

ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE CHAMAS EM REATORES DE SPRAY FLAMENJANTE POR TÉCNICAS DE CFD

H. RAMLOW¹, A. C. KLEMZ¹, W. G. de M. GONÇALVES¹, D. NORILER¹, H. F. MEIER¹
e U. FRITSCHING²

¹Universidade Regional de Blumenau, Departamento de Engenharia Química

²University of Bremen, Department of Process Engineering

E-mail para contato: heloramlow@gmail.com

RESUMO - Nanopartículas (NPs) inorgânicas podem ser produzidas por pirólise em reatores de spray flamejante (*Flame Spray Pyrolysis* - FSP). Aplicações em áreas estratégicas como catálise e revestimentos nanoestruturados têm chamado a atenção para o aprimoramento desta tecnologia. Neste sentido, NPs compostas podem ser obtidas em reatores de dupla chama, que possuem dois bicos atomizadores onde são dispersos dois precursores distintos. É no interior das chamas principais que ocorre a oxidação do precursor e síntese das NPs. O objetivo deste trabalho é aplicar um modelo matemático tridimensional na avaliação da interação entre chamas em um reator de spray flamejante por técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD). Os principais resultados mostram os perfis de temperatura e fração de mistura para duas distintas configurações. Observou-se uma maior intensidade de mistura para a distância entre os atomizadores de 70 mm, onde o ponto de intersecção entre os sprays encontra-se a 100 mm do bico (para ângulos de 20°).

Palavras-chave: Produção de Nanopartículas, Fluidodinâmica Computacional, Pirólise em Spray Flamejante (FSP), Reatores de Dupla Chama.

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de nanomateriais vem ganhando atenção especial nos últimos anos devido aos seus benefícios em diversas áreas. As nanopartículas podem ser utilizadas em catálise, pigmentos, medicina, alimentos, tratamentos de superfícies, entre outros. Para todas essas aplicações, as propriedades do material, como por exemplo, a resistência, a condutibilidade e a adsorção, são importantes para as características finais do produto.

Devido à existência de uma ampla faixa de aplicações, a procura por processos eficientes para a produção de nanopartículas é necessária. A síntese de partículas na escala nanométrica ocorre geralmente, em fase gasosa, uma vez que esta produz pós com elevada pureza e distribuições de tamanho relativamente estreitas (Pratsinis, 1998). As nanopartículas formadas são coletadas numa superfície e podem ser continuamente trabalhadas (Mädler *et al.*, 2002). O processo de pirólise em reatores de spray flamejante (*Flame Spray Pyrolysis* – FSP) para síntese rápida de nanopartículas de óxidos metálicos, apresentado por Mädler *et al.* (2002), é uma alternativa viável para produção de nanopartículas com estas características. No FSP uma mistura de precursor-combustível, normalmente um componente químico organometálico, é

atomizado pelo gás de dispersão e sofre ignição por chamas pilotos. O spray entra em combustão fornecendo energia para evaporação das gotículas, para reação de oxidação do precursor e nucleação das nanopartículas que são formadas no interior da chama, onde a temperatura chega até 2.600 K (Teoh *et al.*, 2010).

Em reatores de spray flamejantes pode-se produzir pós de óxido de metal com elevada pureza, assim também como óxidos compostos complexos, metais e catalisadores (Thiebaut, 2011). O processo FSP é capaz de produzir pós de óxidos de metais compostos na faixa de 1–200nm de precursores de baixo custo (Laine *et al.*, 1999). Comparado com os métodos convencionais de produção de nanopartículas, o processo FSP tem a vantagem de os materiais precursores serem dissolvidos no combustível e inseridos diretamente na área de reação (Mädler *et al.*, 2002). Várias nanopartículas já foram produzidas pelo processo FSP, desde óxidos de metal como sílica (Mädler *et al.*, 2002) e ZnO_2 (Tani *et al.*, 2003), até óxidos mistos como $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (Stark, 2003) e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ (Teoh *et al.*, 2010).

Nanopartículas compostas (mistas) de óxidos metálicos podem ser obtidas em reatores de spray flamejante com duas chamas. O reator de dupla chama é composto por dois atomizadores localizados sobre duas placas inclinadas, onde cada atomizador forma uma chama. Cada chama produz nanopartículas de um componente e, no encontro das chamas, as nanopartículas unem-se para formação de nanopartículas compostas. De acordo com Strobel *et al.* (2006), há uma zona de interação entre as chamas, o que oferece grande potencial para produção de materiais multicomponentes. As temperaturas e as velocidades dentro da chama possuem as maiores influências sobre a síntese de nanopartículas no reator de dupla chama (Grossmann, 2011).

Enquanto que a taxa de produção em escala laboratorial pode ser bem controlada, o aumento de escala (aumento da taxa de produção e adaptação do processo) ainda permanece um problema (Noriler *et al.*, 2014). Para alcançar uma maior taxa de produção, uma máxima concentração de precursor no solvente é desejada, mas certas limitações devido à viscosidade e tensão superficial do líquido de alimentação diminuem a qualidade do spray e, assim, a sua combustão. No entanto, a maioria dos estudos anteriores sobre o processo FSP é focada em processos de formação e crescimento das nanopartículas negligenciando, em geral, as etapas de atomização e combustão do combustível e, no caso de reatores de dupla chama, a interação entre as chamas. Segundo Noriler *et al.* (2014), muitos outros aspectos associados com a modelagem do processo FSP precisam ser levados em conta, tais como a interação química-turbulência, a influência das taxas de evaporação e a distribuição de tamanho das gotículas, bem como a distribuição de temperatura.

Desta maneira a compreensão abrangente do processo FSP considerando todos os fenômenos envolvidos por uma abordagem multifísica é especialmente necessária para a consolidação da tecnologia, do aumento de escala e da taxa de produção das nanopartículas.

O presente trabalho tem por objetivo aplicar um modelo matemático tridimensional por técnicas CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para análise da interação entre chamas em reatores de dupla chama, a fim de obter os perfis de temperatura e fração de mistura (grau de mistura) ao longo do reator para duas diferentes distâncias entre os atomizadores.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Modelo Matemático

O modelo matemático, apresentado por Noriler *et al.* (2014), considera a fase gás contínua numa abordagem Euleriana (equações de continuidade, momento, energia e espécies químicas) e a fase dispersa (gotículas) numa abordagem Lagrangeana (balanços de força, massa e energia) através de um acoplamento de duas vias, sob condições de estado estacionário e escoamento incompressível. A formação das nanopartículas depois da vaporização e da combustão do spray e sua dinâmica não possuem qualquer influência sobre o escoamento multifásico e não foi considerada. A formulação do modelo ainda considera:

- Domínio 3D;
- Estado estacionário;
- Hipótese da viscosidade turbulenta com modelo de duas equações K- ω SST;
- Fluxo radiante determinado pelo modelo P1;
- Gás-ideal-incompressível para a massa específica;
- Lei de mistura para o calor específico;
- Lei de mistura de gás ideal para a viscosidade e a difusividade de massa;
- Soma-ponderada-de-gases-cinzas (WSGGM) para o coeficiente de absorção;
- Coeficiente de dispersão igual a zero e índice de refração igual a 1;
- Mecanismo de reação de uma etapa para o etanol (Dubey *et al.*, 2011) e de quatro etapas para a combustão do metano (Jones *et al.*, 1988).

Detalhes da modelagem matemática podem ser encontrados em Noriler *et al.* (2014).

2.2 Condições geométricas e operacionais

O reator de dupla chama utilizado neste trabalho consiste de dois bicos atomizadores mantidos sobre duas placas, de tal forma que o ângulo de inclinação com o eixo horizontal seja de 20°. A distância entre os atomizadores é de 70 mm para o caso 1 e de 140 mm para o caso 2, conforme Figura 1 que apresenta as condições geométricas do reator de dupla chama investigado nesse trabalho. A altura do domínio de análise é de 350 mm.

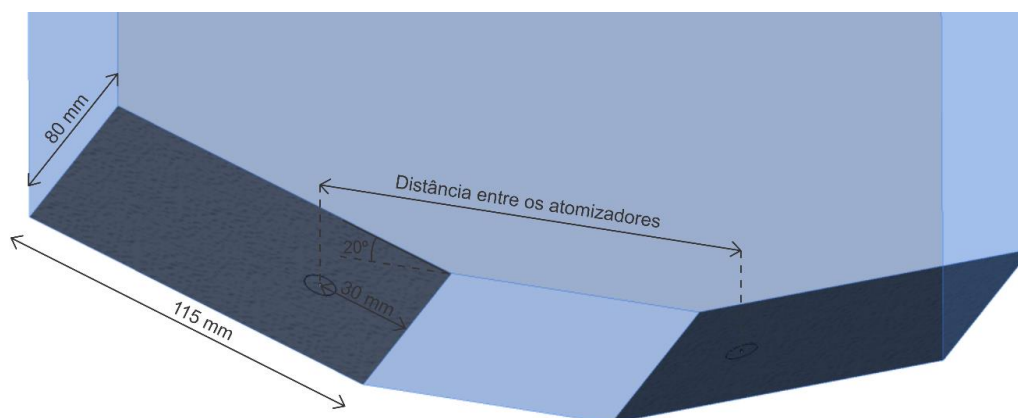


Figura 1 – Representação esquemática do reator de dupla chama.

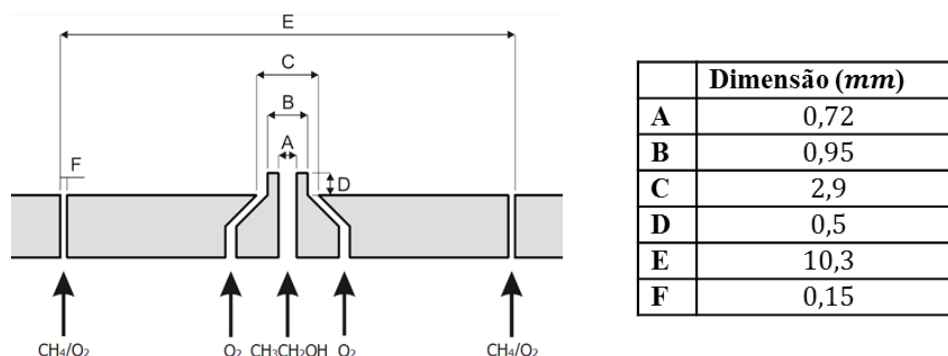


Figura 2 – Geometria do atomizador FSP.

A Figura 2 representa as características geométricas do atomizador reator de dupla chama. Utilizou-se o etanol como o combustível, O₂ puro como o gás de dispersão e uma mistura CH₄/O₂ para as chamas suporte. As condições operacionais do reator de dupla chama são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições operacionais.

Propriedade	Caso 1	Caso 2
Diâmetro mínimo	0,95 µm	0,95 µm
Diâmetro máximo	55 µm	55 µm
Parâmetro de escala RRSB (\bar{d})	16,5 µm	16,5 µm
Parâmetro de forma RRSB (n)	1,69	1,69
Velocidade	27 m/s	27 m/s
Taxa total de etanol	5 ml/min	5 ml/min
Taxa total de O₂	5 NI/min	5 NI/min
Chama piloto CH₄/O₂ (1,71/2,85)	4,56 NI/min	4,56 NI/min

A distribuição de partículas representada por uma distribuição de Rosin-Rammler-Sperling-Bennett (RRSB), definida pela Equação 1,

$$Y_d = \exp \left[- \left(\frac{d}{\bar{d}} \right)^n \right] \quad (1)$$

onde \bar{d} é o parâmetro de escala e n é o parâmetro de forma da distribuição RRSB. Dados da distribuição de tamanho de partículas e condições operacionais foram obtidas em Noriler *et al.* (2014).

2.3 Metodologia numérica

A partir da geometria e empregando o *software* ANSYS ICEM 14.0 foi gerada uma malha tridimensional com elementos hexaédricos. A Figura 3 apresenta a malha do atomizador para o caso 2, que possui 2.814.016 nós, um ângulo mínimo de 37,71° e um determinante mínimo de 0,45. A malha do caso 1 possui 2.294.744 nós, um ângulo mínimo de 37,71° e um determinante mínimo de 0,5.

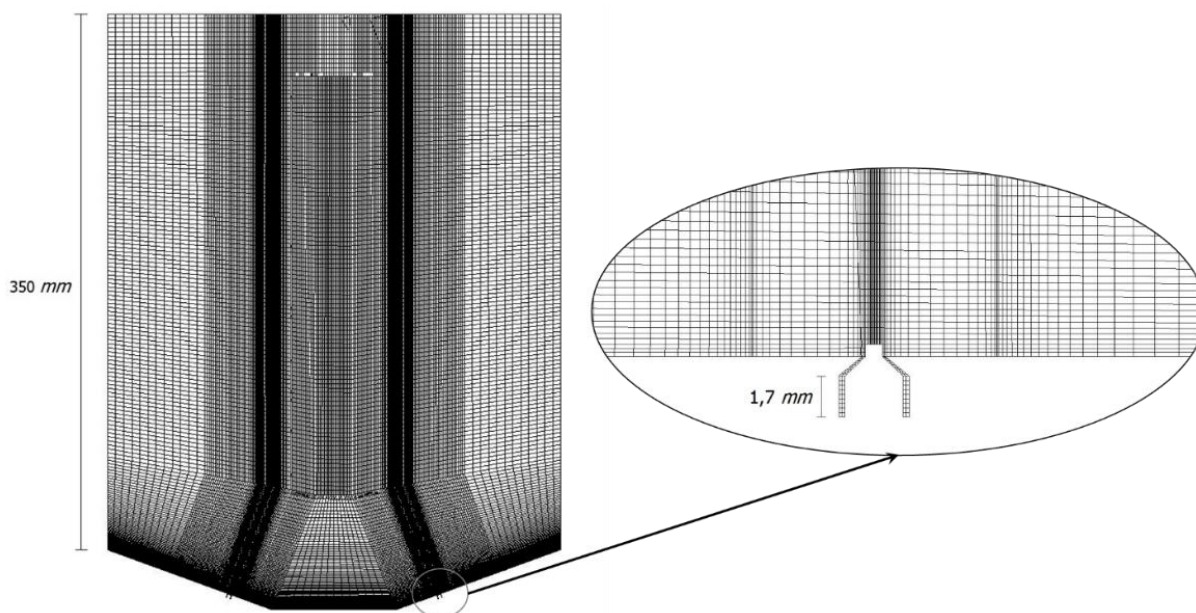


Figura 3 – Malha numérica do reator de spray flamejante de dupla chama com distância entre os atomizadores de 140 mm.

As simulações numéricas foram executadas no *software* FLUENT 14.0 através da implementação da geometria, da malha numérica e do modelo Euleriano-Lagrangiano. Primeiramente as simulações foram realizadas sem reação e com temperatura da entrada de metano e de oxigênio de 300 K para 1000 interações. Após isso, foi ativada a reação com temperatura de entrada de metano e de oxigênio de 3000 K para 500 interações. Por fim, diminui-se a temperatura de entrada de metano e de oxigênio para 300 K por mais 3000 interações, até que a convergência fosse atingida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4 apresenta os perfis de temperatura para o caso 1 e para o caso 2 para as alturas a partir do atomizador de 100, 150 e 200 mm. Observa-se na Figura 4, que para o caso 2 a uma altura de 100 mm do atomizador, os perfis de temperatura dos jatos individuais ainda são visíveis pois o ponto de contato entre o jatos acontece a 200 mm a frente do atomizador. Com o aumento da altura acima de 200 mm, ambos os jatos se unem e formam uma distribuição com uma temperatura máxima. Em contraste, para o caso 1, a mistura ocorre antes, resultando em um perfil de temperatura com um máximo de temperatura no centro já com 100 mm de altura do atomizador.

A mistura é uma variável importante para avaliação da intensidade da mistura das nanopartículas formadas em cada atomizador do FSP de dupla chama. A análise da eficiência da mistura é realizada a partir da fração de mistura (ε) definida conforme Equação 2,

$$\varepsilon = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2} \quad (2)$$

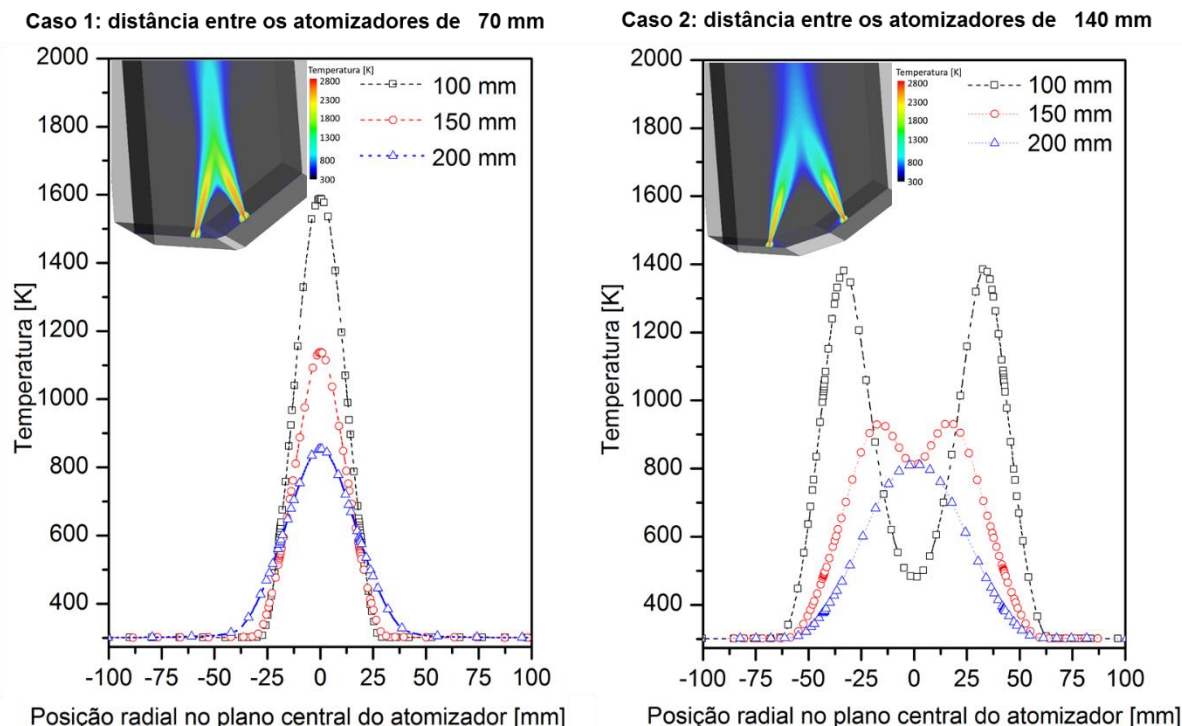


Figura 4 – Comparação das simulações para a distribuição espacial de temperatura de um reator de dupla chama com uma distância entre os atomizadores de 70 e 140 mm.

onde φ_1 e φ_2 são escalares que são transportados a partir da alimentação do atomizador 1 e 2, respectivamente. Fração de mistura igual a zero representa que há somente massa oriunda no atomizador 2 e fração de mistura igual a um representa que há somente massa oriunda no atomizador 1. Uma mistura completa resulta em uma fração de mistura igual a 0,5.

A Figura 5 apresenta os resultados das simulações das frações de mistura para o caso 1 e para o caso 2 para as alturas do atomizador de 100, 200 e 300 mm. Níveis adequados de mistura ($\varepsilon \approx 0,5$) são observados a partir de 200 mm de altura do atomizador para o caso 1. Já para o caso 2, observa-se que mesmo ao final do domínio, não é possível observar bons níveis de mistura, o que resultará provavelmente em formação de nanopartículas compostas não-homogêneas. Os perfis de frações de mistura mostram que para o caso 1, a 200 mm do atomizador, a fração de mistura fica entre 0,4 e 0,6. Já para o caso 2, mesmo a 300 mm, a fração de mistura fica entre 0,25 e 0,75, o que demonstra uma mistura não intensa.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Reatores de spray flamejantes com duas chamas apresentam-se como um método versátil para a produção de nanopartículas compostas. Com o objetivo de compreender com profundidade o comportamento do processo FSP de dupla chama, simulações numéricas baseadas nas técnicas de CFD foram realizadas. Foi possível obter dados do comportamento e da morfologia das chamas, além dos perfis de temperatura e de fração de mistura.

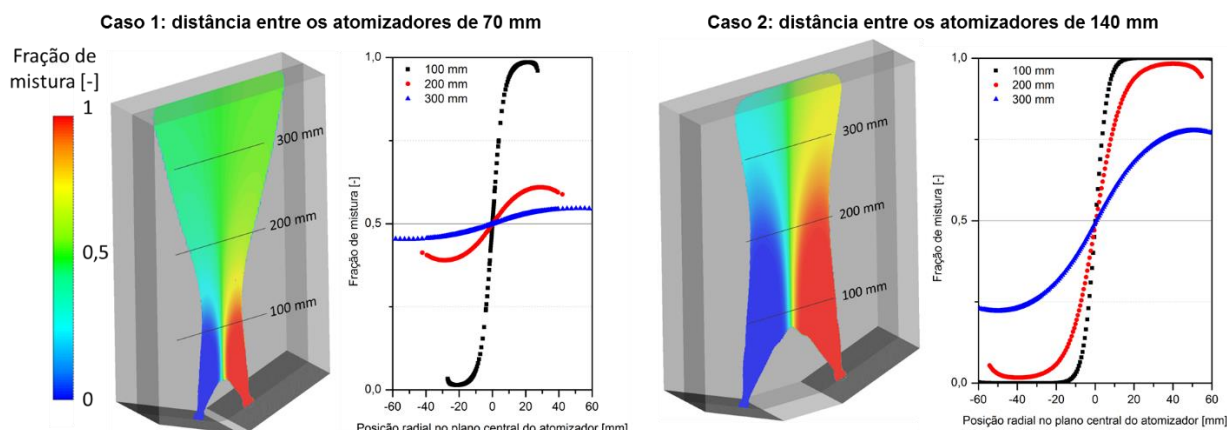


Figura 5 – Comparação das simulações para a fração de mistura de um reator de dupla chama com uma distância entre os atomizadores de 70 e 140 mm.

Os perfis de temperatura mostram que um máximo de temperatura no centro é atingido a uma altura 100 mm do atomizador para o caso 1. Os perfis de grau de mistura mostram que há uma mistura mais intensa para o caso 1 a uma altura de 200 mm do atomizador ao passo que para o caso 2 o mesmo nível de mistura não foi alcançado, mesmo ao final do domínio. Isto indica que nas condições estudadas, o caso 2 deve produzir nanopartículas compostas não homogêneas (distintas composições). Assim, conclui-se que para a produção de nanopartículas compostas, a distância de 70 mm entre os atomizadores (caso 1) seria a mais recomendada para o processo FSP de dupla chama visto que nenhum processo de aglomeração e sinterização ocorre além de 350 mm de altura devido às baixas temperaturas.

5. REFERÊNCIAS

- DUBEY, R., BHADRAIAH, K., RAGHAVAN, V. On the estimation and validation of global single-step kinetics parameters of ethanol-air oxidation using diffusion flame extinction data. *Combustion Science and Technology*, v. 458 183 (1), p. 43–50, 2011.
- GROSSMANN, H. Modellierung und Simulation von Mischungs- und Strömungszuständen im 2-Flammen FSP-Reaktor zur Herstellung von Nanopartikeln. 2011. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universität Bremen, Bremen, 2011.
- JONES, W. P., LINDSTEDT, R. P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, v. 73 (3), p. 233–249, 1988.
- LAINÉ, R. M., BARANWAL, R., HINKLIN, T., TREADWELL, D., SUTORIK, A., BICKMORE, C., WALDNER, K., NEO, S. S. Making nanosized oxide powders from precursors by flame spray pyrolysis. *Key. Eng. Mat.*, v. 159(1), p. 17–24, 1999.
- MÄDLER, L., KAMMLER, H. K., MUELLER, R., PRATSINIS, S. E. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *J. Aerosol Science*, v. 33 (2), p. 369–389, 2002.

- NORILER, D., ROSEBROCK, C., Pokhrel, S., MÄDLER, L., MEIER, H. F., FRITSCHING, U. Influence of atomization and spray parameters on the Flame Spray process for nanoparticle production. *Atomization and Sprays*, v. 24, no. 6, p. 495-524, 2014.
- PRATSINIS, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy Combustion Science*, v. 24 (3), p. 197–219, 1998.
- STARK, WENDELIN J.; MÄDLER, L. M. Flame synthesis of nanocrystalline ceria-zirconia: effect of carrier liquid. *Chem. Commun.* v. 0 (5), p. 588–589, 2003.
- STROBEL, R Two-nozzle flame synthesis of Pt/Ba/Al₂O₃ for NO_x storage, *Chem Mater*, v. 18, p. 2532-2537, 2006.
- TANI, T., WATANABE, N., TAKATORI, K., PRATSINIS, S. E. Morphology of oxide particles made by the emulsion combustion method. *J. the American Ceramic Society*, v. 86 (6), p. 898–904, 2003.
- TEOH, W.Y., AMAL, R. & MÄDLER, L. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale*, v. 2, p. 1324-1347, 2010.
- THIEBAUT, B. Flame Spray Pyrolysis: A Unique Facility for the Production of Nanopowders, *Platinum Metals Review*, v. 2, p. 149-151, 2011.