

DESENVOLVIMENTO DE UM MECANISMO REDUZIDO PARA SIMULAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DO ETANOL

DANIELI MORALES DE LIMA MARTINS¹; REGIS SPEROTTO DE QUADROS²

¹Universidade Federal de Pelotas, PPGMMAT – daniellymoraeslima@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – quadros99@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As fontes de energia tornaram-se fatores determinantes na qualidade de vida em todas as etapas da história humana, tendo em vista que elas promovem o desenvolvimento social e econômico, estabelecendo a estrutura de cada sociedade. Dentre as clássicas fontes energéticas, tem-se a predominância de combustíveis fósseis, basicamente gás natural, petróleo e carvão, que são resultantes da decomposição da matéria orgânica depositada há milhões de anos no solo.

Embora imensas, as reservas de combustíveis fósseis são limitadas. Para reduzir a demanda sobre esses combustíveis, estão sendo estudados os biocombustíveis por serem renováveis e reduzirem a emissão de gases que provocam o efeito estufa.

Os principais biocombustíveis utilizados atualmente são etanol, metanol, biogás e o biodiesel. O etanol é um composto químico de fórmula C₂H₅OH, também chamado de álcool etílico ou simplesmente álcool. Caracteriza-se por ser um líquido incolor, inflamável, de odor característico e com ponto de fusão em -114°C e de ebulição em 78,4°C, sendo menos inflamável e menos tóxico do que a gasolina e o diesel (ANDREIS, 2011).

O mecanismo de oxidação do etanol consiste de 56 espécies e 372 reações reversíveis (VAZ, 2013). Do ponto de vista teórico, é importante conhecer os mecanismos completos, contudo mecanismos cinéticos reduzidos são preferidos, pois os mesmos reduzem a rigidez do sistema, a dimensão e, em consequência o tempo computacional de processamento e armazenamento dos dados necessários para uma simulação numérica.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção do mecanismo reduzido do etanol, através do método de redução sistemático. Os resultados numéricos foram obtidos por meio de um método semi-implícito de quarta ordem.

2. METODOLOGIA

A cinética química é a parte da ciência química que se dedica ao estudo quantitativo das taxas de reações químicas e dos fatores das quais elas dependem.

A taxa de reação pode ser expressa como a rapidez com que os reagentes são consumidos ou a rapidez com que os produtos são formados. A taxa molar de cada espécie pode ser dada por:

$$\frac{d[M_i]}{dt} = (\nu'' - \nu') \omega = (\nu'' - \nu') k \prod_{i=1}^N [M_i]^{\nu'_i} \quad (01)$$

sendo, t o tempo, ν' o número de moles da espécie que aparece como reagente, ν'' o número de moles da espécie M_i que aparece como produto, ω a taxa total, k o coeficiente da taxa de reação. O coeficiente da taxa de reação ou também

denominado velocidade específica de reação relaciona-se com a temperatura pela lei de Arrhenius modificada

$$k = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right), \quad (02)$$

onde A é um termo de frequência (coeficiente pré-exponencial), T a temperatura, β o expoente da temperatura, E_a a energia de ativação e R_u a constante universal dos gases ideais. As constantes A , β e E_a são geralmente determinadas por experimentos.

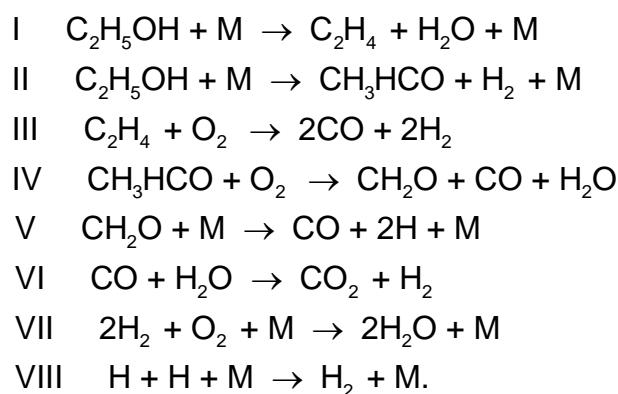
Pode-se escrever expressões para cada uma das espécies envolvidas no mecanismo, obtendo um sistema de equações diferenciais de primeira ordem. Esse sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) apresenta coeficientes com diferenças significativas de ordem e também mudanças repentinas no comportamento de suas variáveis, o que caracteriza sua rigidez.

Neste trabalho, utilizaremos o método de redução sistemático (MRS), que aplica as hipóteses de estado estacionário para as espécies intermediárias e de equilíbrio parcial para as reações rápidas. O estado estacionário é baseado na hipótese de que essas espécies intermediárias do mecanismo completo não contribuem significativamente para a determinação da taxa que rege o processo de combustão em geral. O equilíbrio parcial está relacionado às reações que possuem taxa de reação direta e inversa em equilíbrio (VAZ, 2013).

Os mecanismos cinéticos reduzidos trazem como principal benefício a redução do esforço computacional para a simulação numérica do sistema envolvido, substituindo as equações diferenciais para as espécies intermediárias, que são assumidas existentes no regime permanente, por relações algébricas (DE BORTOLI; LORENZZETTI, 2010).

2.1 Mecanismo reduzido do etanol

O mecanismo completo de oxidação do etanol apresentado por (MARINOV, 1999), é formado por 56 espécies e 372 reações reversíveis. Aplicando o MRS e as definições já citadas à esse mecanismo, obtém-se um mecanismo reduzido de 10 espécies e 8 reações:



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseados na linearização dos métodos Runge-Kutta, (ROSEN BROCK, 1963) propõe uma nova classe de métodos L-estáveis. Sua vantagem numérica consiste na troca de solucionar sistemas não lineares para resolver uma sequência de sistemas lineares (SEHNEM, 2018). Um método de Rosenbrock de 4 estágios é dado por Sartori (SARTORI, 2014):

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 \gamma_i \kappa_i, \quad (03)$$

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= f(y_n)/A(y_n) \\ \kappa_2 &= f(y_n + ha_{21}\kappa_1)/A(y_n) \\ \kappa_3 &= f(y_n + h(a_{31}\kappa_1 + a_{32}\kappa_2))/A(y_n) \\ \kappa_4 &= f(y_n + h(a_{41}\kappa_1 + a_{42}\kappa_2 + a_{43}\kappa_3))/A(y_n)\end{aligned}$$

onde

$$A(y_n) = \left[I - h d \frac{\partial f(y_n)}{\partial y} \right],$$

os parâmetros usados podem ser encontrados em BUI (1978), sendo $J = J_f(y_n)$ a matriz jacobiana das taxas de reação do mecanismo e α_{ij} , γ_{ij} e b_i parâmetros arbitrários, escolhidos de forma que seja obtida a estabilidade necessária para se trabalhar com problemas rígidos.

Segundo SARTORI (2014), os métodos de Rosenbrock são atrativos devido à automatização no controle do tamanho do passo, sempre de acordo com a tolerância para o erro local.

Utilizando linguagem FORTRAN 90, foi implementado o método de Rosenbrock de 4 estágios, com dupla precisão e tolerância de erro 10^{-7} . O resultado do processo de combustão do mecanismo reduzido de C_2H_5OH pode ser visto na Figura 1, em termos do tempo necessário para atingir o equilíbrio químico.

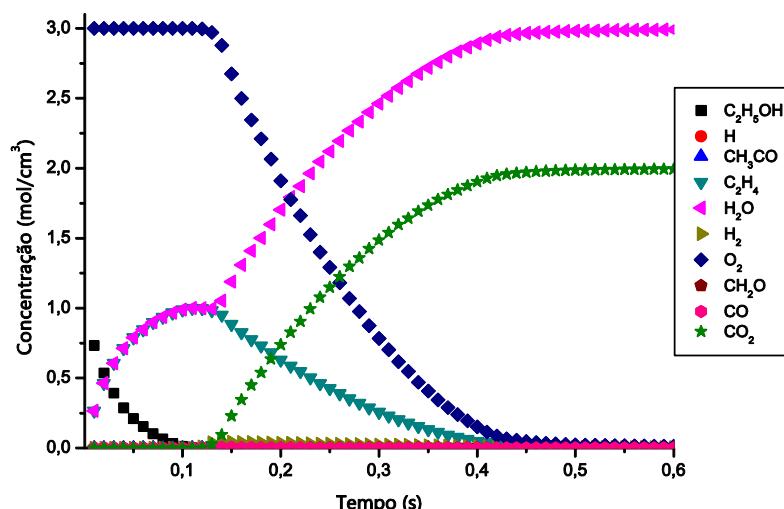


Figura 1: Concentrações das espécies do mecanismo reduzido do etanol.

Para atingir o equilíbrio químico foram necessários 0,6s, aproximadamente. A uma temperatura fixada de 900K, as concentrações iniciais são compostas dos reagentes C_2H_5OH e O_2 , apresentam um perfil decrescente e são completamente consumidas após 0,15s (C_2H_5OH) e 0,45s (O_2), respectivamente. Tem-se como produtos finais da combustão do etanol, percentuais consideráveis de H_2O e CO_2 . A Figura 1 apresenta um resultado fisicamente satisfatório comparando com a reação global para a combustão do etanol, $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 3H_2O + 2CO_2$, apresentada por ANDREIS (2011).

4. CONCLUSÕES

Este trabalho busca colaborar na área ambiental através do estudo de mecanismos cinéticos reduzidos do etanol, servindo para embasar pesquisas relacionadas à crescente emissão de poluentes através da queima de combustíveis fósseis ou renováveis.

Para a simulação computacional, foi escolhido o método de Rosenbrock de 4 estágios, pois apresenta passo de integração adaptativo e a estabilidade numérica necessária na obtenção dos resultados. Utilizando-se o mecanismo cinético reduzido do etanol e fazendo sua simulação computacional, tem-se a visualização de todo processo de integração, facilitando assim o entendimento das equações que representam as concentrações das espécies químicas envolvidas em mecanismos cinéticos, assim como resolvê-las numericamente.

Com a realização deste trabalho, tem-se dados para o desenvolvimento de novas pesquisas e ferramentas para simulações numéricas mais complexas, como a modelagem das chamas de um combustível dentro de uma câmara de combustão, assim como o desenvolvimento de novos mecanismos reduzidos para cadeias maiores, como butano, n-heptano e o biodiesel.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREIS, G. S. L. "Solução via LES de chamas difusivas de metano, metanol e etanol." 2011. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BUI, T.D.; BUI, T. R. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. **Applied Mathematical Modelling**, v. 5, 355 – 358, 1979.
- DE BORTOLI, A. L.; Lorenzetti, G.S. "Introdução a Combustão", **Fundação Biblioteca Nacional**, Rio de Janeiro, 2010.
- MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 31, n. 3, p. 183-220, 1999.
- ROSEN BROCK, H. H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. **The Computer Journal**, v. 5, p. 329-330, 1963.
- SARTORI, L. M. "Métodos para resolução de EDOs stiff resultantes de modelos químicos atmosféricos." 2014. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- SEHNEM, R. "Modelagem numérica para obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano." 2018. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pelotas.
- VAZ, F. A. "Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas Turbulentas de Etanol." 2013. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.