

## CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE NO<sub>x</sub> NA COMBUSTÃO

**Cristiane Aparecida Martins, cmartins@ita.br<sup>1</sup>**  
**Marco Aurélio Ferreira, marco@lcp.inpe.br<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Cachoeira Paulista, SP

**Resumo:** *As cinco principais espécies de poluentes atmosféricos emitidos por fontes de combustão são monóxido de carbono, compostos orgânicos (hidrocarbonetos não queimados ou apenas parcialmente queimados), particulados, óxidos sulfurosos e óxidos nitrogenados. As três primeiras espécies são vinculadas ao processo de combustão, contrariamente aos óxidos sulfurosos e aos nitrogenados. Estes têm suas formações como parte do processo permeado por reações de combustão, significando influência direta dos parâmetros químicos e físicos relacionados a combustão. Este trabalho tem como objetivo abordar a formação de NO<sub>x</sub> na combustão e alguns resultados de emissão de NO<sub>x</sub> correlacionados a taxa de estiramento, temperatura, tempo de residência, taxa de mistura e número de Reynolds. Nem sempre é possível separar completamente os efeitos de alguns parâmetros. Aumentando-se a velocidade do jato de combustível, por exemplo, existirá variação do número de Reynolds, número de Damkohler e características de radiação, simultaneamente.*

**Palavras-chave:** *formação de NO<sub>x</sub>, Reynolds, temperatura, taxa de mistura, taxa de estiramento*

### 1. INTRODUÇÃO

A denominação NO<sub>x</sub> refere-se à somatória (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>), óxido nítrico, NO, e o dióxido de Nitrogênio, NO<sub>2</sub>. Estes, além de serem tóxicos para os seres humanos, perturbam a atmosfera global. Ao serem transportados pelo ar, reagem com a água, formando ácido nítrico. Bowman (1992) cita que o NO<sub>x</sub> contribui de 25 a 30 % para a chuva ácida. Seu monitoramento ocorre pelo processo de medição dos gases de exaustão. O mecanismo de formação destes gases pode ser muito modificado conforme as condições de temperatura, pressão, formação de chama e a concentração dos reagentes, por exemplo em motores a Diesel. (Khair e Jääskeläinen, 2008).

Outro efeito da influência dos óxidos é na produção da fumaça fotoquímica, que ocorre quando óxidos nitrogenados (NO<sub>x</sub>) e compostos orgânicos voláteis (VOC) reagem na presença de luz solar. Seu principal produto é o ozônio troposférico ou de nível do solo, diferente daquele da camada protetora da Terra, o ozônio estratosférico. O ozônio é perigoso para saúde humana, provocando efeitos como tosses, desconforto e diminuição da capacidade pulmonar. A camada de ozônio é um revestimento protetor localizado na estratosfera, entre 15 e 40 km acima do solo. Na década de 70, os cientistas começaram a suspeitar que certas atividades humanas danificavam a camada de ozônio. Em 1975, constatou-se que clorofluorcarbonos (CFC), os quais permanecem na atmosfera entre 75 e 110 anos, usados como elemento refrigerante para refrigeradores e ar condicionados, destruíam a camada de ozônio estratosférica. Medidas mostraram que realmente a camada de ozônio está sendo destruída, o caso crítico ocorrendo na Antártida. A camada de ozônio tem duas principais funções. Primeiro, age como absorvedora dos raios ultravioleta B (UV-B), os quais de outra forma alcançariam o solo causando danos às plantas, aos animais e provocando uma maior incidência de câncer de pele. Em segundo lugar, age como controladora do fluxo de calor através da atmosfera por absorver radiação solar refletida.

Segundo Agência de Proteção Ambiental (EPA, 1986), do total de emissão de NO<sub>x</sub> nos Estados Unidos, 45 % ocorrem no setor de transporte, 35 % em plantas geradoras de eletricidade e 20 % em plantas industriais. No setor de transporte, o NO<sub>x</sub> resulta dos motores de combustão interna. Os parâmetros de combustão é que determinam a produção do poluente. Por esta razão, a tecnologia da combustão tem um papel relevante na quantidade de NO<sub>x</sub> emitido.

O NO<sub>x</sub> emitido durante o processo de combustão depende da composição do combustível, do modo de operação e do projeto dos queimadores e da câmara de combustão. Cada um desses parâmetros é significativo em relação à concentração final de NO<sub>x</sub> emitido. As técnicas de controle da combustão tiram vantagem do mecanismo cinético de formação de NO<sub>x</sub>, usando o controle de vazão de ar ou de combustível (por estágios) ou introduzindo inibidores.

A idéia principal deste trabalho é resumir o comportamento dos óxidos nitrogenados em ambiente permeado por combustão. Inicialmente estão descritos os principais mecanismos de formação de NO<sub>x</sub>. Na seção seguinte o comportamento do NO<sub>x</sub> em relação aos parâmetros como Reynolds, temperatura, taxa de estiramento, taxa de mistura e tempo de residência.

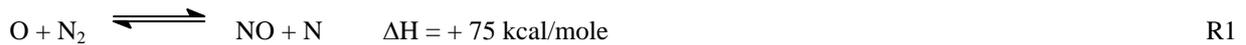
## 2. FORMAÇÃO DE ÓXIDOS NITROGENADOS "NO<sub>x</sub>"

Entre as fontes de formação de NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) as principais são:

- NO formado no processo térmico ou de Zeldovich.
- NO no prompt.
- NO via N<sub>2</sub>O.
- NO via combustível

### 2.1. NO<sub>x</sub> térmico

O NO térmico é proveniente da oxidação do nitrogênio do ar em altas temperaturas. Esta é a fonte dominante de NO para altas temperaturas e tempos de residência relativamente longos. O mecanismo envolve um conjunto de reações químicas, propostas por Zeldovich (Hayhurst e Vince, 1980):



Zeldovich concluiu que a taxa de formação de NO é muito mais lenta que a taxa das reações de combustão e que a maioria do NO era formado após a combustão completa. Por isso o processo de formação de NO térmico poderia ser desacoplado do processo de combustão e sua taxa de formação calculada assumindo equilíbrio das reações de combustão. Usando esta aproximação, a taxa de formação de NO térmico foi deduzida como:

$$\omega_T = 6 \times 10^{16} T_{\text{eq}}^{-1/2} \exp\left(-\frac{69090}{T_{\text{eq}}}\right) [\text{O}_2]_{\text{eq}}^{1/2} [\text{N}_2]_{\text{eq}}, \quad (2.1)$$

onde T é a temperatura, o símbolo [ ] denota concentração (em unidades de moles/cm<sup>3</sup>) e o subscrito eq denota condições de equilíbrio.

Usando reações adicionais no mecanismo de Zeldovich, Bowman (1992) chegou à seguinte fórmula para a taxa de formação do NO térmico:

$$\omega_T = 1,45 \times 10^{17} T_{\text{eq}}^{-1/2} \exp\left(-\frac{69460}{T_{\text{eq}}}\right) [\text{O}_2]_{\text{eq}}^{1/2} [\text{N}_2]_{\text{eq}}. \quad (2.2)$$

A forte dependência da formação de NO térmico com a temperatura sugere, como estratégia para controlar sua formação em sistemas de queima, manter a temperatura baixa.

Como exemplo, na Fig. 1, um perfil típico de formação do NO<sub>x</sub> que acontece em muitas condições de operação do motor Diesel (Squaiella, 2010). Observa-se que a formação de NO<sub>x</sub> sofre muita influência da taxa de liberação de calor durante o ciclo de combustão. Pode-se notar que o NO<sub>x</sub> começa a se formar bem depois do início da liberação de calor. A redução da formação de NO<sub>x</sub> acontece com a queda da liberação de calor causada pela rápida diminuição da temperatura, consequência do processo de expansão volumétrica do pistão e da mistura dos gases da combustão com os outros gases mais frios.

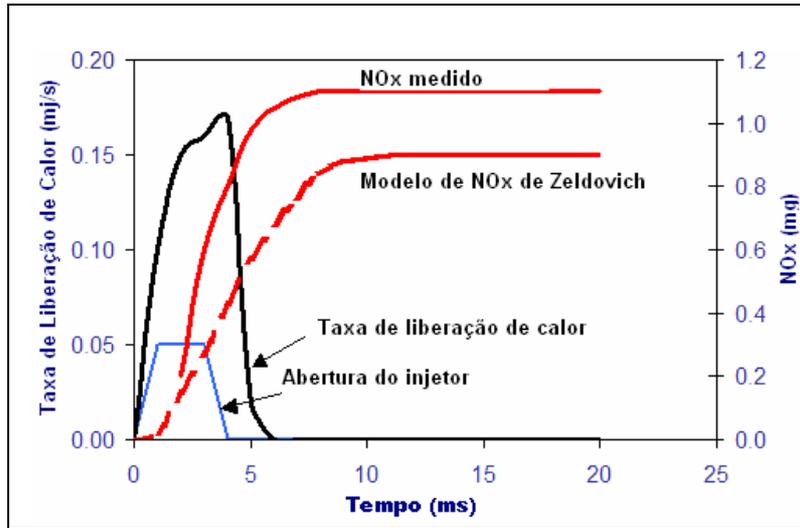


Figura 1 . Estudo do perfil da taxa de liberação de calor em câmara de combustão (adaptado de Kitamura et al., 2005).

## 2.2. NO<sub>x</sub> 'imediate'

O NO imediato (“*prompt*”, no inglês) é o NO formado muito mais rapidamente do que o NO térmico. Para ilustrar, Turns e Lovett (1989), considerando temperatura de chama adiabática, concentrações de equilíbrio e estequiometria, compararam os tempos característicos para formação de cada um dos tipos:  $\tau_{\text{NO,imediate}} = 0.065 \text{ ms}$  e  $\tau_{\text{térmico}} = 148 \text{ ms}$ .

Zeldovich propôs o mecanismo térmico em 1943. Entretanto, no início da década de 70, Fenimore observou que a taxa de formação de NO na frente de chama excedia a prevista pelo mecanismo térmico em misturas ricas em combustível e próximas a estequiometria. Durante os quatro anos seguintes, ele foi duramente criticado pelos que acreditavam que o aumento da concentração de NO era devido à somente um superequilíbrio dos átomos de oxigênio na frente de chama, mas finalmente ficou comprovada sua previsão.

O mecanismo de formação do NO imediato pode ser dividido para condições pobre e rica em combustível. Para a primeira, a formação é dominada pelo superequilíbrio de O e OH, enquanto para outra o mecanismo de Fenimore (via HCN) é o mecanismo dominante (Miller e Bowman, 1989). Esta pode ser a fonte dominante de NO sob condições caracterizadas por temperatura comparativamente baixa e tempo de residência curto.

De Soete (1988) considera o mecanismo de Fenimore um caso particular de NO do combustível, no qual o nitrogênio molecular comporta-se como combustível em presença de radicais hidrocarbonetos (CX). A formação do NO imediato pelo mecanismo de Fenimore é iniciada por ataques de radicais  $\text{CH}_i$  ( $i = 0,1,2$ ) em  $\text{N}_2$ , formando espécies cianidas. Visto que a concentração de  $\text{CH}_i$  decresce em condições de excesso de ar, o NO imediato é muito importante sob condições estequiométricas e condições ricas em combustível.

O passo de iniciação mais importante é:



mas a reação



também contribui em altas temperaturas na quebra da ponte  $\text{N}_2$ .

As chamas de difusão turbulentas possuem zonas de reação levemente ricas em combustível, fornecendo desta forma condições favoráveis para a formação de NO imediato via mecanismo de Fenimore. A formação do NO imediato pode ser afetada pelo superequilíbrio de radicais O, OH e H próximo à zona de combustão. Sob condições pobres,  $[\text{OH}] \approx [\text{O}] \approx [\text{H}]$  e, sob condições ricas,  $[\text{H}] > [\text{OH}] \gg [\text{O}]$  (Hampartsoumian et al., 1993). Tais radicais aceleram as taxas das reações R1 a R3. Concentrações de superequilíbrio de radicais têm sido observadas em testes de chamas laminares pré-misturadas.

### 2.3. NO<sub>x</sub> via N<sub>2</sub>O

Esta rota é iniciada por recombinação de átomos de O com nitrogênio molecular formando N<sub>2</sub>O, principalmente através da reação:



M é o terceiro corpo, de qualquer composto, necessário para remover a energia liberada entre a colisão das moléculas de O e N<sub>2</sub> fazendo assim com que a reação aconteça completamente. Caso contrário, nas condições sob alta pressão as forças de colisão entre as moléculas dos reagentes são tão fortes que poderiam causar a repulsão entre elas, fazendo com que os produtos voltassem a ser como os reagentes iniciais.

O N<sub>2</sub>O poderá ser subsequentemente oxidado para NO ou reduzido a N<sub>2</sub>. Sob condições pobres, tem-se:



Bonturi et al. (1996) indicam a reação R7 como a principal fonte de NO para este mecanismo.

Para condições de estequiometria e ricas, o N<sub>2</sub>O é principalmente reduzido a N<sub>2</sub>. As reações envolvidas no processo são:



de onde se conclui que esta trajetória torna-se importante sob condições de excesso de ar (pobre em combustível) e ambiente de altas pressões, devido a presença de reações de terceiro corpo, M, sendo também enriquecida pelo super equilíbrio de átomos de [O].

### 2.4. NO<sub>x</sub> do combustível

Compostos de nitrogênio presentes no combustível, principalmente na forma de heterociclos, sofrem rápida vaporização quando entram na câmara de combustão (no caso de combustíveis líquidos). A produção de átomos de nitrogênio na frente de chama sobre o mecanismo NO do combustível (por reações semelhantes CH + N<sub>2</sub> → HCN + N) exige muito menos energia do que a formação de átomos de nitrogênio via N<sub>2</sub> + O. Segundo Bowman (1972), a taxa de formação de NO via compostos contendo nitrogênio (diferente do NO térmico) ocorre em escala de tempo comparável às das reações de combustão. Um esquema geral do mecanismo de formação do NO a partir do nitrogênio contido no combustível consiste em, segundo De Soete (1988):

- Uma total ou parcial transformação do composto nitrogenado primário (AZ) em uma série compostos secundários intermediários (HCN, CN, NH<sub>2</sub>, NH, N ou simplesmente XN);
- Tais compostos intermediários são sujeitos a uma trajetória de dupla competição, uma consistindo em sua transformação em NO pelo ataque de espécies contendo oxigênio (OX) e outra conduzindo a N<sub>2</sub> pelo ataque de espécies contendo nitrogênio, principalmente o próprio NO. As reações competitivas são:



Considerando que haverá competição entre as duas reações acima, o campo de NO produzido via combustível, definido como a razão R entre a quantidade de NO produzido (via combustível) real e a máxima quantidade de NO possível, ou seja, se todo nitrogênio (do combustível) fosse convertido a NO, segundo De Soete (1988), com erro de 5 a 10 %, é:

$$R = \left[ \frac{k_{A0} X_{O2}^b}{k_{B0} (X_{AZ})_0} \right]^{0,5} \exp\left( \frac{\Theta_A - \Theta_B}{2T} \right) , \quad (2.7)$$

sendo os coeficientes  $k_{A0}$ ,  $k_{B0}$ ,  $\Theta_A$  e  $\Theta_B$ , para alguns aditivos, dados na Tabela 1.  $X_{O_2}$  indica a fração molar de  $O_2$ , sendo a ordem de reação,  $b$ , determinada experimentalmente por De Soete (1974), tendo valor variável entre 0 e 1, como função da concentração de  $O_2$ .  $(X_{AZ})_0$  indica a fração molar inicial de  $NH_3$ ,  $(CN)_2$  ou HCN.

Tabela 1 – Valores dos coeficientes  $k_{A0}$ ,  $k_{B0}$ ,  $\Theta_A$  e  $\Theta_B$ .

combustível-N	$k_{A0}$ ( $s^{-1}$ )	$\Theta_A$ (K)	$k_{B0}$ ( $s^{-1}$ )	$\Theta_B$ (K)
$NH_3$	$4 \cdot 10^6$	16	$1.8 \cdot 10^8$	13.5
$(CN)_2$	$3 \cdot 10^8$	20	$1.1 \cdot 10^{10}$	16
HCN	$1 \cdot 10^{10}$	33.5	$3 \cdot 10^{12}$	30

Fonte: De Soete, 1988

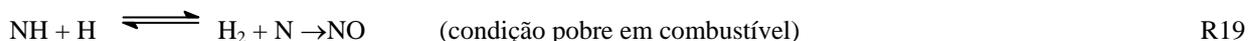
O HCN é a espécie intermediária formada em maior concentração, mas a rota seguida depende do ambiente. Para chamas pobres em combustível, o esquema reacional é dado por (Bachmaier et al., 1973).



Para chamas ricas em combustível, o esquema fica



Espécies aminas assim formadas podem seguir duas trajetórias, dependendo da disponibilidade de oxidante no ambiente combustão:



Quando injetado na zona de oxidação, o NO comporta-se como qualquer outra espécie: reage com radicais hidrocarbonetos (CX) e é rapidamente transformado em HCN e outras espécies pobres. A importância desta observação, segundo De Soete (1988), ou seja a transformação de NO em HCN e outras espécies pobres, reciclando o produto com papel de reagente, é a chave do processo de qualquer combustão por estágios, com ênfase no fato de que para ser obtido sucesso na eliminação do poluente, o NO deverá ser introduzido na zona de oxidação onde radicais CX estão presentes.

### 3. "NO<sub>x</sub>" e PARÂMETROS DE PROCESSO

Nesta secção será abordado o comportamento do NO<sub>x</sub> em relação aos seguintes parâmetros:

- Número de Reynolds
- Taxas de Estiramento
- Temperatura
- Taxa de mistura
- Tempo de residência

#### 3.1. NO<sub>x</sub> versus número de Reynolds

Turns e Lovett (1989) mediram NO<sub>x</sub> em chama tipo jato não confinada utilizando propano como combustível. O número de Reynolds (baseado no combustível frio, no diâmetro saída da tubeira,  $d$ , e na velocidade média do jato,  $U_0$ ) foi variado de 10000 a 60000. Tanto o NO quanto o NO<sub>x</sub> aumentaram monotonicamente desde Re 10000 até 60000. Entretanto, todos os tempos característicos (entre eles tempo de residência) diminuíram com o aumento de velocidade. Desta forma, seus dados contradizem a noção intuitiva que o NO<sub>x</sub> diminui com aumento de velocidade.

Para Re menores, Mello et al (2007) mostraram que em chamas de difusão de gás natural variando-se Re entre 5000 a 9500 existe a tendência de diminuição do NO<sub>x</sub> com o aumento do número de Reynolds.

A explicação dada por este contraste está baseada na fração radiante (definida como a fração do combustível radiada para as vizinhanças), ou seja, quando a velocidade aumenta para valores significativos a fração radiante diminui, conseqüentemente a temperatura no interior dos gases aumenta. Este aumento de temperatura teria resultado

em aumento no índice de emissão de NO, o qual mais do que compensaria o suposto decréscimo (do índice) resultante da diminuição do tempo de residência associado ao aumento de velocidade., no caso de Turns e Lovett (1989). Já com experimentos de Mello et al. (2007) os valores de velocidade menores tenderam a tornar mais significativo o efeito do tempo de residência.

Em chamas com hidrogênio, o mecanismo imediato torna-se inativo, sendo que os efeitos de radiação decrescem na medida em que o H<sub>2</sub> é diluído com He. Em chamas com H<sub>2</sub> não existe fuligem, mas a radiação pode ter influência. Barlow e Carter (1994) investigaram os efeitos do número de Reynolds em uma chama não confinada constituída por 80 % H<sub>2</sub> e 20 % He, variando o número de Reynolds entre 6000 e 12000. Seus dados mostram um decréscimo da concentração de NO de até 30 % quando o número de Reynolds é aumentado.

### 3.2. NO<sub>x</sub> versus taxas de estiramento

As taxas de estiramento (“*strain rates*”) têm influência direta no tempo de residência na zona de combustão, temperatura da chama e taxas de consumo das espécies.

Drake e Blint (1989), trabalhando com chamas difusivas de contra fluxo, laminares, estiradas (utilizando CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> como combustível), mostraram que as frações molares tanto do NO<sub>x</sub> térmico quanto do NO<sub>x</sub> imediato diminuem ao aumentar a taxa de estiramento da chama (ou seja quando o tempo de residência diminui). Uma chama difusiva de contra fluxo apresenta um curto tempo de residência na região quente, o que conduz a um mínimo de NO térmico, conforme mostrado numericamente por Drake e Blint (1991), tornando desta forma ideal no estudo de NO prompt.

Bonturi et al. (1996) realizaram um estudo teórico sobre a influência da taxa de estiramento na formação de NO<sub>x</sub> em chamas difusivas de contra fluxo, concluindo que o aumento da taxa de estiramento resulta em redução da concentração de NO<sub>x</sub>, sendo que o mecanismo imediato domina sob condições de altas taxas de estiramento (400 - 1000 s<sup>-1</sup>) e baixa pressão (1-5 atm).

Thibaut et al. (1997) investigaram experimentalmente a influência da taxa de estiramento na produção de NO<sub>x</sub> prompt em chama difusiva de contra fluxo laminar. A fração molar de NO<sub>x</sub> medida nos gases de exaustão diminui com o aumento da taxa de estiramento, entretanto o correspondente índice de emissão aumenta, o que é devido principalmente a diminuição da fração CO<sub>x</sub> (CO + CO<sub>2</sub>) A relação obtida é extrapolada para chama difusiva turbulenta.

### 3.3. NO<sub>x</sub> versus temperatura

A taxa de formação de NO térmico é significativa somente para temperaturas maiores que 1800 K, dobrando para cada aumento de 40 K na temperatura de chama (Sarofim e Flagan, 1976), isto devido à alta energia de ativação exigida pelo mecanismo dominante. (76 kcal/mol).

Considerando o NO térmico ocorrendo entre nitrogênio atmosférico e átomos de oxigênio, a taxa de formação do poluente é:

$$\omega = A[\text{O}][\text{N}_2] \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.1)$$

onde A é uma constante, [i] representa concentração da espécie “i”, E<sub>a</sub> é a energia de ativação e T a temperatura.

Da equação (2.8), tem-se:

$$\omega \propto \exp(-T_a/T), \quad (3.2)$$

onde a temperatura de ativação, T<sub>a</sub> ≡ E<sub>a</sub>/R, é aproximadamente 38000 K. Escrevendo a temperatura da chama como T = T<sub>f</sub> + ΔT, onde T<sub>f</sub> é a temperatura original da chama e ΔT é a perturbação e uma vez que pode ser assumido que ΔT ≪ T<sub>f</sub>, tem-se:

$$\omega \propto \exp(-T_a/T) \exp(T_a \Delta T / T_f^2). \quad (3.3)$$

Considerando uma temperatura de chama típica de 2200 K e T<sub>a</sub> como definido acima, segue-se que uma perturbação de 90 K variará a taxa ω de um fator 2 (Correa, 1992).

Na Fig. 3 tem-se a influência da temperatura de chama sobre a formação de NO<sub>x</sub> mantida constante o percentual de massa de oxigênio presente na admissão igual a 23,3 %, esta condição foi estimada por Heywood (1988) de acordo com a Eq. 2.1. Verifica-se que mantidas constantes a massa de combustível e de oxigênio a redução do NO<sub>x</sub> provocada pela redução da temperatura foi de aproximadamente 98% quando reduzida a temperatura de 2280K para 2035K. Em seguida, Fig. 4, foi avaliada a taxa de formação de NO<sub>x</sub> quando reduzido em conjunto a massa de oxigênio e a temperatura de pico da chama. Pode-se observar que os valores obtidos foram muito próximos aos obtidos quando reduzido apenas a temperatura de pico da chama. Neste caso através dos resultados apresentados se verifica que as

mudanças na concentração de oxigênio geram um impacto insignificante na quantidade de NOx formado a partir dos processos de reações químicas.

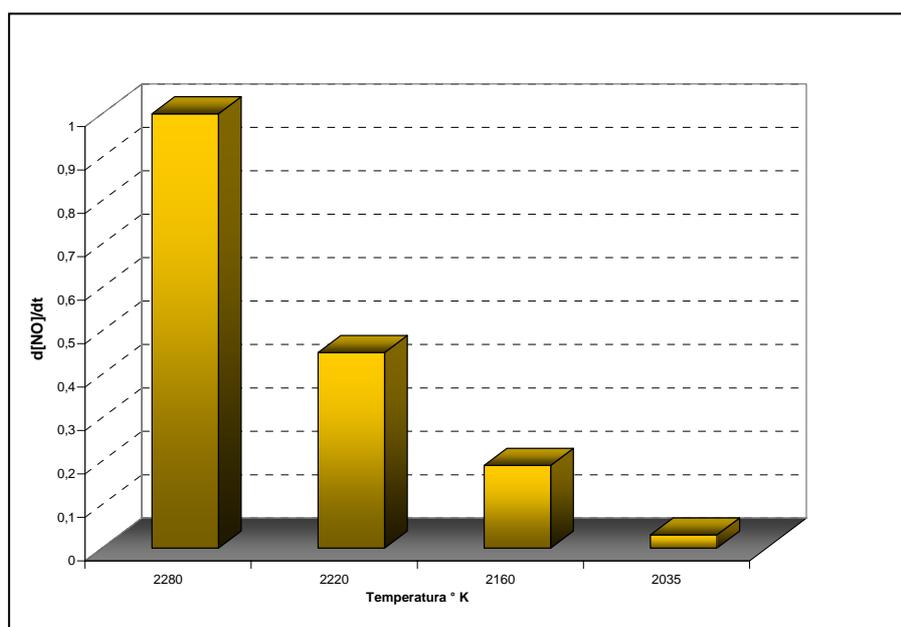


Figura 3. Taxa de formação do NOx com concentração de O<sub>2</sub> constante = 23,3 % variando temperatura de combustão.

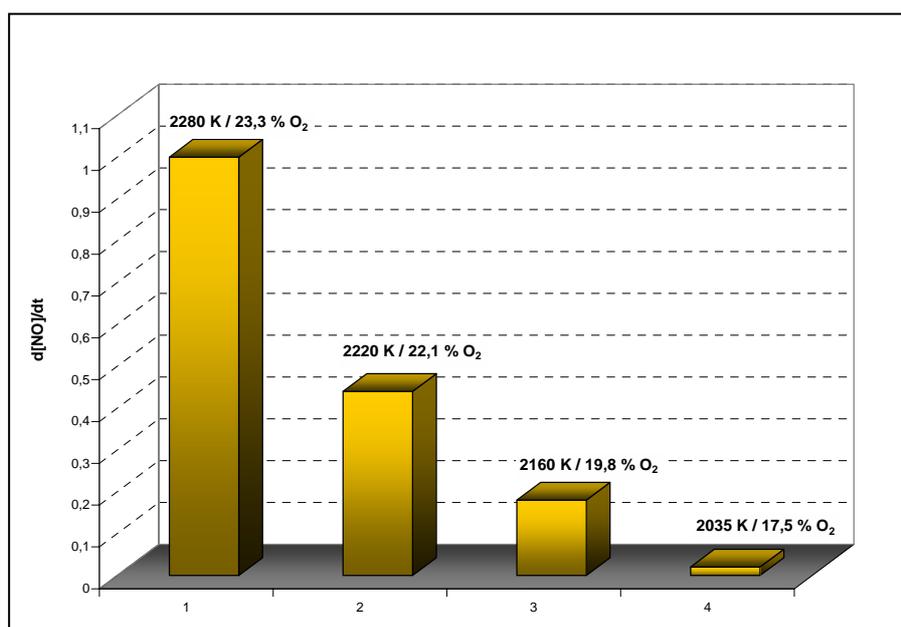


Figura 4. Taxa de formação do NOx variando a temperatura de combustão e a concentração de oxigênio.

Resultados do estudo realizado por Zhao (2000) demonstram os efeitos da temperatura de chama sobre a formação do NOx. Pode-se observar a correlação entre o pico de temperatura de combustão e as emissões de NOx quando alterada as concentrações de oxigênio presente na admissão de motor a diesel através da adição dos gases não reagentes, Fig 2.

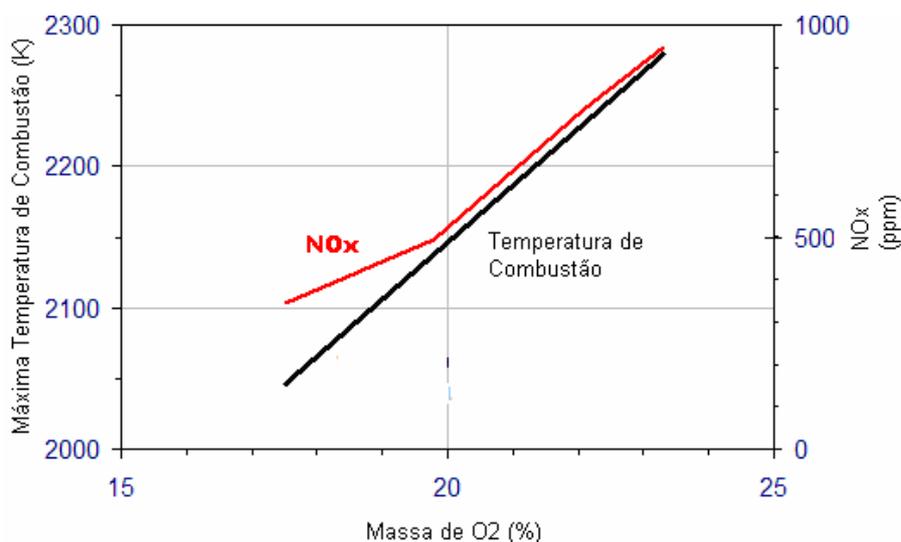


Figura 2. Correlação entre a formação do NO<sub>x</sub> e o pico de temperatura de chama (adaptado de Zhao, 2000)

Todas as reações químicas ocorrem em uma taxa finita (lenta ou rápida) dependendo de parâmetros experimentais tais como composição, temperatura e pressão. Somente uma pequena fração de moléculas reagentes se converte de reagentes a produtos. Depende da colisão adequada e da energia que as moléculas possuem ao colidir. Nem todas as moléculas possuem mesma energia cinética. Isto é importante porque a energia cinética que a molécula carrega quando colide é a principal fonte de energia para se iniciar a reação. Quando a temperatura do sistema aumenta, o número de moléculas que carregam consigo energia suficiente para reagir quando colidirem também aumenta. Claro que antes que qualquer reação ocorra é necessário que a energia livre do sistema supere a energia de ativação para a reação.

### 3.4. NO<sub>x</sub> versus taxa de mistura

Em sistemas de combustão onde o combustível e oxidante entram no queimador separadamente existirão não uniformidade no interior do escoamento, estas não uniformidades afetam a estrutura da chama e possivelmente a formação de poluentes, por exemplo uma mistura fraca ou zonas de reação com excesso de combustível resultam na formação de fuligem. Um parâmetro de turbulência que diz respeito a mistura é o número de Damkohler o qual compara escalas de tempo mecânico e químico. Da  $\ll 1$  indica um modo bem misturado, enquanto Da  $\gg 1$  indica um modo não bem misturado. Alguns sistemas de combustão operam em uma faixa intermediária Da  $\approx 1$ , onde a mistura oscila entre bem misturado e não bem misturado.

Appleton e Heywood (1972) queimando querosene dopado com piridina estudaram a influência da não uniformidade do fluxo sobre a formação de NO<sub>x</sub>. Concluíram que o aumento de não uniformidade aumenta a taxa de formação de NO para  $\phi < 0.85$  (condição pobre em combustível), sendo que o oposto ocorre para  $0.9 < \phi < 1.1$ , ou seja a taxa de formação de NO diminui com o aumento da não uniformidade. Deve se observar que neste caso um mecanismo de predominância possivelmente é o NO via combustível.

Blevins e Gore (1995) mostraram a estrutura e o comportamento de chama turbulenta confinada difusiva em tubo radiante de quartzo, estabilizada através de rotação. Chamas de tubo radiante operam em razão de equivalência pobre em combustível. Neste estudo condições de operação variaram de 10-25 kW, sendo observado diferença tanto visual quanto com relação ao ruído entre as chamas, mostrando que o índice de emissão de NO<sub>x</sub> é fortemente afetado pela taxa de mistura. Uma observação interessante está relacionada a duas chamas com picos de temperatura iguais que embora possuíssem tempos de residência diferentes resultaram em mesmo índice de emissão. Também com o intuito de definir o grau de pré mistura ideal para produzir nível aceitável de NO<sub>x</sub>, Lyons (1982) mostrou o efeito do grau de não uniformidade no perfil de entrada combustível/ar na emissão de NO<sub>x</sub>. Para condições pobres em combustível ( $\phi < 0.7$ ) emissão de NO<sub>x</sub> aumenta com aumento da não uniformidade combustível/ar. Próximo à estequiometria a emissão de NO<sub>x</sub> diminui com aumento da não uniformidade.

### 3.5. NO<sub>x</sub> versus tempo de residência

Murphy (1986) analisou um combustor bem misturado queimando óleo e gás natural em dois tempos de residência diferentes (50 e 175 ms). Ele demonstrou que a emissão de NO<sub>x</sub> em ambos os casos foi maior para 50 ms que 175 ms, sendo entretanto observadas temperaturas menores para 175 ms (visto que a taxa de queima era menor), o que o conduziu à conclusão de que a temperatura tem predominância em relação ao tempo de residência.

Muitas vezes, dentro de um único sistema existem diferentes aproximações quanto ao tipo de reator, se bem misturado, se do tipo tubular. Em estudos de combustão em uma turbina, tem-se na zona primária de queima a aproximação de um reator bem misturado, em seguida um reator tipo tubular.

#### 4. CONCLUSÃO

A poluição produzida pelos motores, caldeiras e demais sistemas que utilizam a combustão para seu funcionamento são resultados da incapacidade de acontecer um rearranjo completo das moléculas de combustível formando produtos estáveis em um curto período de tempo. Além, existem ainda reações adicionais que acontecem sobre alta temperatura e pressão. Entre outras, os Óxidos de Nitrogênio são espécies controladas pelos órgãos governamentais devido aos danos que elas trazem ao meio ambiente e a saúde humana. Neste trabalho foram descritos os principais mecanismos de formação de  $\text{NO}_x$ , bem como sua correlação com alguns parâmetros importantes durante reações de combustão.

#### 5. REFERÊNCIAS

- Appleton, J.P.; Heywood, J.B., 1972, "The Effects of Imperfect Fuel-Air Mixing in a Burner on NO Formation from Nitrogen in the Air and Fuel", *Proceedings of the Combustion Institute*, 14, p.777-786.
- Barlow, R.S.; Carter, C.D., 1994, "Raman/Rayleigh/LIF Measurements of Nitric Oxide Formation in Turbulent Hydrogen Jet Flames", *Combustion and Flame*, 97: 261-280.
- Blevins, L.G.; Gore, J.P., 1995, "A Study of Radiant Tube Flame Structure and  $\text{NO}_x$  Emissions", *Combustion Science and Technology*, 109 (1-6), 255-271.
- Bonturi, S.; Pourkashanian, M.; Williams, A.; Oskam, G.; Wilson, C., 1996, " $\text{NO}_x$  Formation in Counter-Flow Opposed-Jet Diffusion  $\text{CH}_4$ /air Flames", *Combustion Science and Technology*, 121, 217-233.
- Bowman, C.T., 1992, "Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation", *Proceedings of the Combustion Institute*, 24, 859-876.
- Bowman, C.T., 1972, "Kinetics of Nitric Oxide Formation in Combustion Processes", *Proceedings of the Combustion Institute*, 14, 729-738.
- Correa, S.M., 1992, "A Review of  $\text{NO}_x$  Formation under Gas-Turbine Combustion Conditions", *Combustion Science and Technology*, 87, 329-362.
- De Soete, G.G., 1988, "Fundamentals of NO Formation and Destruction (Part of the Course Combustion of Solid Fuels)", *Leeuwehorst Congress Centre Proceedings*, Noordwijkerhout, the Netherlands, 19-23.
- De Soete, G.G., 1974, "Overall Reaction Rates of NO and  $\text{N}_2$  Formation from Fuel Nitrogen", *Proceedings of the Combustion Institute*, 15, 1093-1102.
- Drake, M.C.; Blint, R.J., 1989, "Prompt Nitric Oxide Formation in Stretched Laminar Opposed-Flow Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, 76, 151-167, 1989.
- Drake, M.C., 1991, "Blint, R.J., Relative Importance of Nitric Oxide Formation Mechanisms in Laminar Opposed-Flow Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, 83, 185-203.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1986, "National Air Pollution Emission Estimates: 1940-1984", *EPA-450/4-85-014*.
- Hampartsoumian, E.; Nimmo, W.; Pourkashanian, M.; Williams, A.; Missaghi, M., 1993, "The Prediction of  $\text{NO}_x$  Emissions from Sprays", *Combustion Science and Technology*, 93, 153-172.
- Hayhurst, A.N.; Vince, I.M., 1980, "Nitric Oxide Formation from  $\text{N}_2$  in Flames: The Importance of Prompt NO", *Progress in Energy and Combustion Science*, 6, 35-51.
- Khair M. K. e Jääskeläinen H., 2008, "Combustion in Diesel Engines (2008)" [http://www.dieselnet.com/tech/diesel\\_comb.html](http://www.dieselnet.com/tech/diesel_comb.html)
- Kitamura Y., Mohammadi A., Ishiyama T., Shioji M., 2005. "Fundamental Investigation of  $\text{NO}_x$  Formation in Diesel Combustion Under Supercharged and EGR Conditions", SAE Technical Paper 2005-01-0364, 2005.
- Lyons, V.L., 1982, "Fuel/Air Nonuniformity - Effect on Nitric Oxide Emissions", *AIAA Journal*, 20(5), 660-665, 1982.
- Miller, J.A.; Bowman, C.T., 1989, "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, 15, 287-338
- Murphy, M.J., 1986, " $\text{NO}_x$  Emissions from a Well-Stirred Combustor with Long Residence Time", *Combustion Science and Technology*, 47, 317-323, 1986.
- Sarofim, A.F.; Flagan, R.C., 1976, " $\text{NO}_x$  Control for Stationary Combustion Sources", *Progress in Energy and Combustion Science*, 2, 1-25.
- Squaiella L.L.F., 2010, "Efeitos do Sistema de Recirculação dos Gases de Escape no Controle de Emissões de  $\text{NO}_x$  em Motores a Diesel", Dissertação de Mestrado, UNICAMP.
- Thibaut, D.; Delabroy, O.; Lacas, F.; Darabiha, N.; Candel, S., 1997, "Prompt NO, Scaling in Diffusion Flames: Effects of Strain and Pressure", *Combustion Science and Technology*, 124, 183-218.
- Turns, S.R.; Lovett, J.A., 1989, "Measurements of Oxides of Nitrogen Emissions from Turbulent Propane Jet Diffusion Flame", *Combustion Science and Technology*, 66, 233-249.

## 6. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

### CONSIDERATIONS OF THE NO<sub>x</sub> FORMATION IN COMBUSTION

Cristiane Aparecida Martins, [cmartins@ita.br](mailto:cmartins@ita.br)<sup>1</sup>  
Marco Aurélio Ferreira, [marco@lcp.inpe.br](mailto:marco@lcp.inpe.br)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Cachoeira Paulista, SP

**Abstract:** *The five main pollutants species emitted during combustion process are carbon monoxide, organic compound (un-burned hydrocarbon or partially burned) particulates, sulfur oxides and nitrogen oxides. The three first are inherent in any combustion process while the two last have their occurrence in environment combustion which suffer direct influence of the extern factors. These factors include physical and chemical parameters. This work intent to shows NO<sub>x</sub> formation during combustion associated with residence time, temperature, stretch rate, mixing rate and Reynolds number. In several times there is correlation among the parameters and is not easy isolated one unique effect.*

**Keywords:** *NO<sub>x</sub> formation, Reynolds number, mixing rate and stretching rate*

The authors are solely responsible for the content of the printed material included in his work



**VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
*VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING*  
**18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil**  
*August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil*

I