

MODELAGEM PARA A COMBUSTÃO DO ETANOL VIA MECANISMO REDUZIDO

RAFAEL TORRES TEIXEIRA¹; DANIELA BUSKE²; RÉGIS SPEROTTO DE
QUADROS³

¹Universidade Federal de Pelotas – rafatteixeira@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – danielabuske@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – quadros99@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Sistemas de produção de energia baseados em métodos de combustão são responsáveis pela maior parte da produção energética no século XXI, chegando a representar quase 80% da matriz energética mundial (GOLDEMBERG, 2009). As matérias-primas utilizadas nesse processo provem, em sua grande maioria, de fontes fósseis, sendo as mais comuns petróleo, carvão e gás, tendo como característica a alta emissão de poluentes que contribuem significativamente no fenômeno de aquecimento global.

Pesquisas baseadas em fontes de combustão renováveis se disseminaram pelo mundo nos últimos anos. Entre as opções disponíveis, o etanol (C_2H_5OH) apresenta a maior viabilidade e sucesso comercial, quando comparado a outros biocombustíveis. Além de contar com o apoio de políticas governamentais para seu uso, o etanol pode ser produzido através de matérias-primas de baixo custo, como a cana-de-açúcar, cujo Brasil é um grande produtor (GOLDEMBERG, 2009). O etanol já vem a alguns anos substituindo a gasolina em misturas como o E85 e o E95, apresenta um balanço energético positivo e redução de 90% na emissão de poluentes, quando em comparação com a gasolina.

Para a combustão do etanol, MARINOV (1999) propôs um modelo cinético químico, composto de 372 reações elementares e 56 espécies químicas. Cada reação elementar do mecanismo apresenta coeficientes com grande variação de ordem, o que de acordo com TURANYI (2014), produz um sistema de equações diferenciais ordinárias muito rígido. Sistemas de EDO's que apresentam essa característica tem sua simulação numérica complexa, com um elevado custo computacional. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de mecanismos cinéticos reduzidos, com rigidez moderada, mantendo assim uma boa predição de dados e as características do mecanismo completo.

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma estratégia de redução para obtenção de mecanismos cinéticos químicos reduzidos com rigidez moderada e a aplicação desta estratégia para a obtenção de um mecanismo reduzido de oxidação do etanol, justificado por meio de uma análise assintótica.

2. METODOLOGIA

Segundo DE BORTOLI et al. (2012), pode-se obter uma redução para um mecanismo cinético químico através de 4 etapas:

- I. Estimar a ordem de magnitude da velocidade específica das reações elementares;

- II. Definir a cadeia principal e identificar suas reações;
- III. Aplicar as hipóteses de estado estacionário e equilíbrio parcial;
- IV. Justificar essas hipóteses e o mecanismo reduzido através de uma análise assintótica.

Considerando a cadeia principal de reação para o etanol proposta por VAZ (2013), baseadas no modelo cinético apresentado por MARINOV (1999), tem-se o seguinte mecanismo esqueleto para a oxidação do etanol:

Número	Reação	A	β	E
1	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$2,14 \times 10^{+08}$	1,52	3449
11	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,00 \times 10^{+18}$	-1	0
24	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$4,19 \times 10^{+06}$	2	2547
29	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	$8,00 \times 10^{+13}$	0	0
88	$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	$7,00 \times 10^{+13}$	0	0
109	$CH_2O + M \rightarrow HCO + H + M$	$3,31 \times 10^{+16}$	0	81000
114	$HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$1,19 \times 10^{+13}$	0,25	0
126	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$9,42 \times 10^{+03}$	2,25	-2351
128	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	$2,53 \times 10^{+12}$	0	47688
132	$C_2H_5OH + M \rightarrow C_2H_4 + H_2O + M$	$2,79 \times 10^{+13}$	0,09	66136
133	$C_2H_5OH + M \rightarrow CH_3HCO + H_2 + M$	$7,24 \times 10^{+11}$	0,095	91007
172	$CH_3HCO + CH_3 \rightarrow CH_2HCO + CH_4$	$2,45 \times 10^{+01}$	3,15	5727
175	$CH_3HCO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2$	$1,00 \times 10^{+14}$	0	42200
180	$CH_2HCO + O_2 \rightarrow CH_2O + CO + OH$	$3,00 \times 10^{+10}$	0	0
185	$CH_2HCO + M \rightarrow CH_2CO + H + M$	$1,81 \times 10^{+43}$	-9,61	45868
208	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$	$1,80 \times 10^{+14}$	0	87000
230	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCCO + OH$	$4,00 \times 10^{+07}$	1,5	30100
231	$C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H + M$	$4,20 \times 10^{+16}$	0	107000
241	$CH_3CO + M \rightarrow CH_3 + CO + M$	$3,00 \times 10^{+12}$	0	16722
248	$CH_2CO + M \rightarrow CH_2 + CO + M$	$3,00 \times 10^{+14}$	0	70980
252	$C_2H + O_2 \rightarrow CO + CO + H$	$9,04 \times 10^{+12}$	0	-457
254	$HCCO + H \rightarrow CH_2 + CO$	$1,00 \times 10^{+14}$	0	0

Figura 1: Taxas de reação da cadeia principal para oxidação do etanol.

Fonte: VAZ (2013).

Para o calcular a velocidade específica k para cada reação elementar, TURNS (2000) define a seguinte relação:

$$k = AT^{\beta} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right), \quad (1)$$

onde A é um fator de probabilidade, β o expoente da temperatura, E_A a energia de ativação e R a constante universal dos gases, todos parâmetros obtidos empiricamente.

A taxa com a qual a reação ocorre é diretamente proporcional às concentrações das espécies químicas reagentes, ou seja:

$$\frac{d[A]}{dt} = k(T)[A][B]. \quad (2)$$

Para o conjunto de reações apresentado na Figura 1, podemos definir as equação de balanço para cada uma das espécies presentes como:

$$L[X_{H_2}] = -\omega_1 + \omega_{11} - \omega_{88} + \omega_{114} + \omega_{133} + \omega_{208}. \quad (3)$$

$L[X_c]$ denota um operador linear diferencial e $w_r = k_r[A][B]$ a taxa de reação r . O sinal positivo está relacionado com as espécies que estão sendo produzidas, presentes no lado direito da reação, enquanto o sinal negativo indica as espécies que estão consumidas e que aparecem no lado esquerdo da reação. Para as demais espécies que constituem o mecanismo, o processo é análogo, levando a um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem.

Esse sistema de EDO's descreve o comportamento das concentrações a partir de uma condição inicial tal que:

$$\frac{d[X_c]}{dt} = f(X_c, k), \text{ com } X(t_0) = X_0. \quad (4)$$

A análise assintótica faz o estudo de comportamentos limitantes, consistindo na aproximação de algumas espécies pela hipótese de estado estacionário. Conforme TURNS (2000), a hipótese de estado estacionário é válida em um sistema homogêneo, para as espécies intermediárias que são produzidas em reações lentas e consumidas em reações rápidas. Dessa maneira suas concentrações permanecem pequenas, podendo ser descartadas sem provocar alterações significativas no processo de oxidação.

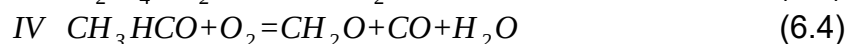
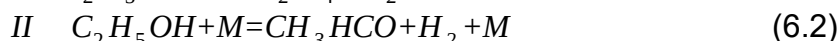
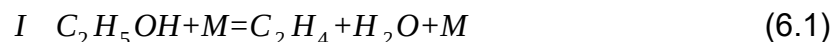
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicando a hipótese de estado estacionário para as espécies CH_2 , CH_3 , CH_4 , CH_2CO , CH_2HCO , CH_3CO , C_2H , HCO , $HCCO$, HO_2 , O , OH , iguale-se os operadores dessas espécies a zero, resultando em 13 equações algébricas que podem ser re combinadas convenientemente.

Introduzindo novas taxas de reação ω_I , ω_{II} , ω_{III} , ω_{IV} , ω_V , ω_{VI} , ω_{VII} , ω_{VIII} de acordo com as equações re combinadas, pode-se obter as seguintes combinações lineares para as espécies químicas resultantes. Como exemplo, temos a taxa de variação para o espécie do etanol dada por:

$$L[X_{C_2H_5OH}] = -\omega_I - \omega_{II} \quad (5)$$

A estequiometria dessas equações de balanço resultará em um mecanismo reduzido para o etanol, composto por oito reações elementares e dez espécies químicas, o que está de acordo com o mecanismo reduzido encontrado por VAZ (2013).





As reações *I* e *II* representam a decomposição do etanol (C_2H_5OH) formando etileno (C_2H_4) e o acetaldeído (CH_3HCO), enquanto as reações *III* e *IV* representam respectivamente, o consumo dessas espécies e a formação de monóxido de carbono (CO) e formaldeído (CH_2O). A reação *V* representa o consumo de (CH_2O) e é o outro caminho de formação da espécie do monóxido de carbono (CO). Como alguns hidrocarbonetos e álcoois seguem uma hierarquia lógica (DE BORTOLI et. al, 2012), as reações *VI*, *VII* e *VIII* representam o sub mecanismo de combustão do monóxido de carbono (CO) e o sub mecanismo de reação do hidrogênio (H_2).

A principal vantagem ao utilizar mecanismos reduzidos é obter a redução do gasto computacional, o que viabiliza a resolução numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias. A redução de tempo para obter a solução é de duas ordens de magnitude, de modo que o número de equações decresce em mesmo número.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentado uma estratégia de redução para um mecanismo cinético químico para a combustão do etanol. O mecanismo completo era composto de 372 reações e 56 espécies químicas, enquanto o mecanismo reduzido possui 8 reações e 10 espécies químicas. Este trabalho contribui para um melhor entendimento das equações governantes do mecanismo, além de possibilitar o estudo e a aplicação dessa estratégia de redução para mecanismos de combustão de biocombustíveis de cadeia mais elevada como o biodiesel. A redução no número de etapas em que a reação de combustão ocorre faz com que a rigidez do sistema de equações diferenciais ordinárias seja reduzida significativamente, tornando viável simulações numéricas do etanol, com a redução tempo computacional em aproximadamente duas ordens de magnitude. Para os próximos trabalhos, pretende-se realizar a implementação computacional do mecanismo proposto visando obter a modelagem numérica de chamas difusivas do etanol.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DE BORTOLI, A.; ANDREIS, G. Asymptotic analysis for coupled hydrogen, carbon monoxide, methanol and ethanol reduced kinetic mechanisms. **Latin American Applied Research**, v.42, n.3, p.299–304, 2012.
- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v.32, n. 3, p.582-587, 2009.
- MARINOV, N.M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v.31, p. 183-220, 1999.
- TURÁNYI, T.; TOMLIN, A. S. **Analysis of kinetic reaction mechanisms**. Springer, 2014.
- URNS, S. R. **An introduction to combustion**. Boston: M cGraw Hill, 2000.
- VAZ, Franciele Aparecida. **Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas de Etanol**. 2013. 120 pf. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2013.