

MODELAGEM DE UM MECANISMO CINÉTICO REDUZIDO PARA CHAMAS DE PROPANO

RAFAEL TORRES TEIXEIRA¹; DANIELA BUSKE²; RÉGIS SPEROTTO DE QUADROS³

¹ Universidade Federal de Pelotas – rafatteixeira@outlook.com

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

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

1. INTRODUÇÃO

Os processos de combustão são amplamente utilizados, representando 80% da energia utilizada no mundo atualmente (Goldemberg, 2009). O processo de combustão consiste na conversão da massa e energia de ligação química em energia térmica (Peters, 1993). Seus benefícios tem impacto claro na melhoria das condições da qualidade de vida moderna, porém algumas moléculas de combustível podem contribuir para o aumento da emissão de gases estufa (Hordeski, 2007).

Buscando obter um melhor entendimento desses processos, melhor eficiência energética e controle da emissão de poluentes, muitos trabalhos que descrevem a cinética química de mecanismos de combustão vem sendo feitos. Podemos encontrar alguns mecanismos cinéticos para a combustão de diferentes hidrocarbonetos em PETERS (1993).

O propano C_3H_8 , importante componente do GLP (gás liquefeito de petróleo), comumente chamado de gás de cozinha, vem sendo amplamente utilizado para motores, churrasqueiras, fogões, chuveiros e no aquecimento de residências. Na Europa, o GLP também pode ser utilizado em automóveis, tendo como vantagem um preço mais acessível e a emissão de 40% menos hidrocarbonetos e dióxido de carbono em comparação a gasolina (Hordeski, 2007).

Para a combustão do propano, PETERS (1993) propôs um modelo cinético químico completo composto de centenas de reações elementares e cerca de 30 espécies químicas.

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma estratégia de redução para obtenção de mecanismos cinéticos químicos reduzidos para hidrocarbonetos, e a aplicação desta estratégia para obter um mecanismo reduzido de oxidação para chamas de propano, justificado por meio de uma análise assintótica.

2. METODOLOGIA

Segundo PETERS (1993), 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 as chamas de propano proposta por GOMES (2013), baseadas no modelo cinético apresentado por

PETERS (1993), tem-se o seguinte mecanismo esqueleto para a combustão do propano:

<i>nº</i>	Reações	<i>k</i> ₀	<i>n</i>	<i>E</i>
1 <i>f</i>	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	$2,00E + 14$	0,00	70, 30
2 <i>f</i>	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$5,06E + 04$	2, 67	26, 30
3 <i>f</i>	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1,170E + 09$	1, 30	15, 2
4 <i>b</i>	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$1,47E + 10$	1, 14	71, 09
6	$HO_2 + H \rightarrow 2OH$	$7,08E + 13$	0,00	1.23
9	$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$	$3,00E + 13$	0,00	7, 20
15	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,30E + 18$	-1.00	0
17 <i>f</i>	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$6,17E + 15$	-0, 50	0
17 <i>b</i>	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$4,42E + 17$	-0, 63	118900
18	$H + O + M \rightarrow OH + M$	$4,71E + 18$	-1, 00	0
19 <i>f</i>	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$4,40E + 06$	1, 50	-3, 10
28	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	$6,50E + 12$	0,00	6, 30
33 <i>f</i>	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$	$1,80E + 14$	0,00	63, 00
34	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	$2,11E + 14$	0,00	0, 00
40 <i>f</i>	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$1,60E + 06$	2, 10	10, 30
42	$C_2H + O_2 \rightarrow CHCO + O$	$5,00E + 13$	0,00	3, 60
44	$CHCO + O \rightarrow CO + CO + H$	$1,00E + 14$	0,00	0, 00
47 <i>f</i>	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$3,37E + 07$	2, 00	58, 60
51 <i>f</i>	$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	$2,00E + 14$	0,00	166, 29
54 <i>f</i>	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$3,00E + 13$	0,00	12, 60
71 <i>f</i>	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_3 + CH_3$	$3,15E + 15$	0,00	359, 30
75	$i - C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$6,30E + 13$	0,00	154, 50
76	$i - C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2$	$1,00E + 12$	0,00	20, 90
82	$C_3H_8 + OH \rightarrow i - C_3H_7 + H_2O$	$2,80E + 12$	0,00	3, 60
83	$C_3H_8 + O_2 \rightarrow i - C_3H_7 + HO_2$	$4,00E + 13$	0,00	199, 00

Figura 1:Mecanismo esqueleto para chamas de propano a uma temperatura de $T=900\text{ }k$ (as unidades são mol , cm^3 e kJ).

Fonte: GOMES (2013).

Para estimar a ordem de magnitude da velocidade específica k de cada reação elementar, pode-se utilizar a Equação de Arrhenius modificada:

$$k = k_0 T^n \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

onde k_0 é um fator de probabilidade, n o expoente da temperatura, E a energia de ativação e R a constante universal dos gases, todos parâmetros obtidos empiricamente.

Para calcular a taxa com que cada uma das reações elementares presentes em um mecanismo cinético ocorre, tem-se a seguinte relação:

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

Essa taxa é proporcional as concentrações das espécies químicas A e B, que representam os reagentes da reação. Se a espécie química C estiver sendo

produzida na reação, utiliza-se o sinal positivo. Enquanto o sinal negativo indicaria a espécie química for um reagente e estiver sendo consumida.

O processo é análogo para as demais espécies envolvidas em qualquer mecanismo cinético químico. Assim descrevemos 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:

$$\frac{d[X_c]}{dt} = f(X_c, k), \quad \text{com } X(t_0) = X_0. \quad (3)$$

A aproximação por estado estacionário pode ser justificada por um limite assintótico. Essa técnica consiste em aproximar a derivada temporal de algumas espécies intermediárias desse sistema homogêneo a zero. Fisicamente falando, essas espécies intermediárias são produzidas em reações lentas e consumidas em reações rápidas. Assim a variação de sua concentração sempre permanece muito pequena, próxima a zero. (Peters, 1993).

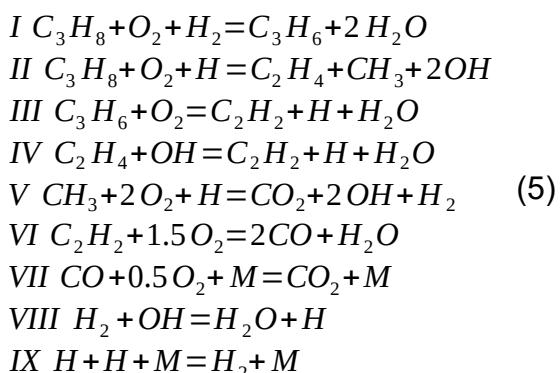
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicando a hipótese de estado estacionário para as espécies $O, i-C_3H_7, CH_4, C_2H_3, CH_2, C_2H, CHCO, HO_2$ e aproximando seus operadores diferenciais a zero, resultando em oito equações algébricas que podem ser recombinadas convenientemente.

Introduzindo novas taxas de reação, a partir das taxas de reação do mecanismo esqueleto, $\omega_I, \omega_{II}, \omega_{III}, \omega_{IV}, \omega_V, \omega_{VI}, \omega_{VII}, \omega_{VIII}, \omega_{IX}$, obtemos:

$$\begin{aligned}
 \omega_I &= 0.5(\omega_{1f} + \omega_{19f} + \omega_{44} + 2\omega_{33f} - \omega_{24} - \omega_{42}) \\
 &\quad + 0.5(+\omega_{47f} + 3\omega_{2f} + 10\omega_{76} - 8\omega_{83} + 3\omega_{3f} - 3\omega_{15} - \omega_{18} - 2\omega_9) \\
 \omega_{II} &= 0.25(3\omega_{1f} - 2\omega_{19f} - \omega_{44} - 4\omega_{33f} + \omega_{34} + \omega_{42} - 2\omega_{47f} - 3\omega_{2f} + 2\omega_{71f}) \\
 &\quad + 0.25(-13\omega_{76} + 15\omega_{83} + 2\omega_{82} - 3\omega_{3f} + 3\omega_{15} - 2\omega_{17f} + 2\omega_{17b} + \omega_{18} + 2\omega_9) \\
 \omega_{III} &= 0.25(3\omega_{1f} - 2\omega_{19f} - \omega_{44} - 4\omega_{33f} + \omega_{34} + \omega_{42} - 2\omega_{47f} - 3\omega_{2f} + 2\omega_{71f}) \\
 &\quad + 0.25(-13\omega_{76} + 15\omega_{83} + 2\omega_{82} - 3\omega_{3f} + 3\omega_{15} - 2\omega_{17f} + 2\omega_{17b} + \omega_{18} + 2\omega_9) \\
 \omega_{IV} &= 0.25(3\omega_{1f} - 2\omega_{19f} - \omega_{44} - 4\omega_{33f} + \omega_{34} + \omega_{42} - 2\omega_{47f} - 3\omega_{2f} + 2\omega_{71f}) \\
 &\quad + 0.25(-13\omega_{76} + 15\omega_{83} + 2\omega_{82} - 3\omega_{3f} + 3\omega_{15} - 2\omega_{17f} + 2\omega_{17b} + \omega_{18} + 2\omega_9) \\
 \omega_V &= 0.25(3\omega_{1f} - 2\omega_{19f} - \omega_{44} - 4\omega_{33f} + \omega_{34} + \omega_{42} - 2\omega_{47f} - 3\omega_{2f} + 2\omega_{71f}) \\
 &\quad + 0.25(-13\omega_{76} + 15\omega_{83} + 2\omega_{82} - 3\omega_{3f} + 3\omega_{15} - 2\omega_{17f} + 2\omega_{17b} + \omega_{18} + 2\omega_9) \\
 \omega_{VI} &= \omega_{47f} - \omega_{76} + \omega_{83} \quad \omega_{VII} = \omega_{19f} - 2\omega_{76} + \omega_{83} \\
 \omega_{VIII} &= 0.5(\omega_{1f} - \omega_{44} + 4\omega_{33f} + 3\omega_{34} + \omega_{42} - 5\omega_{2f} - 2\omega_{71f}) \\
 &\quad + 0.5(\omega_{76} + 3\omega_{83} + 2\omega_{82} - \omega_{3f} \pm 4\omega_{4b} + 3\omega_{15} - 2\omega_{17f} + 2\omega_{17b} + \omega_{18} + 2\omega_9) \\
 \omega_{IX} &= 0.16(-5\omega_{1f} + 2\omega_{19f} + 3\omega_{44} + 4\omega_{33f} - 3\omega_{34} - 3\omega_{42} + 2\omega_{47f} + 5\omega_{2f} + 2\omega_{71f}) \\
 &\quad + 0.16(+3\omega_{76} - 9\omega_{83} + 2\omega_{82} + \omega_{3f} + 4\omega_{4b} - \omega_{15} + 62\omega_{17f} - 62\omega_{17b} + \omega_{18} - 2\omega_9)
 \end{aligned} \quad (4)$$

A estequiometria dessas equações de balanço resultará em um mecanismo reduzido para o propano, composto por nove reações e doze espécies químicas, em concordância com os mecanismos reduzidos encontrados por GOMES (2013) e PETERS (1993).



As reações I e II representam a decomposição primária do propano (C_3H_8), em propileno (C_3H_6) e etileno (C_2H_4). Como produtos finais desse mecanismo reduzido, obtemos água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2), pois as reações para o VII, VIII e IX representam os submecanismos para combustão do monóxido de carbono e para o hidrogênio.

Podemos notar que os hidrocarbonetos seguem uma hierarquia lógica, assim cada molécula de hidrocarboneto maior contém alguns submecanismos fundamentais para a combustão. Logo esse método de redução sistemático pode ser aplicado no desenvolvimento e validação de moléculas de hidrocarbonetos maiores como biodiesel e octanos.

Outra grande vantagem que o utilizar mecanismos reduzidos é obter a redução do gasto computacional à ser empregado nas simulações numéricas para chamas de propano.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentado uma estratégia de redução para hidrocarbonetos aplicada a um mecanismo cinético químico para a combustão de chamas de propano. O mecanismo completo era composto de centenas de reações e aproximadamente 30 espécies químicas, enquanto mecanismo cinético reduzido possui 9 reações e 12 espécies químicas. Este trabalho contribui para um melhor entendimento das equações governantes da combustão do propano, além de possibilitar o estudo e a aplicação dessa estratégia de redução para mecanismos de combustão de bio-combustíveis de cadeia mais elevada como biodiesel e octanos. Para os próximos trabalhos, pretende-se realizar a implementação computacional do mecanismo proposto visando obter a modelagem numérica de chamas difusivas do propano e realizar a comparação dos resultados com outros mecanismos da literatura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v.32, n. 3, p.582-587, 2009.
- GOMES, Ranon de Souza. **Desenvolvimento de mecanismo cinéticos reduzidos para chamas difusivas de etileno e propano**. 2013. 120 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2013.
- HORDESKI, M. Alternative Fuels: The future of Hydrogen. **Fairmont Press**, 2007.
- PETERS, N.; ROGG, B. **Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Lecture Notes in Physics**. Springer – Verlag GmbH, 1993.