

## MODELAGEM DAS CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES NA COMBUSTÃO DO HIDROGÊNIO VIA MECANISMO REDUZIDO

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

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – leticiamachadokaufmann@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – rafatteixeira@outlook.com

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

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – regis.quadros@ufpel.edu.br

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – danielabuske@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Células de combustível, como o hidrogênio, são consideradas uma energia do futuro e uma tecnologia promissora em virtude de sua capacidade de armazenar energia e ao seu baixo peso molecular (2,02 g/mol). E segundo SOUZA (2012) o hidrogênio torna-se um combustível renovável e pode ainda ser produzido através da gaseificação do bagaço da cana-de-açúcar, ou retirado de fontes fósseis (gás natural, nafta).

O hidrogênio é mais limpo do que os combustíveis fósseis tradicionais (incluindo os ligados ao gás natural e carvão), porque nesses processos existe a emissão de gás carbônico, que contribui com o efeito estufa e o aquecimento da atmosfera. Na queima de hidrogênio tem-se a liberação de água e não de gás carbônico.

Existem ainda alguns obstáculos para a utilização do gás hidrogênio, pois nas condições ambientes de temperatura e pressão ele se encontra em estado gasoso e tem densidade muito pequena, o que dificulta seu transporte e armazenagem e eleva seus custos de implementação. No entanto o hidrogênio é uma espécie intermediária importante no principal caminho de oxidação do metanol (SEISER *et al.*, 2007).

Neste trabalho propõe-se uma estratégia para obter mecanismos cinéticos reduzidos usando as hipóteses de equilíbrio parcial e de estado estacionário; verifica-se os mecanismos reduzidos usando uma análise assintótica.

### 2. METODOLOGIA

A estratégia de redução proposta aqui é:

- Estimar a ordem de grandeza para as taxas de reação;
- Definir a cadeia principal;
- Aplicar as hipóteses o estado estacionário e do equilíbrio parcial;
- Justificar os pressupostos por análise assintótica.

A velocidade específica  $k$  de cada reação elementar é obtida pela relação:

$$k_k = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

onde  $A$  é o fator de frequência,  $T$  a temperatura,  $\beta$  o expoente de temperatura,  $E$  a energia de ativação e  $R$  a constante de gás. Com esses valores, estima-se a magnitude das taxas de reação e é definida uma cadeia principal para o processo de combustão.

Ao considerar as reações 1-20 (submecanismo da combustão de hidrogênio-oxigênio), apresentadas por MARINOV (1999), de acordo com a Tabela 1. Elas foram escolhidas com base na ordem de grandeza das taxas de reação e para estabelecer a cadeia principal. Com base no cálculo de velocidades específicas de cada reação elementar, com  $T = 800\text{ K}$ .

Tabela 1: unidades de coeficientes do mecanismo do hidrogênio  
(unidades:  $\text{mol}, \text{cm}^3, \text{s}, \text{K}$  e  $\text{cal} / \text{mol}$ ).

Reação	$A$	$\beta$	$E$
1. $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2.14\text{E} + 08$	1.52	3449
1b. $\text{H} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}_2$	$5.09\text{E} + 09$	1.30	18588
2. $\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$	$2.02\text{E} + 14$	-0.40	0
3. $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$5.06\text{E} + 04$	2.67	6290
4. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$4.52\text{E} + 13$	0.00	0
5. $\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.13\text{E} + 28$	-4.83	3500
6. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$1.50\text{E} + 14$	0.00	1000
7. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$6.63\text{E} + 13$	0.00	2126
8. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3.01\text{E} + 13$	0.00	1721
9. $\text{O} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}$	$3.25\text{E} + 13$	0.00	0
10. $2\text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3.57\text{E} + 04$	2.40	-2112
11. $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$1.00\text{E} + 18$	-1.00	0
12. $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2.21\text{E} + 22$	-2.00	0
13. $\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$	$4.71\text{E} + 18$	-1.00	0
14. $\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	$1.89\text{E} + 13$	0.00	-1788
15. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4.20\text{E} + 14$	0.00	11982
16. $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1.24\text{E} + 14$	-0.37	0
17. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1.98\text{E} + 06$	2.00	2435
18. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3.07\text{E} + 13$	0.00	4217
19. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	$9.55\text{E} + 06$	2.00	3970
20. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.40\text{E} + 00$	4.04	-2162

As espécies envolvidas no mecanismo são:  
 $\text{OH}, \text{H}_2, \text{H}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}, \text{O}_2, \text{HO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Assim o sistema de EDOs será dado por:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k_1[\text{OH}][\text{H}_2] + k_{1b}[\text{H}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{O}][\text{OH}] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] - k_5[\text{OH}][\text{HO}_2] + 2k_6[\text{H}][\text{HO}_2] + k_9[\text{O}][\text{HO}_2] - k_{10}[\text{OH}]^2 - k_{12}[\text{H}][\text{OH}][\text{M}] + k_{13}[\text{H}][\text{O}][\text{M}] - 2k_{16}[\text{OH}][\text{M}] + k_{18}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}] + k_{19}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}] - k_{20}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_1[\text{OH}][\text{H}_2] + k_{1b}[\text{H}][\text{H}_2\text{O}] - k_3[\text{O}][\text{H}_2] + k_7[\text{H}][\text{HO}_2] + k_{11}[\text{H}][\text{H}][\text{M}] + k_{17}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{OH}] - k_4[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] + k_5[\text{OH}][\text{HO}_2] + k_7[\text{H}][\text{HO}_2] + k_9[\text{O}][\text{HO}_2] \quad (4)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[OH][H_2] - k_{1b}[H][H_2O] + k_2[O][OH] + k_3[O][H_2] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & - k_4[H][O_2][M] - k_6[H][HO_2] - k_7[H][HO_2] - k_8[H][HO_2] \\ & - 2k_{11}[H][H][M] - k_{12}[H][OH][M] - k_{13}[H][O][M] \\ & - k_{17}[H_2O_2][H] - k_{18}[H_2O_2][H] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[OH][H_2] - k_{1b}[H][H_2O] + k_5[OH][HO_2] + k_8[H][HO_2] + k_{10}[OH]^2 + k_{12}[H][OH][M] + k_{18}[H_2O_2][H] + k_{20}[H_2O_2][OH]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -k_2[O][OH] - k_3[O][H_2] - k_9[O][HO_2] + k_{10}[OH]^2 - k_{13}[H][O][M] - 2k_{14}[O][O][M] - k_{19}[H_2O_2][O] \quad (7)$$

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = k_4[H][O_2][M] - k_5[OH][HO_2] - k_6[H][HO_2] - k_7[H][HO_2] - k_8[H][HO_2] - k_9[O][HO_2] - 2k_{15}[HO_2][HO_2] + k_{17}[H_2O_2][H] + k_{19}[H_2O_2][O] + k_{20}[H_2O_2][OH] \quad (8)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{15}[HO_2][HO_2] + k_{16}[OH][M] - k_{17}[H_2O_2][H] - k_{18}[H_2O_2][H] - k_{19}[H_2O_2][O] - k_{20}[H_2O_2][OH] \quad (9)$$

Consideraremos  $L(i)$  um operador diferencial linear aplicado à concentração da espécie  $i$  e  $w_k$  representa a taxa de reação da reação  $k$ . O sinal de mais se refere a espécies que aparecem no lado direito de uma reação elementar (produto), enquanto o sinal de menos se refere a espécies à esquerda (reagente).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assumindo a hipótese de estado estacionário para as espécies  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  e  $H_2O_2$ , seus operadores diferenciais  $L$  são iguais a zero, o que leva a quatro equações algébricas entre as taxas de reação.

$$L(OH) = -w_1 + w_{1b} - w_2 + w_3 - w_5 + 2w_6 + w_9 - 2w_{10} - w_{12} + w_{13} - 2w_{16} + w_{18} + w_{19} - w_{20} \quad (10)$$

$$L(HO_2) = w_4 - w_5 - w_6 - w_7 - w_8 - w_9 - 2w_{15} + w_{17} + w_{19} + w_{20} \quad (11)$$

$$L(H_2O_2) = w_{15} - w_{16} - w_{17} - w_{18} - w_{19} - w_{20} \quad (12)$$

$$L(O) = -w_2 - w_3 - w_9 + w_{10} - w_{13} - 2w_{14} - w_{19} \quad (13)$$

De  $L(O)$  isolando  $w_{13}$ , temos:

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

De  $L(H_2O_2)$  isolando  $w_{20}$ , temos:

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

De  $L(HO_2)$  isolando  $w_6$ , temos:

$$w_6 = w_4 - w_5 - w_7 - w_8 - w_9 - 2w_{15} + w_{17} + w_{19} + w_{20}. \quad (16)$$

Usando a equação (15), então:

$$w_6 = w_4 - w_5 - w_7 - w_8 - w_9 - w_{15} + w_{16} - w_{18}. \quad (17)$$

De  $L(OH)$  isolando  $w_{12}$ , temos:

$$w_{12} = -w_1 + w_{1b} - w_2 + w_3 - w_5 + 2w_6 + w_9 - 2w_{10} + w_{13} - 2w_{16} + w_{18} + w_{19} - w_{20}. \quad (18)$$

Usando as equações (14), (15) e (17), então:

$$w_{12} = -w_1 + w_{1b} - 2w_2 - 3w_3 - 2w_7 - w_8 - 2w_9 - w_{10} - 2w_{14} - 3w_{15} - w_{16} + w_{17} + w_{19}. \quad (19)$$

Fazendo as taxas:

$$W_{II'} = -w_2 + w_4 - w_5 - w_7 - w_9 - w_{14} - w_{15} \quad (20)$$

$$W_{III'} = -w_1 + w_{1b} - 3w_2 - w_3 + 3w_4 - 3w_5 - 2w_7 - 3w_9 + w_{11} - 3w_{14} - 3w_{15} + w_{17}. \quad (21)$$

Têm-se as seguintes combinações lineares:

$$L(H_2) = -3W_{II'} + W_{III'} \quad (22)$$

$$L(H_2O) = -W_{II'} + 2W_{III'} \quad (23)$$

$$L(H) = +2W_{II'} - W_{III'} \quad (24)$$

$$L(O_2) = -W_{III'} \quad (25)$$

A estequiometria destas equações corresponde às reações do mecanismo reduzido:



#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feita uma simplificação do mecanismo de combustão do hidrogênio de 21 reações e 8 espécies para 2 reações e 4 espécies obtendo uma redução de tempo computacional de aproximadamente uma ordem de magnitude. Como perspectiva futura pretende-se simular numericamente o mecanismo reduzido a fim de obter maiores informações sobre o processo de combustão.

#### 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,n1, p. 299-304, 2012.

MARINOV, N.M., A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. **Int J. Chem Kinet.**, Nova Jersey, v31,n1,p.183-220,1999.

SEISER,R. HUMER,S., SESHADRI,K. e PUCHER, E., "Experimental investigation of methanol and ethanol flames in nonuniform flows." **Proc. Combust. Inst.**, Pittsburgo, v31,n1,p.1173-1180,2007.

SOUZA,L. Combustível Hidrogênio; **Brasil Escola**. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/combustivel-hidrogenio.htm>>. Acesso em 1 de setembro de 2017.