

ANÁLISE DO MECANISMO COMPLETO DO BUTANO PARA OBTENÇÃO DE UM MECANISMO CINÉTICO REDUZIDO

VINÍCIUS TORRES MARQUES¹; RÉGIS SPEROTTO DE QUADROS²; ³LETÍCIA MACHADO KAUFMANN

¹Universidade Federal de Pelotas - UFPel – vini.torres.96@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – UFPel – quadros99@gmail.com

³Univeridade Federal de Pelotas – UFPel – letimachadokaufmann@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das maiores preocupações do ser humano tem sido o aquecimento global. Com isso, um tópico importante na preservação do meio ambiente tem sido a formação de poluentes durante a combustão. Com o intuito de conscientizar as pessoas e reduzir a emissão de gases surgiu o Protocolo de Kyoto, que é um tratado internacional que tem como principal objetivo fazer com que os países industrializados assumissem um compromisso com a redução de emissão de gases poluentes.

Para otimizar o comportamento operacional de dispositivos de combustão, têm sido usados mecanismos cinéticos químicos juntamente com códigos computacionais para projetar um sistema mais limpo e eficiente. Além de facilitar na minimização da formação de subprodutos e de substâncias poluentes, a incorporação completa de processos químicos em modelos para processos industriais também maximiza a eficiência e qualidade do produto. Um dos principais objetivos atualmente da matemática aplicada voltada para a parte de química é contribuir com a proteção do meio ambiente. Logo, procura-se estudar formas de evitar as grandes emissões de poluentes na atmosfera visando a minimização desses subprodutos e poluentes gerados pela combustão.

O butano (C_4H_{10}) ou n-butano é um gás incolor e inodoro altamente inflamável que é obtido pelo aquecimento do petróleo e do gás natural. Assim, ele é um derivado do petróleo e, portanto, é uma fonte de energia não renovável. O butano é utilizado para aquecimento e como combustível, sendo mais comum nos botijões de gás para cozinha. Além disso o uso do butano é muito variável: combustível de isqueiros, matéria-prima na produção de borracha sintética, aquecimento de piscinas e saunas, entre outros.

A combustão do butano é de interesse para aplicações práticas e também por sua importância para a oxidação de hidrocarbonetos de ordem superior. Por exemplo, turbinas a gás estão em alta demanda na indústria de geração de energia. Apesar do butano não poder ser um combustível propriamente para uso, quantidades significativas de C_4H_{10} estão presentes no gás natural liquefeito (GNL). Logo, o estudo das reações químicas envolvidas em sua combustão é de grande importância para compreender a cinética química e assim evitar problemas em sistemas de combustão de motores como o flashback (propagação devido a instabilidades na combustão), o blow off (desaparecimento da chama), e a autoignição indesejada.

É importante conhecer os mecanismos completos, porém as simulações computacionais se tornam muito complexas devido a existência de radicais altamente reativos devido às diferenças nas escalas de tempo das conversões entre espécies. Consequentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos reduzidos com

menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e a abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados (LU; LAW, 2006) (ANDREIS, 2011). Para obter um mecanismo de redução para o butano, C_4H_9 , C_2H_3 , CH_3 , C_4H_8O , $CHCO$, CH_2 , CHO e CH_2O são considerados estar em estado estacionário.

2. METODOLOGIA

A seguir será apresentada a estratégia usada para se obter o mecanismo reduzido do butano, que será dividida em quatro etapas: taxa de reação, cadeia principal, hipótese de estado estacionário e de equilíbrio parcial e análise assintótica.

a) Taxa de reação

Para cada reação que acontece no mecanismo do butano utilizaremos a seguinte equação, para determinar a velocidade k :

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

onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β o expoente de temperatura, E_A a energia de ativação e R a constante universal dos gases (PETERS, 1983).

b) Cadeia principal

A cadeia principal será definida através dos cálculos das velocidades realizadas no item anterior gerado pelo mecanismo completo do butano, com 54 espécies e 288 reações (FROLOV, 2006).

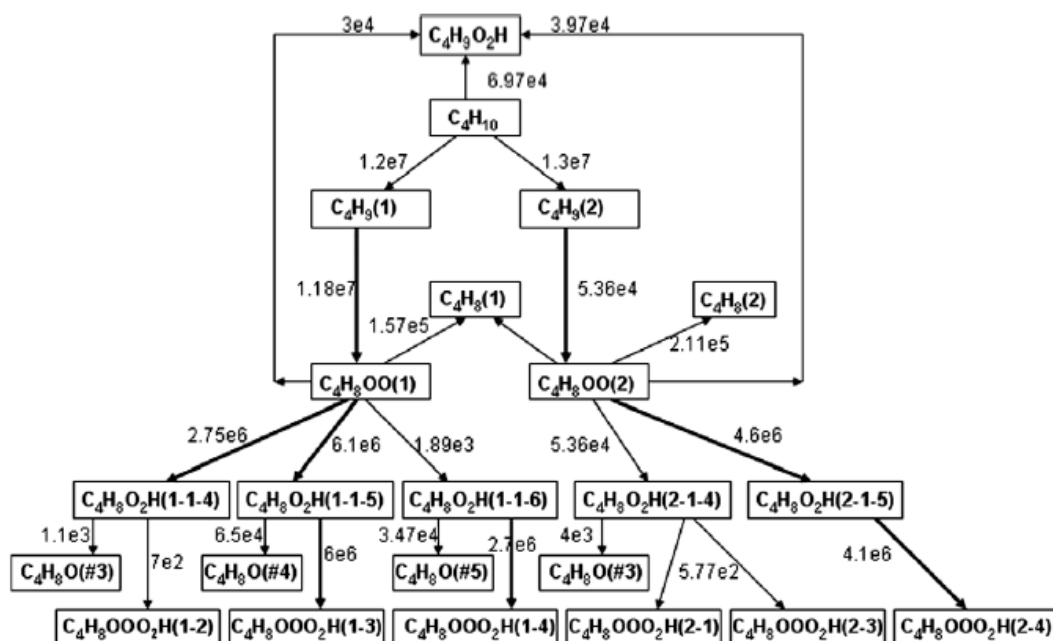


Figura 1: Caminho preferencial para a combustão do butano.

c) Hipóteses de estado estacionário e de equilíbrio parcial

Em um sistema homogêneo, a hipótese de estado estacionário é válida para espécies intermediárias que são produzidas por reações lentas

e consumidas por reações rápidas, o que faz com que suas concentrações permaneçam pequenas (TURNS, 2000). A hipótese do equilíbrio parcial é justificada quando as velocidades das reações de ida e retorno são muito maiores do que as velocidades específicas do mecanismo (PETERS, 1998).

d) Análise assintótica

A análise assintótica vai consistir em assumir o estado estacionário para determinadas espécies, obtendo entre as taxas de reações, equações algébricas. Desse modo, o mecanismo reduzido será determinado através das estequiometrias dessas reações (ANDREIS, 2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

$L_{(i)}$ é operador diferencial aplicado a concentração da espécie i e w_k representa a taxa da reação k , sendo $w_i = k_i [A][B]$. Considera-se o sinal positivo para as espécies do lado direito da reação (produto) e o sinal negativo para as espécies do lado esquerdo da reação (reagente).

As espécies envolvidas neste mecanismo são:

$C_4H_{10}, H, O_2, C_4H_9, HO_2, OH, H_2O, H_2, O, H_2O_2, C_4H_8, CH_3, C_3H_7, C_2H_5, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_9O_2, CH_3O_2, CH_3O_2H, C_2H_5O_2, C_2H_5O_2H, C_3H_7O_2, C_3H_7O_2H, C_4H_9O_2H, C_4H_9O, H_2CO, C_4H_7, CH_3CHO, C_2H_5CHO, C_3H_5, CO, CH_3O, C_4H_8O, C_2H_5O, C_3H_7O, C_4H_{10}O_2, HCO, C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2, CH_3CO, C_4H_7O, C_2H_5CO, C_2H_3$.

Dessa maneira, o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO'S) será dado por 42 EDO'S, como por exemplo:

$$L(C_4H_{10}) = -w_1 - w_2 - w_3 - w_4 - w_5 - w_9 - w_{10} - w_{11} - w_{18} - w_{19} - w_{20} - w_{21} - w_{38} + w_{39} + w_{40} \quad (2)$$

1	$C_4H_{10} + O_2 = C_4H_9 + HO_2$
2	$C_4H_{10} + OH = C_4H_9 + H_2O$
3	$C_4H_{10} + H = C_4H_9 + H_2$
4	$C_4H_{10} + O = C_4H_9 + OH$
9	$C_4H_{10} = H + C_4H_9$
10	$C_4H_{10} = CH_3 + C_3H_7$
11	$C_4H_{10} = C_4H_5 + C_2H_5$
18	$C_4H_{10} + CH_3O_2 = C_4H_9 + CH_3O_2H$
19	$C_4H_{10} + C_2H_5O_2 = C_4H_9 + C_2H_5O_2H$
20	$C_4H_{10} + C_3H_7O_2 = C_4H_9 + C_3H_7O_2H$
21	$C_4H_{10} + C_4H_9O_2 = C_4H_9 + C_4H_9O_2H$
38	$C_4H_9 + C_2H_5 = C_4H_{10} + C_2H_4$
39	$C_4H_9 + C_3H_7 = C_4H_{10} + C_3H_6$
40	$C_4H_9 + C_4H_9 = C_4H_{10} + C_4H_8$

Tabela 1: Reações do mecanismo esqueleto do butano em que aparecem o C_4H_{10} .

$$L(H_2O) = w_2 + w_8 + w_{57} + w_{65} \quad (3)$$

2	$C_4H_{10} + OH = C_4H_9 + H_2O$
8	$C_4H_9 + OH = C_4H_8 + H_2O$
57	$C_4H_8O + OH = C_4H_7O + H_2O$
65	$C_4H_8 + OH = C_4H_7 + H_2O$

Tabela 2: Reações do mecanismo esqueleto do butano em que aparecem o H_2O .

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a análise da cadeia principal do butano com o intuito de obter-se a hipótese de estado estacionário para as espécies da cadeia principal do butano. Como perspectiva futura pretende-se obter o mecanismo reduzido do butano e simular numericamente esse mecanismo reduzido a fim de verificar qual conjunto de reações e espécies possui uma melhor representação química para o problema e assim obter maiores informações sobre o processo de combustão do butano.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.L. De Bortoli; ANDREIS, G. S. L. Asymptotic Analysis for coupled Hydrogen, Carbon Monoxide, Methanol and Ethanol Reduced Kinetic Mechanisms. Latin American Applied Research, 42 (2012) 299-304.
- FREITAS, E., Protocolo de Kyoto, Brasil Escola, (2018).
- FROLOV, S. M.; BASEVICH, V. Ya.; BELYAEV, A. A.; PASMANN, H. J., "Detailed reaction mechanism of n-butane oxidation", Delft University of Technology, Delft, The Netherlands (2006).
- LU, T.; LAW, C. K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n heptane and iso octane. Combustion and Flame, v. 144, p. 24-36, 2006.
- MARTINS, I. P. Redução Sistemática de Mecanismos Cinéticos de Combustão. 89 p. Dissertation (Mestrado) — UFRGS, Porto Alegre, Maio 2011.
- PETERS, N; ROGG, B Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems, Springer-Verlag, 15 (1993) 148-156.
- SEHNEM, R. "Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano", Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática) - Universidade Federal de Pelotas, (2018) 24-46.
- URNS, S. R., An introduction to combustion. Boston: M cGraw Hill, (2000).