

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCO AURÉLIO RIBEIRO

ACOPLAMENTO DE MECANISMO DE REAÇÃO E CFD PARA MODELAR A
OXIDAÇÃO DE METANOL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

RECIFE

2017

MACO AURÉLIO RIBEIRO

ACOPLAMENTO DE MECANISMO DE REAÇÃO E CFD PARA MODELAR A OXIDAÇÃO
DE METANOL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Dissertação submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Processos Químicos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Coorientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz

RECIFE

2017

Catalogação na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

R484a Ribeiro, Marco Aurélio.

Acoplamento de mecanismo de reação e CFD para modelar a oxidação de metanol em água supercrítica/Marco Aurélio Ribeiro.- 2017.

65folhas, il., tab., abr., sigl., symb.

Orientador: Prof. Dr.Luiz Stragevitch.

Coorientador: Prof. Dr.João Paulo Silva Queiroz.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.Programa de Pós-Graduação emEngenharia Química, 2017.

Inclui Referências e Apêndice.

1.Engenharia Química. 2.CFD.3.SCWO. 4.Metanol. 5. Simulação. I.Stragevitch, Luiz(Orientador). II. Queiroz, João Paulo Silva (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.) BCTG/2018-146

MARCO AURÉLIO RIBEIRO

ACOPLAMENTO DE MECANISMO DE REAÇÃO E CFD PARA MODELAR A OXIDAÇÃO DE METANOL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 11 de maio de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

**Prof. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE
(Orientador)**

**Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz/DEQ-UFSCAR
(coorientador)**

**Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho-DEQ-UFPE
(Examinador Interno)**

**Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva-DEQ-UFPE
(Examinador Interno)**

**Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa-DEQ-UFRJ
(Examinador Externo)**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concebido saúde, coragem e sabedoria para concluir essa etapa tão importante na minha vida.

Aos meus amados pais - Francisco de Paula Ribeiro e Maria José Ferreira - e amado irmão - Francisco de Paula Ribeiro Júnior - pela paciência, confiança e amor.

Ao meu orientador Luiz Stragevitch pelo apoio, ensinamento e confiança depositada em mim, durante a realização deste trabalho.

Ao coorientador João Paulo Silva Queiroz pelo incentivo e apoio nos trabalhos realizados com o Fluent, linguagem C e demais estudos necessários para a conclusão deste trabalho.

À professora Celmy pelo apoio e oportunidades oferecidas durante o mestrado.

Ao coordenador do mestrado em Engenharia Química, professor Mauricio Motta, pelo incentivo e apoio no departamento.

Aos professores do DEQ, pelos ensinamentos obtidos em engenharia química.

Aos meus amigos Caio Mario, Grinaldo Lopes, Honowilson Carvalho, Pedro Lima, Rodrigo Duartee Vinícius José pelo companheirismo.

E a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A oxidação em água supercrítica (SCWO) é uma reação redox para destruir compostos com a participação de um oxidante em condições de altas pressões e temperaturas. Ainda com pouco uso industrial. Entretanto a SCWO tem sido apontada como uma tecnologia emergente e ambientalmente benigna que proporciona vantagens como a possibilidade de oxidar resíduos perigosos, gerar uma quantidade de calor suficiente para a produção de energia elétrica, remediação de resíduos e a recuperação de água. O presente estudo implementou um mecanismo reduzido de reação e um modelo matemático com uma equação para a difusividade. Sendo a alimentação do reator simulado, metanol como combustível e o oxigênio sendo o oxidante no software ANSYS-Fluent 17, para simular satisfatoriamente esta SCWO. Esse trabalho, inédito, foi concluído com um modelo adequado obtido na literatura para simular a oxidação do metanol em água supercrítica, com um mecanismo reduzido e implementação de equações de estado ao software da simulação. As simulações foram realizadas considerando três diferentes casos reportados na literatura. Foi verificada a validação dos resultados pela comparação dos dados das simulações com os dados experimentais da literatura, por meio de desvio padrão absoluto onde se obteve valores inferiores a 5%, temperaturas máximas simuladas próximas aos dados experimentais e perfis de chama de formato semelhante à literatura.

Palavras-Chave: CFD. SCWO. Metanol. Simulação.

ABSTRACT

Supercritical Water Oxidation (SCWO) is a redox reaction to destroy compounds with the participation of an oxidant under conditions of high pressures and temperatures, with few industrial uses. However, SCWO has been pointed out as an emerging and environmentally benign technology that provides advantages such as: the possibility of oxidizing hazardous waste; generating enough heat for electricity production; remediation of waste; recovery of water. The present study implemented a reduced reaction mechanism and a mathematical model with a diffusivity equation. The simulated reactor feed used methanol like fuel and oxygen being the oxidant in the software ANSYS-Fluent 17 to simulate this SCWO satisfactorily. This paper, unpublished, was concluded with an adequate model obtained in the literature to simulate the methanol oxidation in supercritical water, with a reduced mechanism and implementation of state equations to simulation software. The simulations were performed considering three different cases reported in the literature. The results validation was established by comparing the simulations data with the experimental literature data. This comparison was realized using: means of absolute standard deviation where values below 5% were obtained; with maximum temperatures simulated close of the experimental data; flame profiles of format similar to literature.

Keywords: CFD. SCWO. Methanol. Simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de fases da água	18
Figura 2 – Massa específica da água em função da temperatura para diversas pressões	20
Figura 3 – Esquema de um tratamento oxidativo de um resíduo aquoso	21
Figura4 – Fluxo das reações em cadeia envolvendo os radicais livres •OH e •HO ₂	26
Figura5– Massa específica das espécies químicas principais em função da temperatura	35
Figura 6 – Calores específicos das principais espécies químicas em função da temperatura	36
Figura 7 – Queimador simples coaxial	38
Figura 8– Malha do queimador simples coaxial até 20mm.....	39
Figura 9 – Espécies químicas de maior relevância para o mecanismo reduzido.....	40
Figura 10 – Caminho de reação do oxigênio utilizando a função Mixmaster.....	41
Figura 11– Evolução da temperatura em função do tempo de residência	42
Figura 12 – Esquema do queimador simples coaxial	43
Figura 13 – Contorno de recirculação	44
Figura 14– Contorno do tempo de residência e do calor da reação, respectivamente.....	44
Figura 15 – Contorno da intensidade da turbulência.....	45
Figura 16 – Contorno da temperatura do reator no caso A	46
Figura 17– Perfil da temperatura no caso A	47
Figura 18 – Contorno da temperatura do reator no caso B.....	47
Figura 19 – Perfil da temperatura no caso B	48
Figura 20– Contorno da temperatura do reator no caso C.....	49
Figura 21 – Perfil da temperatura no caso C	49
Figura 22 – Região da chama: a) Caso A; b) Caso B; c) Caso C	50
Figura 23– Contorno do calor de reação	51

Figura 24 – Perfis de monóxido de carbono.....	52
Figura 25 – Perfis de dióxido de carbono.....	53
Figura 26– Perfis de metanol.....	54
Figura 27 – Contorno do radical $\cdot\text{HO}_2$: a) Caso A; b) Caso B; c) Caso C	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações do mecanismo cinético reduzido da oxidação de metanol	33
Tabela 2 – Dimensões do reator simulado.....	37
Tabela 3 – Dados de entrada dos casos	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD	Computational fluid dynamics
CP	Critical point
Cp	Calor específico
E	Espéciesestáveis
E'	Outra espéciesestáveis
M	Terceira espécie química
NIST	National Institute of Standards and Technology
R	Radicais
R'	Outros radicais
SCW	Supercritical water
SCWO	Supercritical water oxidation

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
C_p	Capacidade calorífica
∂	Derivada
∇	Gradiente
E	Energia
Σ	Somatório
Ea	Energia de ativação
F_f	Vazão mássica do combustível
F_{ox}	Vazão mássica do oxigênio
h	Entalpia
\vec{J}	Fluxo de difusão
K	Constante de equilíbrio
k	Constante de velocidade
k_{eff}	Condutividade efetiva
n	Expoente de temperatura
p	Pressão
ρ	Massa específica

R	Constante dos gases
\int	Integral
S_h	Termo fonte
T	Temperatura
t	Tempo
T_f	Temperatura do combustível
$\bar{\tau}_{\text{eff}}$	Dissipação viscosa efetiva
T_{ref}	Temperatura referencial
T_{ox}	Temperatura do oxigênio
v	Velocidade
\vec{v}	Velocidade vetorial
W_f	Concentração em massa do combustível
Y	Fração em massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Ponto crítico	17
1.2	Fluidos supercríticos	17
1.3	Oxidação em água supercrítica (SCWO)	19
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	Estudo de mecanismos na SCWO de metanol	23
2.2	Fluidodinâmica computacional	29
3	METODOLOGIA.....	31
3.1	Software CANTERA	31
3.2	Simulação em CFD	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Resultados da análise dos mecanismos	40
4.2	Resultados da simulação CFD	42
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
	REFERÊNCIAS	57
	APÊNDICE	64

1 INTRODUÇÃO

A água supercrítica ($T > 374,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P > 22,12\text{ MPa}$) como abordam Xu *et al.* (2014), apresenta algumas propriedades únicas, tais como alto coeficiente de difusão, constante dielétrica e viscosidade muito baixas e incapacidade efetiva de ligações por pontes de hidrogênio. A água supercrítica pode ser considerada como um solvente orgânico não polar, o qual é completamente miscível com a matéria orgânica, proporcionando ausência de resistência à transferência de massa.

A oxidação em água supercrítica ou *supercritical water oxidation* (SCWO) é uma tecnologia promissora para lidar com resíduos perigosos, pois com essa tecnologia, os resíduos orgânicos podem ser completamente oxidados e decompostos em espécies moleculares simples e inofensivas, como o CO_2 , N_2 , e outros componentes (BENJUMEA *et al.*, 2016). É possível por meio da SCWO destruir uma variedade de resíduos perigosos, em que a concentração de compostos orgânicos é geralmente inferior a 20% em massa, lembrando que é uma tecnologia alternativa à incineração para esse tipo de descarte. Vadillo *et al.* (2014) analisaram que as reações de oxidação na SCWO são extremamente exotérmicas e assim descreveram o controle térmico do processo SCWO como um dos pontos-chave para melhorar esta tecnologia e incentivá-la para o seu desenvolvimento comercial.

Existem muitos estudos sobre SCWO, entre eles o desenvolvimento de um projeto pela NASA no Glenn Research Center para avaliar o potencial de SCWO na remediação de resíduos e recuperação de água durante as missões de voo espacial ou habitação extra-terrestre, onde foram avaliados as taxas de aquecimento das chamas hidrotermais utilizando metanol como combustível e ar como oxidante (HICKS *et al.*, 2006). Devido as temperaturas e pressões que ultrapassam $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 22 MPa , a SCWO acaba sendo um processo dispendioso, porém, há pesquisas onde se envolvem resíduos com uma demanda química de oxigênio alta e com isso podem gerar uma grande quantidade de calor e reduzir consideravelmente os custos de operação. As reações de oxidação são exotérmicas e liberam calor suficiente para a recuperação de energia (SHOUCHENG, 2014).

Segundo Brunner (2014), alguns desafios ainda precisam ser superados para a comercialização bem sucedida desta tecnologia como os problemas de corrosão nos reatores

utilizados, deposição de sal em processos onde envolvem um tratamento de efluente com sais em sua composição e a alta demanda energética ao se elevar a temperatura e pressão do processo. Os problemas de corrosão e deposição de sal podem ser evitados e a recuperação de calor pode ser melhorada, usando materiais e projetos de reatores mais apropriados.

No entanto, seu uso ainda é limitado pela necessidade de avanços no projeto dos reatores para acomodar ambientes corrosivos e gerir eficazmente a deposição dentro do equipamento. Os desenvolvimentos nesse assunto têm sido possíveis com aumento de resultados de análises quantitativas das velocidades de iniciação da reação de SCWO de diferentes tipos de espécies orgânicas, com temperaturas entre 450 e 500°C (QUEIROZ *et al.*, 2015).

Considerando-se apenas reações homogêneas sem catalisadores, dados cinéticos de SCWO têm sido publicados para compostos modelo como os trabalhos de Helling e Tester (1988) que trabalharam com expressões empíricas para a oxidação de monóxido de carbono, amônia e etanol em água supercrítica que se oxidaram parcialmente sem oxigênio molecular presente. Ou o estudo de Lee *et al.* (2004) que trabalharam com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) que foi eficazmente oxidado por SCWO com peróxido de hidrogênio em um reator tubular com a cinética de decomposição de EDTA descrita por uma expressão empírica. Como também por Reddy *et al.* (2017) que estudaram os novos perfis que foram obtidos sobre o n-propanol com a ignição de chamas hidrotérmicas em água supercrítica. Sendo esses alguns dos trabalhos publicados com compostos modelo em SCWO.

Para muitos outros compostos existem dados de conversão global, mas não apresentam uma análise da cinética de reação como são abordados em Shende e Levec (1999) que estudaram a cinética de oxidação úmida de soluções aquosas de ácidos carboxílicos onde as reações de oxidação obedeceram a uma cinética de primeira ordem com relação à concentração de todos os substratos e foram descritas por uma expressão de taxa global. O'Brien, Thies e Bruce (2005) estudaram a oxidação em água supercrítica de bifenil clorado, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante e metanol como co-solvente em um reator de fluxo tubular, obtendo taxas globais de destruição na SCWO maiores do que 99,98%. E também Gong *et al.* (2017) que utilizaram quinazolina em seus estudos com dados de conversão global de produtos intermediários e o modelo cinético para SCWO de quinazolina com um mecanismo de 11 reações paralelas.

Devido às limitações na concepção da maioria dos reatores de SCWO e dos métodos de variáveis analíticas disponíveis, a maioria dos compostos só pode ser determinada nos efluentes despressurizados e resfriados. Alguns outros estudos experimentais têm medido a concentração dos compostos específicos *in situ*, mas frequentemente estes aparelhos não são adequados para a maioria das análises em compostos que passam por uma elevada temperatura e pressão como ocorre com os processos de SCWO (VADILLO *et al.*, 2014).

Oliveira *et al.* (2012) observaram que a fluidodinâmica computacional ou *Computational Fluid Dynamics* (CFD) pode ser uma ferramenta poderosa, aplicada tanto no projeto de engenharia como no desenvolvimento de uma base de conhecimento para auxiliar em novos projetos. A fluidodinâmica computacional torna-se uma alternativa eficiente aos métodos semi-empíricos dos campos de simulação e modelagem no interior de reatores. Além disso, o uso da cinética química no CFD tem aumentado significativamente nos últimos anos em resposta à maior demanda por previsões mais precisas e exatas do processo de combustão. A modelagem da cinética química de um combustível específico contém um grande número de espécies importantes e reações elementares com diversas taxas de reação estimadas (WESTBROOK *et al.*, 2011). Estas espécies e reações são pertinentes à oxidação do combustível, em particular. A cinética química é frequentemente incorporada em modelagem ao CFD para se estudar vários fenômenos e predizer possíveis resultados com a finalidade de se aproximar do que ocorre experimentalmente.

A oxidação em água supercrítica em escala de planta piloto depende, assim, do desenvolvimento de ferramentas de simulação que integrem os diferentes avanços em configurações de reatores e aspectos cinéticos para prever o desempenho dos processos propostos. Na literatura recente, há várias abordagens para a modelagem e simulação de processos de oxidação da água supercrítica através de CFD (MARULANDA, 2011). Segundo Queiroz, Bermejo e Cocco *et al.* (2014), as modelagens em CFD para SCWO podem descrever temperaturas e conversões, mostrar áreas de recirculação e até prever como a deposição de sais pode ocorrer, dependendo da substância que será oxidada.

Técnicas com a fluidodinâmica computacional estão sendo bem difundidas para obter informações detalhadas sobre os perfis de velocidade e temperatura em reatores SCWO e chamas hidrotérmicas, por simular perfis muito próximos aos experimentais (BERMEJO *et al.*, 2010).

Dessa forma, é possível visualizar a importância desses softwares que permitem abordar a cinética de uma reação dentro de um reator, fazendo com que haja uma valorização desta área de estudo aplicada a casos de SCWO.

1.1 Ponto crítico

Antes de falar do estado supercrítico é interessante abordar um pouco sobre ponto crítico (PC) que em resumo pode-se descrever como uma condição específica de temperatura e pressão acima da qual não se pode mais diferenciar as fases da matéria. Explorando mais sobre essa descrição, pode-se afirmar que: na medida que se aquece um líquido sua massa específica diminui, mas quando se aquece um vapor tanto sua pressão quanto sua densidade aumentam, em um recipiente de volume constante. Porém ao atingirem o ponto crítico as massas específicas do vapor e do líquido se igualam e assim não há contraste entre as fases vapor-líquido. Outro importante fato é que, na medida em que o equilíbrio entre líquido e vapor se aproxima do ponto crítico, o calor de vaporização vai tendendo a zero e atinge-o no ponto crítico (GOUW; ALTGELT, 1979).

O descobrimento do ponto crítico contribuiu de forma positiva no entendimento da relação entre um líquido e o seu vapor, além de que as implicações trouxeram novas ideias para pesquisas envolvendo o ponto crítico. Andrews (1870) estudou mudança de fases e concluiu que a evaporação de um líquido ou a condensação de um vapor envolve uma descontinuidade entre as fases referidas; contudo é possível passar do vapor para o líquido, ou de líquido a vapor, em um processo onde a substância permanece perfeitamente homogênea, sendo esse o ponto crítico da substância.

Segundo Kamler e Soria (2012), acima de seu ponto crítico a substância química não pode evaporar ou condensar para formar um vapor ou um líquido, mas torna-se um fluido, com propriedades físicas que variam entre as propriedades das fases líquidas e das gasosas. A pressão crítica (P_c) e a temperatura crítica (T_c) são a pressão e a temperatura que correspondem ao ponto crítico e acima destes pontos de P_c e T_c existe o fluido supercrítico.

No ponto crítico existe apenas uma fase e esta possui algumas das propriedades de ambos, do líquido e do vapor. O estado supercrítico é encontrado quando ambos, a pressão e a temperatura estão acima de seus pontos críticos, sendo assim o composto deverá estar acima dos valores críticos de pressão e temperatura.

1.2 Fluidos supercríticos

Após o conceito de ponto crítico o princípio de fluidos supercríticos fica mais entendível e a explicação que os mesmos consistem estarem localizados na região física acima do ponto crítico e tendendo-se a esse ponto corresponde aos valores mais elevados de temperatura e pressão no qual pode haver equilíbrio líquido-vapor. A partir desse ponto, a substância passa a ser constituída de uma única fase, dita supercrítica (MAZONI, 2008). Para exemplificar, a Figura 1 corresponde ao comportamento da água ao se variar a pressão e a temperatura. A figura deixa evidente: as fases da água, o ponto triplo, o ponto crítico e em vermelho a região onde se encontra a água no estado supercrítico.

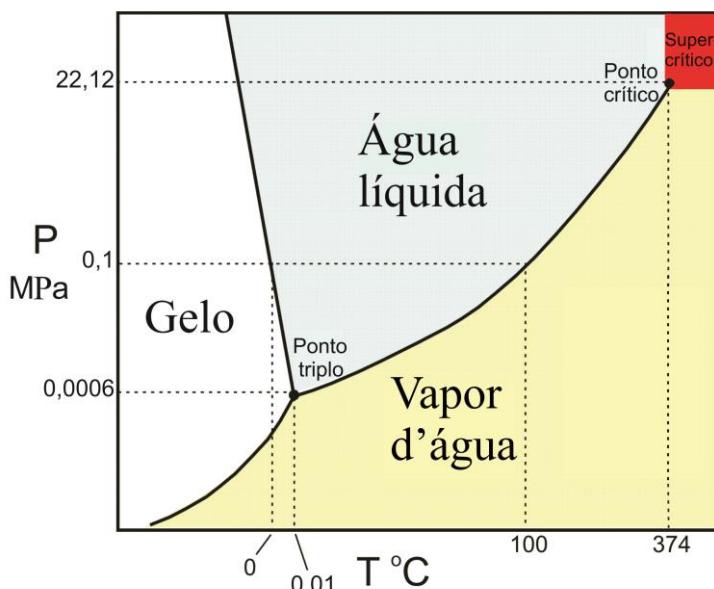


Figura 1 – Diagrama de fases da água.

FONTE: Adaptado de Brunner (2014).

A ideia de fluido supercrítico foi publicada inicialmente em 1822 pelo Barão de Cagniard de la Tour, quando o Barão observou visualmente que o limite entre o vapor e o líquido desapareceu quando a temperatura de certas substâncias químicas foi aumentada por aquecimento em recipientes de vidro fechado de volumes definidos (TAYLOR, 1996). É importante ressaltar que qualquer fluido pode ser levado ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar o seu ponto crítico, como foi mostrado nos experimentos do Barão de Cagniard de la Tour.

Um detalhe importante no estado supercrítico é que as propriedades físico-químicas de uma substância assumem valores intermediários daqueles encontrados nos estados líquido e

gasoso. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a massa específica de um fluido supercrítico, aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás (KIRAN; BRENNCKE, 2001).

Uma informação muito importante sobre os fluidos supercríticos é que existe uma relação direta entre a sua densidade e o seu poder de solvatação a qual é extremamente dependente da pressão. Segundo Gouw e Altgelt (1979), dependendo da substância a variação de 0,0001 MPa na pressão é suficiente para causar um aumento de 10% na massa específica. Este fato é de grande relevância, devido os usos industriais do fluido supercrítico que vão da extração de produtos naturais, regeneração de químicos, purificação de polímeros a recuperação de substâncias químicas.

Uma acelerada expansão do uso da tecnologia supercrítica pode ser constatada a partir de 1980, com emprego da mesma para vários fins, que compreendem desde a: remoção da nicotina do tabaco; extração de essências e sabores de produtos naturais; extração de solventes residuais; remediação de solo; extração de ácidos graxos insaturados dos óleos de peixe (TAYLOR, 1996).

Segundo Kopcak (2003), produtos oriundos de processos em condições supercríticas tem uma grande aceitação no mercado como também o alto valor agregado nesses produtos compensa os investimentos realizados, pois há uma preocupação mundial que motiva as tecnologias limpas e algumas vertentes mundiais têm motivado a permuta dos processos convencionais por processos onde envolvem condições supercríticas. Conforme Bueno *et al.* (2012), os processos supercríticos surgem como uma alternativa sustentável, pois é comum que haja uma tendência internacional para a rejeição de produtos adquiridos a partir de processos que iriam afetar o meio ambiente.

1.3 Oxidação em água supercrítica (SCWO)

De acordo com Alkam *et al.* (1996), a água que é polar em seu estado líquido e dielétrica, é muito menos polar no seu estado crítico e torna-se um ótimo solvente para os compostos não polares e gases tais como oxigênio, ozônio, ou dióxido de carbono. A falta de resistência à transferência de massa, ou seja, uma mistura de uma única fase (em condições isentas de sal) combinada com as temperaturas da SCWO, leva a tempos de residência curtos e reatores de

pequenos volumes, acarretando assim, rendimentos elevados quando comparados ao espaço e tempo.

A SCWO é uma reação redox para destruir compostos em água supercrítica (SCW) com a participação de um oxidante (como ar, oxigênio, peróxido de hidrogênio, etc.). Em geral, a maioria dos compostos pode ser quase que completamente oxidado por SCWO em menos de um minuto. Entretanto, seu uso industrial apresenta algumas desvantagens, em especial o aumento das taxas de corrosão que as altas pressões e temperaturas provocam. Por outro lado, a SCWO tem sido apontada como uma tecnologia emergente e ambientalmente benigna (VADILLO *et al.*, 2014).

A água supercrítica apresenta um comportamento intermediário entre os seus estados gasoso e líquido. Possui uma maior difusividade do que a água líquida, conforme já discutido, e boas propriedades de transporte de calor. As propriedades particulares da SCW fazem com que a reação de oxidação ocorra em uma única fase fluida, sem limitações na mistura água/oxigênio/combustível, onde o processo envolve uma oxidação completa do combustível (GONG *et al.*, 2016).

A Figura 2 apresenta a massa específica da água pura em função da temperatura. A 0,1 MPa e 100°C o vapor d'água apresenta uma massa específica aproximadamente mil vezes menor que no estado líquido. Com aumento de pressão a temperatura de saturação também aumenta. A massa específica do líquido e gás tornam-se iguais no ponto crítico (a 374°C e 22,1 MPa) e assim se obtém o fluido supercrítico onde não há distinção entre as fases (CIVAN *et al.*, 2015).

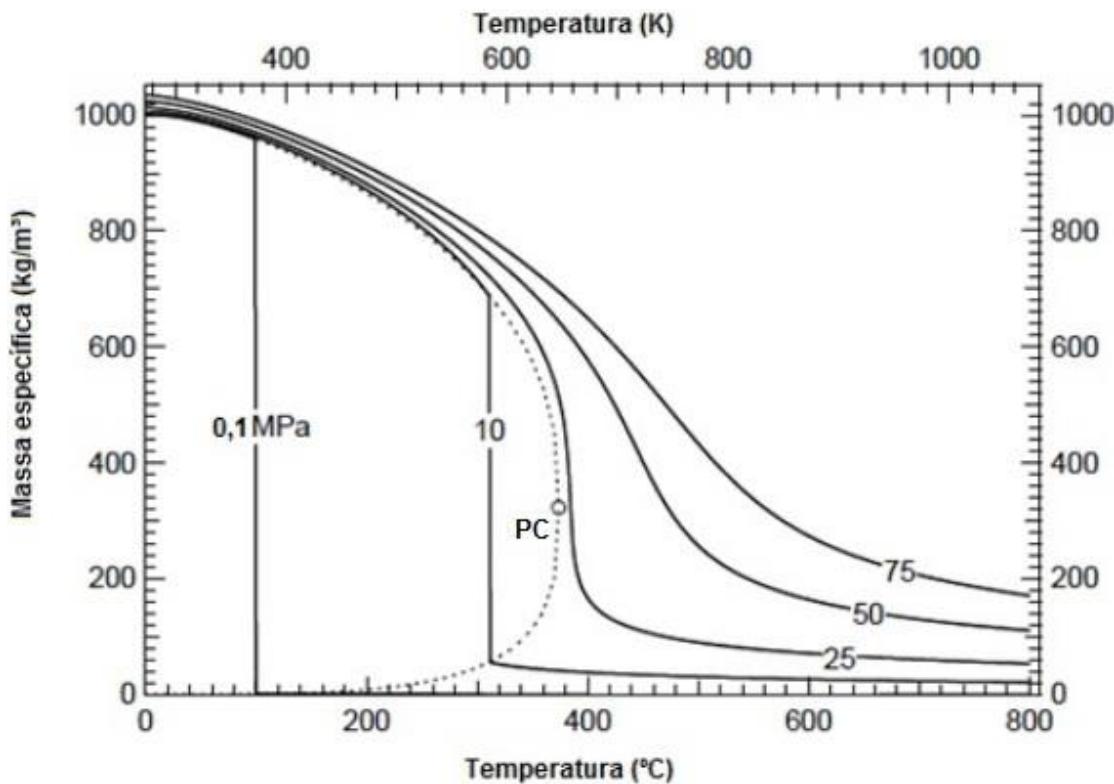


Figura 2 – Massa específica da água em função da temperatura para diversas pressões.
FONTE: Prikopsky (2007).

As condições que foram simuladas no presente trabalho, estão em torno de 25 MPa e 690 K a 1700 K. Sob estas condições, a oxidação total do metanol ocorre rapidamente e as conversões são próximas da unidade em tempos de residência que chegam a ser menor que um minuto. Extensas revisões de aspectos fundamentais e de engenharia de SCWO foram publicados por vários autores como Tester *et al* (1993), Shaw e Dahmen (2000), Henrikson, Grice e Savage (2006) e Reddy *et al.*(2017).

A SCWO de metanol pode ser adotada para iniciar a oxidação de alguns processos como, por exemplo, tratamento oxidativo de resíduos perigosos (Figura 3).

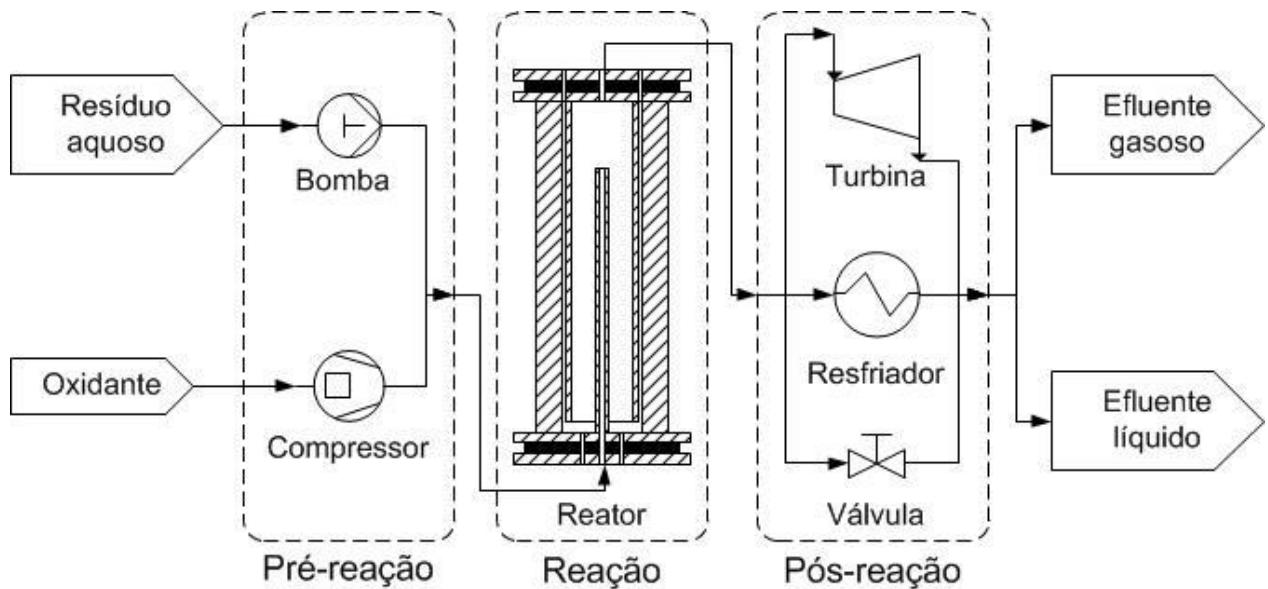


Figura 3 – Esquema de um tratamento oxidativo de um resíduo aquoso.

FONTE: Autor (2017).

Na Figura 3 é nítido que o reator é o componente mais importante, pois será o local da reação de oxidação que irá tratar o resíduo aquoso com a entrada do oxidante presurizado. A oxidação do metanol em água supercrítica também é comumente usada em estudos que envolvam simulação por ter uma reação em cadeia conhecida com diversos dados sobre a mesma em artigos e pacotes termodinâmicos.

O presente trabalho tem como objetivo geral: acoplar um modelo cinético à análise por fluidodinâmica computacional para melhorar a descrição do processo de oxidação do metanol em água supercrítica a partir dos parâmetros e dados da literatura, seguindo assim os objetivos específicos que são:

- A implementação dos mecanismos selecionados ao software ANSYS-Fluent 17;
- A validação do modelo com dados experimentais;
- A avaliação dos resultados;
- E a proposta de novas aplicações.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo expõe os principais conceitos, literatura relevante ao trabalho, detalhes importantes, recomendações para a obtenção dos resultados e entendimento do mesmo. No intuito de facilitar o conhecimento e expor a inovação proposta na abordagem que este trabalho propõe na oxidação de metanol em água supercrítica, sendo esta abordagem voltada para a ignição da oxidação dentro de um reator coaxial tubular.

2.1 Estudo de mecanismos na scwo de metanol

Um ponto importante a ser mencionado é a alteração da massa específica da água supercrítica, em relação à água nas condições ambientais, que é o ponto crucial que afeta diretamente a velocidade das reações que compreendem a água como um reagente, havendo vários relatos em artigos sobre os papéis da água supercrítica como um reagente na oxidação. Por exemplo, conforme sugerido por Henrikson *et al.* (2006), duas reações que consomem água, ou seja, $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \cdot\text{OHe} \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{OH}$ facilitam a oxidação do metanol por acelerar a produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Todas as reações químicas ocorrem a uma velocidade que também depende diretamente das condições do sistema a que se encontram. Além de pressão e temperatura, parâmetros operacionais, como a concentração dos reagentes e a presença de um catalisador ou inibidor, influenciam a velocidade da reação.

A velocidade da reação pode ser expressa em quaisquer termos da concentração das substâncias que reagem na reação ou de qualquer concentração dos produtos desta mesma reação. Um modo geral ao qual pode ser representada uma reação genérica seria:

$$\sum_{j=1}^n v'_j (E_j) \rightleftharpoons \sum_{j=1}^n v''_j (E_j) \quad (2.1)$$

onde v' e v'' são os coeficientes estequiométricos dos reagentes e dos produtos, respectivamente, E_j são as espécies químicas que compõem a reação n é o número total de espécies químicas envolvidas.

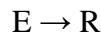
A taxa de reação relativa a uma espécie química de uma reação elementar pode ser escrita como (LEVENSPIEL, 2000).

$$-r_i = \frac{dC_{Ej}}{dt} = k \prod_{j=1}^n [E_j]^{c'_j} \quad (2.2)$$

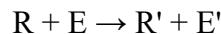
onde k é a constante de velocidade da reação. Muitos sistemas não são formados por apenas uma reação de uma só etapa como a representada na Equação (2.1), mas sim por diversas etapas, que têm uma formulação complexa (MAESTRI; CUOCI, 2013). No entanto, a maior parte das reações de molecularidade de interesse será considerada com duas ou três espécies químicas no geral, tendo em vista um aumento da complexidade ao se utilizar mais espécies químicas.

O processo de oxidação ocorre através de uma sequência de reações, ou seja, de reações em cadeia. Partindo dos reagentes, radicais altamente reativos são formados que por sua vez reagem formando outros radicais e estes radicais dão origem às espécies estáveis. Segundo Chang e Goldsby (2012), há quatro etapas que são bem observadas nesse processo:

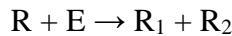
- iniciação - Os radicais (R) são formados a partir de espécies estáveis (E) que são resultantes da fragmentação de ligações covalentes.



- propagação - O número de radicais não muda, mas outros radicais (R') e outras espécies estáveis (E') são produzidos.



- bifurcação - Mais radicais são produzidos do que destruídos em uma reação.



onde R_1 e R_2 são os novos radicais formados.

- finalização - Os compostos estáveis são obtidos e os radicais são destruídos através de reações com a presença de uma terceira espécie química (M).



Na bifurcação ocorre basicamente uma ramificação em que dois radicais são criados para cada radical consumido. Estudos apontam que a etapa da bifurcação é a mais importante e intimamente ligada à velocidade de oxidação (CHANG E GOLDSBY, 2012).

Vários mecanismos de reação com metanol em SCWO foram publicados como nos estudos de Webley e Tester (1991) que observaram a cinética de SCWO do metanol em um reator pistão isotérmico e o mecanismo utilizado de oxidação global se dá pela análise do monóxido de carbono onde é possível uma comparação das concentrações medidas experimentalmente de monóxido de carbono. Alkamet *et al.* (1996), estudaram a cinética de oxidação de metanol e hidrogênio em meio aquoso supercrítico com um modelo de reator isobárico. As previsões foram verificadas por comparação com resultados experimentais e o modelo utilizado é um subconjunto de um mecanismo de reação reduzida em duas etapas para simular o processo onde reflete a oxidação sequencial do metanol em monóxido de carbono, dióxido de carbono e H₂O. Outro trabalho com mecanismos de reação com metanol em água supercrítica foi o de Savage *et al.* (1998) que utilizaram um mecanismo baseado em 150 etapas reversíveis da reação elementar e 22 espécies químicas, validando o estudo com os resultados experimentais dos rendimentos de metanol, CO e CO₂.

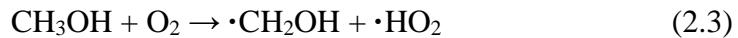
De acordo com Vogel *et al.* (2005), esses mecanismos têm várias características em comum, como:

- Inicialmente existe apenas metanol, água, e o oxigênio presente. Porém, as reações diretas entre metanol e oxigênio, e metanol e água são muito lentas.
- As etapas elementares que ocorrem nessas condições podem ser agrupadas em quatro (iniciação, propagação, bifurcação e finalização), conforme já apresentado.
- Iniciação das reações entre espécies estáveis, ou seja, metanol, água e oxigênio, formando radicais livres como ·OH e ·HO₂ em pequenas quantidades. Mas estes radicais são intermediários instáveis que reagem com metanol muito mais rapidamente do que os radicais da água ou oxigênio, e assim aceleram o desaparecimento do metanol na oxidação.

Pela análise com um modelo detalhado de cinética química, Savage *et al.* (2000) comprovaram que a presença dos intermediários ativos ·OH e ·HO₂ foram a principal razão para o efeito de aceleração da oxidação do metanol. No entanto, a escala de tempo de oxidação do metanol difere consideravelmente com o tempo de residência experimental de seus estudos. Hayashi *et al.* (2007) confirmaram que esse efeito vem com base no perfil de radicais ·OH na reação principal. E em seus estudos eles também têm indicado que a concentração do

metanol afetou o aumento da concentração de radicais $\cdot\text{HO}_2$, o qual também contribuiu para o aumento da taxa de velocidade da reação.

Segundo Brocket *et al.* (1996), nas temperaturas de interesse para a SCWO de metanol, a reação mais rápida na etapa de iniciação é:



No entanto, $\cdot\text{HO}_2$ e radicais $\cdot\text{OH}$ são também formados pela reação de oxigênio com água de acordo com:



Ainda segundo Brocket *et al.* (1996), é importante salientar que a reação (2.4) é muito mais lenta que a reação (2.3). Um aumento na concentração de metanol e/ou concentração de oxigênio acarretará na diminuição do tempo de reação. Outra forma de observar o que já foi mencionado seria analisando a Figura 4 onde se pode acompanhar as cadeias de reações envolvendo os radicais livres ($\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{HO}_2$) de maior relevância à oxidação em estudo.

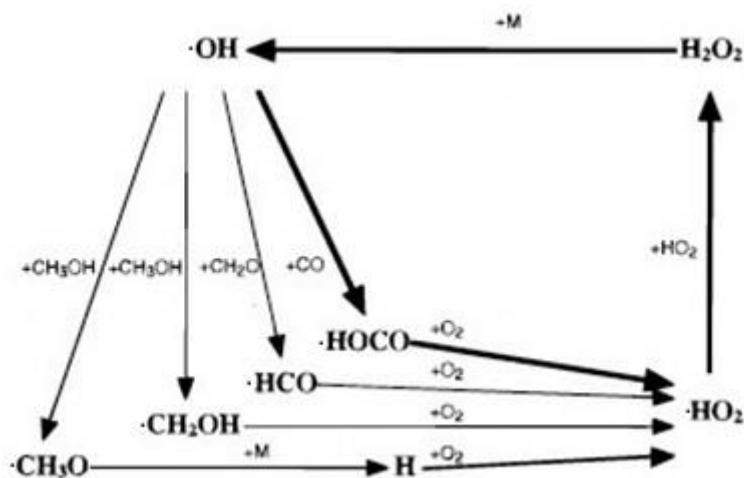


Figura 4– Fluxo das reações em cadeia envolvendo os radicais livres $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{HO}_2$.

FONTE: Hayashi *et al.* (2007).

As reações de subtração de hidrogênio $\cdot\text{HO}_2$ com metanol e outras espécies produzem peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Conforme Queiroz (2010), duas vias de reação de cadeia típicas em oxidação que ocorrem no sistema são de H_2O_2 :





O número de radicais aumenta muito rapidamente, acelerando a própria produção do peróxido de hidrogênio. Embora a concentração de radicais seja sempre muito baixa, as suas reações têm constantes de velocidade muito elevadas, fazendo com que tenham grande relevância para a velocidade da oxidação. Esse fato, juntamente com a renovação contínua do H_2O_2 , conduzem a uma deterioração acelerada do metanol. Os modelos cinéticos existentes podem ser melhorados através do conhecimento da concentração de compostos chave em diferentes pontos, onde as velocidades de reação são mais rápidas, como é no caso do peróxido de hidrogênio. A falta de modelos cinéticos confiáveis é uma das razões pelas quais a maior parte das modelagens acaba sendo baseada na mistura de reações controladas (VOGEL *et al.*, 2005).

Reações na etapa de ramificação são importantes porque determinam a taxa à qual a reação em cadeia continua. Em sistemas experimentais, é difícil medir a concentração dos radicais intermediários que são importantes. No entanto, é possível alcançar a chamada aproximação de estado estacionário para os radicais intermediários da reação com a suposição de que os radicais se formam e reagem muito rapidamente, de modo que as alterações de concentração de radicais sejam muito rápidas em relação ao tempo, aproximando, assim, uma concentração de estado estacionário. A aproximação de estado estacionário pode ser aplicada a muitos processos de reação em cadeia linear, reações em cadeia com baixos graus de ramificação. A utilização dessa aproximação no passo de iniciação ou finalização da reação em cadeia de um sistema pode levar a erros significativos, pois as concentrações de radicais estarão aumentando ou diminuindo rapidamente (BRUNNER, 2014).

Em estudos cinéticos de reações de ordem superiores utilizam-se frequentemente condições nas quais essas reações exibem um comportamento cinético de, aparentemente, primeira ordem, chamado de pseudo primeira ordem. As reações químicas podem ser analisadas em termos de colisões de duas espécies de moléculas com a capacidade de reagir. Assim, a maioria das reações simples é de segunda ordem. Por outro lado, as reações de isomerizações são consideradas de primeira ordem. As reações de decomposição que são dominadas por uma quebra de ligação intermolecular também são de primeira ordem (HARTOG; MAHMOODLU; HASSANIZADEH, 2015).

Segundo Queiroz (2010), praticamente todas as reações são iniciadas por colisões bimoleculares. Para Wellig *et al.* (2009), uma reação ser de primeira ou de segunda ordem é importante na oxidação por causa da presença de grandes radicais que se decomponem em espécies estáveis e um pequeno radical como o hidrogênio.

A ordem de tais reações e consequentemente a constante da velocidade podem mudar com a pressão. Processos de primeira ordem ocorrem como resultado de dois passos em que a molécula da reação é ativada por processos de colisão e após as espécies ativadas se decomponem nos produtos. Segundo Levenspiel (2000), deve considerar A sendo a molécula reagente e B a espécie que irá colidir com A, sendo assim:



onde k_0 é a constante de velocidade para a formação de A^* (espécie ativada), e k_1 é a constante de velocidade da reação no sentido oposto à formação de A^* . Para a reação de combustão se tem,



onde k_2 é a constante de velocidade da combustão. Supondo estado estacionário é possível obter:

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_0 k_2 [A][B]}{k_1[B] + k_2} = K \quad (2.9)$$

onde K é a constante de equilíbrio. Segundo Troe (1975), para pressões elevadas $k_1[B] \gg k_2$ e para baixas pressões $k_1[B] \ll k_2$. Portanto em pressões baixas o processo é de segunda ordem e de primeira ordem para pressões altas. O processo que fica entre as altas e baixas pressões é chamado de pseudo primeira ordem, que terá κ' como sua constante de velocidade que pode ser expressa por:

$$\kappa' = \frac{k_1[B]/k_2}{k_1[B]/k_2 + 1} \quad (2.10)$$

Alguns artigos já estudaram a adaptação de um mecanismo de combustão da fase gasosa com reações reversíveis às condições da SCWO que acarretou na descoberta do modelo que prediz a oxidação do metanol sendo muito mais rápida do que se observa experimentalmente (WEBLEY; TESTER, 1989). Essa incompatibilidade trouxe a especulação sobre como a água supercrítica pode influenciar a cinética. Uma possível discrepância que pode ter caracterizado esse aumento da velocidade da oxidação do metanol seria o uso do valor

constante da velocidade da reação $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ que é uma das reações de fundamental importância para o estudo da velocidade da reação.

Alkam *et al.*(1996) investigaram a cinética da oxidação de metanol e de hidrogênio num meio de água supercrítica e sugeriram que os modelos cinéticos desenvolvidos para aplicações debaixa pressão devem ser corrigidos para cálculos com alta pressão. Sendo assim, a decomposição de H_2O_2 em radical $\cdot\text{OH}$ é a reação dominante da eliminação de metanolem pressões elevadas.

2.2 Fluidodinâmica computacional

Este trabalho consiste em considerações experimentais ou bem fundamentadas para assim aplicar os processos de SCWO na fluidodinâmica computacional simulando a oxidação do metanol no fluido supercrítico. A importância de haver uma simulação confiável sobre o inicio de estapas industriais que envolvam oxidação se da no fato de minimizar o gasto em escala industrialou em plantas pilotos para se estudar melhorias no processo. Então se faz necessário desenvolver métodos de simulação confiáveis com *acomputational fluid dynamics* (CFD) onde se leve em consideração o desempenho e formato do reator a ser utilizado. Segundo Bermejo *et al.*(2007),há uma classificação destes métodos a nível de complexidade e esses níveis são: o mais simples, o de complexidade intermediariae o mais complexo.

Esse último método resolve equações de conservação, equações constitutivas e calcula dinamicamente as propriedades de transporte em diferentes condições. Devido a esse nível de complexidade é geralmente utilizado um software CFD em pequenos reatores como ferramenta para simulação. O CFD pode descrever temperaturas e conversões, mostrar áreas de recirculação e prever como ocorre a deposição de materiais no reator. Segundo Fauvel *et al.*(2003), modelos desse tipo são muito importantes quando se estuda chamas hidrotérmicas ou quando se utiliza de reatores com múltiplas saídas.

Foi utilizado por Chen, Li e Gloyna (1995) nodesenvolvimento do processo de oxidação de água supercrítica (SCWO) utilizando modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, onde trabalharam com um reator de tubo concêntrico e devido aos processos de geração e transferência de calor no interior do reator, tanto a cinética da reação como os fatores de taxa de transferência

de calor foram incorporados. Sendo validado por dados de uma planta piloto envolvendo a destruição de componentes orgânicos. Esse método também foi trabalhado por Ermakova e Anikeev (2004) que propuseram um sistema para a oxidação de impurezas orgânicas em água supercrítica, onde as propriedades termodinâmicas são calculadas por elementos finitos do sistema, sob condições supercríticas, em um protótipo de uma planta piloto, resultando na constatação de que as características do mecanismo simplificado do sistema sugeriram que as propriedades do fluido supercrítico afetam significativamente os processos químicos e termofísicos no reator.

Moussiére *et al.*(2012), simularam comparativamente em duas dimensões e em três dimensões um reator de oxidação em água supercrítica, onde abordaram a dinâmica dos fluidos e a transferência de calor durante um processo de oxidação utilizando da modelagem de CFD para simular a oxidação da água supercrítica. Os resultados indicaram que a transferência de calor é fortemente aumentada pela agitação, o método em três dimensões fornece detalhes mais realistas, mas os cálculos em duas dimensões são suficientes para prever os contornos de temperatura no reator. Quando há chamas hidrotérmicas, as interações químicas advindas da turbulência se tornam importantes dadas as escalas de tempo do processo. As escalas de tempo do processo podem ser químicas (relacionada à taxa de reação) e demistura (relacionada à turbulência do sistema). Na presença de uma chama em altas temperaturas, a taxa química se apresenta muito maior do que a taxa de mistura, mas isso não erradica o uso de um modelo de mistura para se estudar chamas em altas temperaturas(POINSOT; VEYNANTE, 2005).

SierraPallares *et al.*(2009) usaram um modelo de mistura desenvolvido para a fase líquida e assim encontraram melhores resultados no reator coaxial do que os modelos tradicionais para fase gasosa, isso devido a turbulência que ocorre no encontro dos fluxos de combustível e oxidante que há no reator coaxial. Devido à importância da turbulência para chamas hidrotérmicas mais estudos em modelos de turbulência devem ser realizados, pois não são apenas importantes para a descrição da mistura como também para o cálculo da transferência de calor.

O trabalho traz como ineditismo a inclusão de mecanismos de reação e propriedades termodinâmicas residuais a um modelo CFD. Não há trabalhos que utilizem mecanismos de reação e equações de estado para descrever a oxidação em água supercrítica e os poucos trabalhos que usam mecanismos de reação admitem que seja uma mistura ideal e não usam equações de estado.

3 METODOLOGIA

O trabalho tem como propósito a melhoria das simulações para oxidação do metanol em água supercrítica e para isso se deveverificar as espécies químicas mais importantes, suas vias dentro da cadeia de reações, o tempo de residência da oxidação, temperatura no eixo no decorrer do comprimento do queimador e comprimento da chama. Obtendo-se estes dados as informações devem ser relacionadas com a literatura e com o experimental.

Com ajuda do software Cantera foram verificadas as espécies químicas mais importantes no mecanismo de oxidação de metanol em água supercrítica, em sequencia foi posto em analise os caminhos relevantes que essas espécies percorrem na reação em cadeia da oxidação e o ultimo ponto utilizando o Cantera foi à previsão do tempo de residência para a oxidação do metanol.

Para simular a dinâmica do fluido se utilizou o ANSYS-Fluent 17 para assim simular o queimador coaxial com o mecanismo reduzido proposto por Brock, Savage e Barker (1998), equação da difusividade mássica, inserção de dados da literatura de densidade e da capacidade calorífica das principais substâncias químicas puras.

3.1 Software CANTERA

Esse software é usado a partir do Python ou Matlabou com aplicações escritas em C++ ou Fortran 90. Sendo o mesmo um conjunto de ferramentas no intuito de resolver os problemas que envolvem processos cinéticos, transporte de produtos químicos e/ou termodinâmica. (CANTERA, 2016). Neste estudo foi utilizado o Matlab 2013a para rodar este software orientado Cantera que pode fornecer tipos de objetos que representam as fases da matéria, interfaces entre estas fases, as ordens da reação, redes de reatores com tempos de residência e os fluxos de reagentes estáveis. Atualmente o mesmo chega a ser utilizado para várias aplicações incluindo a combustão, detonação, conversão de energia eletroquímica em armazenamento, células de combustível, baterias, soluções de eletrólitos aquosos, plasmas, deposição de filmes finos e uma abordagem para a redução do mecanismo de reação. Esta última característica do programa foi utilizada para validar o modelo proposto por Brocket *al.* (1996) como também determinar quais espécies químicas seriam mais importante dentro das reações do modelo. Além disso, o software

gera a possibilidade de fornecer o tempo de residência em relação à queima como também a geração de gráficos que mostram as vias de reações das principais substâncias químicas e seus radicais.

Foi utilizadono software Cantera o mecanismoque é designado para reações com gás natural, o GRI 3.0 (GRI-MECH 3.0, 2016), por ser o mecanismo mais genérico e amplamente difundido em vários estudos; a simulação foiproposta adiabaticamente, pois a pressãodentro do queimadorse mantém com variações insignificantes eem estado estacionário, pois os radicais se formam e reagem muito rapidamente. As velocidades máximas de cada reação foram observadas para determinar quais as espécies químicas são as mais importantes, de acordo com uma métrica simples com base na taxa de reação.Em seguida, o software geraum gráfico expondo quais são as principais espécies químicas de maior relevância para a oxidação.

Ainda utilizando o Cantera, o software tem uma ferramenta chamada Mixmaster que fornece as principais vias no mecanismo de reação. Ao fornecer a estequiometria usada no estudo para as espécies químicas (metanol, oxigênio e água) é possível gerar imagens dos casos que mostrem as vias que correspondam aos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{HO}_2$, abordados como os mais importantes na SCWO de metanol. Com esta imagem será possível evidenciar o que já foi abordado no referencial teórico deste trabalho.

O software oferece muitas possibilidades para se estudar, mas além das que já foram descritas há a possibilidade do Cantera fornecer o tempo de residência aproximado em relação à queima dentro do reator. Para tal,utilizou-se o mecanismo proposto por Brock *et al.*(1996) para simular adiabaticamente, em estado estacionário,a oxidação de uma mistura de metanol/oxigênio e as estequiometrias utilizadas. Sendo assim, é gerado um gráfico que demonstra a relação do comportamento da temperatura pelo tempo.Com este gráfico se tem uma previsão do tempo de residência no processo de queima no reator.

3.2 Simulação em CFD

Quando a solução de um problema envolve mecanismos detalhados se requer a solução de uma equação de conservação para cada uma de suas espécies químicas, que podem ser centenas. A utilização de tais mecanismos na análise de problemas que envolvam uma ou mais dimensões espaciais envolverá um alto custo em termos de tempo computacional. Por isso é necessário

utilizarmétodos para simplificar mecanismos detalhados de reação, mantendo apenas as características essenciais que são fundamentais para o estudo.

Um meio para não precisar se usar os mecanismos detalhados é a utilização de mecanismos simplificados que também podem fornecer elucidações sobre a compreensão da química, diminuindo consideravelmente as complexidades de um grande mecanismo detalhado. Sendo assim o mecanismo cinético reduzido utilizado na simulação da SCWO de metanol foi estudado por Brocket *al.* (1996) e melhorado por Brock, Savage e Barker (1998). Esse mecanismo é compreendido por 17 reações e 14 espécies químicas, que são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reações do mecanismo cinético reduzido da oxidação de metanol.

Reações	A (mol/cm ³ .s)	n	Ea (cal/mol)
•CH ₃ O(+M)=>•H+•CH ₂ O(+M)	1,60.10 ⁺¹⁴	0,00	25096,00
Lenta	5,42.10 ⁺¹³	0,00	13493,00
CH ₃ OH+O ₂ <=>•CH ₂ OH+•HO ₂	2,05.10 ⁺¹³	0,00	44911,00
CH ₃ OH+•OH<=>H ₂ O+•CH ₂ OH	1,35.10 ⁺¹³	0,00	1881,00
CH ₃ OH+•OH<=>H ₂ O+•CH ₃ O	1,00.10 ⁺¹³	0,00	1697,00
CH ₃ OH+•HO ₂ <=>H ₂ O ₂ +•CH ₂ OH	9,64.10 ⁺¹⁰	0,00	12597,00
•CH ₂ O+•OH=>•HCO+H ₂ O	3,43.10 ⁺⁰⁹	1,18	-447,00
•CH ₂ O+•HO ₂ <=>•CH ₂ OH+O ₂	3,39.10 ⁺¹²	0,00	19121,00
•CH ₂ O+•HO ₂ =>H ₂ O ₂ +•HCO	3,01.10 ⁺¹²	0,00	13076,00
•CH ₂ O+•H=>•CH ₂ OH	1,66.10 ⁺⁰⁶	1,00	1387,06
•HCO+O ₂ <=>CO+•HO ₂	5,12.10 ⁺¹³	0,00	1689,00
•HOCO<=>•OH+CO	4,09.10 ⁺¹²	0,53	33981,00
•HOCO+O ₂ =>CO ₂ +•HO ₂	8,73.10 ⁺¹¹	0,00	0,00
•CO+HO ₂ =>•OH+CO ₂	1,51.10 ⁺¹⁴	0,00	23648,00
HO ₂ +•HO ₂ <=>O ₂ +H ₂ O ₂	4,22.10 ⁺¹⁴	0,00	11983,00
H ₂ O ₂ (+M)=>•OH+•OH(+M)	3,00.10 ⁺¹⁴	0,00	48488,00
Lenta	1,21.10 ⁺¹⁷	0,00	45507,00
•OH+•HO ₂ <=>H ₂ O+O ₂	2,89.10 ⁺¹³	0,00	-497,00
•OH+H ₂ O ₂ <=>HO ₂ +H ₂ O	7,83.10 ⁺¹²	0,00	1331,00

FONTE: Brock, Savage e Barker (1998).

Para a simulação, o software calcula a constante de velocidade (k) de cada reação pela equação de Arrhenius modificada,

$$k = AT^n \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (3.1)$$

onde A é o fator pré-exponencial, T é a temperatura absoluta, n é o expoente de temperatura, Ea é a energia de ativação e R é a constante dos gases. Os parâmetros A, n e Ea de cada reação são apresentados na Tabela 1 que se encontra nos estudos de Brock, Savage e Barker (1998) para temperaturas na faixa de 500 K a 2000 K.

A equação da difusividade mássica foi introduzida no software comercial (ANSYS-Fluent 17) por meio de linguagem C, vale ressaltar que este trabalho implementou outras equações que não se mostraram satisfatórias como mostra no Apêndice I, e o melhor caminho encontrado a fim de se conseguir simular e modelar o mecanismo reduzido de SCWO do metanol com oxigênio foi à inserção de dados ponto a ponto da literatura de densidade e da capacidade calorífica das principais substâncias químicas puras consideradas: água (H₂O), metanol (CH₃OH), oxigênio (O₂), dióxido de carbono (CO₂) e o monóxido de carbono (CO). Com essa abordagem, durante a simulação não é necessário o software calcular essas variáveis, reduzindo o tempo computacional para a obtenção dos resultados. Os dados para esta abordagem são do *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2016) utilizando a faixa de temperatura entre 670 e 2000 K e a pressão constante em 25 MPa sendo esses dados ponto a ponto (Figura 5 e Figura 6).

Referente aos dados da literatura sobre a massa específica das substâncias químicas, na Figura 5 é possível visualizar dióxido de carbono como sendo sempre o de maior densidade e o vapor de água em sua predominância tendo uma menor densidade. Esses dados foram os mesmos inseridos no software Fluent para a simulação do trabalho.

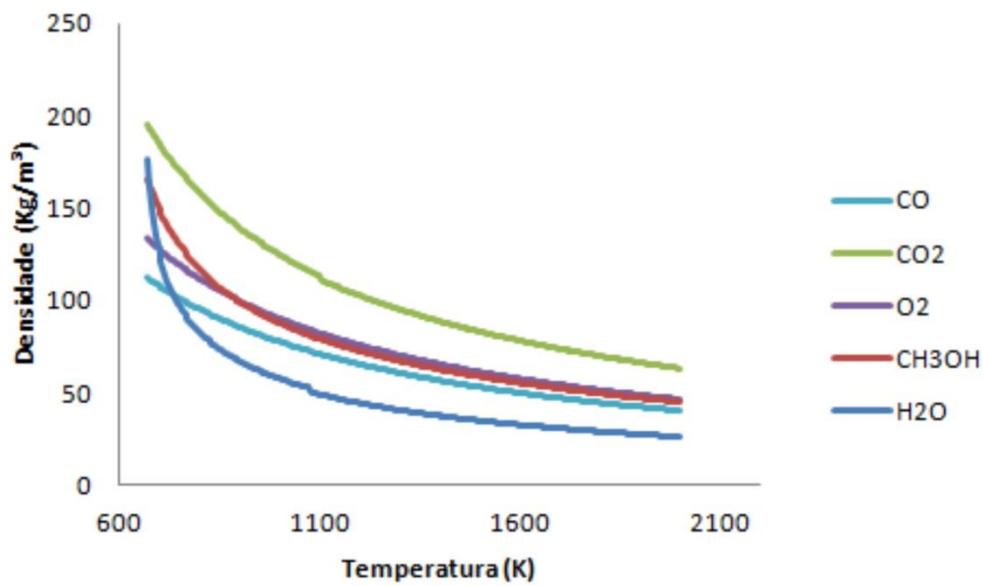


Figura 5 –Massa específica das espécies químicas principais em função da temperatura.

FONTE: NIST (2016).

A Figura 6 corresponde aos dados da literatura sobre a capacidade calorífica (Cp), na parte superior encontra-se as principais substâncias químicas do mecanismo ao qual foi utilizado na simulação e o perfil inferior ao das principais substâncias químicas está apenas o da água em evidência para ser possível evidenciar os detalhes de todos os perfis na integra.

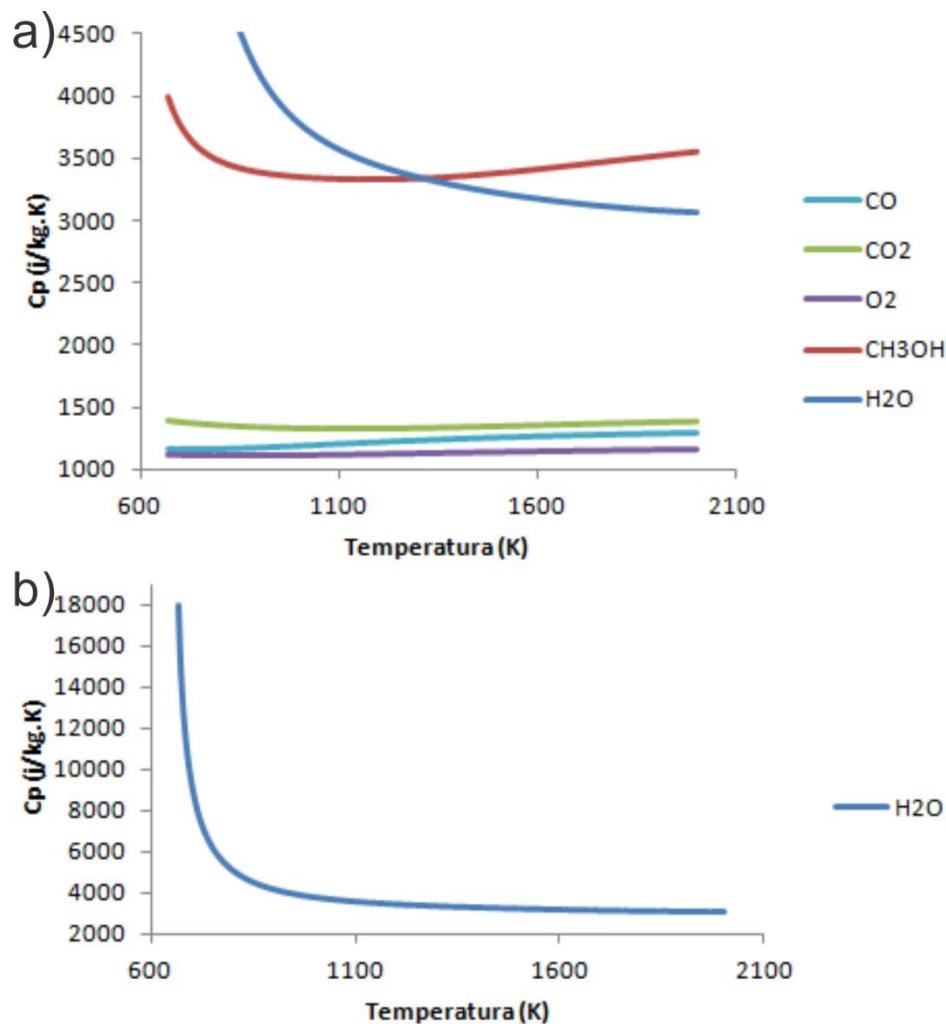


Figura 6 –Calores específicos: a) das principais espécies químicas; b) apenas da água.

FONTE: NIST (2016).

Esses dados também foram introduzidos no software Fluent para a simulação e é interessante ressaltar que a maior variação do C_p com a temperatura é observada para o vapor de água e a segunda maior variação é observada para o metanol, isso é devido às ligações intramoleculares que ainda existem.

As demais propriedades foram calculadas em cada ponto do reator em função da temperatura e da composição de água, oxigênio, metanol, dióxido de carbono e monóxido de carbono.

No software (Fluent 17) as simulações de turbulência química foram assistidas pelo modelo *k-epsilon* de turbulência devido às pequenas variações de pressão que há dentro do queimador, também por esse modelo utilizar a equação de difusividade que foi implementada e o método de resolução utilizado foi *Stiff Chemistry* devido a esse método de resolução fornecer um maior refino nas interações para a oxidação em água supercrítica como foi utilizado nos estudos de Prikopsky (2007). Em seu método de solução as equações de momento, balanço de massa e energia foram calculadas se tomado em segunda ordem para que não haja linearidade sendo assim mais precisas, porém demoradas e o parâmetro de turbulência em primeira ordem, no intuito de reduzir o tempo de cálculo, como recomendado no guia do usuário do Fluent 17.

O reator simulado foi uma seção (região em azul na Figura 7) do reator real correspondente a um queimador simples coaxial, com o comprimento do reator medindo 90 milímetros. Um acoplamento adicional no comprimento de 10 milímetros que precedem a entrada do reator também foi usado na simulação. O combustível foi injetado no meio do reator a partir de um orifício central de 1,6 milímetros de diâmetro e o oxigênio foi injetada através de um anel com diâmetros interno e externo de 6 milímetros e 8,5 milímetros, respectivamente.

Tabela 2 – Dimensões do reator simulado

Dimensões	mm
Comprimento do reator	90
Comprimento do acoplamento na entrada	10
Diâmetro da entrada do Combustível	1,6
Diâmetro interno da entrada de oxigênio	6
Diâmetro externo da entrada de oxigênio	8,5
Diâmetro da saída do reator	8,5

FONTE: Autor (2017).

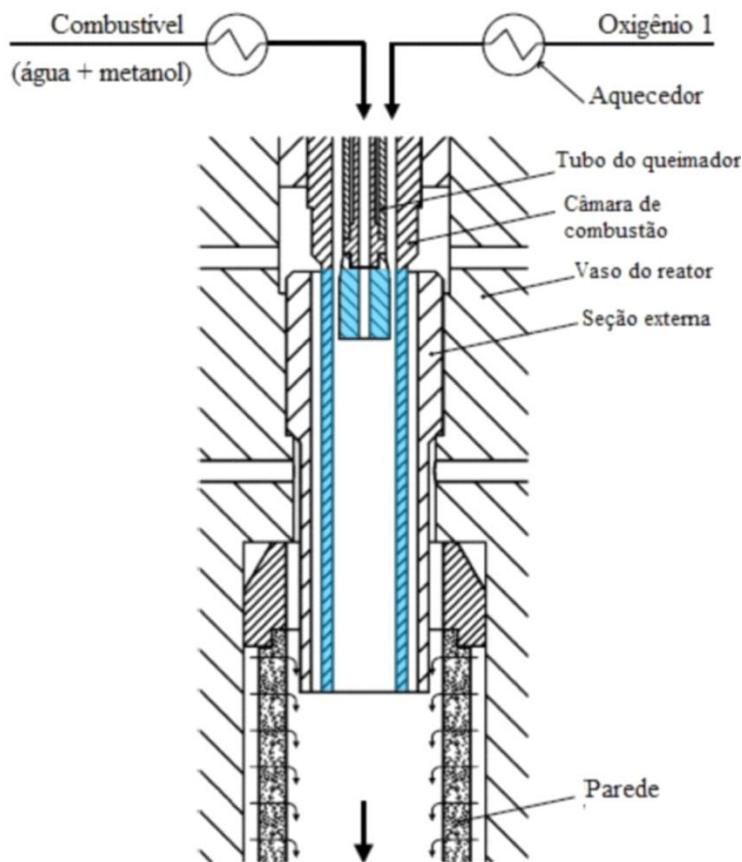


Figura 7– Queimador simples coaxial.
FONTE: Prikopsky (2007).

Foram simulados três casos, nesse trabalho, nos quais havia condições de validar a partir dos estudos experimentais de Prikopsky (2007) com o mesmo reator que foi simulado. Os casos A, B e C diferem na concentração em massa (W_f), vazão mássica(F_f) e temperatura do combustível (T_f) como também na vazão mássica (F_{ox}) e a temperaturado oxigênio(T_{ox}), comomostra na Tabela2. Tanto o combustível quanto o oxigênio quando injetados no reator entram a uma pressão de 25MPa que é a pressão constante na qual se procede o estudo.

Tabela 3– Dados de entrada dos casos.

Caso	W_f (%)	F_f (g/s)	T_f (°C)	F_{ox} (g/s)	T_{ox} (°C)
A	12	1,80	425	0,64	403
B	16	2,00	425	0,62	425
C	20	1,90	425	0,69	424

FONTE: Sierra Pallares et al.(2009).

O sólido foi criado no Geometry e a malha gerada no CFD-MESH, ambos da ANSYS Technology, como mostra na Figura 08 que ilustra apenas os 20mm iniciais do queimador simples coaxial. As células da malha são quadriláteras geometricamente uniformes e retilíneas, na sua maioria, mas há também, nas regiões onde se precisa de um maior número de cálculos, quadriláteros que não tem uma forma retilínea e podem ser observados na figura após os 10mm iniciais do reator, dotando-se o início e esntrada do reator na esquerda da figura.

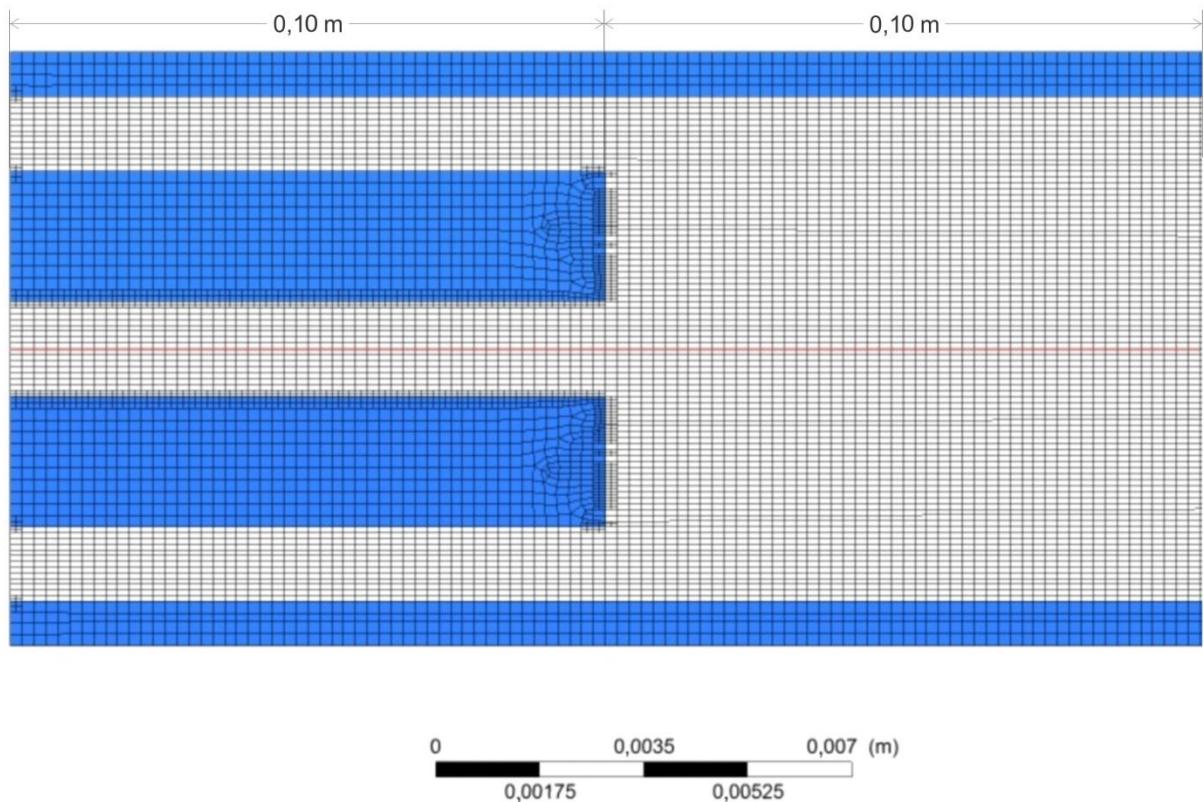


Figura 8– Malha do queimador simples coaxial até 20mm.

FONTE: Autor (2017).

4 RESULTADOSE DISCUSSÃO

4.1 Resultados da análise dos mecanismos

Utilizando o programa Cantera e o mecanismo GRI 3.0 foi gerada a Figura 9 na qual é possível constatar as espécies químicas mais importantes à reação de oxidação do metanol, sendo essas espécies químicas (H , O_2 , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{HO}_2$, H_2O_2 , CO , CO_2 , $\cdot\text{HOCO}$, $\cdot\text{HCO}$, $\cdot\text{CH}_2\text{O}$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3\text{O}$, CH_3OH e H_2O) as mesmas que compõem o mecanismo reduzido proposto por Brock et al. (1996).

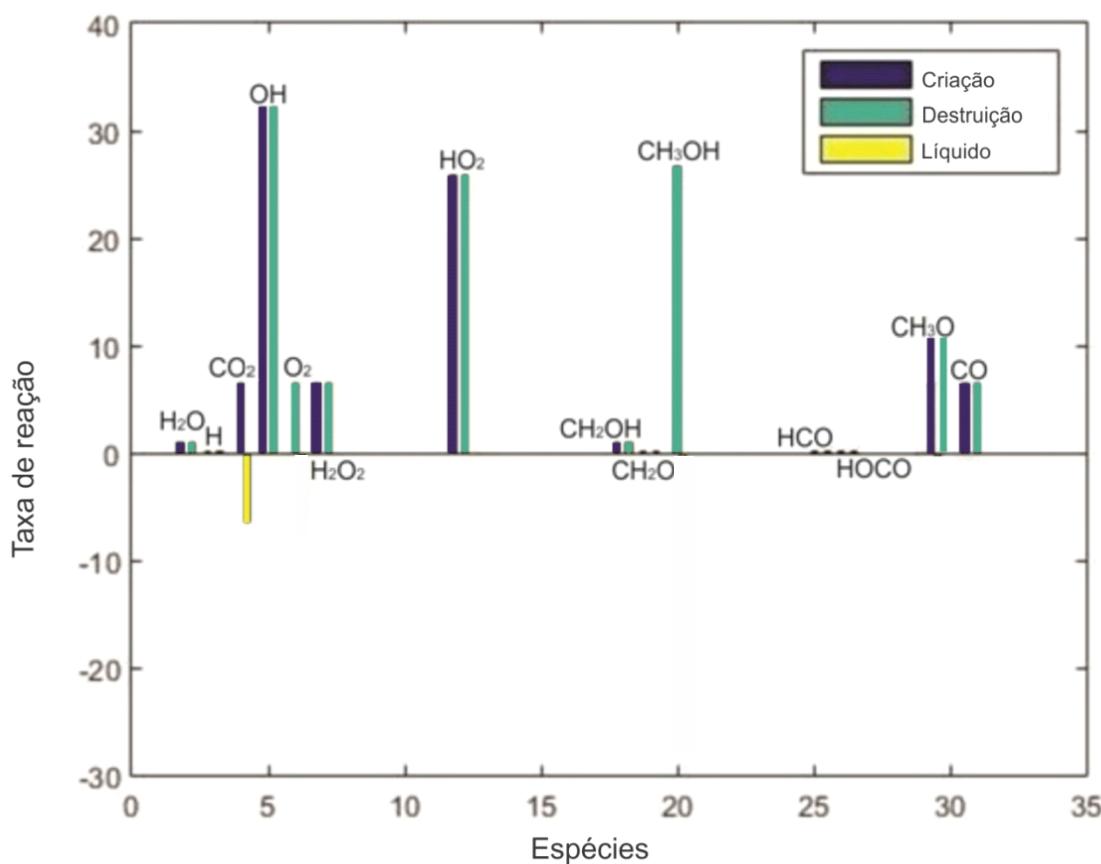


Figura 9 –Espécies químicas de maior relevância para o mecanismo reduzido.

FONTE: Autor (2017).

Utilizando a função Mixmaster do Cantera e o mecanismo reduzido melhorado por Brock, Savage e Barker (1998) foi gerada a Figura 10 onde é possível evidenciar os principais caminhos que envolvem os radicais mais relevante que são a hidroxila e o radical peróxido que Hayashiet al. (2007) abordaram como sendo os de maior relevância (respectivamente $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{HO}_2$).

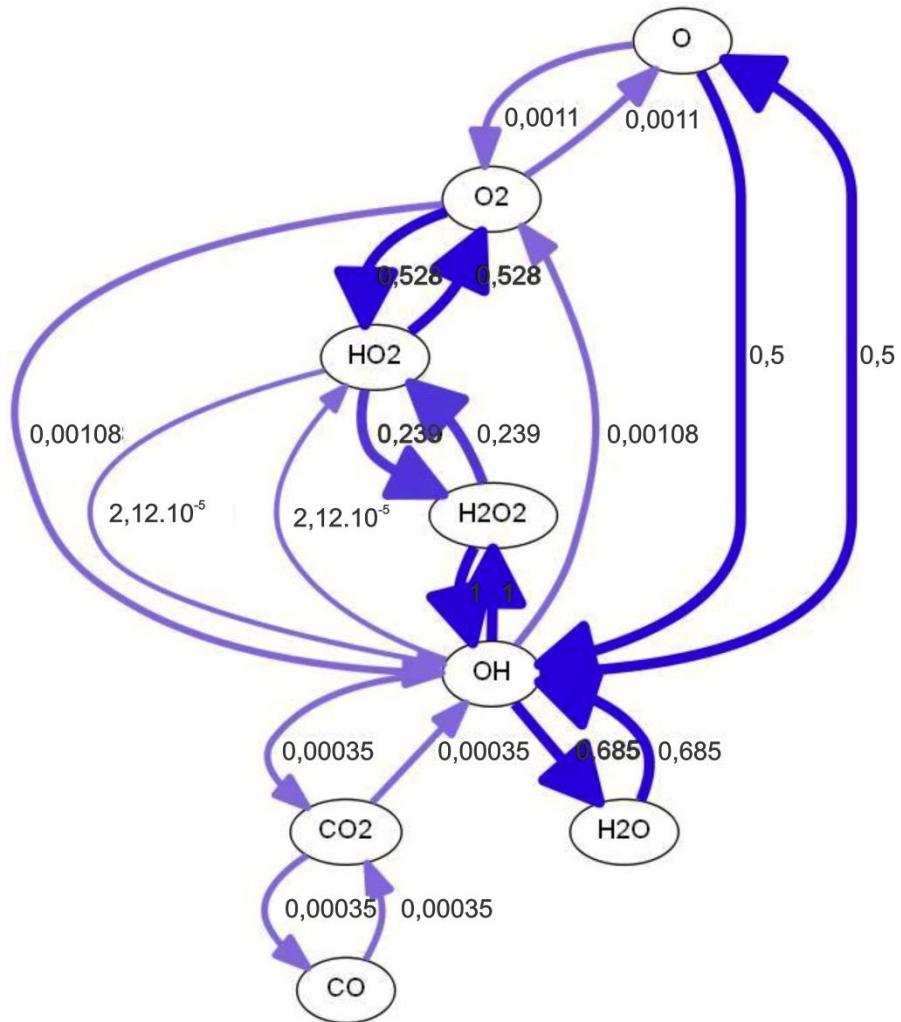


Figura 10 –Caminhos de reação do oxigênio utilizandoa função Mixmaster.

FONTE: Autor (2017).

Analizando os caminhos das reações com o oxigênio (Figura 10), o software indica que os caminhos mais relevantes, ou de maior importância para a oxidação, foram os das setas mais escuras e cada seta tem um valor adimensional de relevância do caminho, onde essa relevância é dada pela taxa de reação tendo o principal caminho como valor de um e os demais caminhos tem sua relevância mediante o caminho principal. Conforme discutido na revisão da literatura no item

2.1, foi que os caminhos na formação de $\cdot\text{OH}$ a partir da água e do peróxido de hidrogênio demonstraram maior intensidade como também o caminho da formação de $\cdot\text{HO}_2$ a partir do oxigênio. Os demais caminhos estão abaixo da metade da intensidade que envolve o caminho do radical $\cdot\text{OH}$ com o peróxido de hidrogênio.

Ainda utilizando o mesmo software foi realizada uma simulação onde o Cantera empregou o modelo reduzido proposto por Brock, Savage e Barker (1998), adiabaticamente e assim foi gerado um gráfico para todos os casos sendo os seus valores muito semelhantes. Sendo assim a Figura 11 pode prever satisfatoriamente uma faixa de 4,5 a 6,5 s para o tempo de residência da queima com as relações estequiométricas e parâmetros propostos para os três casos. Como pode ser observado, à medida que a concentração inicial de metanol aumenta o tempo de reação diminui. Esse mesmo comportamento, em relação à faixa de tempo de residência, também foi observado nos estudos de Prikopsky (2007).

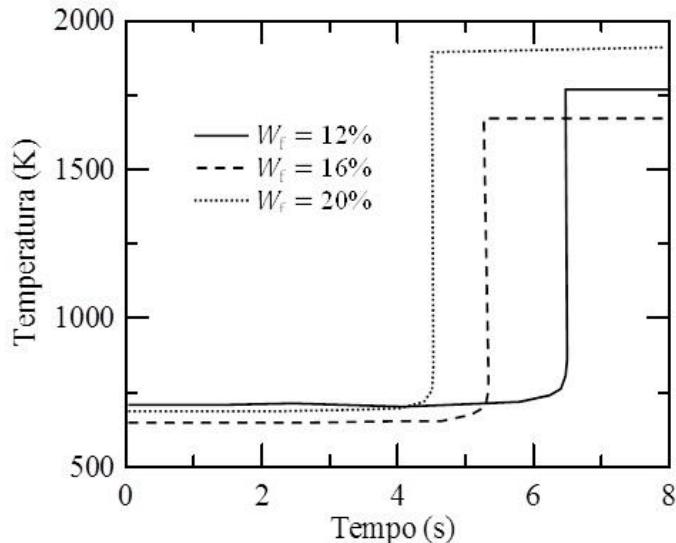


Figura 11 –Evolução da temperatura em função do tempo de residência.

FONTE: Autor (2017).

4.2 Resultados da simulação CFD

O comprimento do reator simulado foi de 90mm e o comprimento extra do queimador é de 10mm que fica localizado antes do reator, conforme Figura 12. As concentrações de

combustível foram de 12, 16 e 20% de fração em massa de metanol, a corrente de oxigênio e as temperaturas de entrada das correntes foram ajustadas com os respectivos dados que estão indicados na Tabela 2. A parede externa do reator foi ajustada para uma temperatura fixa de 700 K. Essa temperatura na parede foi escolhida supondo que o reator seja apropriadamente refrigerado assim como ocorre experimentalmente.



Figura 12–Esquema do queimador simples coaxial.

FONTE: Autor (2017).

Os casos em estudo foram realizados considerando dois escoamentos coaxiais: a corrente interna é lançada até uma corrente externa de movimento mais lento, onde a razão de velocidade da corrente interna pela externa é em torno de 3. O oxigênio foi utilizado no fluxo externo e uma mistura de água e metanol foi utilizada para o fluxo interno. Em qualquer caso, a estrutura da chama é complexa devido a instabilidades da mesma e à turbulência do escoamento.

Na Figura 13 pode ser observada a recirculação induzida pela diferença nas velocidades de injeção de combustível e de oxigênio. A corrente de combustível tem uma velocidade maior em comparação com a velocidade do oxigênio, sendo assim é forçado para a direção das paredes do reator e volta ao encontro do fluxo de combustível pela recirculação, reagindo quando difundido com o combustível. O que também favorece a recirculação é a dispersão que há na saída dos fluxos de um local de menor diâmetro para um de maior diâmetro isso faz com que uma parte dos fluxos se direcione para a parede, auxiliando as regiões de recirculação.

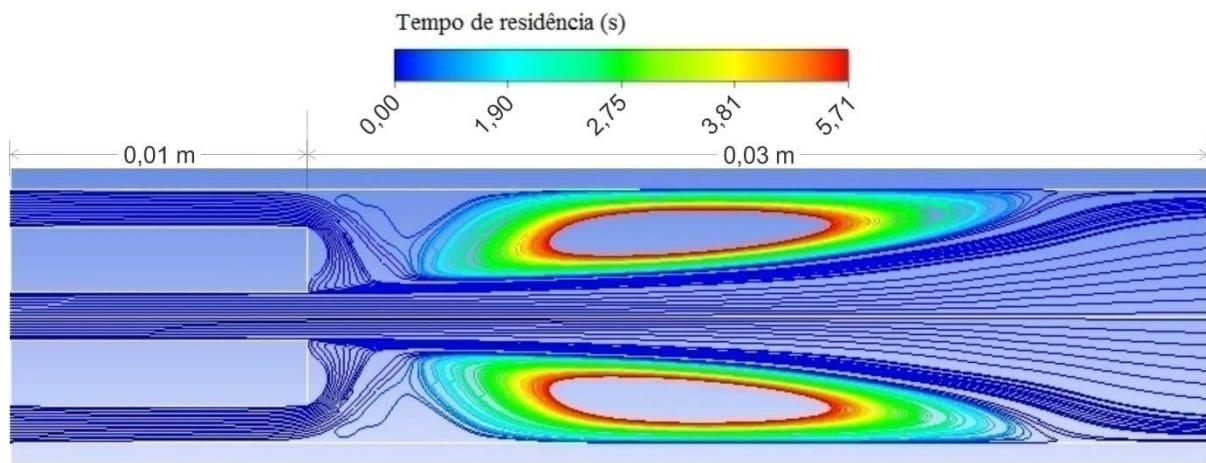


Figura 13–Contorno de recirculação.

FONTE: Autor (2017).

Esse comportamento é esperado e foi aceitável quando comparado aos estudos de Narayanan *et al.* (2008), pois apesar da chama ser estabilizada quando afastada da entrada, a combustão completa de metanol é obtida no interior do reator.

Por meio dessa recirculação há uma faixa no tempo de residência das substâncias, como mostra a Figura 14, em que a partícula pode chegar a casos de aproximadamente 12 segundos de sua entrada até a saída do reator.

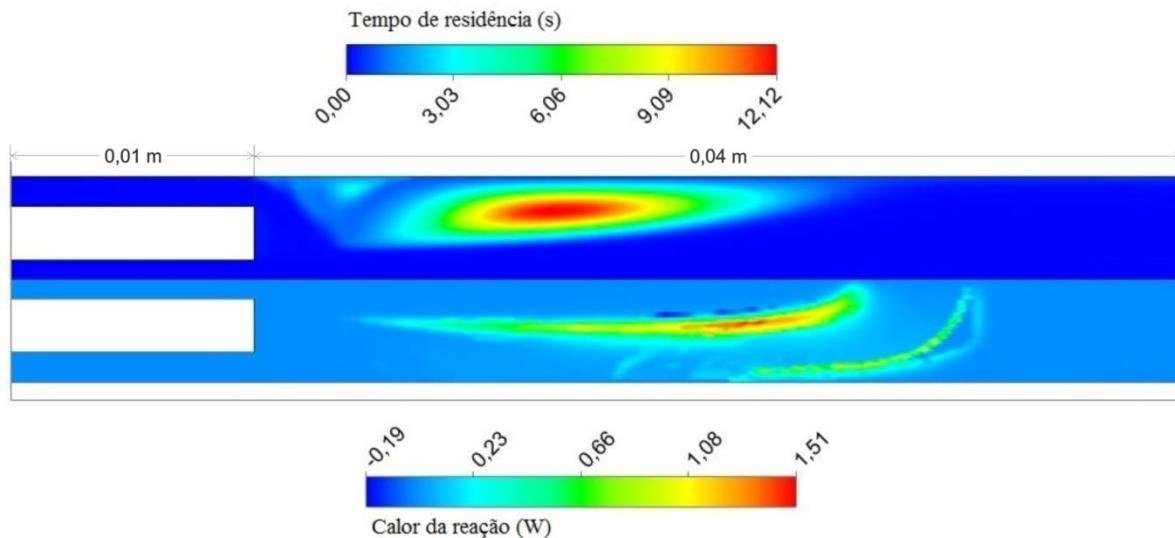


Figura 14– Contornos do tempo de residência e do calor da reação, respectivamente.

FONTE: Autor (2017).

Porém de 4 a 7 s se encontra a faixa de tempo que a maioria das partículas reage, pois quando se observa o contorno do calor de reação na Figura 13 à região da faixa de 4 a 7 s recai no contorno máximo de reação.

Como pode ser observado na Figura 15, a turbulência ocorre imediatamente após o queimador e se desenvolve até a região onde a chama se forma. Intensidade da turbulência dentro do reator, que acontecem da mesma forma em todos os casos estudados, tem a cor vermelha representando a área com maior intensidade da turbulência e azul, as áreas com a menor intensidade, sendo esses valores adimensionais. Isto significa que imediatamente após o queimador há uma região turbulenta devido à saída do fluxo interno de um local de menor diâmetro para um de maior diâmetro. Este mesmo comportamento da turbulência foi observado por Narayanan et al. (2008) e a sua simulação de forma correta é importante, pois irá contribuir na simulação da oxidação do metanol.

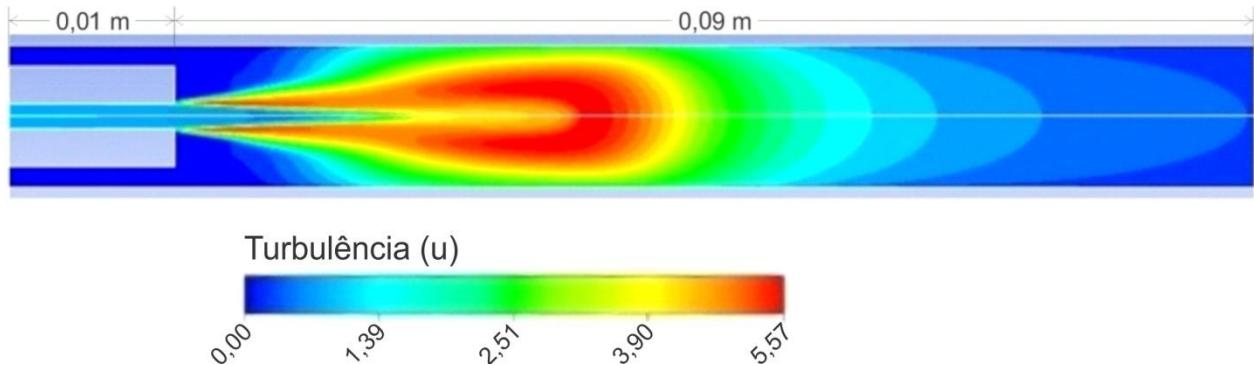


Figura 15—Contorno da intensidade da turbulência.

FONTE: Autor (2017).

A Figura 16 apresenta o contorno de temperatura no reator referente ao Caso A que tem como parâmetros (Tabela 2): concentração em massa de 12%, vazão mássica de 1,8g/s e temperatura de 425°C para o fluxo de combustível como também vazão mássica de 0,64g/s e temperatura de 403°C para o fluxo de oxigênio. A temperatura máxima obtida na simulação foi 1036°C onde o experimental atingiu 1003°C e um comportamento muito semelhante, qualitativamente, aos dados experimentais reportados por Prikopsky (2007).

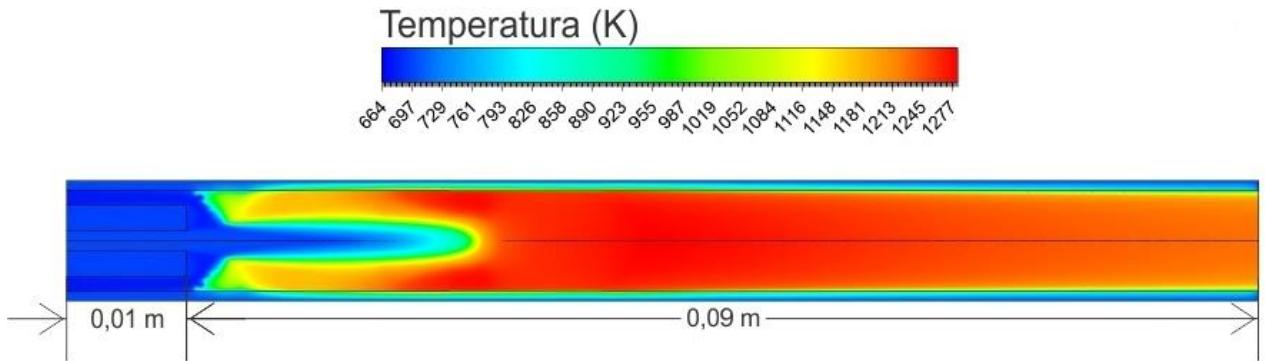


Figura 16—Contorno da temperatura do reator no caso A.

FONTE: Autor (2017).

A precursora de estudos semelhantes foi Prikopsky (2007) e a partir de seus experimentos, outros autores como SierraPallares et al. (2009) e Narayanan et al. (2008) obtiveram dados fundamentais para perpetuar estudos na área, tendo sempre a mesma geometria do reator tubular coaxial utilizado neste trabalho. Os resultados das simulações desses outros autores foram gerados de maneiras distintas e totalmente diferentes ao utilizado neste trabalho.

Com relação aos perfis de temperatura, o comportamento pode ser observado na Figura 17, onde o eixo da abscissa corresponde ao comprimento do reator e em seus primeiros 10mm satisfazem o comprimento do acoplamento que precede o queimador. Após essa região já há a mistura dos fluxos e até o comprimento de 27mm é possível se ter uma representação quantitativa do experimental, porém posteriormente aos 27mm até o final do reator há uma representação qualitativa do experimental. O comportamento da temperatura na simulação foi próximo ao observado experimentalmente, tendo sido obtido um desvio médio absoluto inferior a 8% em relação à temperatura experimental fornecida nos estudos de Prikopsky (2007).

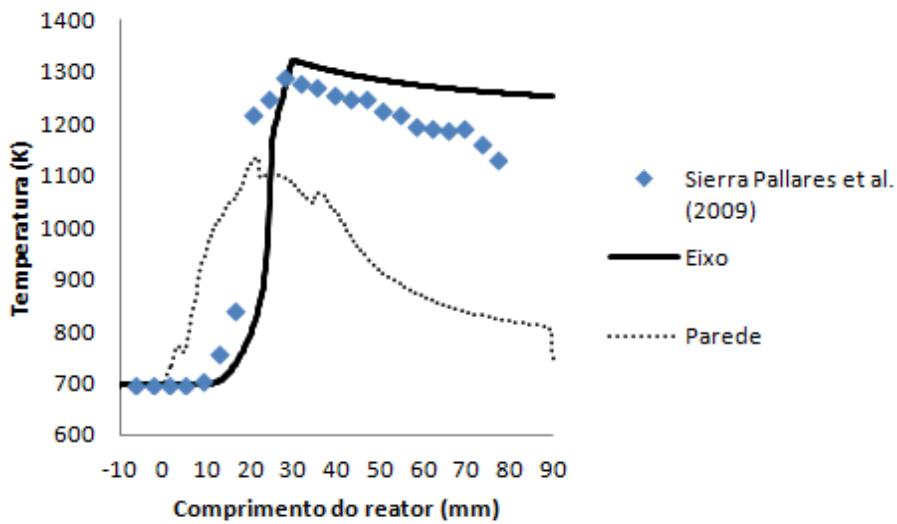


Figura 17 –Perfil da temperatura no caso A.

FONTE: Autor (2017).

Voltando-se para os resultados do Caso B, onde se trabalhou com uma concentração em massa de 16%, vazão mássica de 2,0 g/s e temperatura de 425°C para o fluxo de combustível como também vazão mássica de 0,62 g/s e temperatura de 425°C para o fluxo de oxigênio, conforme a Tabela 2, resultou em um contorno de temperatura, na qual sua temperatura máxima obtida atingiu 1122°C (Figura 18), sendo assim inferior a temperatura experimental que atingiu 1176°C.

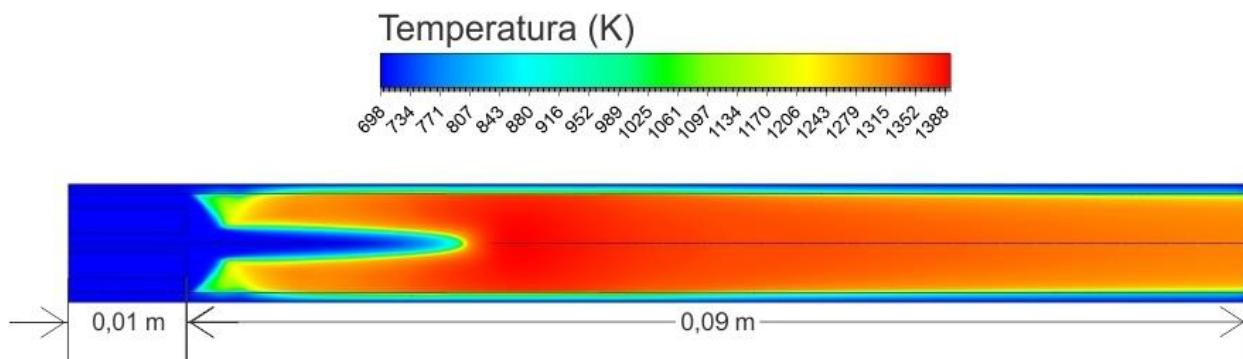


Figura 18–Contorno da temperatura do reator no caso B.

FONTE: Autor (2017).

Na Figura 19é apresentada a comparação do experimental com a simulação no caso B da temperatura ao longo do reator. Como pode ser observadoà simulação acaba tendo um desenvolvimento cinético que acarreta no deslocamento da temperatura, fazendo com que haja diferença na posição da chama. A simulação acaba prevendo a chama tardiamente quando comparado ao experimental dos estudos de Prikopsky (2007);até os 10mm seguintes do termino do acoplamento da alimentação do reator há uma representatividade na forma quantitativa no entanto após esses 10mm o comportamento segue com uma representatividade qualitativa. O desvio médio absoluto nesse caso foi inferior a 5% devido às oscilações nos dados referentes à parte experimental.

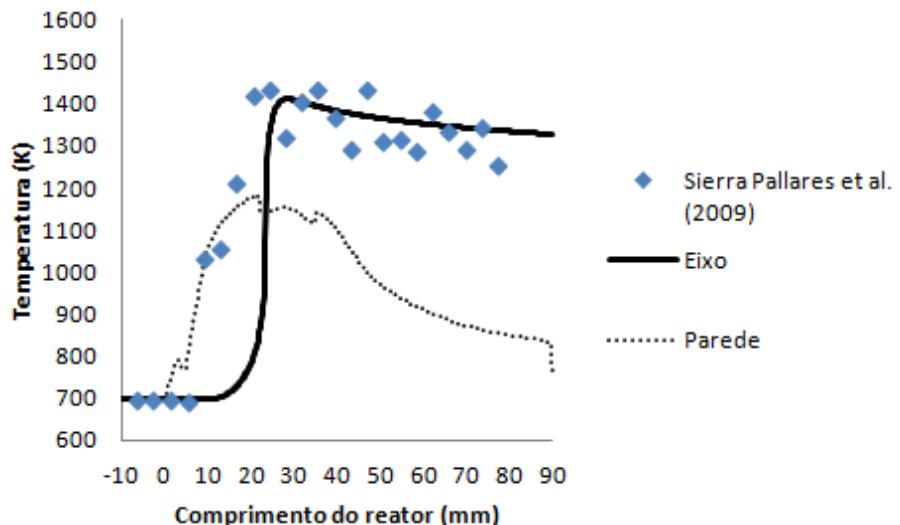


Figura 19 –Perfil da temperatura no caso B.

FONTE: Autor (2017).

Continuando os resultados, o caso C que apresenta os parâmetros para o fluxo de combustível com uma concentração em massa de 20%, vazão mássica de 1,9g/s e temperatura de 425°C e para o fluxo de oxigênio uma vazão mássica de 0,69g/s e temperatura de 424°C (Tabela 2). Este caso C apresentou o contorno de temperatura mostrado na Figura 20 com uma temperatura máxima obtida de 1337°C, sendo o caso que chegou mais a temperatura máxima experimental que foi de 1334°C.

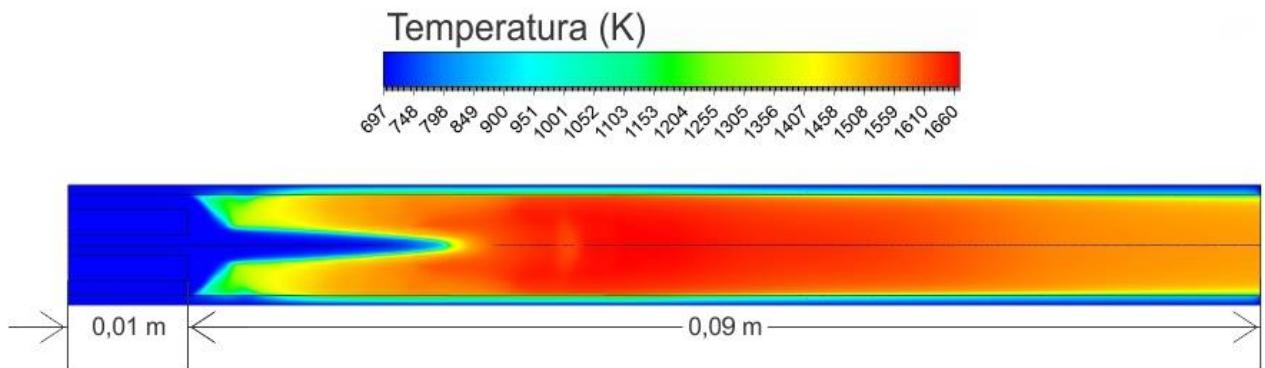


Figura 20 –Contorno da temperatura do reator no caso C.

FONTE: Autor (2017).

Quando se observa a Figura 21, da comparação da temperatura experimental, nos estudos de Prikopsky (2007), com a temperatura simulada, foi perceptível novamente que a simulação acaba tendo um desenvolvimento cinético diferente do experimental acarretando no deslocamento gráfico da temperatura, fazendo assim com que haja diferença na posição da chama. Este perfil teve uma representação quantitativa nos intervalos de -10mm a 10mm, 25mm a 43mm e os demais intervalos de comprimento são representações qualitativas dos dados experimentais.

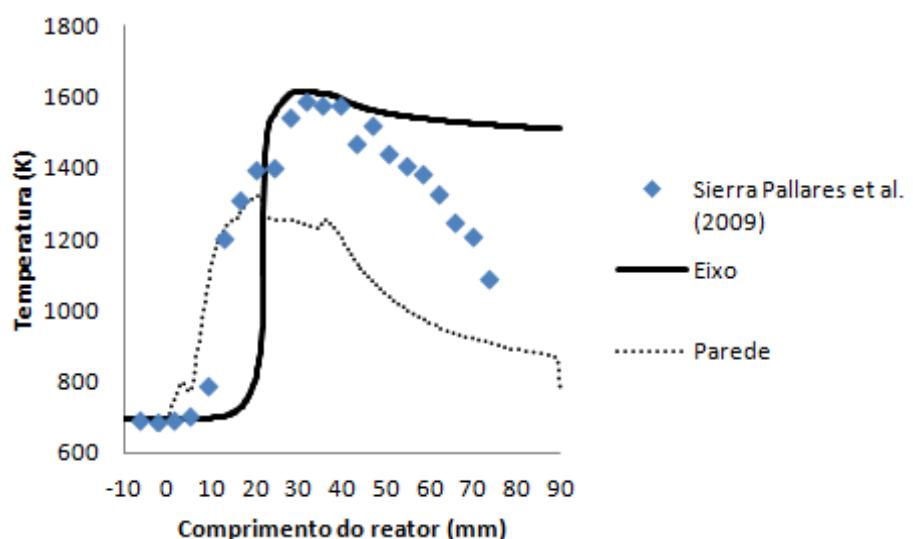


Figura 21 –Perfil da temperatura no caso C.

FONTE: Autor (2017).

No caso C a temperatura máxima da simulação se aproximou da temperatura máxima experimental, mas seu perfil da simulação foi o que menos se aproximou do perfil experimental. Ocorre um resfriamento abrupto no caso experimental C após a oxidação e esse comportamento difere dos outros casos experimentais. É interessante informar que há uma refrigeração no decorrer do reator experimental, que também foi atribuído na simulação, e assim existe um resfriamento na temperatura por troca de calor, porém o resfriamento experimental que ocorreu foi rápido e não pode ser explicado. Mesmo assim, no presente estudo, o caso apresentou desvio médio absoluto inferior a 10% nas previsões das temperaturas.

Após ver isoladamente cada caso e analisar se são aceitáveis as simulações os comparando aos dados experimentais é interessante também analisar as regiões da chama dos três casos da simulação, onde se foi possível observar ao compara-los, na Figura 22.

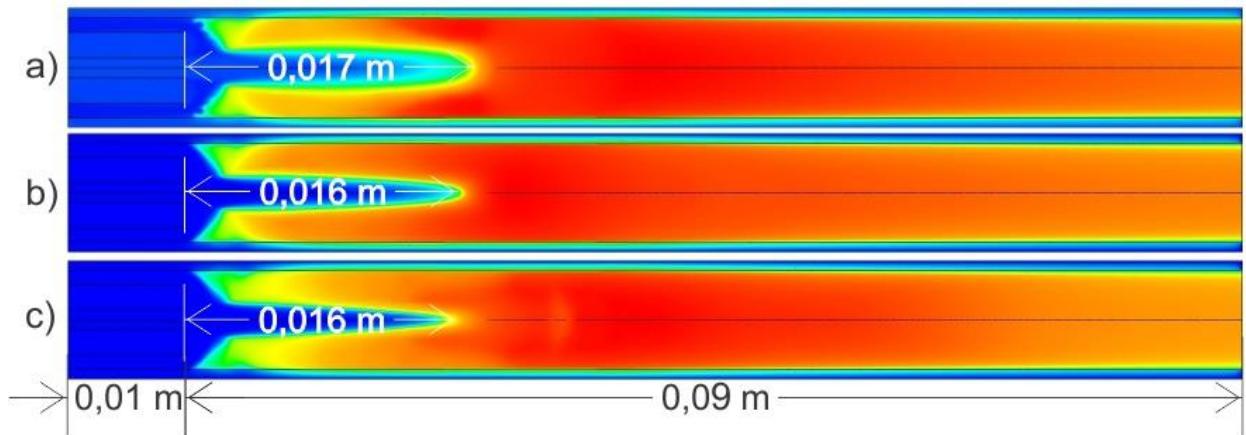


Figura 22 – Região da chama: a) Caso A; b) Caso B; c) Caso C.

FONTE: Autor (2017).

Sendo assim o comprimento de chama apresentou em suas dimensões axiais uma grande semelhança entre os casos A, B e C, sendo respectivamente 17 mm, 16 mm e 16 mm. Esses comprimentos são basicamente o mesmo contorno gerado por Sierra Pallares *et al.* (2009) que teve seu comprimento de chama de 16 mm.

Outra observação interessante transcorre do contorno saliente a calor de reação na Figura 23.

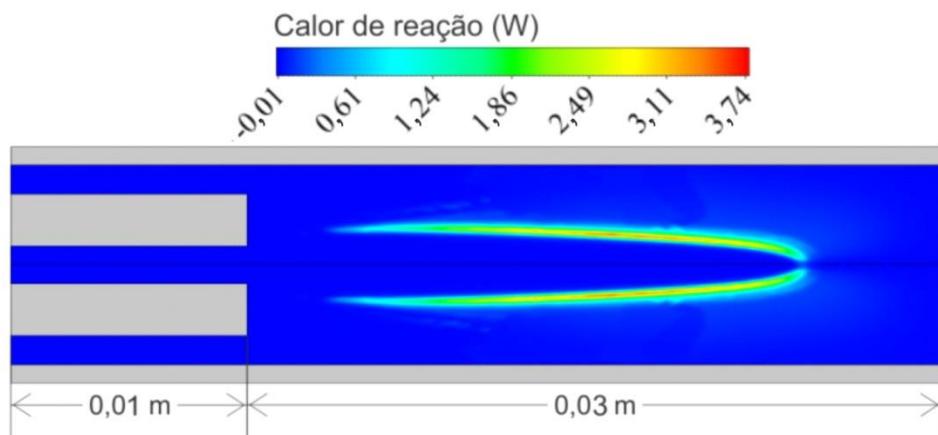


Figura 23 – Contorno do calor de reação.

FONTE: Autor (2017).

Nessa figura do contorno do calor de reação, foi possível observar onde ocorre a elevação da temperatura, ou seja, a temperatura da região da chama contorna o calor de reação, devido à oxidação do metanol que assim libera calor e aumenta a temperatura formando a região da chama.

Na Figura 24 são mostrados os perfis do monóxido de carbono em fração mássica (m/m) ao longo de todo o reator para os três casos. Entre aproximadamente 22 e 45mm no reator ocorrem os grandes picos da queima do combustível. O monóxido de carbono não sai do reator, pois o mesmo acaba sendo oxidado a dióxido de carbono.

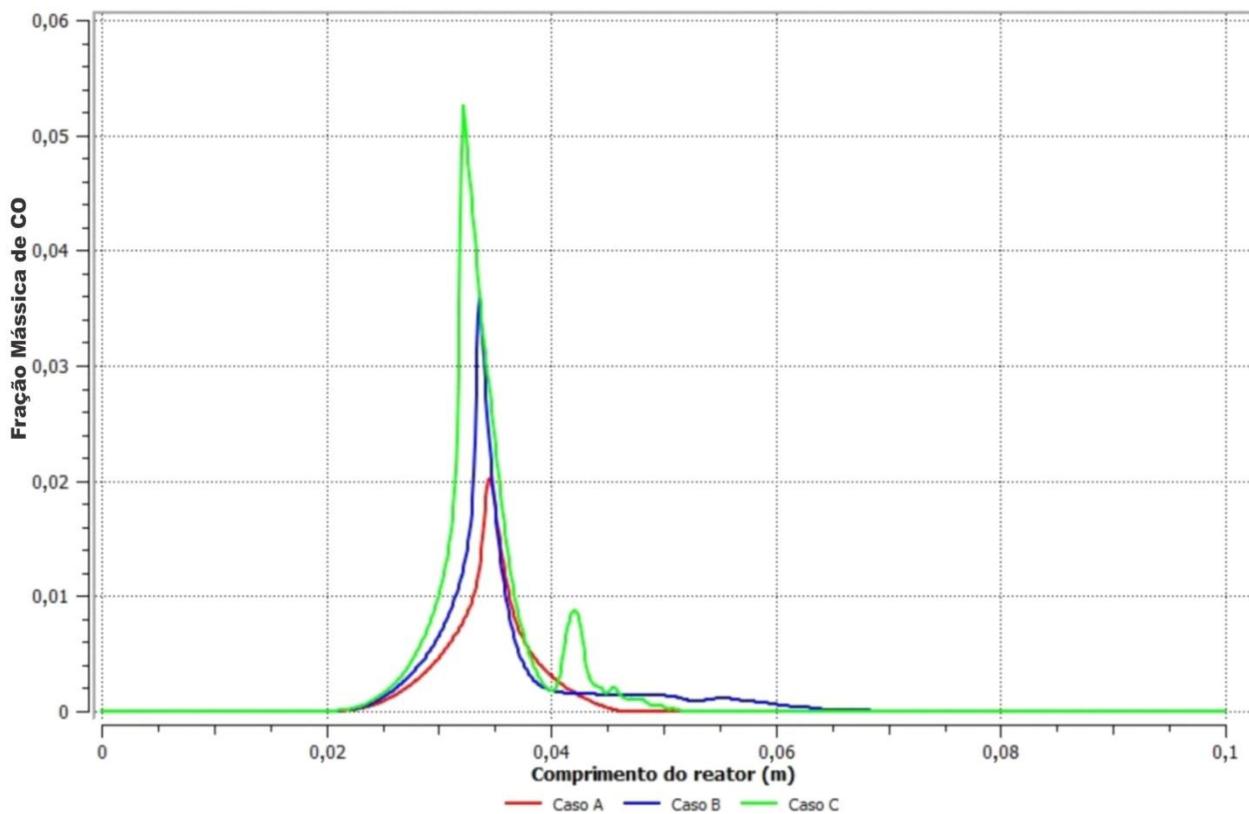


Figura 24 – Perfis de monóxido de carbono.

FONTE: Autor (2017).

Após a queima do combustível dentro do reator há formação de monóxido e de dióxido de carbono. A Figura 25 mostra os perfis do dióxido de carbono nos casos estudados, sendo interessante apontar que a oxidação completa ocorre, aproximadamente, entre 45 e 55mm da alimentação do reator, para todos os casos.

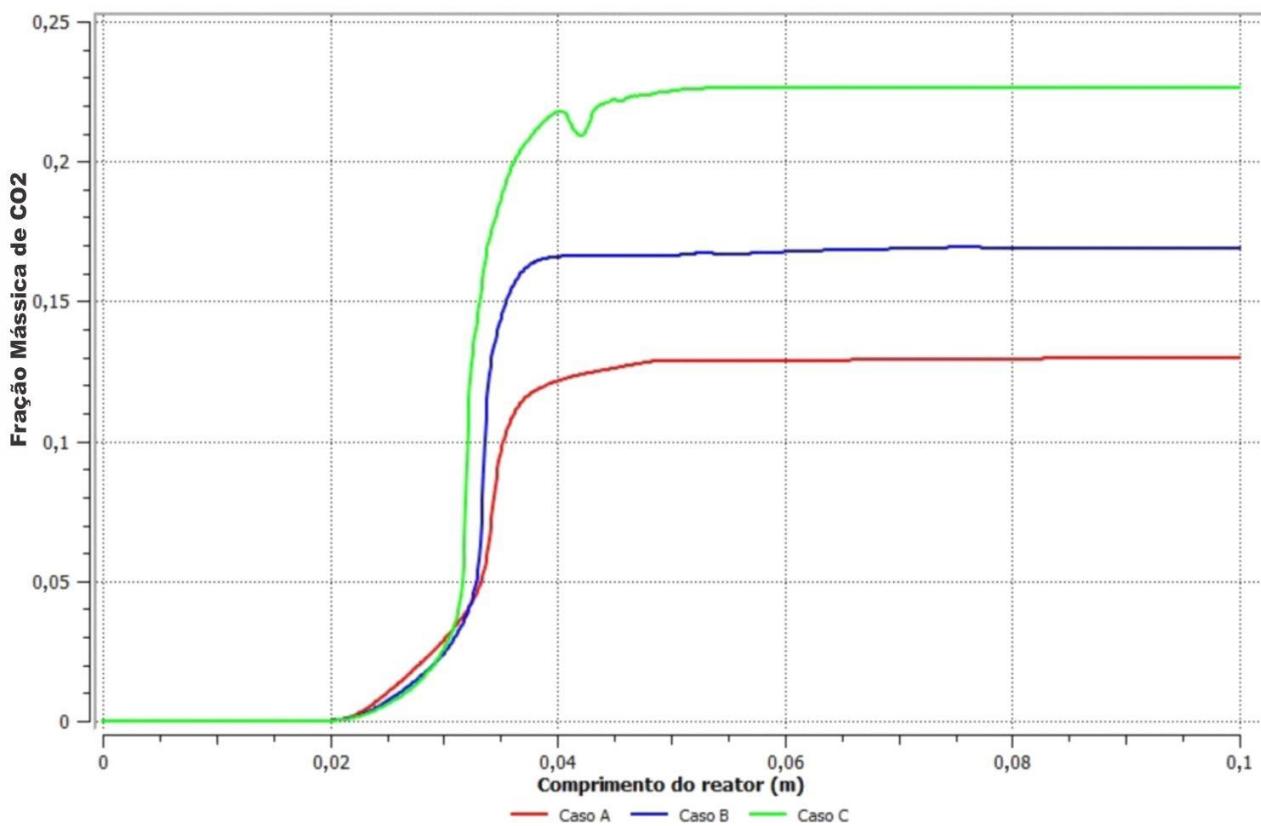


Figura 25 – Perfil de dióxido de carbono.

FONTE: Autor (2017).

O consumo total do combustível nos casos estudados acaba ocorrendo entre 34 e 36mm da alimentação do reator (Figura 26). Fato este que reforça a Figura 24, pois esta faixa está dentro da faixa dos maiores picos de monóxido de carbono. A Figura 26 demonstra um comportamento interessante que foi percebido nas simulações, onde: quanto maior for à fração mássica de alimentação do combustível menor o espaço percorrido dentro do reator para que esse combustível seja totalmente oxidado (Caso C) e quanto menor for à fração mássica na alimentação do combustível mais espaço será necessário para que ele seja totalmente oxidado (Caso A). Isso ocorre devido a maior formação de radicais $\cdot\text{OH}$ advindas do combustível (metanol) aumentando assim a velocidade da reação de oxidação.

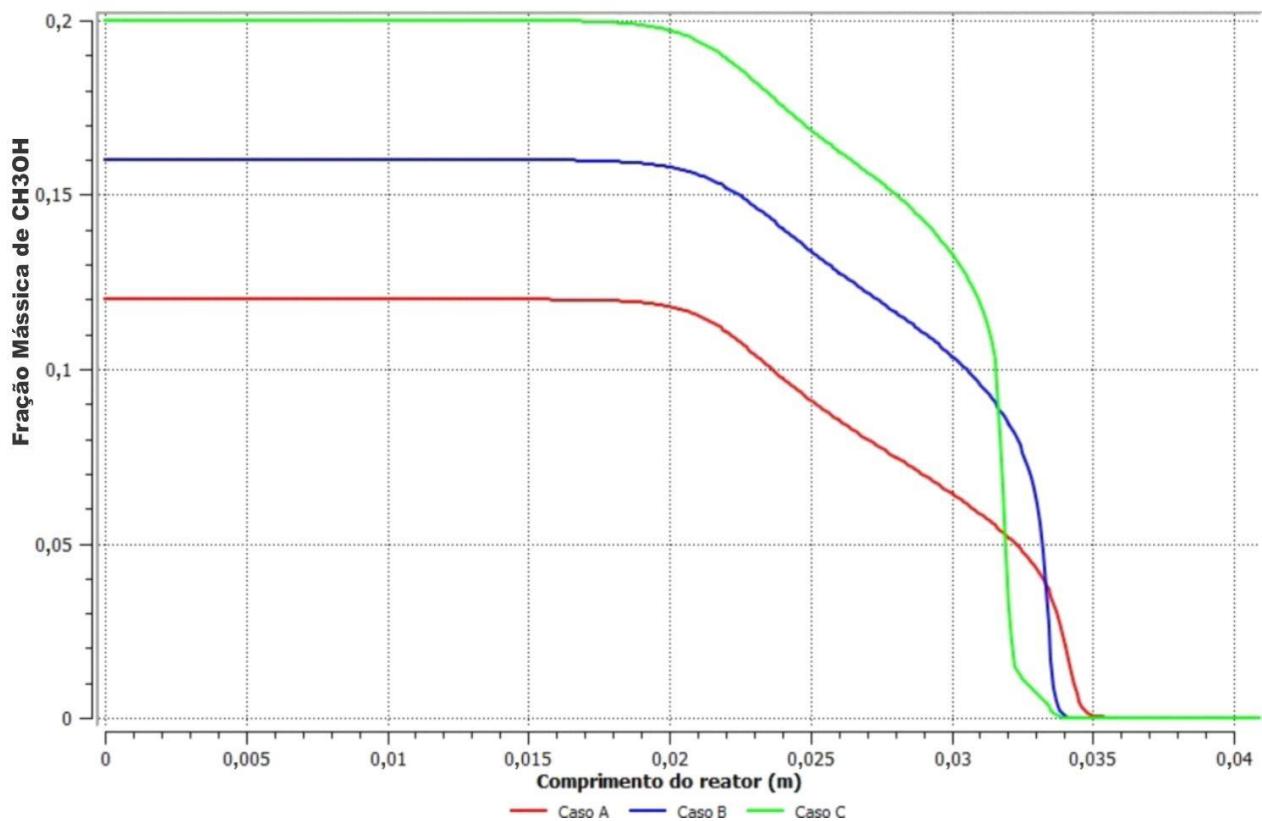


Figura 26 – Perfis de metanol.

FONTE: Autor (2017).

Os radicais que são responsáveis pelo aumento da velocidade de reação do metanol em SCWO, estão sempre presentes na região da chama. Isso ocorrendo em todos os casos. A Figura 27 exemplifica este comportamento no reator por meio do contorno referente ao radical $\cdot\text{HO}_2$, que está na mesma região da chama de todos os casos.

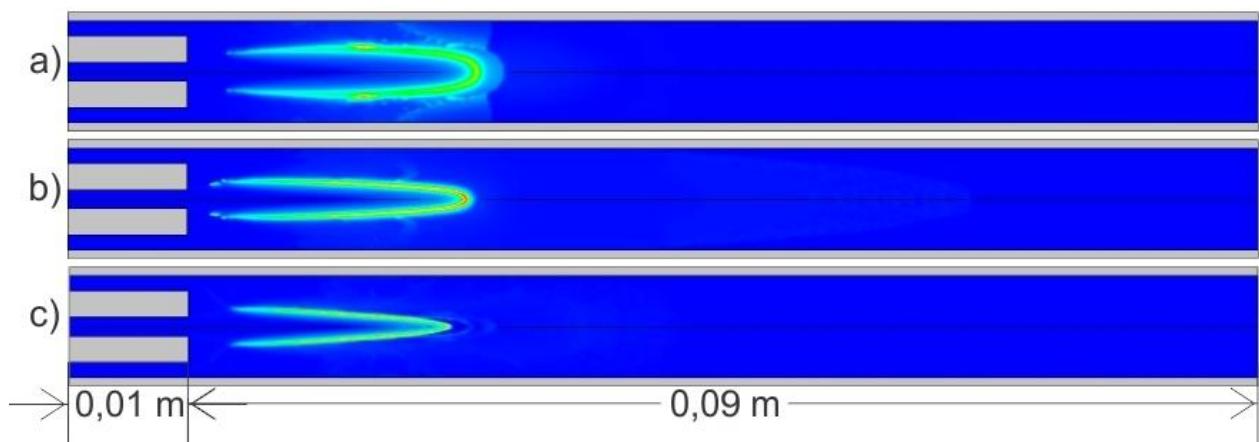


Figura 27 – Contorno do radical $\cdot\text{HO}_2$: a) Caso A; b) Caso B; c) Caso C.
FONTE: Autor (2017).

O caso C foi o que apresentou o maior desvio médio absoluto na predição das temperaturas, mas isso ocorre devido ao deslocamento do momento da chama no reator e o resfriamento acelerado que ocorre no experimento correspondente ao caso em questão. Retirando este caso, a simulação apresentou uma satisfatória previsão da temperatura tendo nos casos A e B. Respectivamente, os desvios médios absolutos foram inferiores a 8 e 5 % em uma representatividade qualitativa.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mediante aos dados obtidos com a simulação e após as comparações com o experimental de cada caso, discutido no capítulo anterior, é possível afirmar que qualitativamente esse método de simulação de oxidação do metanol em água supercrítica demonstra ser suficiente como uma ferramenta que poderá auxiliar futuros estudos que teram a necessidade de se realizar uma iniciação de oxidação do metanol para um determinado processo. A partir dessa comparação foi possível validar os dados da simulação e afirmar que as previsões dos modelos foram satisfatórias, apresentando desvios médios absolutos inferiores a 8% nas previsões de temperatura.

Outro ponto importante a ser lembrado nesta conclusão é a importância dos fenômenos ligados a turbulência, associados à água supercrítica, como também a constatação de pontos de recirculação que envolveu a simulação de SCWO. O estudo apresentou forte capacidade de lidar com variações nas propriedades termodinâmicas e de transporte, ocorridos tipicamente na oxidação como visualizados nos perfis de temperatura e nos contornos anteriormente discutidos.

Os resultados também têm implicações para o desenvolvimento de dispositivos de combustão supercrítica, sendo assim o modelo utilizado neste trabalho adequado para o dimensionamento de queimadores supercríticos. Vale ressaltar também que o uso do mecanismo cinético reduzido da reação de oxidação do metanol validado reduziu o tempo de CPU nas simulações de CFD. Contudo, a metodologia proposta de mistura dos dados das substâncias puras, combinado com a implementação da equação de difusividade mássica, prediz a estrutura da chama com uma gradiente de temperatura semelhante ao experimental.

Pesquisas adicionais são necessárias para estudar os fenômenos de ignição associados às chamas apresentadas no presente estudo e também é necessária uma investigação aprofundada da interação da turbulência com as reações químicas em SCWO. As simulações são ferramentas valiosas para colocar as perguntas certas, voltadas ao desenvolvimento de uma compreensão mais clara dos fenômenos experimentais.

REFERÊNCIAS

- ALKAM, M. K.; PAI, V. M.; BUTLER, P. B.; PITZ, W. J. Methanol and Hydrogen Oxidation Kinetics in Water at Supercritical States. **Combustion and Flame**, n. 106, 1996, p. 110-130.
- ANDREWS, T. Method of operating high pressure oil and gas wells. **Philosophical Magazine**, n. 39, 1870, p. 150.
- BENJUMEA, J. M. SÁNCHEZ-ONETO, J. PORTELA, J. R. MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. J. Temperature control in a supercritical water oxidation reactor: Assessing strategies for highly concentrated wastewaters. **J. Supercritical Fluids**, n. 119, 2016, p. 72–80.
- BERMEJO, M. D.; RINCÓN, D.; VAZQUEZ, V.; COCERO, M. J. Supercritical water oxidation: Fundamentals and reactor modeling, **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, n. 13, 2007, p. 79–87.
- BERMEJO, M. D.; MARTÍN, A.; QUEIROZ, J. P. S.; BIELSA, I.; RÍOS, V.; COCERO, M. J. Computational fluid dynamics simulation of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation. **Chemical Engineering Journal**, N. 158, 2010, P. 431–440.
- BROCK, E. E.; OSHIMA, Y.; SAVAGE, P. E.; BARKER, J. R. Kinetics and Mechanism of Methanol Oxidation in Supercritical Water. **J. Phys. Chem.**, n. 100, 1996, p. 15834-15842.
- BROCK, E. E.; SAVAGE, P. E.; BARKER, J. R. A reduced mechanism for methanol oxidation in supercritical water. **Chemical Engineering Science**, V. 53, n. 5, 1998, p. 857—867.
- BRUNNER, G. **Hydrothermal and supercritical water processes**. 1^aEd. Elsevier, Hamburg, 2014, p. 2-666.
- BUENO, C. Z.; MORAES, A. M.; SOUSA, H.C.; BRAGA, M. E. M. “Efeitos do processamento com CO₂ supercrítico em membranas porosas de quitosana-alginato”. In: **Congresso Latino Americano De Órgãos Artificiais E Biomateriais**,Natal-RN, 2012.
- CANTERA. **Cantera software**. Acesso: www.cantera.org/ Data do acesso: 04/08/2017

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Chemistry**. 11^a Ed., McGraw-Hill, New York, 2012, p. 133–138.

CHEN, P.; LI, L.; GLOYNA, E. Simulation of a concentric tube reactor for supercritical water oxidation, in: Innovations in supercritical fluids, number 608 in **ACS Symposium Series, Americal Chemical Society**, Washington, 1995, p. 348–363.

CIVAN, F.; ÖZALTUN, D. H.; KIPÇAK, E.; AKGÜN, M. The treatment of landfill leach ate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation. **J. Supercritical Fluids**, n. 100, 2015, p. 7–14.

ERMAKOVA, A.; ANIKEEV, V. I. Modeling of the oxidation of organic compounds in supercritical water, **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, n. 38, 2004, p. 333–340.

FAUVEL, E.; JOUSSOT-DUBIEN, C.; POMIER, E.; GUICHARDON, P.; CHARBIT, G.; CHARBIT, F.; SARRADE, S. Modeling of a porous reactor for supercritical water oxidation by a residence time distribution study, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 42, 2003, p. 2122–2130.

GONG, Y.; GUO, Y.; WANG, S.; SONG, W. Supercritical water oxidation of Quinazoline: Effects of conversion parameters and reaction mechanism. **Water Research**, n. 100, 2016, p. 116 – 125.

GONG, Y.; GUO, Y.; WANG, S.; SONG, W.; XU, D. Supercritical water oxidation of quinazoline: Reaction kinetics and modeling. **Water Research**, V. 110, 2017, P. 56–65.

GOUW, T. H.; ALTGELT, K. H. **Chromatography in Petroleum Analysis**. Chromatographic Science Series 11, Marcel Dekker, New York, 1979, cap.13.

GRI-MECH 3.0. **The Gas Research Institute**. Acesso: www.me.berkeley.edu/gri_mech/ Data do acesso: 04/08/2017

HARTOG, N.; MAHMOODLU, M. G.; HASSANIZADEH, S. M. Bias by the inappropriate use of the pseudo-first order approach to estimate second-order reaction rate constants. **Science of the Total Environment**, n. 502, 2015, p. 724–725.

HAYASHI, R.; ONISHI, M.; SUGIYAMA, M.; KODA, S.; OSHIMA, Y. Kinetic analysis on alcohol concentration and mixture effect in supercritical water oxidation of methanol and ethanol by elementary reaction model. **J. Supercrit. Fluids**, n. 40, 2007, p. 74–83.

HELLING, R. K.; TESTER, J. W. Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: carbon monoxide, ammonia and ethanol. **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, n. 11, 1988, p. 1319–1324.

HENRIKSON, J. T.; GRICE, C. R.; SAVAGE, P. E. Effect of density on methanol oxidation kinetics in supercritical water. **J. Physical Chemistry**, n. 110, 2006, p. 3627–3632.

HICKS, M.C.; LAUVER, R.W.; HEGDE, U.G.; SIKORA, T. J. **Technical Paper** 2006-01-2132, 2006, doi: 10.4271/2006-01-2132.

KAMLER, J.; SORIA, J. A. Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery. **Gasification for Practical Applications** InTech, n. 36, 2012, p. 149 – 155.

KIRAN, E.; BRENNECKE, J. F. Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications, **Oxford Science Publications**, 2001.

KOPCAK, U. **Extração de Cafeína das Sementes da Planta de Guaraná (*Paullinia cupana*) com Dióxido de Carbono Supercrítico e co-solventes.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

LEE, H. C.; IN, J. H.; HWANG, K. Y.; LEE, C. H. Decomposition of Ethylenediaminetetraacetic Acid by Supercritical Water Oxidation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 13, 2004, p. 3223–3227.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas.** São Paulo, Edgard Blücher Ltda, ed. 3, 2000.

MAESTRI, M.; CUOCI, A. Coupling CFD with detailed microkinetic modeling in heterogeneous catalysis. **Chemical Engineering Science**, n. 96, 2013, p. 106–117.

MARULANDA, V. Reacting flow simulations of supercritical water oxidation of PCB-Contaminated transformer oil in a pilot plant reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 02, 2011, p. 285-294.

MAZONI, J. N. O. **Inativação de fungos e extração de azadiractina e óleo de sementes de nim (Azadirachta indica A. Juss) utilizando fluidos supercríticos.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

MOUSSIÈRE, S.; ROUBAUD, A.; BOUTIN, O.; GUICHARDON, P.; FOURNEL, B.; JOUSSOT-DUBIEN, C. 2D and 3D CFD modelling of a reactive turbulent flow in a double shell supercritical water oxidation reactor, **Journal of Supercritical Fluids**, n. 65, 2012, p. 25–31.

NARAYANAN, C.; FROUZAKIS, C.; BOULOUCHOS, K.; PRIKOPSKY, K.; WELLIG, B.; RUDOLF VON ROHR, P. Numerical modelling of a supercritical water oxidation reactor containing a hydrothermal flame. **J. of Supercritical Fluids**, n. 46, 2008, p. 149–155.

NIST. National Institute of Standards and Technology.
Acesso:webbook.nist.gov/chemistry/fluid/ Data de acesso:05/08/2017

O'BRIEN, C. P.; THIES, M. C.; BRUCE, D. A. Supercritical Water Oxidation of the PCB Congener 2-Chlorobiphenyl in Methanol Solutions: A Kinetic Analysis. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, n. 17, 2005, p. 6839–6844.

OLIVEIRA, A. G.; SILVA, G. P.; GERALDELLI, W.; ROPELATO, K. O crescimento do uso de fluidodinâmica computacional nas tecnologias de destilação, FCC e coqueamento retardado na engenharia básica de abastecimento da Petrobras. **Petro & Química**, v. 1, n. 343, 2012, p. 22-26.

POINSOT, T.; VEYNANTE, D. **Theoretical and Numerical Combustion**, R.T. Edwards, Philadelphia, 2 ed., 2005.

PRIKOPSKY, K. **Characterization of Continuous Diffusion Flames in Supercritical Water.** Tese de Ph.D., Swiss Federal Institute of Technology of Zurich, 2007.

QUEIROZ, J. P. S. **Kinetic mechanisms in supercritical water oxidation.** Manuscrito pessoal – Universidade de Valladolid, Escola de engenharias industriais, Espanha, 2010, 19 f.

QUEIROZ, J. P. S.; BERMEJO, M. D.; COCERO, M. J. Numerical study of the influence of geometrical and operational parameters in the behavior of a hydrothermal flame in vessel reactors. **Chemical Engineering Science**, n. 112, 2014, p. 47–55.

QUEIROZ, J.P.S.; BERMEJO, M.D.; MATO, F.; COCERO M.J. Supercritical water oxidation with hydrothermal flame as internal heat source: Efficient and clean energy production from waste. **J. of Supercritical Fluids**, n. 96, 2015, p. 103–113.

REDDY, S. N.; NANDAA, S.; HEGDE, U. G.; HICKS, M. C.; KOZINSKI, J. A. Ignition of n-propanol–air hydrothermal flames during supercritical water oxidation. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 36, 2017, p. 2503–2511.

SAVAGE, P.E.; ROVIRA, J.; STYLSKI, N.; MARTINO, C.J. Oxidation kinetics for methane/methanol mixtures in supercritical water, **J. Supercritical Fluids**, n. 17, 2000, p. 155–170.

SAVAGE, P. E.; YU, J.; STYLSKI, N.; BROCK, E. E. Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water. **J. Supercritical Fluids**, n. 12, 1998, p. 141–153.

SIERRA-PALLARES, J.; PARRASANTOS, M. T.; GARCÍASERNA, J.; CASTRO, F.; COCERO, M. J. Numerical modelling of hydrothermal flames. Micromixing effects over turbulent reaction rates. **J. Supercritical Fluids**, n. 50, 2009, p. 146–154.

SHAW, R.W.; DAHMEN, N. Destruction of toxic organic materials using super-critical water oxidation: current state of research, in: E. KIRAN, P.G. DEBENEDETTI, C.J. PETERS (EDS.), **Supercritical Fluids — Fundamentals and Applications**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2000, p. 425–437.

SHENDE, R. V.; LEVEC, J. Wet Oxidation Kinetics of Refractory Low Molecular Mass Carboxylic Acids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, n. 10, 1999, p. 3830–3837.

SHOUCHENG, W. Supercritical water oxidation of oily wastewater. **J. Adv. Oxid. Technol.**, n. 17, 2014, p. 339–342.

TAYLOR, L.T. Supercritical Fluid Extraction. **John Wiley & Sons Inc.**, Canada, 1996, p. 180.

TESTER, J.W.; HOLGATE, H.R.; ARMELLINI, F.J.; WEBLEY, P.A.; KILLILEA, W.R.; HONG, G.T.; BARNER, H.E. Supercritical water oxidation technology — process-development and fundamental research, in: D.W. TEDDER, F.G.POHLAND (EDS.), **Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III**, ACS Symp. Ser. 518, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, p. 35–76.

TROE, J. Thermal Dissociation and Recombination of Polyatomic Molecules. **Fifteenth Symposium International on Combustion**, n. 15, 1975, p. 667-680.

VADILLO, V.; SÁNCHEZ-ONETO, J.; PORTELA, J.R.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E.J. Chapter 9 – supercritical water oxidation for wastewater destruction with energy recovery, in: V. ANIKEEV, M. FAN (EDS.), **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**, Elsevier, Boston, 2014, p. 181–190.

VOGEL, F.; BLANCHARD, J.; MARRONE, P. A.; RICE, S. F.; WEBLEY, P. A.; PETERS, W. A.; SMITH, K. A.; TESTER, J. W. Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water. **J. of Supercritical Fluids**, n. 34, 2005, p. 249–286.

WEBLEY, P. A.; TESTER, J. W. Fundamental Kinetics of Methanol Oxidation in Supercritical Water. In **Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium Series**. American Chemical Society: Washington, DC, 1989.

WEBLEY, P. A.; TESTER, J. W. Fundamental kinetics of methane oxidation in supercritical water. **Energy Fuels**, n. 5, 1991, p. 411.

WELLIG, B.; WEBER, M.; LIEBALL K.; PRÍKOPSKÝ K.; RUDOLF VON ROHR P. Hydrothermal methanol diffusion flame as internal heat source in a SCWO reactor. **J. Supercritical Fluids**, n. 49, 2009, p. 59–70.

WESTBROOK, C. K.; NAIK, C. V.; HERBINET, O.; PITZ, W. J.; MEHL, M.; SARATHY, S. M.; CURRAN, H. J. Combust. **Flame**, n. 158, 2011, p. 742–755.

XU, D.; WANG, S.; HUANG, C.; TANG, X.; GUO, Y. Transpiring wall reactor in supercritical water oxidation. **Chemical engineering research and design**, n. 92, 2014, p. 2626–2639.

APÊNDICE

Inicialmente, foi elaborada uma metodologia de cálculos de propriedades a partir das equações de estado e implementadas ao ANSYS-Fluent 17. As devidas modificações e inovações foram introduzidas no software por meio de funções próprias utilizando a linguagem de programação C. Entretanto, algumas modificações não puderam ser implementadas devido às limitações do Fluent, as equações da massa específica e do calor específico (C_p) não foram calculadas corretamente pelo Fluent resultando em hot-spots e grandes resfriamentos na parede do queimador. Assim, apenas a equação da difusividade mássica foi introduzida e mantida neste trabalho.

É interessante ressaltar que segundo o manual do ANSYS Fluent a equação de energia se define como sendo:

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{v})) + S_h \quad (A1.1)$$

onde k_{eff} é a condutividade térmica (soma de k e k_t , onde k_t é a condutividade térmica para o modelo turbulento que será escolhido), \vec{J}_j é o fluxo de difusão da espécie química j , ρ é a massa específica da mistura, \vec{v} é a velocidade, p a pressão do sistema, t o tempo, T a temperatura e $\bar{\tau}_{eff}$ refere-se à dissipação viscosa efetiva. Os três primeiros termos do lado direito da Equação A1.1 representam a transferência de energia devido à condução, a difusão das espécies químicas e a dissipação viscosa, respectivamente. S_h inclui o calor da reação química e quaisquer outras fontes de calor volumétricas definidas pelo usuário, para a energia E .

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (A1.2)$$

onde

$$h = \sum_j y_j h_j + \frac{p}{\rho} \quad (A1.3)$$

onde y_j é a fração em massa da espécie química j , e a entalpia de cada espécie química j , h_j , é dada por

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T C_{p,j} dT \quad (A1.4)$$

onde C_p é a capacidade calorífica e T_{ref} é a temperatura de referência. Fluent utiliza 298,15 K como a temperatura de referência.

Ao se utilizar múltiplas espécies e mecanismos complexos de reação, o software Fluent 17 não permite a definição da entalpia real da mistura, mas admite uma mistura ideal. Portanto, para incluir uma correção correspondente à entalpia residual na equação de energia, esta correção deve ser incluída como termo fonte (S_h), no entanto essa correção não pode ser implementada.

Essas tentativas de incluir as equações de estado no modelo como também a correção da entalpia residual na equação de energia não teve sucesso devido às limitações do Fluent 17, de modo que estas implementações auxiliariam na previsão do comportamento do processo no reator. Sendo assim, espera-se que com as novas atualizações do ANSYS-Fluent esta limitação na implementação seja corrigida para que futuras pesquisas possam ser realizadas no intuito de otimizar a predição de simulações em SCWO.