

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

**LETÍCIA MACHADO KAUFMANN¹; RAFAEL TORRES TEIXEIRA²; RAFAELA
SENHEM³, RÉGIS SPEROTTO DE QUADROS⁴, DANIELA BUSKE⁵**

¹*Universidade Federal de Pelotas – leticiamachadokaufmann@hotmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – rafatteixeira@outlook.com*

³*Universidade Federal de Pelotas, PPGMMAT – rafa-sehnem@hotmail.com*

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

⁵*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, β 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 $T = 800 K$.

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

Reação	A	β	E
1. $OH + H_2 = H + H_2O$	2.14E + 08	1.52	3449
1b. $H + H_2 = OH + H_2$	5.09E + 09	1.30	18588
2. $O + OH = O_2 + H$	2.02E + 14	-0.40	0
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
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
10. $2OH = O + H_2O$	3.57E + 04	2.40	-2112
11. $H + H + M = H_2 + M$	1.00E + 18	-1.00	0
12. $H + OH + M = H_2O + M$	2.21E + 22	-2.00	0
13. $H + O + M = OH + M$	4.71E + 18	-1.00	0
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
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

As espécies envolvidas no mecanismo são: $OH, H_2, H, H_2O, O, O_2, HO_2$ e H_2O_2 . Assim o sistema de EDOs será dado por:

$$\frac{d[OH]}{dt} = -k_1[OH][H_2] + k_{1b}[H][H_2O] - k_2[O][OH] + k_3[O][H_2] \\ - k_5[OH][HO_2] + 2k_6[H][HO_2] + k_9[O][HO_2] - k_{10}[OH]^2 \quad (2) \\ - k_{12}[H][OH][M] + k_{13}[H][O][M] - 2k_{16}[OH][M] \\ + k_{18}[H_2O_2][H] + k_{19}[H_2O_2][O] - k_{20}[H_2O_2][OH]$$

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

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[O][OH] - k_4[H][O_2][M] + k_5[OH][HO_2] + k_7[H][HO_2] \quad (4) \\ + k_9[O][HO_2]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} &= k_1[OH][H_2] - k_{1b}[H][H_2O] + k_2[O][OH] + k_3[O][H_2] & (5) \\ &\quad - k_4[H][O_2][M] - k_6[H][HO_2] - k_7[H][HO_2] - k_8[H][HO_2] \\ &\quad - 2k_{11}[H][H][M] - k_{12}[H][OH][M] - k_{13}[H][O][M] \\ &\quad - k_{17}[H_2O_2][H] - k_{18}[H_2O_2][H] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O]}{dt} &= k_1[OH][H_2] - k_{1b}[H][H_2O] + k_5[OH][HO_2] + k_8[H][HO_2] & (6) \\ &\quad + k_{10}[OH]^2 + k_{12}[H][OH][M] + k_{18}[H_2O_2][H] \\ &\quad + k_{20}[H_2O_2][OH] \end{aligned}$$

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

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

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

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.

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

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

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

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

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:

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

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.**, Pitsburgho, v31,n1,p.1173-1180,2007.

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