem de O_2 de 30% e, por fim, fez-se uma análise à possível poupança de combustível.

Ao analisar os resultados obtidos, podemos verificar que os modelos escolhidos calcularam bem as temperaturas, velocidades e concentrações das espécies químicas na combustão e oxi-combustão exceto para o CO_2 e monóxido de carbono (CO) em que este apresentou frações molares demasiado elevadas face ao expectável. Em relação à análise económica da poupança de combustível com a oxi-combustão, concluiu-se que a aplicação da mesma permite uma poupança diária de gás natural de 264 kg/dia o que se traduz em 810 € poupados diariamente. No entanto, também se analisou os custos de produção do oxigénio necessário para a oxi-combustão através de um sistema de *Vacuum Swing Adsorption* (VSA), onde se obteve um custo de produção de 2497 € diários, chegando-se à conclusão que o processo não compensa a nível económico para a fração de oxigénio imposta na alimentação dos queimadores.

Palavras Chave:

Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD), ANSYS Fluent, Combustão, Oxi-combustão.

Abstract

In recent times, there has been an increase in the emission of greenhouse gases as well as in energy consumption. Consequently, it is necessary to invest in technologies that promote the transition to the usage of zero emission energies. Oxy-combustion represents one of these technologies, since it is a highly efficient energy process, that also promotes the capture of carbon dioxide (CO_2).

Oxy-combustion is a type of combustion in which the oxidizing agent is only oxygen or the air that reacts is enriched in this molecule. The increase in the molar fraction of oxygen will result in less harmful byproducts such as nitrogen oxide compounds (NO_x) as a result of there being less nitrogen (N_2) in the air that is fed to the combustion reaction. In terms of energy, as there is less N_2 present, less energy will be used in the heating of this inert, which results in a higher efficiency of the process. Additionally, oxy-combustion can be applied to combustion systems that already exist (if the increase of the molar fraction of oxygen is not too high) which promotes fuel savings.

The main objective of this work is the simulation in Computational Fluid Dynamics (CFD), more specifically in the software ANSYS Fluent, of a ceramic furnace and analyze the application of oxy-combustion, particularly its effect on the species concentration, temperatures and the possibility of potential fuel savings. Two distinct zones of the furnace were simulated: one with higher temperature, where the flow of natural gas is higher and another where the temperature is lower, hence the fuel flow will also be lower. In these two zones, conditions of classic combustion and oxy-combustion with a percentage of 30% of O_2 in the feeding air were simulated and, lastly, an economic analysis of possible fuel savings was made.

After an analysis of the obtained results, it was possible to verify that the models chosen were able to accurately calculate temperatures, velocities and species concentrations in combustion and oxy-combustion conditions, apart from CO_2 and carbon monoxide (CO), where the mole fractions obtained for CO were too high in comparison with what was expected. Regarding the economic analysis of fuel savings with oxy-combustion, it was concluded that a daily 264 kg of natural gas were able to be saved which resulted in 810 € saved per day. On the other hand, there was also an analysis of the costs of production of the O_2 necessary for oxy-combustion, where a daily cost of production of 2497 € was obtained via a VSA system, a value that is higher than the natural gas savings. We can conclude that for the fraction of oxygen in the air considered, the investment will not generate profit.

Keywords:

Computational Fluid Dynamics (CFD), ANSYS Fluent, Combustion, Oxy-combustion.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.



(Luís Porto Fernandes Ramalho)

24 de outubro de 2022

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho.....	2
1.4	Organização da Dissertação.....	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Descarbonização.....	4
2.2	Oxi-combustão	6
2.3	Simulação em CFD da oxi-combustão	10
2.3.1	Introdução sobre CFD.....	10
2.3.2	Papel do CFD na combustão	12
2.3.3	Papel do CFD na oxi-combustão	13
3	Métodos- Ansys Workbench® e Fluent®	17
3.1	Criação da geometria e malha	17
3.2	Definição dos modelos físicos	21
3.2.1	Turbulência	21
3.2.2	Radiação	22
3.2.3	Modelo Químico e Mecanismo	23
3.3	Definição de condições fronteira	25
4	Resultados e Discussão.....	30
4.1	Convergência de resultados	30
4.2	Simulações da combustão com ar	32
4.3	Simulação da oxi-combustão.....	36
4.3.1	Análise de temperaturas e concentração de espécies químicas	37
4.3.2	Avaliação da eficiência energética de oxi-combustão	39
5	Conclusões	44

6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações e futuros trabalhos	45
6.3	Apreciação Final	45
7	Referências	46
	Anexo A - Métodos e obtenção de dados para as simulações	51

Lista de Figuras

Figura 1 - Emissões de CO_2 por região. Transportes inclui marítimos e aéreos. Adaptado de [8].	5
Figura 2 - Diagrama processual de uma instalação de oxi-combustão. Adaptado de [14].	8
Figura 3 - Poupança de gás natural em função da temperatura dos gases de escape de acordo com a utilização de diferentes percentagens de O_2 na combustão. Adaptado de [13].	9
Figura 4 - Temperatura de chama adiabática em função da riqueza da mistura. Adaptado de [28].	15
Figura 5- a) Imagem da fornalha para produção de cerâmica da empresa contactada b) Imagem detalhada de um dos injetores localizados ao longo da fornalha.	18
Figura 6 - Desenho em corte da fornalha para produção de cerâmica da empresa.	18
Figura 7 - Dimensões utilizadas no desenho da geometria do corte da fornalha a ser analisada	19
Figura 8- a) Perfil da fração molar de CO_2 ao longo de um injetor da fornalha b) Perfil de temperatura ao longo de um injetor da fornalha.	20
Figura 9 - Representação da malha utilizada (malha 3) para a simulação da fornalha em estudo.	21
Figura 10 - Esquema da fornalha com as zonas a analisar a injeção de oxigénio.	26
Figura 11 - Campos de temperatura obtidos ao usar a) Metano e b) Gás Natural.	31
Figura 12 - Representação da chama obtida para: a) zona 1 (AC=20) b) zona 2 (AC=46).	32
Figura 13 - Efeito dos gases de exaustão provenientes dos injetores anteriores na forma da chama.	33
Figura 14 - Perfil de velocidade para as duas zonas da fornalha.	33
Figura 15 - Perfil de temperatura para as duas zonas da fornalha.	34
Figura 16 - Perfil da variação da fração molar de: a) Reagentes, b) H_2 , c) CO e CO_2 e d) H_2O para a combustão.	35
Figura 17 - Perfil de temperatura da oxi-combustão e combustão clássica na: a) Zona 1 (AC=20) e b) Zona 2 (AC=46).	37
Figura 18 - Perfil da variação da fração molar de: a) O_2 e b) CH_4 para a oxi-combustão e combustão para a zona 1 (AC=20) e zona 2 (AC=46).	38
Figura 19 - Perfil da variação da fração molar de a) H_2 e b) H_2O para a oxi-combustão e combustão para a zona 1 (AC=20) e zona 2 (AC=46).	38
Figura 20 - Perfil da variação da fração molar de: a) CO_2 e b) CO ; para a oxi-combustão e combustão para a zona 1 (AC=20) e zona 2 (AC=46).	39
Figura 21 - Balanço mássico do caudal a utilizar proveniente da tecnologia VSA.	42

Lista de Tabelas

Tabela 1- Modelos de combustão disponíveis no ANSYS FLUENT®. Adaptado de [22].	13
Tabela 2- Número de células utilizado em cada malha testada, com os respetivos resultados obtidos de temperatura máxima de chama e fração molar de CO ₂ .	20
Tabela 3- Mecanismo de Jones and Lindstedt e respetivas constantes cinéticas. Adaptado de [27].	25
Tabela 4- Valores fornecidos pela empresa de produção de cerâmica relativamente ao forno.	26
Tabela 5- Caudais de gás natural e O ₂ na entrada dos quatro injetores nas diferentes zonas a analisar da fornalha.	27
Tabela 6- Composição considerada para o gás de exaustão nas diferentes zonas a analisar da fornalha.	27
Tabela 7- Parâmetro utilizado para calcular a velocidade do gás de exaustão e resultados obtidos.	28
Tabela 8- Composição molar do gás natural utilizado.	28
Tabela 9- Massa molar e entalpia de formação do gás natural numérico calculado.	29
Tabela 10- Tempo de operação da fornalha e respetivo caudal de ar.	40
Tabela 11- Caudal poupado de gás natural alimentado à fornalha.	40
Tabela 12- Poupança monetária com a utilização da oxi-combustão.	41
Tabela 13- Preço de produção do oxigénio pela tecnologia de VSA.	42
Tabela 14- Razão Ar/Combustível utilizada para cada zona da fornalha.	51
Tabela 15- Fração Mássica, Massa Molar e Poder Calorífico Inferior de cada hidrocarboneto presente no gás natural.	53
Tabela 16- Entalpia de formação da água e do dióxido de carbono.	53
Tabela 17- Valores obtidos para as equações 25, 26, 27 e 28.	53

Notação e Glossário

A	área	m^2
a	coeficiente de absorção	m^{-1}
A	fator pré-exponencial	$m^3 (kmols)^{-1}$
C_p	calor específico	$kJ (kgK)^{-1}$
E	energia de ativação	$J (kgK)^{-1}$
g_j	aceleração gravítica na direção y	$kJ mol^{-1}$
I	radiação incidente	$m s^{-2}$
I_ω	radiação monocromática	$W m^{-2}$
k	condutividade térmica	$W m^{-2}$
k	energia cinética turbulenta	$W m K^{-1}$
I	radiação incidente	$m^2 s^{-2}$
I_ω	radiação monocromática	$W m^{-2}$
m	massa atômica	$W m^{-2}$
MM	massa molar	u
n	Índice refrativo	$g mol^{-1}$
n	quantidade	mol
PCI	poder calorífico inferior	$MJ kg^{-1}$
Q	caudal	$kg s^{-1}, kg h^{-1}$
R	constante dos gases perfeitos	$Nm^3 h^{-1}$
s	distância	$m^3 Pa (kmol)^{-1}$
t	tempo	m
T	temperatura	s
u_i	componente da velocidade na direção x	$K, ^\circ C$
u_j	componente da velocidade na direção y	$m s^{-1}$
v	velocidade	$m s^{-1}$
ω	comprimento de onda	$m s^{-1}$
w	fração mássica	m
x, y, z	coordenadas cartesianas	m
x	fração molar	
ΔH_f	entalpia de formação/reação	$kJ kmol^{-1}$

Letras gregas

ε	emissividade	
ε	taxa de dissipação energética	$m^2 s^{-3}$
ρ	massa volúmica	$kg m^{-3}$
ρ_m	massa volúmica da mistura de gases	$kg m^{-3}$
τ_{ij}	tensão na direção x e y	Pa
μ	viscosidade dinâmica	$Pa s$
μ_t	viscosidade cinemática	$m^2 s^{-1}$
σ_k	números turbulento de Prandtl	
σ_ε		
σ_s	coeficiente de dispersão	m^{-1}

Lista de Siglas

AC	Razão ar/combustível
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
EDC	<i>Eddy Dissipation Concept</i>
EDFR	<i>Eddy Dissipation Finite Rate</i>
EDM	<i>Eddy Dissipation Model</i>
EDC	<i>Eddy Dissipation Concept</i>
GN	Gás Natural
PDF	<i>Probability Density Function</i>
PPSFM	<i>Partially Premixed Steady Flamelet Model</i>
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>
WSGGM	<i>Weighted Sum Grey Gas Model</i>
2D	Duas dimensões

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A carbonização da atmosfera do planeta Terra é um tema que é discutido e falado há vários anos. No entanto, é um assunto que tem sido menosprezado pelo ser humano [1] o que leva a que os níveis de dióxido de carbono (CO_2) e outros gases de efeito de estufa como os compostos azotados (NO_x) no planeta estejam muitíssimo elevados. Por outro lado, o consumo energético da sociedade atual tem atingido valores elevados, sendo que o setor industrial representa o segundo maior consumidor de energia [2]. Deste modo, procuram-se ativamente soluções para contrariar o fenómeno de carbonização da atmosfera, mas também corresponder ao consumo energético exigido nos dias de hoje, sendo a captura e armazenamento de CO_2 uma dessas tecnologias, onde a oxi-combustão está inserida.

A oxi-combustão consiste na combustão tanto de combustíveis fósseis como de alternativas como a biomassa, onde a queima é feita com apenas oxigénio (O_2) ou é feito um incremento da quantidade deste gás no ar de alimentação. Isto possibilita a diminuição das emissões de gases de efeito de estufa como os óxidos de azoto (NO_x), uma vez que não existe azoto (N_2) à entrada do sistema. Por sua vez, isto permite também que o CO_2 seja capturado mais facilmente por sistemas de captura do mesmo. Para além disso, a oxi-combustão permite aumentar a eficiência energética no processo em que é adaptado, principalmente para processos de elevada entalpia como é o caso da produção de cerâmica [3].

Tendo estes fatores em conta, é bastante pertinente o estudo e desenvolvimento deste processo no mundo atual. Desta forma, surge o desenvolvimento desta tese que tem como principais objetivos a simulação em *Computational Fluid Dynamics* (CFD) da oxi-combustão com vista a perceber os parâmetros para os quais o processo atinge uma eficiência máxima em termos de utilização de energia e de redução de emissões de gases de efeito estufa. Desta forma, através da utilização do programa ANSYS FLUENT® e ANSYS WORKBENCH®, foi possível replicar parte da geometria de uma fornalha utilizada para a produção de cerâmica, e simular numericamente a combustão e oxi-combustão neste mesmo equipamento e analisar as vantagens da utilização deste processo comparativamente à combustão convencional.

Para além disso, será também feito um estudo sobre a poupança de combustível que poderá ser feita ao utilizar o processo de oxi-combustão. Este estudo tem como objetivo a sua aplicação em casos reais, nomeadamente em fornalhas de produção de cerâmica que como já foi dito anteriormente, estão incluídas num setor com elevado consumo energético.

1.2 Apresentação da Empresa

A CapWatt é atualmente uma empresa que se dedica ao desenvolvimento e promoção de soluções integradas de energia, onde procura a conciliação entre a produção descentralizada, fornecimento de serviços e comercialização de energia de modo a contribuir para um paradigma energeticamente sustentável.

A CapWatt foi fundada em 2008, dentro do grupo da Sonae Capital, onde tirou partido da experiência já existente em termos de desenvolvimento, operação e manutenção de projetos de produção descentralizada de energia, transformando então um conjunto de ativos e competências num negócio autónomo e focado na otimização da eficiência energética dos processos dos clientes. Atualmente, a empresa está presente em Portugal, Espanha e México e conta com um variado portfólio de diferentes projetos [4].

Alguns destes projetos estão integrados no departamento de *BioEnergy* que tem como objetivo o desenvolvimento e instalação de soluções que contribuam para a sustentabilidade do planeta, e a sua aplicação em diversas zonas do planeta. A título de exemplo, temos a central de biomassa da CapWatt que produz energia limpa através da utilização de biomassa florestal residual que também contribui para a prevenção de incêndios. Outro exemplo, é a central de produção de biogás através da utilização de resíduos orgânicos provenientes de um aterro contribuindo assim para uma produção de energia com redução das emissões de metano. Para além disso a queima deste biogás é controlada em termos de emissões de CO₂ [5].

Desta forma, esta tese surge dentro deste departamento, com a ambição de desenvolver mais uma tecnologia que ajude a promover a sustentabilidade do planeta e que certamente será decisiva no cumprimento das metas europeias de redução da emissão de gases de efeito de estufa

1.3 Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho

Numa primeira parte deste trabalho, e a um nível mais pessoal, este permitiu o desenvolvimento de competências que excedem o programa do Mestrado em Engenharia Química que certamente serão úteis no meu futuro caminho profissional. Estas aptidões desenvolvidas foram na área de CFD, mais especificamente, na utilização do *software* ANSYS FLUENT® que é um programa comercial de elevada utilização nesta área por diversas empresas para investigação e desenvolvimento de projetos.

No desenvolvimento propriamente dito desta dissertação, foi feito, inicialmente, um estudo aprofundado sobre os modelos a utilizar em termos de transferência de calor, massa, escoamento e reação química de modo a replicar com a máxima exatidão o fenómeno da oxi-combustão, para que os resultados obtidos sejam rigorosos, de modo a que no futuro seja possível a replicação dos mesmos

a nível experimental. A nível de estudo de parâmetros como o estudo dos perfis de temperatura, espécies químicas ou até comparação da oxi-combustão à combustão a nível económico, é algo que não é tão habitual na literatura, uma vez que os estudos de CFD relacionados com a oxi-combustão são mais orientados no desenvolvimento de modelos que têm como objetivo replicar os resultados observados experimentalmente para este fenómeno, já que os desenvolvidos para a combustão convencional nem sempre podem ser utilizados. Desta forma, foi feita uma análise de eficiência energética, emissões de gases poluentes e parâmetros de chama existentes, o que permitiu avaliar a influência dos parâmetros analisados, contribuindo então para uma área da engenharia que ainda se encontra em desenvolvimento.

1.4 Organização da Dissertação

No capítulo denominado de Contextualização e Estado de Arte, são descritos os conceitos principais do trabalho e a sua importância nos dias de hoje. Numa primeira instância, é destacada a elevada emissão de gases nocivos para o meio ambiente e como a oxi-combustão poderá ser uma solução para contrariar este problema, indicando também os conceitos básicos da oxi-combustão. Ainda nesse capítulo, é feita uma contextualização das simulações por CFD e sua aplicação na combustão e na oxi-combustão.

Posteriormente, no capítulo denominado Métodos- Ansys Workbench® e Fluent®, descreve-se mais detalhadamente os modelos utilizados para descrever a combustão e a oxi-combustão e também os passos para a realização da simulação numérica no *software* selecionado.

Já em Resultados e Discussão apresentam-se os principais resultados obtidos com base nas simulações numéricas, e através da alteração dos parâmetros já mencionados. De seguida, é feita uma análise crítica dos resultados obtidos, isto é, se vão ao encontro dos resultados esperados e se são realmente benéficos em comparação com a utilização da combustão convencional.

Finalmente, no capítulo de Conclusões, apresenta-se uma breve discussão dos principais resultados obtidos, fazendo-se também um comentário geral sobre a dissertação e referindo possíveis melhorias para o futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Descarbonização

Nos dias de hoje, vivemos numa sociedade gravemente afetada pela poluição resultante tanto das variadas indústrias, quer sejam estas de produção de energia ou materiais, como também dos transportes urbanos ou da agricultura. Esta é evidentemente negligenciada pela maior parte dos seres humanos [1], que não entendem os riscos que esta provoca não só para a sua saúde e da restante vida na Terra, mas também em termos económicos e sociais. As doenças não transmissíveis são a principal causa de morte do ser humano [6] e a sua segunda principal fonte é a poluição do ambiente. A Organização Mundial de Saúde (OMS) já traçou algumas metas para 2030 nomeadamente na redução de alguns dos principais poluentes como é o caso dos NO_x , dióxidos de enxofre (SO_2), CO_2 entre outros. Desta forma, torna-se necessário, mais que nunca, tomar medidas para diminuir a emissão destes poluentes, quer seja através da implementação de tecnologias com baixas emissões de CO_2 , implementação de legislação e de taxas de emissão. Para tal, é primeiro, acima de tudo, necessário que haja uma mudança de atitude da humanidade em relação a este assunto, de forma a que exista uma força conjunta e motivada com vista a salvar o planeta. No entanto, esta força conjunta tem de ser depois aplicada em setores que realmente promovam a mitigação das emissões de gases nocivos para a atmosfera nomeadamente, cortar emissões antropogénicas, fazer um uso estratégico da energia, utilizar e desenvolver energias renováveis, desenvolver técnicas de captura, reutilização e armazenamento de CO_2 [7], que serão temas discutidos e mais desenvolvidos ao longo deste capítulo.

Tendo em conta os limites exigidos pela OMS e os danos causados pela poluição, a descarbonização da Terra é um tema cada vez mais relevante nos tempos atuais, especialmente considerando que o CO_2 representa aquela que será a maior causa do aquecimento global. O problema reside na quantidade emitida deste gás para a atmosfera que continua a aumentar, como se pode verificar pela **Figura 1**. Para além disso, durante os últimos anos tem havido um acréscimo de cheias, tempestades ou fogos que são consequência deste fenómeno [8] . É, por isso, crucial localizar a origem destas emissões e por sua vez combatê-las de todas a formas possíveis.

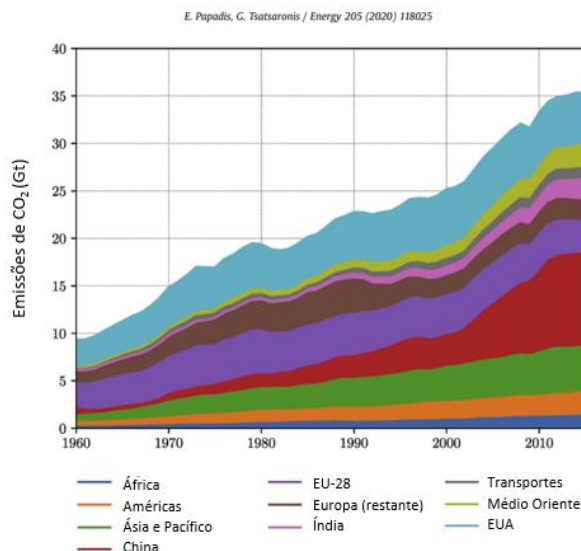


Figura 1 - Emissões de CO₂ por região. Transportes inclui marítimos e aéreos. Adaptado de [8].

No entanto, o foco principal não poderá ser só focado na emissão de poluentes, mas também em algo que está diretamente relacionado, como o consumo energético e eficiência energética. A *World Energy Association* tem um plano para redução completa das emissões de CO₂ até 2050 que se denomina *Net Zero Emissions by 2050*. Para tal ser atingido, é necessário um foco predominante em melhorar a utilização da energia de modo a haver um aumento da eficiência energética e também na poupança de materiais utilizados para produção de energia. Apesar do decréscimo da procura e do consumo energético causado pela pandemia da COVID-19, é de esperar que estes valores aumentem com o desconfinamento, que terá de ser correspondido com soluções para responder a estas exigências. O setor industrial é um dos que tem mais peso neste elevado consumo de energia, representando cerca de 40% do consumo total. Desta forma, este é um dos principais setores onde se deverá procurar reduzir o consumo de energia. Esta redução poderá ser feita através da implementação de modificações restritas para caldeiras e tecnologias semelhantes de modo a que o seu consumo seja reduzido, a utilização de materiais que necessitem de menor consumo de energia para serem produzidos, entre outros [2].

A descarbonização do setor energético é algo que está em desenvolvimento há algum tempo, tendo como uma das principais soluções a utilização de energias renováveis, nas quais alguns países como a Noruega ou os Estados Unidos da América investiram com grande afinco. A redução da emissão de CO₂ é especialmente importante no setor energético e industrial já que este constitui cerca de 30% do total de emissões de gases de efeito de estufa e em indústrias que consomem uma elevada quantidade de energia, como é o caso da indústria do fabrico de vidro, cerâmica, cimento e papel, que são as principais responsáveis pelo atingimento desses valores [9]. No entanto, a descarbonização deste setor não é algo que se atinja facilmente, uma vez que existem diversos problemas associados. O

primeiro, e mais lógico, é o fator financeiro. Como se sabe, a tecnologia associada a energias renováveis é de elevada complexidade e custo, o que impede que todos os países possam usufruir da diminuição de emissão de gases poluentes associados à sua utilização. Para além disso, existe um contínuo desenvolvimento onde os equipamentos estão constantemente a ser melhorados, ou seja, é uma área de alta competitividade, onde vence quem está apto para acompanhar os mais recentes desenvolvimentos. Por fim, é também importante referir que por vezes existem barreiras tanto sociais como políticas à implementação de energias renováveis [8].

Por outro lado, existe mais um fator que está cada vez mais a ser utilizado como forma de combater as emissões de gases de efeito de estufa, principalmente o CO_2 , que são as restrições impostas pela lei. Cada vez mais, os governos de vários países estão a adotar restrições impostas pela lei quanto à quantidade legal de emissões de gases que pode ser permitida por determinada indústria. As leis estabelecidas no acordo de Paris em 2015 já tiveram o seu efeito, alterando a constante subida que se verificava desde a génese da industrialização. Para além disso, de 2015 a 2020 verificou-se um aumento considerável de emissões, no entanto, a taxa de crescimento por ano foi 5 vezes menor do que nos 5 anos anteriores a este período, o que comprova que as medidas legais em curso, estão a surtir efeito [10]. No entanto, apesar da aparente eficácia destas leis, várias indústrias apresentam enormes dificuldades em adaptar-se a estas restrições, principalmente no setor onde se consomem elevadas quantidades de energia sob a forma de calor a operar a elevada temperatura, como é o caso da indústria do vidro ou da cerâmica, que apresentam entraves tecnológicos e económicos que dificultam a transição para energias renováveis diretamente pela via da eletrificação.

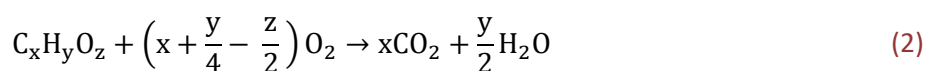
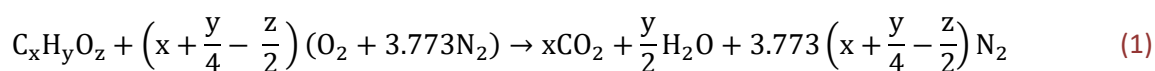
Consequentemente, a descarbonização não poderá estar apenas dependente das energias renováveis, uma vez que, como foi dito anteriormente, ainda existem vários problemas na implementação destas alternativas. Assim, é de esperar que a produção de energia em setores específicos ainda esteja associada à queima de combustíveis fósseis, como o carvão e gás natural, durante mais alguns anos. É necessário então uma tecnologia que promova a transição da utilização deste tipo de combustíveis para a utilização de energias de emissão neutra. Uma destas soluções é a oxi-combustão, uma tecnologia de combustão eficiente, que facilita processos de captura e armazenamento de CO_2 .

2.2 Oxi-combustão

O armazenamento e captura de CO_2 é visto como uma das tecnologias mais promissoras para diminuir as emissões deste gás para a atmosfera. Dentro desta, podemos destacar três tipos distintos: a captura pré-combustão, pós-combustão e, por fim, a que é destacada neste trabalho, a oxi-combustão. A captura pós-combustão baseia-se maioritariamente na utilização de absorventes químicos que têm afinidade para o CO_2 após este ser formado na combustão, sendo então separado dos restantes gases

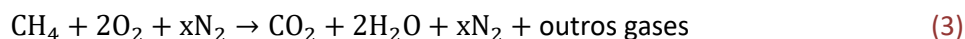
produzidos. No entanto, os custos de produção destes absorventes químicos são bastante elevados e a energia necessária para remover o CO₂ dos absorventes também é muito elevada, o que acaba por diminuir os benefícios da instalação deste processo. Para além disso, este processo não é benéfico no que toca à emissão dos restantes gases de efeito de estufa, uma vez que não impede a sua emissão [11]. Já em relação à captura de CO₂ pré-combustão, esta tecnologia consiste na separação do oxigénio do ar através de um sistema de separação, sendo o oxigénio posteriormente misturado na gaseificação do combustível fóssil com vista a obter uma mistura de hidrogénio (H₂) e monóxido de carbono (CO) que depois passa num reator para produzir CO₂ [12]. Por último, temos a oxi-combustão que é o foco deste trabalho.

A oxi-combustão é uma das tecnologias mais promissoras a nível de redução de poluentes, uma vez que pode ser aplicada a tecnologias de combustão já existentes ou a novos sistemas dedicados exclusivamente à oxi-combustão. O processo consiste na combustão num ambiente com níveis baixos de N₂, ou seja, na combustão em que o comburente é apenas (ou praticamente apenas) o O₂. É importante referir que para sistemas de combustão já existentes, apenas são utilizados ligeiros incrementos de oxigénio no ar de combustão uma vez que a partir de certa fração de oxigénio, estes equipamentos necessitariam de adaptações, sendo uma das razões a elevada temperatura adiabática de chama presente na oxi-combustão e o encurtamento desta. A ausência de N₂ resulta na redução de produção de compostos NO_x, o que é benéfico em termos de emissões. No entanto, para sistemas em que se utilize uma maior percentagem de oxigénio no ar alimentado, pode ocorrer um aumento da produção deste tipo de compostos [13]. Para além disso, uma maior percentagem de oxigénio significa que os produtos de reação vão ser maioritariamente CO₂ e H₂O o que permite a captura do gás de efeito de estufa a baixos custos, uma vez que após um aquecimento da corrente de saída e remoção da água, este é facilmente recolhido. Por outro lado, uma maior percentagem de oxigénio na combustão resulta num elevado aumento de temperatura, uma vez que a reação é altamente exotérmica. Para contrariar este aumento de temperatura, é geralmente introduzida uma recirculação do CO₂ de modo que a reação se dê no sentido oposto, contrariando este aumento. Esta diferença pode também ser explicada matematicamente, considerando a combustão de um hidrocarboneto, observando as reações (1) e (2) (adaptado de [14]):



Como podemos observar e como já foi dito anteriormente, na oxi-combustão o ar pode ser substituído por apenas oxigénio dando origem apenas a H₂O e CO₂. A principal diferença consiste na parte dos

reagentes, uma vez que como existe recirculação dos gases de saída que saem da câmara de combustão, o CO_2 vai fazer parte dos reagentes e, como se sabe, o peso molecular deste é bastante superior à do N_2 o que resulta que a densidade de gás inicial neste processo seja muito superior ao da combustão convencional [14]. No entanto, a oxi-combustão é também aplicada com pequenas injeções de O_2 no ar de alimentação. Neste caso, a recirculação do CO_2 pode não ser necessária, uma vez que o aumento de temperatura não é tão elevado em pequenos incrementos de oxigénio. A equação (3) representa este tipo de oxi-combustão para o caso do CH_4 [13]:



Em termos de eficiência, a oxi-combustão é superior à combustão convencional, tendo também associado um menor consumo de combustível como também uma menor produção de gases de escape [15]. Este aumento da eficiência está ligado a diversos fatores. Em primeiro lugar, sabemos que um dos principais meios de transferência de calor da combustão é a radiação e sabe-se que esta é fortemente dependente da temperatura. Se o O_2 aumenta a temperatura de chama, então é lógico que, conseqüentemente, a transferência de calor por radiação também vai aumentar. Já a nível de eficiência térmica, ao utilizarmos oxigénio puro ou simplesmente uma maior fração deste, diminuímos a quantidade de N_2 existente na combustão, o que faz com que não seja necessário o aquecimento deste inerte, poupando energia. Ao ter disponível uma maior quantidade de calor, poderá ser poupado combustível, pela compensação do calor extra. Finalmente, uma outra grande vantagem é a redução significativa em volume dos gases de escape até 96%. Este fator é benéfico, uma vez que se pode economizar a nível de equipamento, uma vez que não será necessária uma conduta de gases de saída de grandes dimensões [13]. O diagrama processual duma instalação típica de uma tecnologia de oxi-combustão está representado na **Figura 2**.

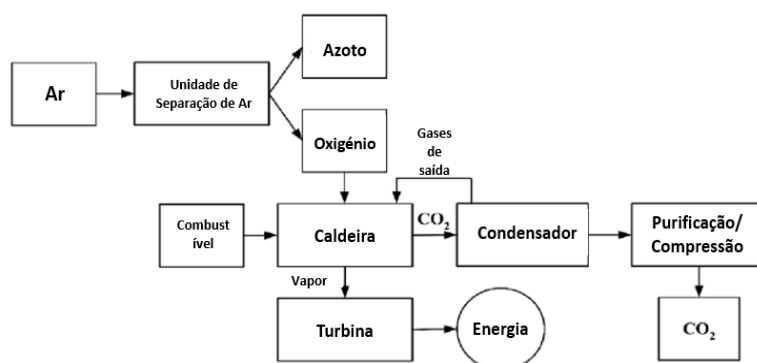


Figura 2- Diagrama processual de uma instalação de oxi-combustão. Adaptado de [14].

Como já foi referido, a oxi-combustão pode ser adaptada a sistemas de combustão já existentes, o que requer algumas modificações. Neste contexto, é necessário que haja uma forma de obter oxigénio. Esta necessidade é um dos grandes desafios a superar para tornar esta tecnologia comercialmente viável, uma vez que normalmente, este processo é o que torna a oxi-combustão economicamente inviável, devido às elevadas quantidades de energia necessária para proceder à obtenção de oxigénio com elevado grau de pureza [16]. Este oxigénio é geralmente obtido de três formas para sistemas de produção de elevada entalpia sendo uma delas em unidades de separação de ar que se baseiam numa destilação criogénica que acarreta um grande uso de energia e, por isso, torna normalmente o processo da oxi-combustão demasiado dispendioso [12]. A separação criogénica não é, no entanto, a única forma de obter oxigénio puro. Uma das outras opções são processos de adsorção, mais especificamente PSA (*Pressure Swing Adsorption*) que se baseia em ciclos de pressão para separar o oxigénio do ar através da utilização de adsorventes que são seletivos a um gás em específico. Por fim, existe também a separação através de membranas que podem ser divididas em membranas poliméricas e membranas de transporte de iões. O primeiro tipo referido encontra-se mais desenvolvido, mas obtém O_2 com purezas relativamente baixas (cerca de 40%), enquanto as membranas de transporte de iões são um tipo de equipamento que ainda precisa de mais alguma investigação e refinamento. O processo de separação por membranas está também associado a instalações mais pequenas, uma vez que este ainda é difícil de aplicar a grande escala.

A nível económico, poderemos dividir os custos associados a este processo em termos de custos operacionais e custos de capital. Em relação aos primeiros, o custo tanto do combustível como a forma de obtenção do oxigénio tem um papel preponderante. Como já foi dito anteriormente, a implementação de uma quantidade extra de O_2 aumenta a eficiência do processo o que leva a uma potencial redução da quantidade de combustível utilizado que pode ser observado na **Figura 3**.

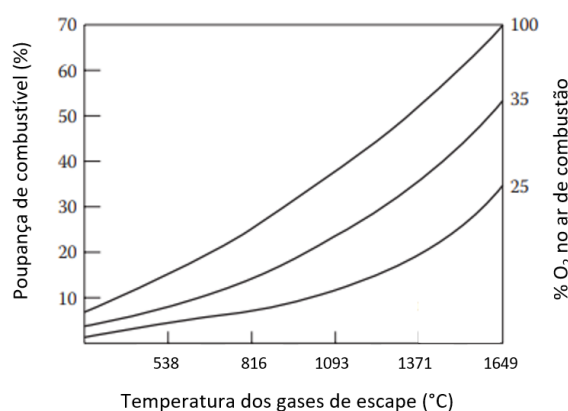


Figura 3- Poupança de gás natural em função da temperatura dos gases de escape de acordo com a utilização de diferentes percentagens de O_2 na combustão. Adaptado de [13].

Por outro lado, se se pretender usar apenas oxigénio, novos equipamentos terão de ser adquiridos uma vez que os que são usados em combustão convencional não suportam níveis tão altos deste gás. A forma de obtenção do O_2 também é muito relevante e como também já foi mencionado, a separação por membranas será o método mais benéfico a nível económico, mas para grandes escalas ainda é difícil de aplicar. A nível de custos de capital, estes estão relacionados com o tipo de instalações, ou seja, se a instalação for adaptada para a oxi-combustão ou se foi estritamente construída para tal. Desta forma, estes custos estarão dependentes do tipo de *pipelines* utilizadas para transporte de gases de combustão, a forma de transporte do oxigénio até ao sistema ou o controlo de caudais nos diferentes equipamentos [13].

2.3 Simulação em CFD da oxi-combustão

2.3.1 Introdução sobre CFD

Em primeiro lugar, é importante referir o que é CFD e o seu papel no passado e atual mundo da indústria. Inicialmente, CFD era apenas utilizado em áreas de engenharia de elevada tecnologia como é o caso da aeroespacial. Contudo, com a evolução das ferramentas computacionais e do poder de cálculo disponível, tornou-se uma metodologia que é aplicada nas mais diversas áreas, incluindo a engenharia química [17]. CFD baseia-se no processo de simular matematicamente um fenómeno físico que normalmente está associado a escoamento de fluídos e resolvê-lo numericamente usando computadores [18]. CFD tem uma aplicabilidade bastante alargada e tem sido utilizado pelas mais variadas indústrias e centros de investigação. Através dos métodos numéricos referidos, é possível não só aplicar aproximações das equações existentes de mecânica de fluídos, mas também prever escoamentos, transferências de calor, transferências de massa e reações químicas.

As simulações numéricas de CFD têm como base equações governantes em relação ao escoamento de fluídos que a vão caracterizar. Estas denominam-se equações de Navier-Stokes e incluem a conservação de massa, quantidade de movimento e energia.

A equação de conservação de massa é dada por:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (4)$$

Já a equação de quantidade de movimento é dada por:

$$\rho \frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = - \frac{\partial P}{\partial x_j} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \rho g_j \quad (5)$$

onde o primeiro termo representa a variação com o tempo, o segundo termo representa o termo convectivo, o terceiro a força por unidade de volume, o quarto a influência das tensões e, finalmente, o quinto representa a força gravítica.

A equação de energia é dada por:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = -P \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - k \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} - \tau_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (6)$$

onde o primeiro termo representa a variação da energia em função do tempo, o segundo termo é o termo convectivo, o terceiro termo representa o efeito da pressão, o quarto termo é a difusão de calor e finalmente temos a transformação de energia mecânica em calor.

A partir da malha definida, métodos escolhidos, condições fronteiras impostas e condições iniciais, as ferramentas de CFD permitem resolver as equações apresentadas anteriormente e obter uma solução numérica para o problema proposto.

Uma das vantagens fundamentais da utilização de CFD reside no facto de ao aplicar as leis fundamentais de mecânica a um fluido, a obtenção de um conjunto de equações não lineares às derivadas parciais permite a sua solução numérica, descrevendo-se o fenómeno físico de forma aproximada. Idealmente, estas equações seriam resolvidas analiticamente, contudo em situações práticas tal não é possível. Ao aplicarmos as simplificações incluídas nos programas de CFD, a obtenção de resultados é logicamente facilitada, para além de que também permite a simulação de casos reais, poupando-se bastantes recursos [19]. Adicionalmente, esta ferramenta permite também simular escoamentos que não seriam possíveis de realizar experimentalmente, como por exemplo um acidente nuclear ou catástrofes naturais como tsunamis [17]. É de referir que apesar desta grande versatilidade, os métodos experimentais continuam a ter uma elevada importância, até porque é através destes que é possível validar os métodos utilizados para as simulações numéricas. Relativamente à utilização de CFD em processos industriais, estes normalmente envolvem processos multifásicos, transferência de calor e reações químicas muito complexas, especialmente nas indústrias associadas à produção de energia como é o exemplo das centrais elétricas que utilizam a combustão do carvão como principal fonte de energia [20].

A resolução de um problema com base em CFD poderá ser dividida em alguns passos importantes. Em primeiro lugar, deverá ser feita a identificação do problema e definir um planeamento dos objetivos a atingir para a resolução do mesmo. Numa segunda etapa, deverá ser feito um pré-processamento onde, inicialmente, é criada a geometria onde vai ser analisado o escoamento em questão. Depois é feita uma discretização do sistema onde a geometria passa de um domínio contínuo para volumes de controlo, criando-se uma malha que poderá ser de duas ou três dimensões, onde irão ser resolvidas as equações governativas que descrevem o modelo físico. A definição da malha é de extrema importância, uma vez que esta terá uma grande influência na exatidão dos resultados obtidos e no tempo da simulação. Após a definição da malha, é definida a física do problema, isto é, a escolha dos modelos matemáticos que melhor irão descrever o sistema em questão. Para além disto, são também

definidas as condições iniciais do problema bem como as condições fronteira. Uma vez definidos todos os parâmetros, a simulação poderá ser efetuada, onde a resolução do problema é feita através de processos iterativos, que terminam quando se atinge a convergência definida pelo utilizador para os sistemas de equações lineares resultantes da discretização das equações governativas. Após se atingir a convergência, é feito o pós-processamento, onde se examinam os resultados obtidos e retira-se a informação que se pretende. Estes passos podem mudar ligeiramente, especialmente uma vez que existem diversos programas de CFD, mas, em geral, uma simulação de CFD é baseada nestes passos mencionados [21].

2.3.2 Papel do CFD na combustão

Como foi referido anteriormente, CFD é particularmente útil em processos multifásicos, escoamentos turbulentos e interações químicas complexas. Como se sabe, o fenómeno da combustão envolve todos estes processos físicos, especialmente quando se trata deste processo numa escala industrial, onde os equipamentos em que a combustão ocorre são complexos em termos de geometria e condições fronteira. Desta forma, a utilização de CFD tem tido um papel fundamental no estudo e desenvolvimento da combustão uma vez que permite um estudo mais aprofundado dos escoamentos e mistura de reagentes existentes, perfis de temperatura, formação de poluentes e concentração de espécies químicas sem a necessidade de utilizar métodos experimentais que envolvem elevados custos. Consequentemente, também é possível o desenvolvimento de equipamentos de maior eficiência energética e que possuem uma menor formação de compostos indesejáveis (NO_x , CO, etc.).

O regime de escoamento num combustor está dependente não só da sua geometria, mas também do tipo de combustível e da forma como este é injetado na câmara de combustão. Geralmente, o escoamento ocorre em condições de regime turbulento, e o modelo de turbulência frequentemente utilizado para a simulação de processos de combustão é o $k-\epsilon$, mas este pode sofrer ligeiras alterações dependendo dos fatores mencionados anteriormente. Para além disso, o regime de escoamento neste tipo equipamentos não está apenas dependente da turbulência, mas também nas variações de pressão e velocidade causadas pela mistura de reagentes. Em termos de modelos matemáticos que descrevem a combustão, existem bastantes modelos já devidamente desenvolvidos e estudados. A título de exemplo, temos o modelo *Eddy Dissipation*, modelo de *Eddy Dissipation Concept* ou modelo laminar *flamelet*. A aplicação destes modelos está dependente de haver uma pré-mistura do comburente e combustível ou mistura apenas quando já injetados na câmara de combustão [22]. Os modelos que são possíveis de aplicar na aplicação de CFD da ANSYS® estão representados na **Tabela 1**.

Tabela 1- Modelos de combustão disponíveis no ANSYS FLUENT®. Adaptado de [22].

Método	Chamas pré-misturadas	Chamas sem pré-mistura	Chamas parcialmente pré-misturadas
Química de Equilíbrio	Modelo <i>Zimont</i>	Modelo <i>Mixture Fraction</i>	Modelo <i>Mixture Fraction/Zimont</i>
	Modelo <i>Eddy Dissipation</i> (EDM)		
	Modelo <i>Eddy Dissipation Finite Rate</i> (EDFR)		
Química Detalhada	Modelo <i>Probability Density Function</i> (PDF)	Modelo <i>Laminar Flamelet</i>	
	Modelo <i>Eddy Dissipation Concept</i> (EDC)		

Uma vez que o carvão ainda é atualmente uma das maiores fontes de energia, CFD tem um papel fundamental no desenvolvimento de novas tecnologias para que a sua combustão seja menos poluente, uma vez que são necessárias ferramentas de elevada complexidade de modo a permitir uma previsão dos gases emitidos e também da performance do equipamento, que as simulações CFD conseguem fornecer. Isto permite um maior entendimento no que toca à combustão e gaseificação do carvão em diversas escalas [23]. Mais recentemente, os programas de CFD têm contribuído para o desenvolvimento do processo de combustão em leito fluidizado. Ji et al. [24], realizaram simulações 2D de um combustor de leito fluidizado circulante onde, através da correta definição de parâmetros como a transferência de calor, correntes de entrada e condições fronteira, foi possível desenhar um modelo para estudar a formação de compostos nocivos, mais especificamente compostos azotados. Desta forma, foi possível estudar o efeito de diversos parâmetros na formação destes compostos, um estudo importante que deveria ser realizado mais frequentemente.

2.3.3 Papel do CFD na oxi-combustão

Apesar dos vários modelos de simplificação das reações de combustão, tal como o modelo *Mixture Fraction* que não necessita de detalhes relacionados com a cinética química, estes não conseguem ser diretamente aplicados na oxi-combustão devido à promoção de reações de dissociação a altas temperaturas. Desta forma, são normalmente necessários modelos que descrevam mais detalhadamente todas as reações incluídas como é o caso da *Finite-Rate Chemistry*. O problema do uso deste tipo de modelos é a necessidade de utilizar equipamentos com muita memória e unidades de processamento geral de elevado desempenho, tendo em conta que as geometrias e malhas

utilizadas nestes processos são normalmente de grandes dimensões e detalhadas. Desta forma, é necessário simplificar o grande número de reações e espécies químicas de modo a que as simulações possam ser executadas num intervalo de tempo aceitável [25]. Consequentemente, é compreensível que dadas as diferenças verificadas entre a oxi-combustão e a combustão convencional, o principal foco de simulações em CFD deste tema tem sido relacionado com a avaliação destes mesmos métodos de simplificação dos mecanismos de reação com vista a desenvolver estes para a obtenção de resultados comparáveis com o que é observado experimentalmente. No entanto, a análise de emissões de gases nocivos, principalmente espécies NO_x , são estudadas de forma a compreender a eficácia da oxi-combustão e o seu potencial de aplicação em sistemas existentes de combustão.

Tendo em conta as vantagens referidas e o papel importante das simulações de CFD na combustão, é de esperar que o mesmo seja verificado para a oxi-combustão, especialmente considerando que se trata de um processo ainda em desenvolvimento que precisa de um estudo mais aprofundado. Como já foi referido, normalmente são utilizados métodos de simplificação do processo de combustão, já que o número de reações incluídas pode chegar até às 353 e incluir 53 espécies químicas diferentes [26]. O estudo e aplicação destes modelos é, como seria de esperar, diferente para cada tipo de combustível, sendo que os combustíveis sólidos como o carvão ou biomassa têm normalmente um foco maior relativamente aos restantes tipos.

Ao nível de combustíveis gasosos e focando no gás natural, que irá ser o combustível estudados neste trabalho, existem poucos artigos que fazem um estudo de parâmetros que maximizam a eficiência da oxi-combustão. No entanto, existem bastantes estudos que avaliam os mecanismos utilizados, com particular foco na radiação e reações químicas envolvidas. Yin et. al [27] conduziram um destes estudos, onde avaliaram três mecanismos diferentes que simplificavam a reação do metano/gás natural com o ar, sendo estes *Westbrook e Dryer*, uma modificação deste e uma versão modificada do mecanismo de *Jones and Lindstedt* para oxi-combustão num reator de dimensões menores e outro de escala industrial. No seu estudo este remete para a importância da influência dos elementos que surgem da dissociação, que no caso da oxi-combustão, têm um grande impacto na temperatura de chama como se ilustra pela **Figura 4**, onde podemos observar que quando a associação é tida em conta, a temperatura de chama sobe consideravelmente.

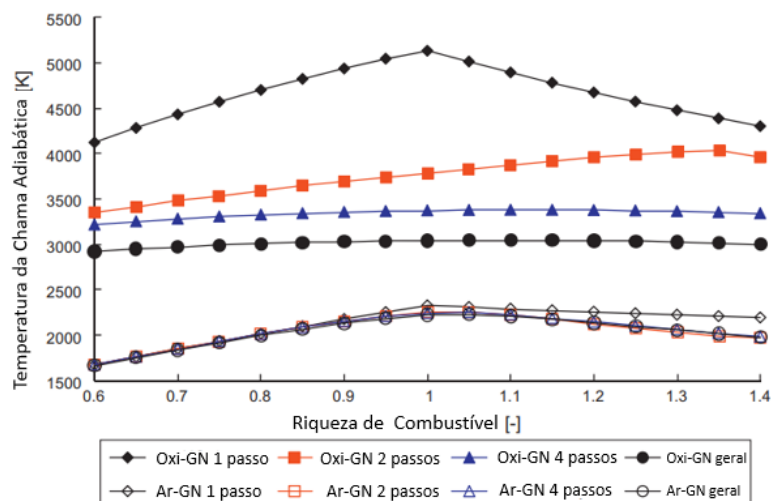


Figura 4- Temperatura de chama adiabática em função da riqueza da mistura. Adaptado de [28].

Isto acontece uma vez que à medida que a temperatura aumenta, as reações de dissociação de compostos como o H_2O ou CO_2 são favorecidas, o que resulta no aumento verificado. Assim, foi decidido analisar os métodos referidos modificados de modo a ter em conta estes fatores. Verificou-se que o modelo de *Jones and Lindstedt* foi aquele que apresentou melhores resultados em termos de forma de chama, temperatura e também na concentração de produtos como o CO ou CO_2 , devido principalmente à inclusão de mais reações, especialmente de dissociação, comparativamente ao modelo de *Westbrook and Dryer*. Por outro lado, foram utilizados dois modelos distintos para representar a transferência de calor por radiação. Para tal, foram avaliados dois métodos distintos, duas variações do modelo *Weighted Sum Grey Gases Model* (WSGGM) o qual é apropriado para reações de combustão, sendo muito utilizado na área de CFD. Verificou-se que o modelo adaptado para oxi-combustão a nível experimental não apresenta praticamente diferenças. Pelo contrário, a nível industrial, a diferença é notável, especialmente no que toca ao coeficiente de absorção que revelou uma diferença de 120%. Assim, concluiu-se que o modelo criado é mais apropriado para instalações industriais.

No entanto, Schluckner et. al [29] conduziram um estudo de avaliação da formação de compostos NO_x na oxi-combustão de gás natural, com várias composições de entrada de oxigénio e verificando diferentes mecanismos de reação e métodos de representação da combustão verificada na fornalha em questão. Um dos principais objetivos do trabalho é também desenvolver um método que fosse aplicável a nível industrial e de rápida resolução. Para a realização da avaliação da formação dos compostos referidos, um mecanismo que inclui oxigénio, hidrogénio e os radicais hidroxilo foi escolhido uma vez que estes estão diretamente relacionados com a sua formação. Para o processo de resolução foi escolhido o *Partially Premixed Steady Flamelet Model* (PPSFM) para reduzir o tempo de

simulação e por este representar bem a chama de oxi-combustão e também pela taxa de deformação verificada à entrada da fornalha. Por outro lado, modelos clássicos também foram avaliados como o de *Westbrook and Dryer* e o mecanismo de *Jones and Lindstedt*, juntamente com métodos de resolução EDM e EDFR, respetivamente, e com algumas alterações de para que sejam aplicados à oxi-combustão. Neste caso, como a dissociação não está presente nestes mecanismos, a temperatura de chama tem de ser baixada de forma artificial para representar valores mais realistas. Relativamente aos resultados, verificou-se que o modelo que melhor representava a formação de radicais, forma e temperatura de chama e formação de compostos de NO_x foi o PPSFM juntamente com o mecanismo de 25 reações, onde foi possível chegar a valores concordantes com os verificados experimentalmente, com baixos tempos de simulação, apesar de alguns erros na medição do NO_x , quando a percentagem de N_2 na entrada era igual ou inferior a 2%. No entanto, verificou-se que o modelo EDC juntamente com o mecanismo de *Jones and Lindstedt* representou igualmente bem todos os parâmetros avaliados, mas é um modelo que requer uma grande capacidade computacional. Concluiu-se também que a previsão de compostos de NO_x está inteiramente dependente de uma correta escolha dos modelos e mecanismos a utilizar de forma a se prever uma temperatura correta de chama.

Por outro lado, o estudo da oxi-combustão através de simulações de CFD não está apenas associado à avaliação dos métodos mais apropriados cientificamente para representação de resultados que sejam coincidentes com o que é verificado experimentalmente. Como já foi referido, sistemas já existentes de combustão convencional podem ser modificados de forma que seja possível a utilização da oxi-combustão. A avaliação da aplicabilidade destas alterações pode então ser feita de forma menos dispendiosa e rápida por simulações CFD. Tigges et. al [30] conduziram um estudo de adaptação de uma caldeira dedicada à combustão do carvão para que esta conseguisse produzir energia através da queima do combustível com ar ou apenas oxigénio. Como já foi referido, em certos casos, a utilização da oxi-combustão requer a utilização de uma corrente de recirculação dos gases de saída da câmara de combustão o que significa a alteração dos balanços de transferência de calor da instalação. Para além disso, é necessário garantir que as condições dentro da caldeira permaneçam iguais se esta estiver a trabalhar tanto em modo de combustão convencional ou oxi-combustão, em termos de pressões, temperaturas e forma da chama. Desta forma, as simulações de CFD foram feitas com vista a validar os parâmetros a utilizar para que estes fatores permaneçam iguais para ambos os modos de operação da caldeira. Desta forma, validaram-se as condições escolhidas uma vez que se verificaram pequenas diferenças entre a operação da caldeira em combustão e oxi-combustão.

3 Métodos- Ansys Workbench® e Fluent®

Para a realização desta dissertação, foi utilizado o programa ANSYS Fluent®. ANSYS® é um pacote de software que abrange uma gama alargada de fenómenos físicos e também alguma química, permitindo assim a simulação de processos de engenharia de elevada complexidade que são requeridos normalmente no desenvolvimento de uma unidade processual. Neste caso, faz todo o sentido a utilização do Fluent®, uma vez que este programa se foca no escoamento de fluídos e sistemas reacionais, incluindo, portanto, as ferramentas necessárias para desenvolver o estudo pretendido.

Numa primeira instância do trabalho, foi feita uma familiarização com o programa para perceber melhor a sua interface e funcionalidades. Para tal, foram utilizados os tutoriais fornecidos pela ANSYS®, focando aqueles que mais se relacionam com o trabalho em questão. Para além disso, foram também feitos alguns workshops relacionados com a combustão também fornecidos pelas ANSYS®, que permitiu um maior desenvolvimento da capacidade de utilização de funcionalidades do Fluent® relacionadas com este processo. De forma a aprofundar ainda mais os conhecimentos adquiridos pelos documentos fornecidos pela ANSYS®, foi feita uma recriação de um artigo científico de oxi-combustão para ganhar experiência no que toca ao desenho de geometrias de fornalhas e geração da malha, aspetos que são bastante relevantes para obter resultados cientificamente precisos.

Neste capítulo serão abordadas tanto a criação da geometria e da malha utilizadas para a realização da simulação tanto da combustão como da oxi-combustão, bem como a escolha de todos os modelos físicos que representam a transferência de massa, transferência de calor etc. Por fim, serão apresentadas as condições fronteira, as secções de fornalha que serão simuladas e os resultados que se pretendem obter.

3.1 Criação da geometria e malha

Como já foi referido anteriormente, a criação da malha é dos passos mais importantes para que os resultados obtidos na simulação sejam fiáveis e cientificamente corretos. Em CFD, a modelação do corpo/geometria é feita de modo a obter um sistema equivalente de elementos ou volumes finitos num número de pontos ou volumes finitos, isto é, definir uma malha na geometria em questão aonde se irão resolver as equações dos modelos físicos definidos.

Como já foi referido, neste trabalho irá ser analisado o efeito da utilização da oxi-combustão numa fornalha para a produção de cerâmica. Desta forma, foi feita uma visita à fábrica de uma empresa de cerâmica para perceber o funcionamento das suas instalações e qual a melhor forma de adaptar o processo para uma simulação de CFD. Na **Figura 5** estão representados a fornalha para a produção de cerâmica e um dos vários injetores localizados ao longo da mesma.



Figura 5- a) Imagem da fornalha para produção de cerâmica da empresa contactada b) Imagem detalhada de um dos injetores localizados ao longo da fornalha.

A geometria da fornalha utilizada foi fornecida pela empresa de cerâmica, sendo que um corte do esquema desta pode ser observado na **Figura 6**.

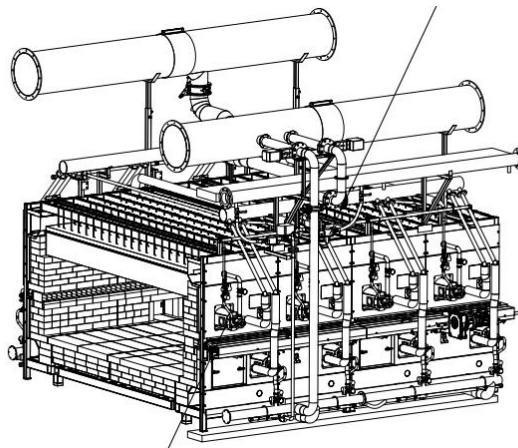


Figura 6- Desenho em corte da fornalha para produção de cerâmica da empresa.

A fornalha utilizada nesta fábrica é de grandes dimensões e, por isso, seria impraticável simular com grande precisão a totalidade desta. Assim, foi decidido fazer um corte nesta, para que apenas se analisasse a combustão em apenas quatro injetores uma vez que esta secção representa uma repetição do que observamos ao longo da fornalha.

Desta forma, utilizando a ferramenta ANSYS SpaceClaim®, foi possível desenhar uma versão simplificada da geometria ilustrada na **Figura 6** com vista a simular a situação real. A geometria e as suas dimensões podem ser verificadas na **Figura 7**.

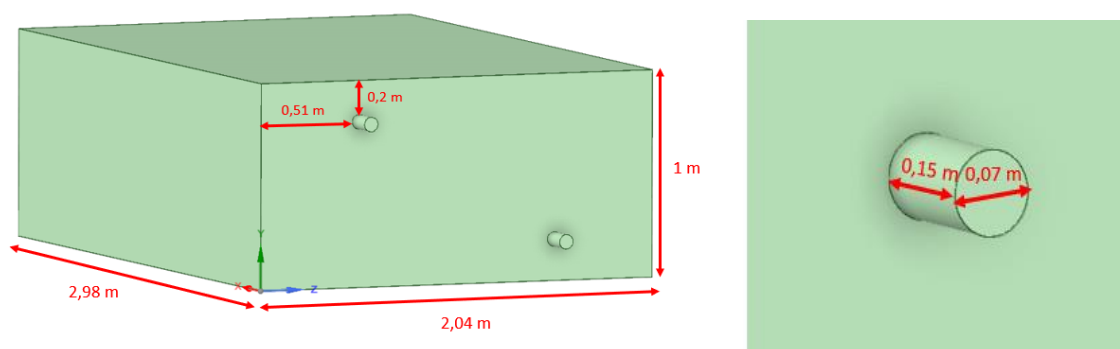


Figura 7- Dimensões utilizadas no desenho da geometria do corte da fornalha a ser analisada

É importante referir que, do outro lado da fornalha também existem injetores, sendo estes não simétricos e em posições opostas às que observamos na **Figura 7** completando os quatro injetores referidos anteriormente.

Depois da geometria desenhada, é necessário criar a malha. Para tal, foi utilizado a ferramenta de geração de malha da ANSYS, onde se decidiu utilizar uma malha não estruturada e de células poliédricas, que permitiram poupar consideravelmente o número de células comparativamente à utilização de células tetraédricas. Para além disso, as células poliédricas poderão ser consideradas como a “fusão” dos benefícios de células hexaédricas e tetraédricas, sendo a sua formação bastante automatizada e por outro lado, levam tipicamente à obtenção de baixos níveis de difusividade numérica. Para além disso, devido ao maior número de faces, o contacto entre as células aumenta o que melhora significativamente o cálculo de gradientes e permite o cálculo eficiente da transferência de massa entre as inúmeras faces [31].

Como já foi referido, a malha representa um conjunto de volumes de controlo onde as equações que representam os modelos físicos e químicos vão ser discretizadas e resolvidas. Desta forma, quanto mais refinada for a malha, melhor serão os resultados obtidos. No entanto, é essencial ter em conta o tempo de simulação, ou seja, o ideal será encontrar uma proporção ideal entre precisão e tempo. Para tal, foram realizados testes a quatro malhas distintas, de modo a estudar a precisão dos resultados obtidos em função do tamanho da malha (tendo em conta que quanto maior o número de células, maior o tempo de simulação), tendo sido analisados os perfis de temperatura ao longo de um dos injetores da fornalha, bem como a fração molar de CO_2 . Os resultados obtidos estão representados na **Tabela 2** e na **Figura 8**.

Tabela 2- Número de células utilizado em cada malha testada, com os respetivos resultados obtidos de temperatura máxima de chama e fração molar de CO₂.

Malha	Número de Células	T _{máx} de chama / K	Fração Molar CO ₂
1	147145	2060	0,256
2	265778	2050	0,247
3	346602	2060	0,259
4	508680	2060	0,269

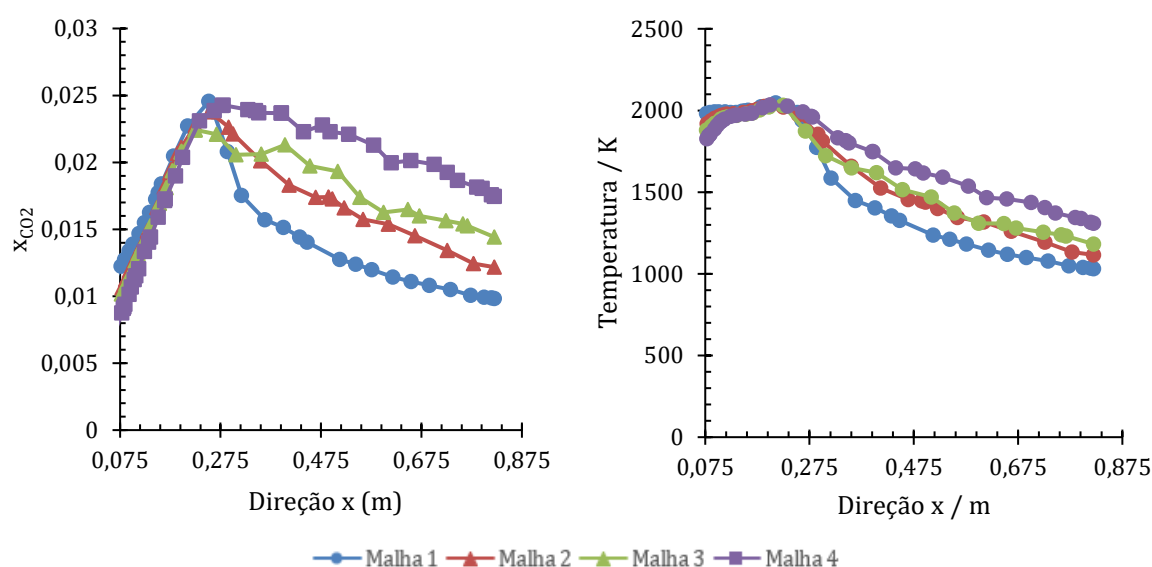


Figura 8- a) Perfil da fração molar de CO₂ ao longo de um injetor da fornalha b) Perfil de temperatura ao longo de um injetor da fornalha.

Ao observar os resultados obtidos, podemos concluir que os resultados que se encontram mais perto da realidade são os da malha 3 e 4. Podemos verificar que para a fração de CO₂ a malha 3 representa um resultado um pouco menos preciso (diferença de 0,002) para a malha 2. No entanto, como o principal objetivo é obter uma temperatura de chama idêntica com o verificado fisicamente esta diferença foi ignorada. Para além disso, a convergência da solução foi melhor tanto para a malha 3 como para a malha 4. Entre estas duas, os resultados obtidos não apresentam uma diferença significativa. Desta forma, a malha 3 foi a escolhida para ser utilizada na obtenção dos resultados pretendidos uma vez permite alcançar uma precisão adequada para os objetivos do trabalho e para além disso, permite obter tempos de simulação significativamente menores comparativamente à malha 4. Esta malha encontra-se representada na **Figura 9**.

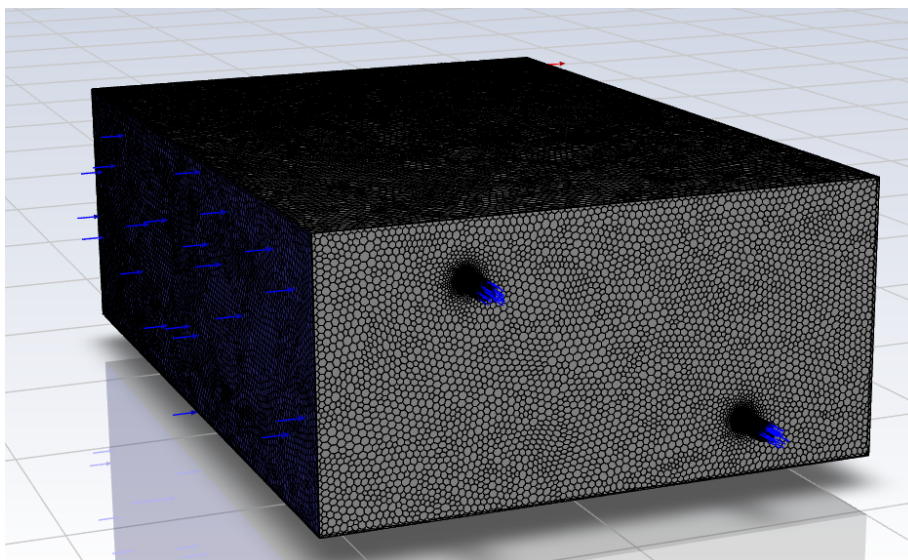


Figura 9- Representação da malha utilizada (malha 3) para a simulação da fornalha em estudo.

3.2 Definição dos modelos físicos

Como já foi mencionado, a combustão/oxi-combustão é um fenómeno bastante complexo, uma vez que envolve processos físicos e químicos como turbulência, radiação e reações químicas. Desta forma, é crucial que os modelos escolhidos previamente sejam o mais adequados possível para obter resultados adequados. Assim, serão discutidos de seguida os modelos utilizados para a simplificação e resolução das equações de movimento, energia e conservação de massa que já foram representadas anteriormente, utilizados tanto para as simulações em condições de combustão normal e condições de oxi-combustão.

3.2.1 Turbulência

Para caracterizar o escoamento turbulento verificado para o processo em questão, foi escolhido o modelo de duas equações k - ϵ , onde estas duas equações se baseiam na energia cinética turbulenta (k) e na sua taxa de dissipação (ϵ). Neste modelo, é assumido que o escoamento é completamente turbulento e, por isso, o efeito da viscosidade molecular é negligenciável. O modelo é atualmente usado em vários tipos de escoamentos, com ou sem transferências de calor, a nível industrial devido à sua robustez e precisão nos resultados obtidos [32]. Para este caso em específico, decidiu usar-se uma modificação deste mesmo modelo denominada *realizable* k - ϵ , em que a diferença consiste numa formulação distinta para a viscosidade turbulenta e também para o cálculo de ϵ . Este modelo já foi verificado cientificamente para simulações de CFD relacionadas com a oxi-combustão, onde se verificou que a chama se formava corretamente comparativamente a modelos mais exigentes a nível computacional [33]. As equações (7) e (8), respetivamente, são usadas para o cálculo das variáveis k e ϵ :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho\varepsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + \rho C_1 S_\varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu\varepsilon}} + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b + S_\varepsilon \quad (8)$$

em que $C_1 = \max \left[0.43, \frac{\eta}{\eta+5} \right]$, $\eta = S \frac{k}{\varepsilon}$, $S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}}$

Nas equações (6) e (7) representadas acima, G_k representa a geração de energia cinética turbulenta devido aos gradientes de velocidade, G_b é a geração de energia cinética turbulenta devido às flutuações Y_M representa a contribuição de dilatação flutuante na turbulência compressiva. C são constantes do modelo com valores predefinidos que foram calculados experimentalmente para escoamentos turbulentos fundamentais σ_k e σ_ε são números de turbulência de Prandtl para k e ε , respetivamente. S_k e S_ε são termos de origem definidos pelo utilizador.

3.2.2 Radiação

Na combustão convencional, a radiação tem um papel bastante importante na transferência de calor, participando em quase 90% da transferência de energia principalmente em processos industriais na criação de materiais. Em primeiro lugar é importante referir que os modelos pretendem a resolução da equação de transferência de calor por radiação que remete para todos os fenómenos de radiação existentes no sistema, considerando então as suas influências em toda a malha que está a ser utilizada. A título de exemplo, a intensidade de radiação vai sofrer uma diminuição devido à absorção das partículas e também pela dispersão, mas vai aumentar pela emissão. Esta equação é dada por [34]:

$$\frac{\partial I(I_\omega, s_i)}{\partial x_i} + (a + \sigma_s)I_\omega(s, \omega) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I_\omega(r, s') \phi(s \cdot s') d\Omega' \quad (9)$$

onde I é a intensidade da radiação, a é o coeficiente de absorção σ_s o coeficiente de dispersão, n o índice de refração, s a distância da partícula, ω o comprimento de onda e ϕ uma função de fase.

O modelo *Discrete Ordinates* é aplicável a todas as espessuras óticas e, portanto, bastante utilizado nos diversos processos de combustão, uma vez que tem em conta todos os fenómenos associados à radiação. Este método utiliza uma equação que resolve a equação de transferência de radiação para um número finito de ângulos sólidos, para s direções:

$$\frac{\partial I(s, \omega)}{\partial s} = -(a + \sigma_s)I(s, \omega) + a \frac{n^2 \sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(s, \omega) \phi d\omega \quad (10)$$

Por outro lado, e tendo em conta que falamos de combustão, existem gases que são neutros para a radiação como o O_2 ou o N_2 , mas existem moléculas como o H_2O ou o CO_2 que participam ativamente na transferência de calor por radiação e é importante ter em conta a sua emissividade. Como o gás de escape da combustão convencional é maioritariamente constituído por N_2 , consegue-se aplicar uma simplificação

de *Grey Gases* onde como nos gases a espessura ótica possui uma elevada dependência do comprimento de onda, esta permite que a absortividade e emissividade esteja baseada numa expressão com base na temperatura, que permite o cálculo de apenas uma equação de transferência de calor por radiação. Desta forma, aplicamos o modelo de *Weighted Sum of Grey Gas Mode* (WSGGM) que calcula a emissividade (ε) ponderado pela distância (s) de acordo com:

$$\varepsilon = \sum_{i=0}^I a_{\varepsilon,i}(T)(1 - e^{-\kappa_i p s}) \quad (11)$$

onde $a_{\varepsilon,i}$ é o *emissivity weighting factor* para o fator i^{th} do grey gas fictício, κ_i o coeficiente de absorção do gás i^{th} , p a soma da pressão parcial dos gases absorventes e s o caminho percorrido pela radiação. Para os valores de $a_{\varepsilon,i}$ e κ_i o *software* ANSYS Fluent® vai buscar os parâmetros de Smith et al. [35], que são normalmente utilizados e adequados para a combustão. A nível de oxi-combustão, estes parâmetros podem ser utilizados, no entanto, para instalações de maior calibre industrial, seria ideal a utilização de uma versão modificada dos parâmetros [27]. No entanto, como no caso em estudo apenas estamos a analisar parte de toda uma fornalha industrial, os valores utilizados desta literatura são considerados válidos.

3.2.3 Modelo Químico e Mecanismo

Relativamente ao modelo químico, o ANSYS FLUENT® dispõe de vários que simplificam os fenómenos que ocorrem durante a combustão de forma a reduzir o tempo de simulação e ao mesmo tempo obter resultados concordantes com o esperado. Um dos modelos de combustão já mencionados é o *Eddy Dissipation Model*. Este modelo é aplicado quando temos combustão muito rápida e esta é então controlada pela mistura dos reagentes que é influenciada pela turbulência do processo. Nestes casos, poderá ser feita uma aproximação em que a combustão é limitada por esta mistura, o que permite negligenciar cinéticas de reação complexas, ou seja, os cálculos realizados não estão dependentes das equações de *Arrhenius* para a variação com a temperatura, o que facilita os cálculos computacionais. No entanto, este modelo não pode ser utilizado para o caso de estudo, uma vez que, como já foi dito anteriormente, este não tem em conta as constantes da lei de *Arrhenius* e, deste modo, ao utilizarmos um mecanismo de reações com mais de uma equação com este modelo, poderemos obter resultados incorretos. Isto acontece porque nestes mecanismos de duas ou mais equações, normalmente são baseados nas cinéticas de *Arrhenius*, o que impede ao modelo de prever a formação de espécies provenientes da dissociação, que é algo crucial para obter resultados numericamente corretos no caso da oxi-combustão. Desta forma, de modo a poder utilizar mecanismos que tenham em conta reações dissociativas, foi escolhido o modelo *Eddy-Dissipation Concept*, uma extensão do *Eddy-Dissipation*, que incorpora todos os detalhes da cinética química no escoamento turbulento, o que vai resultar num maior tempo de simulação, mas que será compensado não só pela maior precisão dos resultados mas também

porque permite uma análise dos vários produtos secundários de combustão como é o caso do CO o que seria impossível de analisar caso se utilizasse uma equação geral. Este presume que as reações ocorrem em pequenas escalas da turbulência. Ao utilizarmos este modelo, será possível não só obter temperaturas mais próximas das observações experimentais, mas também analisar a formação de compostos como CO ou NO_x.

Para a reação de combustão do metano com oxigénio, a equação (12) é a que representa a forma mais simplificada desta reação:



Como já foi referido, na oxi-combustão é necessário ter em conta as espécies provenientes da dissociação, uma vez que estas têm uma influência direta na temperatura de combustão. Desta forma, é necessária a utilização de um mecanismo que tenha em conta algumas destas dissociações, mas que também contribua para uma obtenção de resultados de forma atempada de acordo com o tempo disponível para a realização do trabalho e utilizar a equação geral apresentada anteriormente poderia induzir na obtenção de resultados incorretos. Assim, foi escolhido o mecanismo de *Jones and Lindstedt* [36], que foi desenvolvido para a combustão de hidrocarbonetos, tendo em conta uma reação de dissociação que contribui para uma boa previsão tanto da formação de H₂ como de CO sendo este último bastante relevante dentro dos compostos que se formam durante a combustão. Para além disso, apesar de não ter em conta todas as reações de dissociação existentes, Yin et al. [27] verificaram que com a mudança de parâmetros da equação de *Arrhenius*, os resultados obtidos para simulações de oxi-combustão, apesar de um pouco diferentes do que é verificado experimentalmente, demonstraram que eram fiáveis. Assim, tendo em conta a poupança de tempo de simulação que se verifica na utilização deste mecanismo comparativamente a outros, foi este o escolhido para simular as condições de oxi-combustão bem como a simulação inicial de combustão convencional. Por outro lado, este modelo já foi comprovado ser adequado para reproduzir a combustão de gás natural [37]. Na **Tabela 3**, apresentam-se as diferentes reações que englobam este modelo.

Tabela 3- Mecanismo de *Jones and Lindstedt* e respectivas constantes cinéticas. Adaptado de [27].

Nº	Reação	Equação de Arrhenius [kmol (m3Ks) ⁻¹]	A	b	E
1	$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = AT^b e^{-E/RT} \times [\text{CH}_4]^{0.5} [\text{O}_2]^{1.25}$	$4,4 \cdot 10^{11}$	0	$1,26 \cdot 10^8$
2	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = AT^b e^{-E/RT} \times [\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]$	$3,0 \cdot 10^8$	0	$1,26 \cdot 10^8$
3	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = AT^b e^{-E/RT} \times [\text{H}_2][\text{O}_2]^{0.5}$	$5,69 \cdot 10^{11}$	0	$1,47 \cdot 10^8$
4	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = AT^b e^{-E/RT} \times [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$	$2,75 \cdot 10^9$	0	$8,36 \cdot 10^7$

Para proceder à aplicação deste mecanismo no ANSYS Fluent®, é necessária a utilização de um outro programa da ANSYS® denominado CHEMKIN®, que permite a incorporação de modelos reacionais à escolha do utilizador, já que as misturas predefinidas no Fluent® geralmente apenas têm modelos com uma ou duas reações químicas, desprezando a dissociação de certos compostos. Desta forma, é possível aplicar as reações e constantes cinéticas apresentadas na tabela anterior. Para além disso, o módulo CHEMKIN® possui uma base de dados com dados termodinâmicos e propriedades de transporte de cada molécula presente em todas as reações, o que leva a que não seja preciso a inserir manualmente todos estes valores.

3.3 Definição de condições fronteira

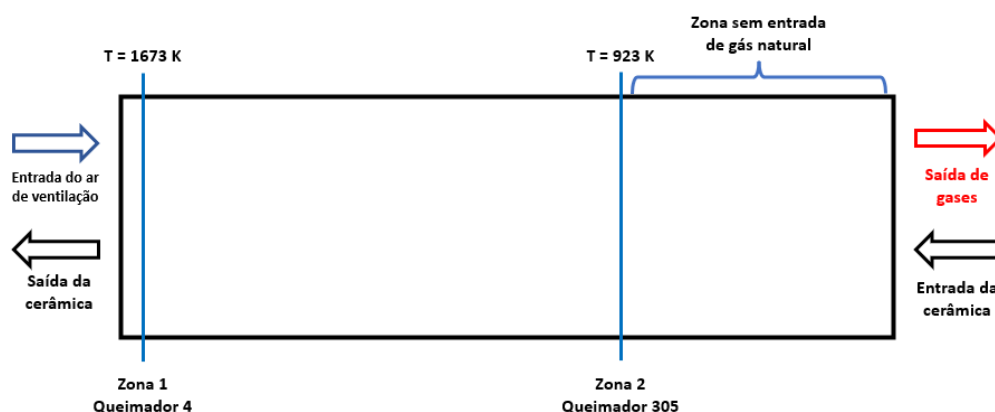
A definição das condições fronteira e iniciais do problema também é uma parte bastante relevante na resolução de um problema de CFD, principalmente porque estas vão ditar a forma como as equações governativas vão ser resolvidas.

Em termos de condições fronteira, foram utilizados os dados provenientes de uma empresa de cerâmica, ou seja, o caudal de gás natural e caudal de ar estão de acordo com os valores verificados para a produção de cerâmica nesta mesma fábrica. O caudal de ventilação utilizado para promover a convecção dentro do forno e a transferência de calor para as peças de cerâmica também foi fornecido. Por fim, também o número de injetores foi dado, sendo apenas dois terços destes injetados com gás natural. Estes valores estão representados na **Tabela 4**.

Tabela 4- Valores fornecidos pela empresa de produção de cerâmica relativamente ao forno.

Dados	Valor
Nº injetores	464
Nº injetores ativos com gás	309
$Q_{ar} / \text{kg s}^{-1}$	2,27
$Q_{ar \text{ nos } 309 \text{ injetores}} / \text{kg s}^{-1}$	1,51
$Q_{Gás \text{ Natural}} / \text{kg s}^{-1}$	0,0384
$Q_{Ar \text{ Ventilação}} / \text{kg s}^{-1}$	0,265

No caso deste trabalho, decidi simular-se duas secções distintas da fornalha de cerâmica: uma primeira zona de maior temperatura onde é transferida uma maior quantidade de calor para a cerâmica e uma zona de menor temperatura, onde a cerâmica começa a receber calor. É importante referir que, o caudal de gás natural varia ao longo da fornalha dependendo da temperatura que se deseja obter, sendo que o caudal de ar se mantém constante ao longo do forno. Para temperaturas mais altas teremos uma maior quantidade de gás natural e o oposto se verifica para temperaturas menores. A nível de gases de exaustão, como estamos perante simulações de apenas uma secção da fornalha o caudal destes vai variar de acordo com a zona que pretendemos simular. Tendo em conta que estes gases circulam em contracorrente comparativamente à cerâmica, o seu caudal será igual ao valor da soma de todos os caudais de ar e gás natural que entram na fornalha até esse momento. Na **Figura 10**, podemos ver um esquema do forno e as zonas que vão ser analisadas neste trabalho, para melhor compreensão.

**Figura 10-** Esquema da fornalha com as zonas a analisar a injeção de oxigénio.

Como neste caso necessitamos de saber o caudal por injetor, foi considerada uma variação linear do caudal relativamente ao número de injetores ao longo do forno. Assim, foi possível obter os valores apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5- Caudais de gás natural e O₂ na entrada dos quatro injetores nas diferentes zonas a analisar da fornalha.

Zona	$T_{\text{zona}} / \text{K}$	$T_{\text{entrada}} / \text{K}$	$Q_{\text{ar}} \text{ por injetor} / \text{kg s}^{-1}$	$Q_{\text{GN}} \text{ por injetor} / \text{kg s}^{-1}$
1	1673	723	0,0049	0,000245
2	923	723	0,0049	0,000107

A nível de composição dos gases de exaustão, considerou-se que estes são constituídos apenas por CO₂, H₂O, N₂ e O₂ que não reage (existe sempre excesso de ar ao longo da fornalha) além do ar proveniente da ventilação, sendo os dois primeiros resultantes da reação do gás natural e ar que entra no sistema. A nível de temperaturas, para a simulação da primeira zona, foi utilizada uma temperatura típica de fornalha de cerâmica à qual estaria o ar de ventilação depois de aquecido pelos primeiros 4 injetores da fornalha. É importante referir que nesta simulação não temos em conta o ar de combustão que é reaproveitado e ajuda na subida temperatura de modo a atingir o nível de calor pretendido. Tendo isto em consideração, poderemos ver as condições utilizadas para cada zona da fornalha na **Tabela 6**.

Tabela 6- Composição considerada para o gás de exaustão nas diferentes zonas a analisar da fornalha.

Zona	$T_{\text{Gás Exaustão}} / \text{K}$	$Q_{\text{gás exaustão}} / \text{kg s}^{-1}$	$x_{\text{N}_2} / \%$	$x_{\text{O}_2} / \%$	$x_{\text{CO}_2} / \%$	$x_{\text{H}_2\text{O}} / \%$
1	491	0,285	78,62	19,92	0,489	0,978
2	900	1,797	76,00	11,71	4,095	8,190

As entradas de combustível e ar foram definidas como *mass-flow inlets* de forma a poder definir o caudal mássico que entra na fornalha. A “saída” foi definida como *outflow*. Já a “entrada” dos gases de exaustão foi definido como *velocity inlet*, uma vez que desta forma obteve-se uma melhor convergência na solução em comparação com a utilização de *mass-flow inlet*. No entanto, neste caso teremos de definir a velocidade a que os gases de exaustão entram no sistema. Esta velocidade foi calculada a partir do caudal mássico, considerando a lei dos gases perfeitos para calcular a massa volúmica. A massa volúmica (ρ_m)

da mistura de gases de exaustão foi obtida a partir da equação (13) e a velocidade calculada através da equação (14):

$$\rho_m = \frac{MM_m P}{RT} \quad (13)$$

em que MM_m representa a massa molar da mistura de gases, P a pressão dentro da fornalha, R a constante de gases ideais e T a temperatura absoluta na zona da fornalha.

$$v_{Gás\ Exaustão} = \frac{Q_{Gás\ Exaustão}}{\rho_m A_{secção}} \quad (14)$$

em que $A_{secção}$ representa a secção retangular por onde “entra” o gás de exaustão.

Os resultados obtidos estão representados na **Tabela 7**.

Tabela 7- Parâmetro utilizado para calcular a velocidade do gás de exaustão e resultados obtidos.

Zona	T_{zona} K	MM_m g mol ⁻¹	P Pa	R m ³ Pa (kmol) ⁻¹	d kg m ⁻³	$A_{secção}$ m ³	$v_{Gás\ Exaustão}$ m s ⁻¹
1	1673	28,77	101200	8,314	0,209	0,00385	0,457
2	923	28,30	101200	8,314	0,373	0,00385	1,616

É também importante referir a composição do gás natural. Para a simulação deste trabalho foi utilizado um gás natural numérico, isto é, teve-se em conta todas as frações mássicas de hidrocarbonetos no combustível de forma a serem contidos apenas no metano, obtendo então a molécula artificial C_{1.1217}H_{4.2431}, calculando para esta novos valores de massa molecular como também de entalpia de formação. Segundo Yin et al. [27] a utilização do gás natural numérico não tem influência nos resultados finais e simplifica o processo de simulação. Estes cálculos estão descritos mais detalhadamente no Anexo A. Todos estes valores estão representados na **Tabela 8** e na **Tabela 9**.

Tabela 8- Composição molar do gás natural utilizado.

Espécies	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	N ₂
Composição Molar / %	87,89	8,06	1,34	0,27	0,04	0,02	1,27	1,09

Tabela 9- Massa molar e entalpia de formação do gás natural numérico calculado.

	Massa Molar (kg kmol ⁻¹)	Entalpia de Formação (MJ kmol ⁻¹)
Gás Natural	18,15	77,31

Em relação às paredes da fornalha, foram consideradas que existiam 8 paredes no sistema: as paredes da fornalha (do topo, da base e as que possuem os tubos de entrada) e também as paredes laterais dos tubos de entrada. Para todas as paredes, foi considerado que não existe escoamento no ponto de contacto entre a parede e o fluido (condição de não-deslizamento). Para além disso, foi considerado que pelas paredes não existe transferência de calor para o exterior. Como as paredes da fornalha que se pretende simular possuem isolamento, esta consideração é muito próxima do que se verifica experimentalmente e, por isso, válida. Assim, esta simplificação não afetará de uma forma significativa os resultados. É importante também referir que foi considerado um coeficiente de emissividade de 0.5 para cada parede, sendo este um valor geralmente observado neste tipo de instalações. Por outro lado, é importante mencionar que a cerâmica não foi tida em conta nas simulações, mas considerou-se que a sua influência nos resultados não iria ser muito relevante.

Finalmente, é pertinente mencionar o tipo de *solvers* utilizados para chegar à solução de cada zona. Foi escolhido o *pressure-based* em estado estacionário. Já a nível de métodos utilizados na solução, foi utilizado um esquema acoplado e em relação à discretização, utilizaram-se métodos de discretização de segunda ordem para todas as equações menos para a quantidade de movimento em que é utilizado o esquema *QUICK*.

4 Resultados e Discussão

Como já foi referido no capítulo anterior, irão ser analisadas duas zonas distintas da fornalha de cerâmica, a zona 1 onde se pretende atingir uma temperatura maior e se utiliza um caudal de gás natural mais elevado e a zona 2 que representa a zona de menor temperatura do forno, onde o caudal de gás por sua vez, é menor. Para cada zona, vai ser analisada a combustão normal e a combustão com um incremento adicional de oxigénio, ou seja, a oxi-combustão. O principal objetivo é analisar se este incremento de oxigénio poderá ser benéfico a nível de poupança de combustível a ser utilizado no forno. Também vão ser analisadas as frações molares obtidas para cada caso, de acordo com o mecanismo utilizado.

4.1 Convergência de resultados

Em primeiro lugar, é importante referir de que forma se avaliou a convergência da solução. Isto é importante, uma vez que neste caso não existem valores experimentais para comparar com os resultados obtidos, mas é igualmente crucial obter uma boa convergência. Em simulações de CFD, é bastante importante avaliar quando é possível dar a simulação como terminada. O ANSYS Fluent® permite definir os resíduos de modo que quando se atinja o valor definido, a iteração para. Estes resíduos são definidos pelo erro absoluto que é calculado pela equação (15) [38]:

$$R = \sum_{\text{Células da Malha}} |a_P \phi_P - a_W \phi_W - a_E \phi_E - a_S \phi_S - a_N \phi_N - a_B \phi_B - a_T \phi_T| \quad (15)$$

em que a representa o coeficiente do sistema de equações da equação de transporte discretizada, ϕ o valor do nó e o índice remete para qual o nó onde foram retirados os valores. Este cálculo de resíduos é específico para cada esquema de discretização. No Fluent®, os resíduos são normalizados pelo maior erro durante as cinco primeiras iterações.

O valor que o Fluent® tem predefinido para os resíduos alcançarem e por sua vez, atingir convergência da solução é de 10^{-3} . No entanto, mesmo que todos os resíduos alcancem este valor, nem sempre quer dizer é garantido que se alcançou, uma vez que com apenas os valores dos resíduos não podemos tirar conclusões face à convergência dos resultados. Desta forma, é importante verificar valores como o resultado do balanço de massas, ou até mesmo monitorizar um dos valores obtidos ao longo do processo iterativo. Neste trabalho, decidiu-se monitorizar a fração mássica de CO à saída da fornalha de modo a verificar a sua estabilidade ao fim de x iterações.

Para além disso, devem ser verificados os balanços de massa e energia da simulação de modo a confirmar a convergência dos resultados. Todos os passos referidos anteriormente foram cumpridos de modo a garantir a obtenção dos melhores resultados possíveis.

Um outro teste importante a ser realizado é a comparação dos resultados obtidos utilizando o gás natural numérico obtido e o CH_4 . Se o gás natural numérico tiver sido bem calculado, os resultados serão idênticos aos obtidos utilizando o metano convencional e estão de acordo com o que é esperado teoricamente. Desta forma, este teste foi feito utilizando as mesmas condições iniciais para os dois casos. Podemos observar os resultados obtidos na **Figura 11**.

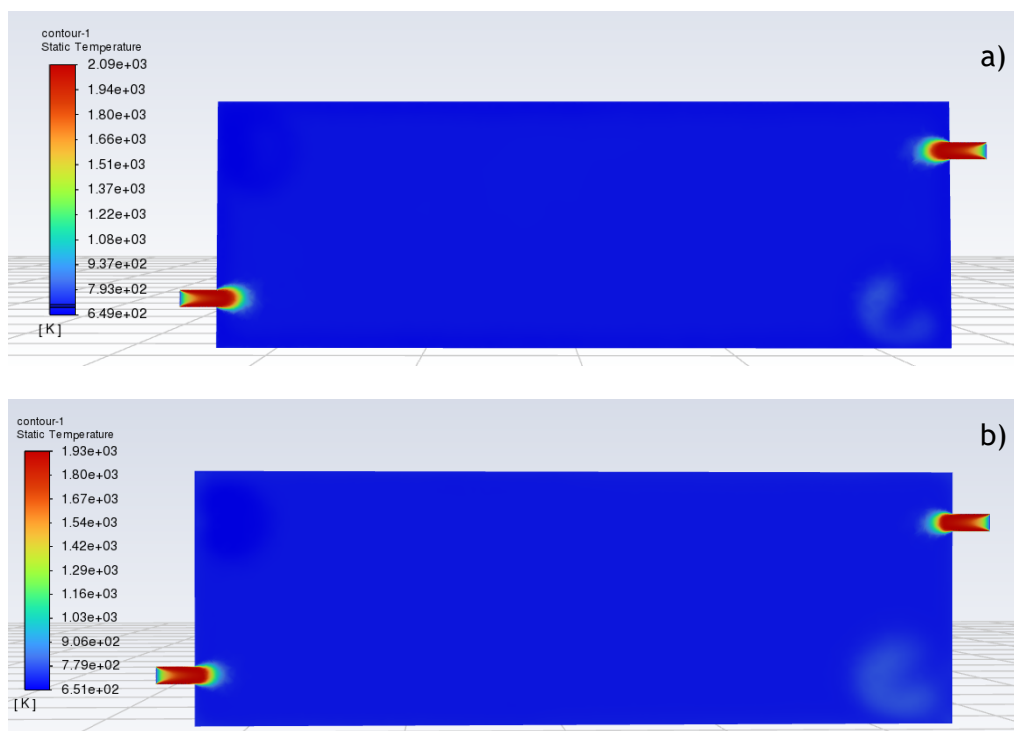


Figura 11- Campos de temperatura obtidos ao usar a) Metano e b) Gás Natural.

Como podemos observar pela **Figura 11**, a temperatura de chama obtida para o metano está na ordem dos 2090 K e para o gás natural 1930 K. Sabemos que, teoricamente, a temperatura de chama do CH_4 está na ordem dos 2236 K e para o gás natural 2233 K [39]. Olhando para os resultados obtidos, é normal ambas as temperaturas serem inferiores ao esperado, uma vez que, neste caso, foram simuladas condições de excesso de ar, que é o principal fator que influencia a temperatura de chama [40]. Por outro lado, a discrepância verificada entre o metano e o gás natural poderá ser explicada pela composição deste último, já que esta tem influência na temperatura obtida. Como estamos perante um gás natural que tem na sua composição hidrocarbonetos de maiores cadeias (como hexano C_6H_{14}), a razão H/C vai ser menor, o que por sua vez também diminui a temperatura de chama [40]. Assim, podemos concluir que o gás natural numérico está dentro da gama de temperatura de chama esperada e, por isso, é adequado.

Outro dado importante que se deve referir, é que o modelo químico escolhido para utilizar neste trabalho, o EDC, não promove a ignição da mistura automaticamente. Desta forma, para que a ignição da mistura ocorra é necessário proceder a uma inicialização do sistema com uma temperatura superior à de ignição

do gás natural (neste caso foi utilizada a temperatura inicial $T=2000\text{ K}$) para que a combustão ocorra. Isto foi realizado para todas as simulações.

4.2 Simulações da combustão com ar

Numa primeira instância, foram simuladas condições de combustão convencional, ou seja, a combustão neste caso ocorreu com ar nas suas frações molares normais de O_2 e N_2 (21 % O_2 e 79 % de N_2). Neste subcapítulo dos resultados, vamos verificar as diferenças entre cada zona a analisar, a nível de velocidade, fração molar dos compostos e também temperatura através dos perfis dos mesmos, sendo estes perfis traçados para um injetor ao longo do seu eixo. Por outro lado, este capítulo também irá servir para ilustrar as chamas formadas no forno, e qual o impacto do caudal de gases de exaustão e de gás natural na mesma. É importante referir que o gás natural numérico calculado vai ser referido como CH_4 para simplificação.

Em primeiro lugar, na **Figura 12**, podemos observar as chamas formadas na zona 1 onde a razão Ar/Combustível (AC) é de 20 e na zona 2, onde a razão AC é 46. Estas chamas pertencem ambas ao primeiro injetor da secção da fornalha que estamos a analisar. É importante referir que, como estamos a simular o tubo do injetor um pouco antes da câmara de combustão (não está representado na totalidade), considerou-se que a mistura já se apresentava a 723 K , uma vez que seria irrealista simular a mistura de ar e gás natural estar à temperatura ambiente nesta secção do tubo tão próxima da chama, já que esta representa a temperatura de entrada. Esta vista é um corte no plano XY, com $Z=0.51$, que corta a meio o tubo de entrada.

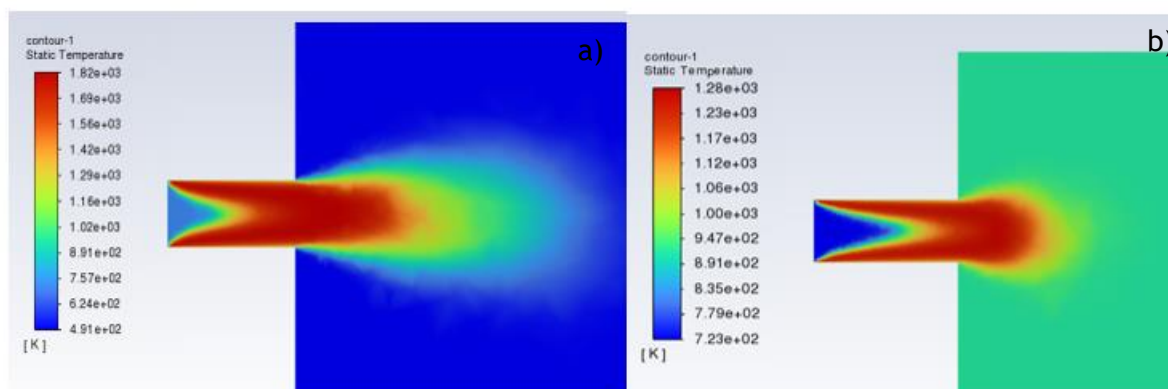


Figura 12- Representação da chama obtida para: a) zona 1(AC=20) b) zona 2 (AC=46).

Como podemos observar, na zona 1, a chama formada tem um maior comprimento que na zona 2, o que se deve ao facto do caudal de gases a entrar na secção retangular da malha ser muito maior nesta segunda zona, uma vez que, como foi referido no esquema da **Figura 10**, nesta área do forno estamos a considerar todo o caudal de gás natural e ar que entrou ao longo do forno. Como o caudal é diretamente proporcional à velocidade, a velocidade vai ser maior, o que resulta na inclinação da chama que podemos verificar.

Outro ponto que é importante realçar é o facto de que, a nível gráfico, no final da chama verifica-se que existem células que representam a chama com algum défice de qualidade. Isto deve-se ao facto de as células não serem refinadas o suficiente para representar a chama com elevada qualidade. No entanto, como neste caso o principal objetivo do trabalho será a análise do possível benefício de poupança energética ao utilizar a oxi-combustão, a representação fidedigna da chama não é dos fatores mais importantes, por isso os resultados obtidos são adequados aos objetivos do trabalho.

Podemos perceber melhor o efeito dos gases de exaustão na chama dos injetores da zona 2 observando a **Figura 13**.

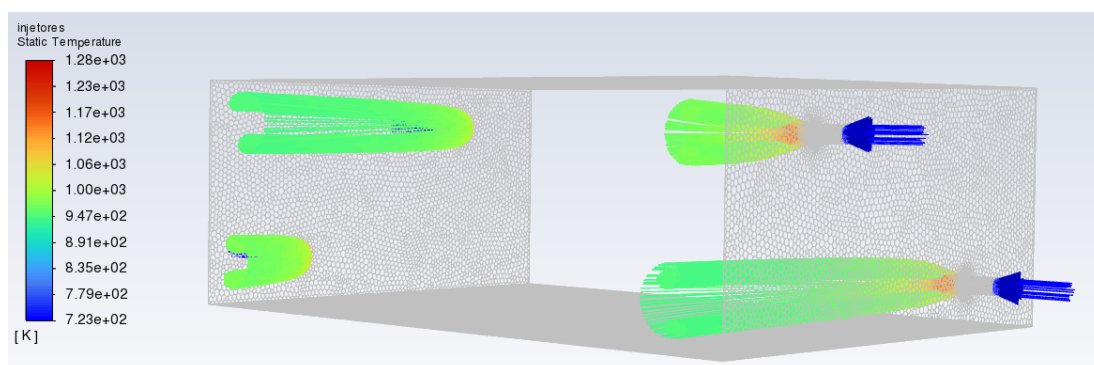


Figura 13- Efeito dos gases de exaustão provenientes dos injetores anteriores na forma da chama.

De seguida, vai-se analisar os perfis obtidos quer de temperaturas, velocidades e frações molares de reagentes e produtos obtidos pela reação de combustão do gás natural com o ar alimentado aos injetores. Para todos os dados que vão ser apresentados, será analisado o primeiro injetor da malha e a posição $x=0$, correspondente à entrada do injetor e a posição final representa o final da chama que se formou para cada zona que estão representadas na **Figura 12**. Será apenas demonstrado o perfil de um injetor já que numa secção da fornalha, estes têm praticamente o mesmo caudal de ar e de gás natural. Na **Figura 14** podemos observar o perfil de velocidades verificados para a combustão na zona 1 e zona 2.

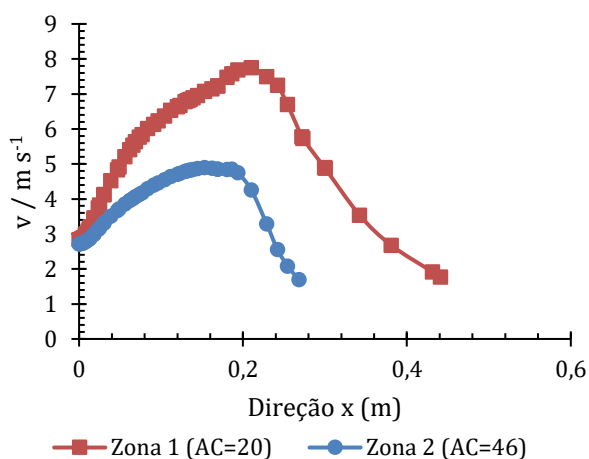


Figura 14- Perfil de velocidade para as duas zonas da fornalha.

Ao analisarmos os resultados obtidos, verificamos que para a zona 1 e 2 na região em que a mistura atinge a ignição, existe uma subida da velocidade de escoamento (velocidade na chama), em parte devida à expansão dos gases por efeito do aumento da temperatura, sendo mais significativa na zona 1, já que a mistura na zona 1 é mais rica que na zona 2, em concordância com outras atividades experimentais [41].

Na **Figura 15**, podemos verificar a variação da temperatura ao longo do tubo de entrada e na chama para as duas zonas referidas.

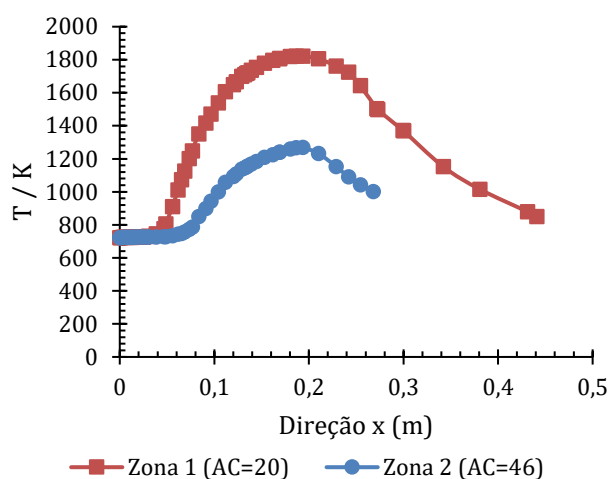


Figura 15- Perfil de temperatura para as duas zonas da fornalha.

Como já foi referido anteriormente, o gás natural tem um caudal maior na zona 1 que na zona 2, o que vai fazer com que a temperatura de chama seja maior, sendo este o principal fator que influencia esta temperatura, como foi já mencionado neste trabalho. No final da chama, verificamos que a temperatura atinge o valor desejado do caudal de gases de exaustão uma vez que nesta zona a chama é afetada pelo caudal destes gases que entram na secção retangular da malha.

Relativamente à análise dos reagentes, produtos de reação e espécies relativas à dissociação, os gráficos presentes na **Figura 16** representam os resultados obtidos das simulações realizadas.

Em primeiro lugar, analisando o gráfico a) que representa a variação da fração molar dos reagentes alimentados ao injetor, podemos verificar que o CH_4 reage totalmente em ambas as zonas, já que ao longo da fornalha é sempre utilizado um excesso de ar em cada injetor o que permite alcançar uma combustão completa. Por outro lado, a fração molar de O_2 diminui mais significativamente na zona 1, devido à maior quantidade de combustível verificada no início da fornalha, onde queremos atingir temperaturas mais elevadas. Para além disso, verifica-se que ao aproximarmo-nos do final da chama na zona 1 (entre aproximadamente 0,27-0,41 m), a fração de oxigénio volta a aumentar uma vez que o ar de ventilação começa a ter maior influência no escoamento e este contém uma elevada fração molar de oxigénio.

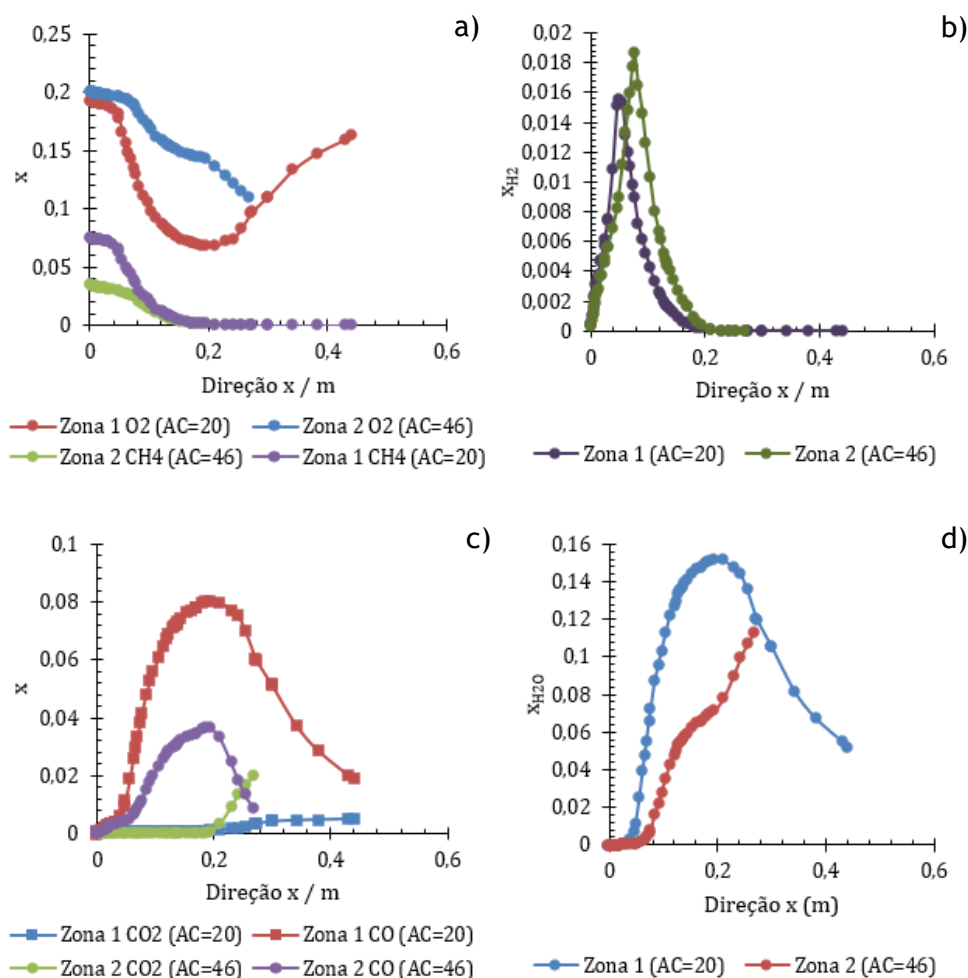


Figura 16- Perfil da variação da fração molar de: a) Reagentes, b) H₂, c) CO e CO₂ e d) H₂O para a combustão.

Reamentando agora para o gráfico b), onde podemos analisar a variação da espécie dissociativa, o H₂, podemos verificar que, ao utilizar este modelo químico, na zona de maior caudal de gás natural a quantidade formada de H₂ é inferior comparativamente à zona de menor caudal de combustível. Isto poderá ser explicado devido a duas razões: a primeira tem a ver com o facto de na zona 2 existir uma maior quantidade de ar, ou seja, uma maior quantidade de moléculas de O₂ o que provoca uma maior dissociação da água. Por outro lado, na zona 2, temos uma quantidade considerável de H₂O formada a partir de todas as reações do gás natural e ar injetado ao longo da fornalha. Esta H₂O também vai promover a reação inversa da terceira reação do mecanismo de *Jones and Lindsted*, representada pela equação (16), promovendo então a formação de uma maior quantidade de H₂:



Podemos também concluir que para as zona 1 e 2, as quantidades de H_2 formados estão dentro do esperado, já que este costuma representar 1% dos produtos formados [40].

Analisando agora o gráfico c), podemos verificar que existe um cálculo excessivo da quantidade de CO relativamente ao esperado, e uma quantidade demasiado baixa de CO_2 . Segundo o mecanismo de *Jones and Lindstedt*, deveria observar-se o aumento de CO numa etapa inicial da reação, seguindo as duas primeiras reações da **Tabela 3**. No entanto, seria de esperar que grande parte deste CO se convertesse em CO_2 pela equação (17):



Tal não acontece devido à quantidade de CO_2 que entra na secção da câmara de combustão que representa todo o CO_2 já formado anteriormente na câmara o que vai fazer com que a reação (17) se dê no sentido de formação de CO. Conclui-se que em termos de representação de valores de CO e CO_2 este mecanismo não será o melhor neste caso em específico, uma vez que temos este caudal de gases de exaustão a entrar no domínio. Seria de esperar que na realidade, a fração molar de CO fosse praticamente nula já que estamos perante uma combustão em excesso de ar e a fração molar de CO_2 fosse da ordem do verificado para o CO.

Finalmente, relativamente ao gráfico d) representativo da fração molar de água formada no sistema, podemos concluir que a quantidade de H_2O produzida na reação do gás natural com o ar é semelhante à fração molar obtida em outros estudos de simulação em CFD de fornalhas de cerâmica [42]. Neste caso, não se tem em conta a água que se evapora do aquecimento da cerâmica, no entanto, este valor não produziria grandes alterações nos resultados. Estando a fração molar de água à volta dos 0.11 ; a fração molar de CO_2 deveria rondar metade deste valor, devido à equação da reação geral de combustão entre CH_4 e O_2 . Desta forma, confirmamos que o que seria mais correto era que os valores verificados de fração molar de CO fossem do CO_2 . O acréscimo na fração de CO observado na zona inicial do injetor está relacionada com as menores temperaturas nessa região, que favorecem a combustão incompleta.

4.3 Simulação da oxi-combustão

Nesta secção, irá ser analisado o efeito da adição do oxigénio na combustão do gás natural no forno descrito anteriormente. Tal como foi realizado para a combustão clássica, vão ser representados os resultados obtidos para as duas zonas distintas da fornalha. Neste caso, o forno de cerâmica estudado está habilitado a usar uma percentagem de oxigénio até 30%, ou seja, esta quantidade representa o máximo que pode ser adicionado na combustão sem fazer qualquer tipo de modificação no forno. Para quantidades de oxigénio superiores a 30%, serão necessárias modificações no sistema, uma vez que esta

quantidade adicionada poderá fazer com que a chama encurte demasiado e também aumente em demasia a temperatura de chama que, por sua vez, pode danificar o injetor [13].

Desta forma, será analisado o efeito da adição de oxigénio numa fração molar de $x_{O_2} = 30\%$. Para além disso, será feito uma análise da possível poupança de combustível para a mesma, uma vez que esta injeção de oxigénio não irá acarretar custos extra em termos de modificação de equipamento na fornalha, logo poderá ser um benefício a ter em conta.

4.3.1 Análise de temperaturas e concentração de espécies químicas

Em primeiro lugar, vamos verificar qual o efeito do aumento da fração extra de O_2 no ar de alimentação ($x_{O_2} = 30\%$ $x_{N_2} = 70\%$) da fornalha. É importante mencionar que para a distância analisada na direção x , foram usados os mesmos valores da secção anterior, uma vez que se observou o mesmo comprimento de chamas relativamente à combustão clássica. Na **Figura 17**, pode-se observar os resultados obtidos para a oxi-combustão e a comparação com os valores da combustão clássica.

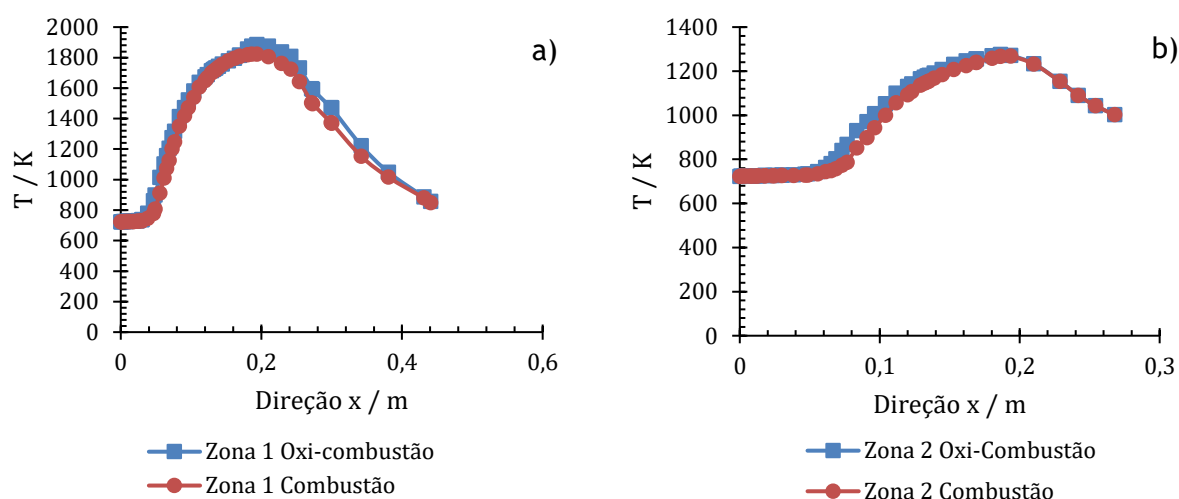


Figura 17- Perfil de temperatura da oxi-combustão e combustão clássica na: a) Zona 1 (AC=20) e b) Zona 2 (AC=46).

Verifica-se pelos resultados obtidos que o aumento da fração de oxigénio no ar de alimentação resulta numa temperatura de chama maior. Podemos também observar que este aumento é mais notável na zona 1, onde o caudal de gás natural é maior (mistura com maior riqueza) do que na zona 2 onde existe mais ar em excesso. No caso da primeira zona, seria de esperar uma maior temperatura em relação à que foi obtida. Esta diferença pode ser explicada pela utilização do modelo de emissividade WSGGM, que pode resultar num erro associado na obtenção de temperaturas [43] o que pode explicar esta diferença entre a temperatura da oxi-combustão e combustão.

Passando à análise das espécies químicas do modelo selecionado na **Figura 18** podemos observar as frações molares obtidas para o O_2 e o CH_4 .

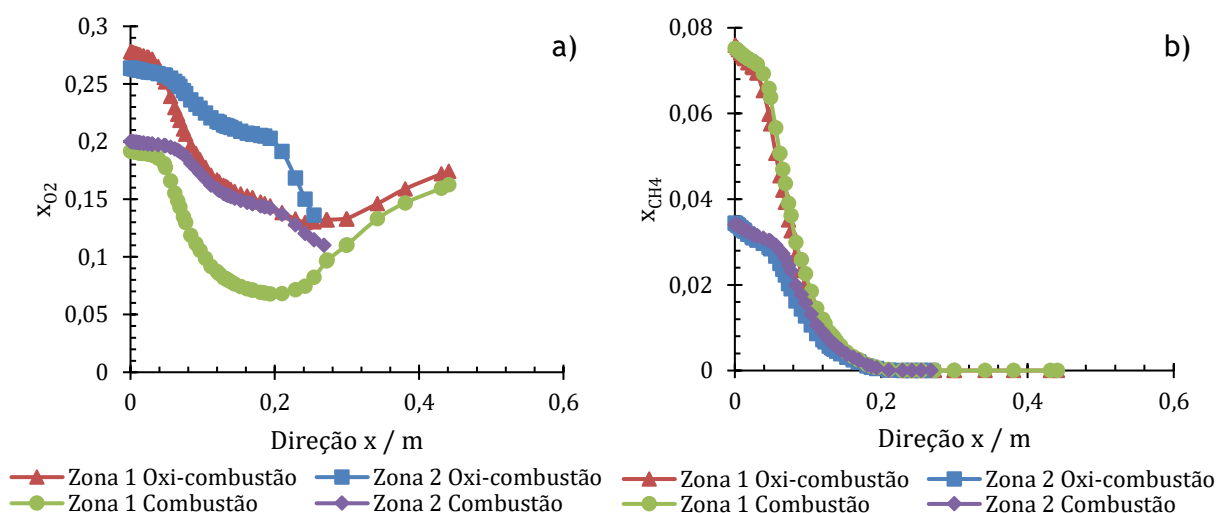


Figura 18- Perfil da variação da fração molar de: a) O_2 e b) CH_4 para a oxi-combustão e combustão para a zona 1 (AC=20) e zona 2 (AC=46).

Ao observarmos os resultados obtidos, podemos concluir que o consumo de reagentes segue a mesma tendência tanto para a combustão clássica como para a oxi-combustão. Para além disso, tal como na combustão, podemos observar que na zona 1, existe uma certa altura em que a quantidade de oxigénio volta a aumentar uma vez que começa a surtir o efeito do ar de ventilação que contém oxigénio.

Na **Figura 19**, podemos observar os resultados obtidos para as frações molares de H_2 e H_2O .

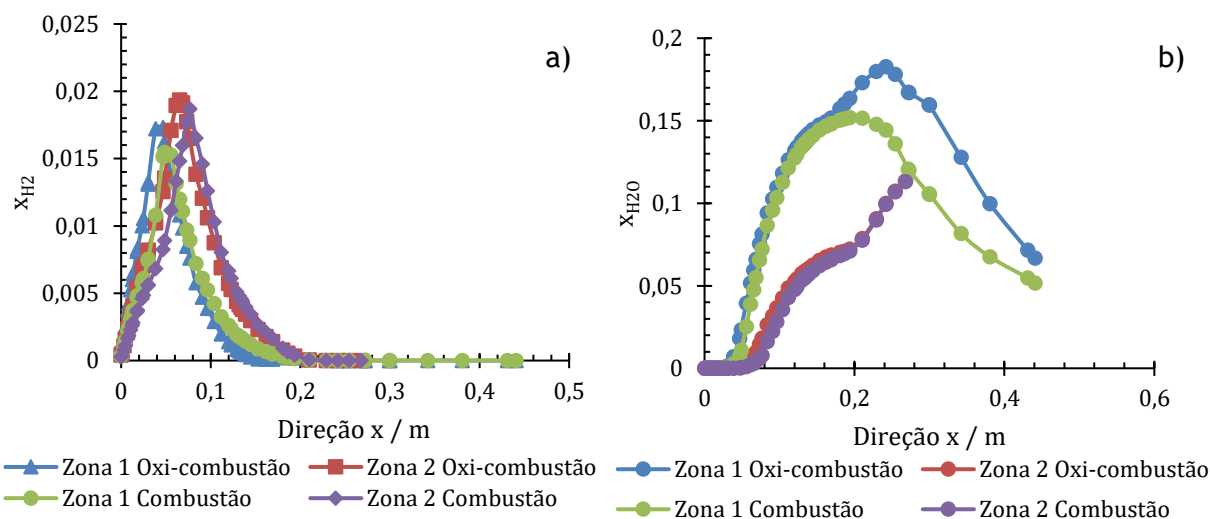


Figura 19- Perfil da variação da fração molar de a) H_2 e b) H_2O para a oxi-combustão e combustão para a zona 1 (AC=20) e zona 2 (AC=46).

Relativamente à fração molar de H_2 obtida, que se encontra representada, podemos verificar que no caso da oxi-combustão, é obtida uma maior fração de hidrogénio comparativamente à combustão. Este resultado é viável, já que a dissociação é promovida pelo aumento de temperatura dos gases que por sua vez é potenciada pelo incremento de oxigénio no ar de alimentação [13].

Relativamente à fração molar de água obtida, os valores estão praticamente idênticos aos obtidos para a combustão. Ao juntar-se oxigénio ao ar de alimentação, não vamos alterar a quantidade de gás natural que reage uma vez que já temos excesso de ar na alimentação, logo, a fração de produtos que vai ser produzida vai ser idêntica. Os principais produtos de reação afetados pelo incremento do oxigénio são os compostos azotados, uma vez que com a adição de oxigénio, a quantidade de azoto diminui o que pode resultar numa diminuição da produção deste gás. A ligeira diferença apresentada a partir de $x = 0.27$ m, poderá ser explicada pelo facto de que na oxi-combustão da zona 1 os resíduos não convergiram tão bem como para a combustão, o que pode ter provocado esta diferença entre os dois processos.

Finalmente, podemos observar na **Figura 20** os resultados obtidos para as frações de CO e CO₂ obtidos para a oxi-combustão e a sua comparação com os resultados da combustão.

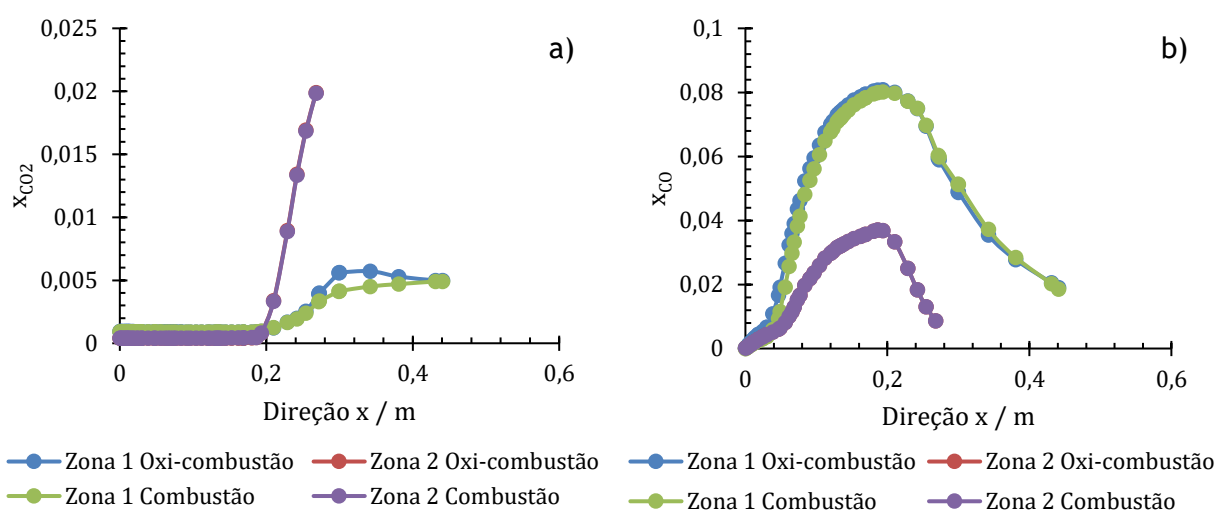


Figura 20- Perfil da variação da fração molar de: a) CO₂ e b) CO; para a oxi-combustão e combustão para a zona 1 (AC=20) e zona 2 (AC=46).

Analisando os resultados obtidos, em primeiro lugar verifica-se que tal como na combustão, o mecanismo de *Jones and Lindstedt* não permite calcular com precisão as frações molares de CO e CO₂, verificando-se um valor de CO muito elevado para o expectável, e o contrário para a fração de CO₂ que poderá ser explicada pela reação que se dá no sentido inverso representada pela equação (17). Para além disso, é possível verificar, em concordância com o que foi observado para as frações molares de H₂O, que se obtiveram resultados idênticos de produção de CO e CO₂ na oxi-combustão comparativamente à combustão convencional, pela mesma razão dada para os valores semelhantes da fração de H₂O.

4.3.2 Avaliação da eficiência energética de oxi-combustão

Nesta secção, irá ser analisada a poupança de combustível que é possível atingir ao utilizar um incremento de oxigénio no ar de entrada ($x_{O_2} = 30\%$ no ar) de cada injetor da fornalha. Neste caso, iremos analisar esta poupança para cada zona da secção que já foram referidas e depois será feita uma analogia com vista a estimar poupança de combustível da fornalha na sua totalidade.

Em primeiro lugar, é necessário ter em conta a quantidade de ar que é alimentado diariamente na fornalha para estimar qual será o custo do incremento de oxigénio no ar de alimentação. Foi considerado que a fornalha para apenas para manutenção. Estes dados estão representados na tabela **Tabela 10**.

Tabela 10- Tempo de operação da fornalha e respetivo caudal de ar.

Dados	Valor
Tempo de operação anual da fornalha / h	8000
Tempo de operação diárias da fornalha / h	22
$Q_{ar\ total} / kg\ h^{-1}$	8185,8
$Q_{ar\ diário} / kg\ dia^{-1}$	180087,6

Para calcular a poupança de gás natural, foi utilizado um processo iterativo para chegar ao caudal de gás natural que é necessário utilizar na oxi-combustão para atingir a mesma temperatura de chama que se verifica na combustão convencional. Sabendo a temperatura máxima de chama na combustão convencional, foram testados diferentes caudais de gás natural para um ar que continha uma percentagem de oxigénio de 30%, até encontrar um valor para o qual se atingia a mesma temperatura máxima de chama / perfil de temperaturas semelhante ao da combustão normal. Desta forma, foi possível determinar o caudal que se poupa de gás natural nas duas zonas distintas da fornalha. Os resultados obtidos estão representados na **Tabela 11**.

Tabela 11- Caudal poupado de gás natural alimentado à fornalha.

Zona	$Q_{GN\ por\ injetor} / kg\ s^{-1}$	$Q_{GN\ por\ injetor} / kg\ s^{-1}$	$T_{máx\ chama} / K$	Poupança / %
	Combustão	Oxi-combustão		
1 (AC=20)	0,000245	0,000223	≈1820	9,0
2 (AC=46)	0,000107	0,000098	≈1280	8,4

Podemos verificar que, como era esperado, a poupança na zona de maior riqueza de combustível é maior, já que é possível atingir temperaturas mais elevadas. Em relação às percentagens obtidas, estas estarão dentro dos valores esperados para esta percentagem de oxigénio, como podemos observar pela **Figura 3**, tendo em conta que os gases de exaustão saem da fornalha a cerca de 300-500 °C. Ao aumentar a fração

de oxigénio para além dos 30%, será possível atingir valores perto dos 40% [16]. Sendo que foi calculada a poupança nos dois extremos da fornalha, considerou-se que a poupança total de combustível será aproximadamente a média das percentagens obtidas para as duas zonas. Assim, é possível calcular a poupança de gás em toda a fornalha e, por sua vez, estimar as poupanças monetárias que são possíveis de atingir. Os resultados obtidos estão representados na **Tabela 12**.

Tabela 12- Poupança monetária com a utilização da oxi-combustão.

Dados	Valor
Poupança total GN / %	8,7
$Q_{GN} / \text{kg h}^{-1}$	138,4
$Q_{GN \times O_2=30\%} / \text{kg h}^{-1}$	126,4
$Q_{GN \text{ poupado}} / \text{kg h}^{-1}$	12,0
$Q_{GN \text{ poupado}} \text{ diário} / \text{kg dia}^{-1}$	264
Preço GN [44] / € kg^{-1}	3,07
Poupança diária GN / €	810
Poupança anual GN / €	295650

Conclui-se que poderá ser poupado 810 € diariamente em gás natural que se traduz em 295650 € anuais ao utilizar um ar enriquecido em O_2 a 30%.

Apesar dos resultados obtidos serem promissores, ao nível de poupanças monetárias, é ainda necessário analisar os custos de produção de uma tecnologia de separação de ar, de forma a obter um ar de alimentação com a fração de oxigénio pretendida. Desta maneira, será possível concluir se este incremento da composição de oxigénio será realmente benéfico ou não.

No capítulo da **Oxi-combustão**, foram mencionados três tipos distintos de tecnologias de separação do ar: a destilação/separação criogénica, PSA ou através de membranas. Tendo em conta o caudal de ar necessário, foi concluído que a tecnologia que melhor se aplicava nesta situação foi a de PSA ou VSA [45]. Para além disso, para uma fração de oxigénio de 0,3 no ar, não é necessário um elevado grau de pureza de oxigénio, logo esta não será um fator decisivo na escolha da tecnologia.

Considerou-se então um sistema de VSA de pureza de 90% (de modo a tornar o equipamento economicamente mais acessível), em que o objetivo é obter um caudal de alimentação de ar de 8185 kg h^{-1} em que $x_{O_2} = 30\%$ e $x_{N_2} = 70\%$. Desta forma, na **Figura 21**, está representado o balanço mássico

realizado com vista a obter o caudal de oxigénio necessário proveniente do sistema de VSA para obter o resultado pretendido:

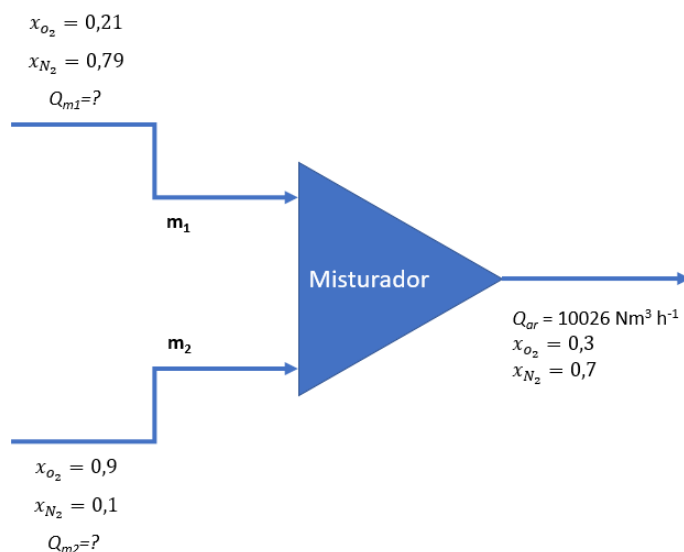


Figura 21- Balanço mássico do caudal a utilizar proveniente da tecnologia VSA.

A partir do balanço de massa obtém-se que $Q_{m2} = 1307,74 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ e que $Q_{m1} = 8718,26 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ sendo que Q_{m2} representa o caudal proveniente do sistema de VSA. Com este dado obtido, poderá proceder-se ao cálculo do custo de produção do oxigénio a ser adicionado ao ar de alimentação. Sabendo o preço de produção do caudal em kWh e conhecendo o valor do preço da energia, foi possível determinar os resultados presentes na **Tabela 13**, considerando as 22 horas médias de operação por dia da fornalha.

Tabela 13- Preço de produção do oxigénio pela tecnologia de VSA.

Dados	Valor
$Q_{m2} / \text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$	1307,74
$Q_{m2} \text{ diário} / \text{Nm}^3 \text{ dia}^{-1}$	28770,3
Consumo elétrico [46] / kWh $(\text{Nm}^3)^{-1}$	0,4
Preço eletricidade [47] / € kWh ⁻¹	0,217
Preço Produção O_2 / € dia ⁻¹	2497

Obtém-se um valor de 2497 € diários de custo, o que supera consideravelmente a poupança diária de gás natural que é de 810 €. Podemos então concluir que a injeção de oxigénio no ar de alimentação para obter a fração de 30% do mesmo não compensa a nível económico, logo não será necessário calcular os custos de aquisição do equipamento. Salienta-se, contudo, que usando a oxi-combustão ocorre uma redução de

NO_x nos gases de escape, bem como será mais fácil a implementação de técnicas de captura de CO_2 o que pode vir a ser necessário, devido às restrições que surgem impostas pela lei relacionadas com a emissão de gases de efeito de estufa.

Por outro lado, é importante referir que caso este oxigénio fosse proveniente de um outro processo em que este seja um subproduto não aproveitado, a oxi-combustão seria uma pertinente aplicação do mesmo. Para além disso, será expectável que as tecnologias de separação para obter oxigénio sejam desenvolvidas e atinjam preços mais acessíveis num futuro próximo [48] o que também irá promover a utilização da oxi-combustão.

Por fim, seria também interessante analisar a utilização de frações molares de O_2 mais elevadas no ar de alimentação, uma vez que estas certamente iriam demonstrar resultados mais favoráveis face aqueles demonstrados neste trabalho relativamente a uma fração molar de O_2 de 30%.

5 Conclusões

Nos dias de hoje, tanto a emissão de compostos nocivos para a atmosfera como o elevado consumo energético estão num constante aumento na sociedade atual. Para colmatar estes problemas, procuram-se soluções que contrariem estes aumentos.

A oxi-combustão surge como um processo promissor, uma vez que permite não só uma redução na emissão de compostos nocivos como os NO_x devido à substituição do ar por oxigénio, mas também permite alcançar eficiências energéticas superiores aquelas verificadas para a combustão convencional.

Para analisar os possíveis benefícios da oxi-combustão num caso real de uma fornalha de cerâmica, foram usadas ferramentas de CFD, mais especificamente o software ANSYS Fluent®. Para que o caso real fosse representado com o melhor detalhe possível na simulação, foi realizada uma pesquisa na literatura de modo a encontrar os modelos que melhor caracterizam este processo tendo em conta também o tempo de simulação.

Em relação aos resultados obtidos, verificou-se que os modelos escolhidos resultaram numa boa representação de perfis de temperatura e velocidade tanto na combustão como na oxi-combustão. A nível de fração molar das espécies químicas, os valores de CO foram elevados face ao expectável, e o oposto se verificou para o CO_2 para os dois processos, na região de menores temperaturas, sendo que as restantes espécies apresentaram valores dentro dos intervalos esperados. Em termos de poupança de gás natural, verificou-se que ao utilizar um incremento de oxigénio no ar para $x_{\text{O}_2} = 30\%$, permite poupar cerca de 264 kg de combustível diariamente, ou seja, 810 € diários. No entanto, verificou-se que o custo de produção de O_2 para se realizar a oxi-combustão pretendida, a partir de uma instalação VSA, ronda os 2497 € diários, concluindo-se que o processo não compensa economicamente para esta percentagem de oxigénio. Finalmente, teria sido pertinente realizar uma análise experimental na fornalha, de modo a comprovar a veracidade dos resultados obtidos neste trabalho. É de salientar que, apesar do custo mais elevado, este processo poder ser interessante se o objetivo for reduzir as emissões de NO_x e facilitar a captura de CO_2 .

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os principais objetivos do trabalho consistiam, em primeiro lugar, na aquisição dos conhecimentos necessários para a realização do trabalho proposto. De seguida, pretendia-se a realização de uma simulação de oxi-combustão de um caso real de uma fornalha de cerâmica e testar diferentes parâmetros de condições iniciais como combustível, temperaturas de entrada e percentagens diferentes de oxigénio na oxi-combustão e a análise de emissões de poluentes. Também foi definido o objetivo de verificar se seria economicamente viável realizar a oxi-combustão na fornalha analisada.

Na realização deste trabalho, foi inicialmente feito um estudo do estado de arte do tema em questão, de modo a aprofundar o conhecimento sobre as simulações em CFD, a oxi-combustão e, por fim, a junção dos dois temas. Para além disso, foi possível a recriação de parte da fornalha de cerâmica estudada e, por sua vez, simular condições de combustão e oxi-combustão da mesma, com caudais de gás natural distintos. Foi também realizada uma avaliação económica da implementação da oxi-combustão no forno utilizado.

6.2 Limitações e futuros trabalhos

Como já foi referido ao longo deste trabalho, a simulação da combustão e oxi-combustão são processos bastante complexos. Desta forma, as simulações destes fenómenos são geralmente mais demoradas que outras análises de processos físicos em CFD e normalmente são utilizados computadores de alta performance para as realizar, o que dificultou a análise de todos os parâmetros delineados. Por outro lado, o autor do trabalho teve acesso a uma versão completa do ANSYS fornecida pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Esta versão requer um pagamento de uma licença dispendiosa e, por isso, seria pertinente explorar a utilização de um programa gratuito de CFD como o OpenFOAM. Seria também pertinente a realização de medições experimentais de modo a validar os resultados obtidos.

6.3 Apreciação Final

A realização deste trabalho permitiu-me não só entrar em contacto com o mundo empresarial, mas também trabalhar num tema que está dentro daquilo que quero lutar no futuro enquanto engenheiro: o desenvolvimento sustentável e a promoção da transição energética. Para além disso, este projeto foi desafiante e enriquecedor, o que me permitiu desenvolver as minhas aptidões enquanto futuro engenheiro e desenvolver um interesse ainda maior pela área das energias.

7 Referências

1. Fuller R, Rahona E, Fisher S, Caravanos J, Webb D, Kass D, Matte T, Landrigan PJ. Pollution and non-communicable disease: time to end the neglect. Vol. 2, The Lancet Planetary Health. Elsevier B.V.; 2018. p. e96-8.
2. Energy Agency I. World Energy Outlook 2021 [Internet]. 2021. Available from: www.iea.org/weo
3. Oxy-Combustion | netl.doe.gov [Internet]. [cited 2022 Mar 24]. Available from: <https://netl.doe.gov/node/7477>
4. CAPWATT@2020 [Internet]. [cited 2022 Mar 21]. Available from: <https://www.capwatt.com/pt/sobre-nos>
5. CAPWATT@2020 [Internet]. [cited 2022 Mar 21]. Available from: <https://www.capwatt.com/pt/solucao-integrada-de-energia/bioenergy>
6. Maione M, Mocca E, Eisfeld K, Kazepov Y, Fuzzi S. Public perception of air pollution sources across Europe. *Ambio*. 2021 Jun 1;50(6):1150-8.
7. Chowdhury MMI, Rahman SM, Abubakar IR, Aina YA, Hasan MA, Khondaker AN. A review of policies and initiatives for climate change mitigation and environmental sustainability in Bangladesh. Vol. 23, *Environment, Development and Sustainability*. Springer Science and Business Media B.V.; 2021. p. 1133-61.
8. Papadis E, Tsatsaronis G. Challenges in the decarbonization of the energy sector. Vol. 205, *Energy*. Elsevier Ltd; 2020.
9. Wesseling JH, Lechtenböhmer S, Åhman M, Nilsson LJ, Worrell E, Coenen L. The transition of energy intensive processing industries towards deep decarbonization: Characteristics and implications for future research. Vol. 79, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd; 2017. p. 1303-13.
10. le Quéré C, Peters GP, Friedlingstein P, Andrew RM, Canadell JG, Davis SJ, Jackson RB, Jones MW. Fossil CO₂ emissions in the post-COVID-19 era. *Nat Clim Chang*. 2021 Mar 1;11(3):197-9.
11. Vega F, Camino S, Camino JA, Garrido J, Navarrete B. Partial oxy-combustion technology for energy efficient CO₂ capture process. *Appl Energy*. 2019 Nov 1;253.
12. Nemitallah MA, Habib MA, Badr HM, Said SA, Jamal A, Ben-Mansour R, Mokheimer EMA, Mezghani K. Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends.

- Vol. 41, International Journal of Energy Research. John Wiley and Sons Ltd; 2017. p. 1670-708.
13. Baukal C. OXYGEN-ENHANCED COMBUSTION SECOND EDITION. 2013.
 14. Li X, Peng Z, Pei Y, Ajmal T, Rana KJ, Aitouche A, Mobasheri R. Oxy-fuel combustion for carbon capture and storage in internal combustion engines - A review. Vol. 46, International Journal of Energy Research. John Wiley and Sons Ltd; 2022. p. 505-22.
 15. Hu Y, Yan J. Characterization of flue gas in oxy-coal combustion processes for CO₂ capture. Appl Energy. 2012;90(1):113-21.
 16. Chorowski M, Gizicki W. Technical and economic aspects of oxygen separation for oxy-fuel purposes. Archives of Thermodynamics. 2015 Oct 1;36(1):157-70.
 17. Tu J, Yeoh GH, Liu C. Computational Fluid Dynamics. 2018.
 18. What is Computational Fluid Dynamics (CFD)? | SimScale | SimScale [Internet]. [cited 2022 Mar 21]. Available from: <https://www.simscale.com/docs/simwiki/cfd-computational-fluid-dynamics/what-is-cfd-computational-fluid-dynamics/>
 19. Zawawi MH, Saleha A, Salwa A, Hassan NH, Zahari NM, Ramli MZ, Muda ZC. A review: Fundamentals of computational fluid dynamics (CFD). In: AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics Inc.; 2018.
 20. Stopford PJ. Recent applications of CFD modelling in the power generation and combustion industries [Internet]. Available from: www.elsevier.com/locate/apm
 21. Blazek J. Computational fluid dynamics : principles and applications.
 22. Bahramian A, Maleki M, Medi B. CFD modeling of flame structures in a gas turbine combustion reactor: Velocity, temperature, and species distribution. International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2017 Aug 1;15(4).
 23. Hasse C, Debiagi P, Wen X, Hildebrandt K, Vascellari M, Faravelli T. Advanced modeling approaches for CFD simulations of coal combustion and gasification. Vol. 86, Progress in Energy and Combustion Science. Elsevier Ltd; 2021.
 24. Ji J, Cheng L, Wei Y, Wang J, Gao X, Fang M, Wang Q. Predictions of NO_x/N₂O emissions from an ultra-supercritical CFB boiler using a 2-D comprehensive CFD combustion model. Particuology. 2020 Apr 1;49:77-87.
 25. Frassoldati A, Cuoci A, Faravelli T, Ranzi E, Candusso C, Tolazzi D. Simplified kinetic schemes for oxy-fuel combustion [Internet]. Available from: www.chem.polim.it/creckmodeling.

26. Raghib Shakeel M, Sanusi YS, Mokheimer EMA. Numerical Modeling of Oxy-Fuel Combustion in a Model Gas Turbine Combustor: Effect of Combustion Chemistry and Radiation Model. In: Energy Procedia. Elsevier Ltd; 2017. p. 1647-52.
27. Yin C, Rosendahl LA, Kær SK. Chemistry and radiation in oxy-fuel combustion: A computational fluid dynamics modeling study. Fuel. 2011 Jul;90(7):2519-29.
28. Yin C, Yan J. Oxy-fuel combustion of pulverized fuels: Combustion fundamentals and modeling. Vol. 162, Applied Energy. Elsevier Ltd; 2016. p. 742-62.
29. Schluckner C, Gaber C, Landfahner M, Demuth M, Hochenauer C. Fast and accurate CFD-model for NO_x emission prediction during oxy-fuel combustion of natural gas using detailed chemical kinetics. Fuel. 2020 Mar 15;264.
30. Tigges KD, Klauke F, Bergins C, Busekrus K, Niesbach J, Ehmann M, Kuhr C, Hoffmeister F, Vollmer B, Buddenberg T, Wu S, Kukoski A. Conversion of existing coal-fired power plants to oxyfuel combustion: Case study with experimental results and CFD-simulations. In: Energy Procedia. 2009. p. 549-56.
31. Sosnowski M, Krzywanski J, Grabowska K, Gnatowska R. Polyhedral meshing in numerical analysis of conjugate heat transfer. EPJ Web Conf. 2018;180:02096.
32. Prieler R, Demuth M, Spoljaric D, Hochenauer C. Numerical investigation of the steady flamelet approach under different combustion environments. Fuel. 2015 Jan 15;140:731-43.
33. ANSYS FLUENT. Ansys Fluent Theory Guide [Internet]. 2022. Available from: <http://www.ansys.com>
34. ANSYS. Lecture 9: Thermal Radiation in Combustion. ANSYS; 2019.
35. Shen ZF, Friedman Research Assistant JN. Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model [Internet]. 1982. Available from: <http://heattransfer.asmedigitalcollection.asme.org/>
36. Jones WP, Lindstedt RP. Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion. Vol. 73, COMBUSTION AND FLAME. 1988.
37. Kim JP, Schnell U, Scheffknecht G. Comparison of different global reaction mechanisms for MILD combustion of natural gas. Combustion Science and Technology. 2008 Apr;180(4):565-92.
38. Andersson B. Computational fluid dynamics for engineers. Cambridge University Press; 2011.

39. Helmenstine A. Adiabatic Flame Temperature at Constant Pressure [Internet]. 2021 [cited 2022 Sep 15]. Available from: <https://sciencenotes.org/adiabatic-flame-temperature-chart/>
40. Glassman I, Yetter RA, Glumac N. Combustion. 773 p.
41. Mello P, Wildner F, de Andrade GS, Cataluña R, da Silva R. Combustion time of the oxygenated and non-oxygenated fuels in an Otto cycle engine. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 2014;36(2):403-10.
42. Ercetin U, Doner N. Study of the heat transfer of a large-scale tunnel furnace based on numerical modeling. *J Therm Sci Eng Appl*. 2018 Sep 1;10(3).
43. Mayr B, Prieler R, Demuth M, Potesser M, Hochenauer C. CFD and experimental analysis of a 115 kW natural gas fired lab-scale furnace under oxy-fuel and air-fuel conditions. *Fuel*. 2015 Jul 30;159:864-75.
44. CNG Europe. Portugal CNG Price [Internet]. [cited 2022 Sep 23]. Available from: <https://cngeurope.com/countries/portugal/>
45. Banaszekiewicz T, Chorowski M, Gizicki W. Comparative analysis of oxygen production for oxy-combustion application. In: *Energy Procedia*. Elsevier Ltd; 2014. p. 127-34.
46. SYSADVANCE. Oxygen VSA Generators [Internet]. [cited 2022 Sep 23]. Available from: <https://sysadvance.com/industrial/oxygen-vsa-generators/>
47. Eurostat. Electricity price statistics [Internet]. [cited 2022 Sep 23]. Available from: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics
48. Sidhikku Kandath Valappil R, Ghasem N, Al-Marzouqi M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. Vol. 98, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry; 2021. p. 103-29.

Anexo A - Métodos e obtenção de dados para as simulações

Como foi referido na secção 3.3 os dados fornecidos pela empresa de cerâmica estão contidos na **Tabela 4**. No entanto, os parâmetros relevantes para realizar a simulação pretendida, são os caudais de gás e de ar por injetor. Sabendo que o caudal de ar é distribuído igualmente por todos os injetores da fornalha (mesmo os que não são injetados com gás natural), necessitamos apenas de saber o caudal de gás em cada injetor, sabendo que este varia conforme a temperatura que se pretende atingir na fornalha. A razão ar/combustível (AR) é dada pela seguinte equação:

$$AC = \frac{Q_{ar}}{Q_{gás\ natural}} \quad (18)$$

Considerando a zona 1 em que se pretende atingir uma temperatura maior, vai-se obrigatoriamente ter de usar um maior caudal de gás natural já que o caudal de ar é o mesmo em todos os injetores. Por outro lado, na zona 2, onde se pretende atingir uma menor temperatura, terá se utilizar um caudal menor de combustível. Desta forma, consideraram-se as razões AC representadas na **Tabela 14**.

Tabela 14- Razão Ar/Combustível utilizada para cada zona da fornalha.

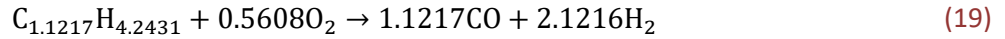
Zona	AC	Injetor
1	20	4
2	46	309

Através destas razões, chegamos então aos caudais de gás em cada injetor para cada zona que estão representadas na **Tabela 5** da secção 3.3.

Já relativamente à temperatura obtida dos gases de exaustão a entrar na secção reta da malha para a zona 1, foi considerado um valor típico das temperaturas destes gases em fornalhas de cerâmica.

Para além de explicar a forma de como se obtiveram os dados das condições iniciais, é importante referir de que forma é aplicado o gás natural numérico no Fluent®. Como já foi referido na secção 3.3, ao utilizarmos este método podemos utilizar mecanismos de reação mais simples e obter resultados idênticos. Como já foi referido, todos os hidrocarbonetos contidos no gás natural foram contabilizados numa nova molécula artificial $C_{1.1217}H_{4.2431}$ calculada a partir da fração molar de cada hidrocarboneto e da quantidade

de átomos de carbono/hidrogénio presentes nestes. Quanto ao CO_2 e N_2 presente na molécula, a fração mássica de ambos pode ser especificada na entrada de cada injetor. No entanto, como sabemos, o mecanismo das reações utilizado neste trabalho é destinado ao CH_4 logo, para contabilizar o $\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}$ as duas primeiras reações do mecanismo foram ajustadas ao nível estequiométrico da seguinte forma:

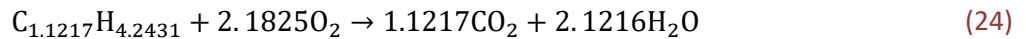


No entanto, para que este ajuste na estequiometria das duas primeiras reações seja adequado, teremos de calcular a massa molar tanto da nova molécula bem como a sua entalpia de formação. Para o cálculo da massa molar, foi utilizada a equação (23).

$$MM_{\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}} = 1.1217 \cdot ma_C + 4.2431 \cdot ma_H \quad (23)$$

em que ma_C é a massa atómica do carbono e ma_H a massa atómica do hidrogénio.

Para a entalpia de formação, esta foi calculada tendo em conta a equação geral (12) mas adequando a estequiometria de reação tendo em conta a molécula obtida:



Assim, a nova entalpia de formação da nova molécula ($\Delta H_f(\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431})$) vai ser dada por:

$$\Delta H_f(\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}) = 1.1217 \cdot \Delta H_f(\text{CO}_2) + 2.1216 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{reação (20)}} \quad (25)$$

O $\Delta H_{\text{reação (20)}}$ foi determinado utilizando a equação (26):

$$\Delta H_{\text{reação (20)}} = PCI_{\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}} \cdot MM_{\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}} \quad (26)$$

em que $PCI_{\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}}$ (Poder Calorífico Inferior) e $MM_{\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}}$ foram determinados pelas equações (27) e (28), respetivamente:

$$PCI_{\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}} = \frac{\sum PCI_{\text{hidrocarbonetos}} \cdot w_{\text{hidrocarbonetos}}}{\sum PCI_{\text{hidrocarbonetos}}} \quad (27)$$

$$MM_{\text{C}_{1.1217}\text{H}_{4.2431}} = \frac{\sum x_{\text{hidrocarbonetos}} \cdot MM_{\text{hidrocarbonetos}}}{1} \quad (28)$$

Os valores utilizados para as equações anteriores bem como os resultados obtidos nas mesmas estão representado na **Tabela 15**, **Tabela 16** e **Tabela 17**, respetivamente.

Tabela 15- Fração Mássica, Massa Molar e Poder Calorífico Inferior de cada hidrocarboneto presente no gás natural.

Composto	w / %	MM / kg kmol ⁻¹	PCI / MJ kg ⁻¹
CH ₄	77,49	16	50
C ₂ H ₆	13,31	30	47.8
C ₃ H ₈	3,341	44	46,35
C ₄ H ₁₀	0,0850	58	45,75
C ₅ H ₁₂	0,0159	72	45.4
C ₆ H ₁₄	0,00948	86	44,75

Tabela 16- Entalpia de formação da água e do dióxido de carbono.

Composto	ΔH_f / kJ kmol ⁻¹
H ₂ O	-393,52
CO ₂	-242,83

Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 17** demonstrada posteriormente.

Tabela 17- Valores obtidos para as equações 25, 26, 27 e 28.

$PCI_{C_{1.1217}H_{4.2431}}$ / MJ kg ⁻¹	49,51
$MM_{C_{1.1217}H_{4.2431}}$ / kg kmol ⁻¹	17,70
$\Delta H_{reação (20)}$ / kJ kmol ⁻¹	-876,4
$\Delta H_f(C_{1.1217}H_{4.2431})$ / kJ kmol ⁻¹	-77,31