

## ANÁLISE ASSINTÓTICA PARA A COMBUSTÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO POR MECANISMO REDUZIDO

RAFAEL TORRES TEIXEIRA<sup>1</sup>; LETÍCIA MACHADO KAUFMANN<sup>2</sup>; RAFAELA SEHNEM<sup>3</sup>; DANIELA BUSKE<sup>4</sup>; RÉGIS SPEROTTO DE QUADROS<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – rafatteixeira@outlook.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – leticiamachadokaufmann@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, PPGMMAT – rafa-sehnem@hotmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – danielabuske@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – regis.quadros@ufpel.edu.br

### 1. INTRODUÇÃO

A geração de energia é indispensável para a vida moderna. A principal forma de produção energética vem de mecanismos de combustão, grande parte baseados em materiais fósseis que são altamente poluentes. Como alternativa surgem alguns hidrocarbonetos como metanol ( $CH_3OH$ ) e etanol ( $C_2H_5OH$ ), que além de diminuir o impacto ambiental, podem ser obtidos por fontes naturais. O etanol possui grande potencial como substituto para a gasolina enquanto o metanol é comumente utilizado na produção de biocombustíveis.

Segundo TURNS (2000), o estudo do mecanismo de reação do monóxido de carbono ( $CO$ ) se torna fundamental na oxidação de hidrocarbonetos e outros biocombustíveis. O monóxido de carbono é um submecanismo do etanol e metanol, sendo sua cadeia principal demonstrada conforme abaixo da linha pontilhada na Figura 1. Para a combustão, são necessárias onze espécies químicas e vinte e seis reações elementares, conforme o modelo proposto por MARINOV (1999).

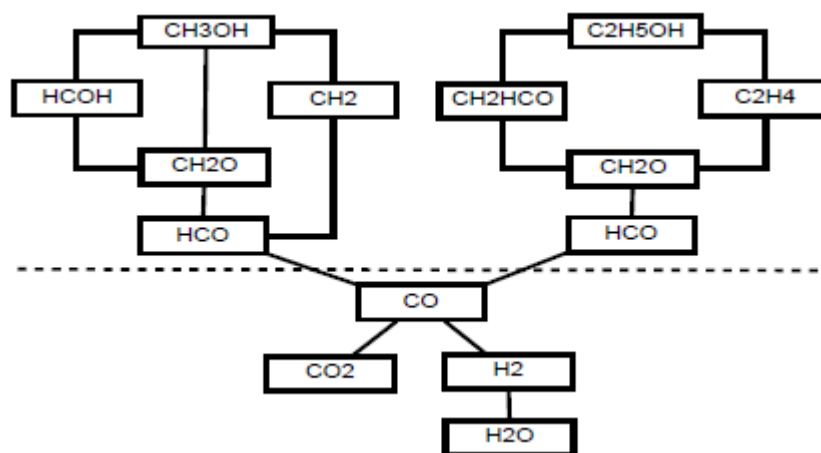


Figura 1: Cadeia principal de reação do Etanol ( $C_2H_5OH$ ), Metanol ( $CH_3OH$ ) e Monóxido de Carbono ( $CO$ ).

Fonte: DE BORTOLI et al, 2012.

A complexidade e o tamanho de alguns mecanismos faz com que as reações apresentem radicais altamente reativos que levam rigidez às equações (DE BORTOLI et al, 2012). Visando moderar a rigidez e reduzir o trabalho computacional, faz-se necessário que se desenvolvam mecanismos cinéticos reduzidos.

## 2. METODOLOGIA

Considerando as reações 1-20 (submecanismo hidrogênio-oxigênio), 111-114 (consumo de HCO) e 126 (consumo de CO) apresentadas por MARINOV (1999), tem-se o seguinte mecanismo esqueleto da Tabela 1 para a oxidação do monóxido de carbono:

Tabela 1: Mecanismo esqueleto para o monóxido de carbono (unidades:  $\text{mol}$ ,  $\text{cm}^3$ ,  $\text{s}$ ,  $K$ ,  $\text{cal/mol}$ ).

Reação	$A$	$\beta$	$E$
1. $OH + H_2 = H + H_2O$	$2.14E + 08$	1.52	3449
1b. $H + H_2O = OH + H_2$	$5.09E + 09$	1.3	18588
2. $O + OH = O_2 + H$	$2.02E + 14$	-0.40	0.00
3. $O + H_2 = OH + H$	$5.06E + 04$	2.67	6290
4. $H + O_2 + M = HO_2 + M$	$4.52E + 13$	0.00	0.00
5. $OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$2.13E + 28$	-4.83	3500
6. $H + HO_2 = OH + OH$	$1.50E + 14$	0.00	1000
7. $H + HO_2 = H_2 + O_2$	$6.63E + 13$	0.00	2126
8. $H + HO_2 = O + H_2O$	$3.01E + 13$	0.00	1721
9. $O + HO_2 = O_2 + OH$	$3.25E + 13$	0.00	0.00
10. $2OH = O + H_2O$	$3.57E + 04$	2.40	-2112
11. $H + H + M = H_2 + M$	$1.00E + 18$	-1.00	0.00
12. $H + OH + M = H_2O + M$	$2.21E + 22$	-2.00	0.00
13. $H + O + M = OH + M$	$4.71E + 18$	-1.00	0.00
14. $O + O + M = O_2 + M$	$1.89E + 13$	0.00	-1788
15. $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$4.20E + 14$	0.00	11982
16. $OH + OH + M = H_2O_2 + M$	$1.24E + 14$	-0.37	0.00
17. $H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	$1.98E + 06$	2.00	2435
18. $H_2O_2 + H = OH + H_2O$	$3.07E + 13$	0.00	4217
19. $H_2O_2 + O = OH + HO_2$	$9.55E + 06$	2.00	3970
20. $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$2.40E + 00$	4.04	-2162
111. $HCO + O_2 = HO_2 + CO$	$7.58E + 12$	0.00	410
112. $HCO + M = H + CO + M$	$1.86E + 17$	-1.00	17000
113. $HCO + OH = H_2O + CO$	$1.00E + 14$	0.00	0.00
114. $HCO + H = CO + H_2$	$1.19E + 13$	0.25	0
126. $CO + OH = CO_2 + H$	$9.42E + 03$	2.25	-2351

De acordo com TURNS (2000), a taxa com a qual a reação ocorre é diretamente proporcional às concentrações das espécies químicas reagentes, ou seja:

$$\frac{d[A]}{dt} = k(T)[A][B], \quad (1)$$

onde  $k$  é uma função da temperatura  $T$  e representa a velocidade específica de cada reação, sendo calculado por:

$$k = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (2)$$

com  $A$  sendo um fator de frequência,  $\beta$  o expoente da temperatura,  $E_A$  a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases, todos obtidos empiricamente. Nas reações onde a espécie está sendo produzida utiliza-se um sinal positivo, enquanto nas reações onde a espécie está sendo consumida, o sinal negativo. Como exemplo, a taxa de variação do hidrogênio será:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_1[OH][H_2] + k_{1B}[H][H_2O] - k_3[O][H_2] + k_7[H][HO_2] + k_{11}[H]^2[M] + k_{17}[H_2O_2] + k_{114}[HCO][H]. \quad (3)$$

Repetindo esse processo para as demais espécies químicas, tem-se um sistema de equação diferenciais ordinárias que podem determinar a concentração da espécie em qualquer tempo  $t$ . Como os valores de  $k$  tendem a apresentar ordens muito diferentes, isso indica que o sistema é rígido, ou seja, complexo de resolver numericamente.

A ideia principal da redução de mecanismos, aplicando análise assintótica, é validar a hipótese de estado estacionário para as espécies que são produzidas em reações lentas e consumidas em reações rápidas. Assim, sua concentração permanece baixa, não interferindo no processo de combustão.

As equações de balanço para o conjunto de reações do mecanismo esqueleto apresentado na Tabela 1 podem ser escritas como:

$$w_{H_2} = -w_1 + w_{1b} - w_3 + w_7 + w_{11} + w_{17} + w_{114}, \quad (4)$$

onde  $w_{C_i} = \frac{d[C_i]}{dt}$  representa a variação da concentração e  $w_j$ , a taxa da reação  $j$ . O sinal positivo indica que espécie aparece no lado direito da reação elementar, enquanto o sinal negativo indica que aparece no lado esquerdo. Repete-se o processo para todas as demais reações e espécies do mecanismo esqueleto.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tornando verdadeira a hipótese de estado estacionário para as espécies  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ , e  $HCO$ , seus operadores diferenciais ( $w_{C_i}$ ) são igualados a zero. As equações de balanço resultantes podem ser re combinadas, de forma que o resultado será um sistema de cinco equações algébricas.

$$w_6 = w_4 - w_5 - w_7 - w_8 - w_9 - w_{15} + w_{16} - w_{18} + w_{111}, \quad (5)$$

$$w_{12} = -w_1 + w_{1b} - 2w_2 + 2w_4 - 3w_5 - 2w_7 - w_8 - 2w_9 + w_{10}, \\ -2w_{14} - 3w_{15} - w_{16} + w_{17} + w_{19} + 2w_{111} - w_{126}, \quad (6)$$

$$w_{13} = -w_2 + w_3 + w_8 - w_9 + w_{10} - 2w_{14} - w_{19}, \quad (7)$$

$$w_{20} = w_{15} + w_{16} - w_{17} - w_{18} - w_{19}, \quad (8)$$

$$w_{113} = -w_{111} - w_{112} - w_{114}. \quad (9)$$

Essas equações podem ser representadas através das taxas  $w_I'$ ,  $w_{II}'$ ,  $w_{III}'$ .

$$w_I' = w_{126}, \quad (10)$$

$$w_{II}' = -w_2 + w_4 - w_5 - w_7 - w_9 - w_{14} - w_{15} + w_{111}, \quad (11)$$

$$w_{III}' = -w_1 + w_{1b} - 3w_2 - w_3 + 3w_4 - 3w_5 - 2w_7 - 3w_9 + w_{11} \\ -3w_{14} - 3w_{15} + w_{17} + 3w_{111} + w_{114} - w_{126}. \quad (12)$$

A combinação linear resulta nas seguintes equações:

$$w_{H_2} = +w_{I'} - 3w_{II'} + w_{III'} \quad (13)$$

$$w_H = +2w_{II'} - 2w_{III'} \quad (14)$$

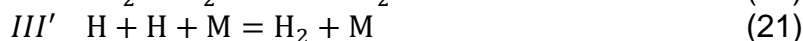
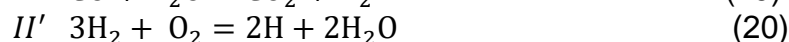
$$w_{O_2} = -w_{I'} \quad (15)$$

$$w_{H_2O} = -w_{I'} + 2w_{II'} \quad (16)$$

$$w_{CO} = -w_{I'} \quad (17)$$

$$w_{CO_2} = +w_{I'} \quad (18)$$

A estequiometria dessas equações de balanço resultará em um mecanismo reduzido para o monóxido de carbono, composto por três reações e seis espécies químicas, o que está de acordo com o mecanismo reduzido encontrado por DE BORTOLI et al (2012).



Nesse mecanismo, a reação  $I'$  representa o consumo total de  $CO$ , onde não há produção nem destruição de espécies intermediárias. A reação  $II'$  é a reação global dos radicais produzidos e consumo de oxigênio e a reação  $III'$  representa a reação de recombinação global com  $M$  sendo um catalisador.

A principal vantagem ao utilizar o mecanismo reduzido é a diminuição do gasto computacional, tornando viável a resolução do sistema de equações. A redução de tempo para resolver o sistema de equações diferenciais é de uma ordem de magnitude.

#### 4.CONCLUSÕES

Neste trabalho apresenta-se o mecanismo reduzido do monóxido de carbono utilizando análise assintótica. O mecanismo completo é composto por 26 reações elementares e 11 espécies químicas, enquanto o mecanismo reduzido tem 3 reações e 6 espécies. Utilizar mecanismos reduzidos favorece a construção do sistema de equações diferenciais com rigidez moderada, e tem como principal benefício a diminuição do tempo computacional envolvido, aproximadamente uma ordem de magnitude. Para os próximos trabalhos, pretende-se realizar a simulação numérica do monóxido de carbono e novos estudos sobre os mecanismos de combustão do etanol e do metanol.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DE BORTOLI, A.L.; ANDREIS G. S. L. Asymptotic Analysis for coupled Hydrogen, Carbon Monoxide, Methanol and Ethanol Reduced Kinetic Mechanisms. **Latin American Applied Research**, v. 42, p. 299-304, 2012.
- LAMBERT, J. D. **Numerical Methods for Ordinary Differential Systems: The Initial Value Problem**. Wiley, 1991.
- MARINOV, N. M. **A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation**. International Journal of Chemical Kinetics, v.31, p. 183-220, 1999.
- URNS, S. R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. Mc Graw-Hill series in mechanical engineering, 2000.