

MODELAGEM NUMÉRICA NA OBTENÇÃO DE UM MECANISMO REDUZIDO PARA O GÁS DIMETIL ÉTER

Jonathan Ribeiro da Costa¹; Dr. Régis Sperotto de Quadros²;

¹Universidade Federal de Pelotas – costajonathan.r@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – quadros99@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Como uma nova opção de combustível alternativo no século XXI, o Dimetil Éter (DME) vem ganhando espaço em pesquisas e aumentando seu uso em fábricas do oriente. O DME é um combustível limpo inovador que pode ser usado em vários setores: doméstico, transporte, geração de energia, etc Kovac (2011). No Brasil, seu uso mais comum é em aerossóis ou na fabricação de tintas. Pode ser obtido a partir da queima de outras espécies de combustíveis (como o Gás Natural, metanol, etc), carvão ou biomassa, fazendo com que o mesmo se torne uma fonte renovável.

Apesar de ser um trabalho inicial, as ideias centrais já estão traçadas, isto é, a partir das reações provenientes da combustão do DME, será feito a modelagem numérica do mesmo, fazendo com que através de conceitos de cinética química possa ser encontrado um mecanismo reduzido para a combustão do DME, fazendo com que este seja uma alternativa mais barata e sustentável. O gás dimetil éter tem sua fórmula molecular CH_3OCH_3 possui ponto de ebulição à $-25,1^{\circ}C$ e ponto de fusão à $-141^{\circ}C$, sendo usado em diversas aplicações por causa de sua maior solubilidade em água em relação a outros propelentes (DuPont, 2000).

Diversas pesquisas sobre o DME foram realizadas fora do cenário brasileiro de modo que, grande parte da literatura sobre o mesmo é estrangeira. Sendo esta uma pesquisa que busca disponibilizar informações para que assim, futuras pesquisas nacionais possam ser realizadas.

2. METODOLOGIA

Para a obtenção do mecanismo reduzido do Dimetil, faz-se o uso do método DRG (*Directed Relation Graph*), na qual o algoritmo desenvolvido elimina reações mais rápidas e garante que não sejam eliminadas reações importantes na queda hierárquica das espécies do mecanismo completo Ribeiro (2015). Desta forma, quatro passos são importantes nesse processo de redução: Estimar a ordem de magnitude das velocidades das taxas de reações, definir a cadeia principal, aplicar as hipóteses do estado estacionário e equilíbrio parcial e justificar essas hipóteses e o mecanismo reduzido por meio de uma análise assintótica Peters (1993). Por fim, a EDO gerada do mecanismo reduzido será resolvida utilizando o método numérico de Rosenbrock, Sehnem (2018).

O método DRG é baseado na observação de que muitas espécies são fracamente acopladas durante o processo de combustão, de modo que as espécies que não afetam significativamente a reação e as taxas das principais espécies são descartadas, Lu (2011). É analisado o quanto uma espécie B depende significativamente de uma espécie A, a fim de poder ser descartada sem representar um grande erro significativo.

A primeira etapa utilizando o DRG é quantificar a contribuição normalizada da espécie B para a taxa de produção da espécie A, definida por r_{AB} , Lu (2011) onde

$$r_A = \frac{\sum_{i=1,l} |v_{A,i} \omega_i \delta_{B,i}|}{\sum_{i=1,l} |v_{A,i} \omega_i|} \quad (1)$$

sendo $v_{A,i}$ o coeficiente estequiométrico da espécie A, ω_i a taxa de reação líquida da reação i e $\delta_{B,i}$ é dado por:

$$\delta_{B,i} = \begin{cases} 1, & \text{se a } i - \text{ésima reação elementar envolve a espécie B;} \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2)$$

Assim, o r_{AB} mede o erro relativo induzido na espécie A devido a remoção da espécie B, Lu (2011). Desse modo, r_{AB} busca eliminar espécies que possuem $r_{AB} < \varepsilon$, sendo ε um erro relativo definido.

Para calcular a taxa de reação de cada uma das reações elementares, fazemos o uso da seguinte relação:

$$\frac{d[C_i]}{dt} = K(T)[A][B] \quad (3)$$

de modo que será encontrada a taxa de reação para cada uma das espécies químicas do mecanismo do DME por meio da equação modificada de Arrhenius:

$$K_i = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4)$$

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

Exemplo, dado o seguinte multipasso retirado do mecanismo completo do DME,

	Reaction	A	n	ϵ_a	Reference
273.	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}$	$1.90\text{E} + 68$	-15.27	108939	† ^d
282.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$1.60\text{E} + 13$	0.00	25500	[89]

Figura 1: Fragmento mecanismo completo DME (unidades são mol, cm³, s, K e cal/mol), Fischer (2000).

a taxa de produção de CH_3 , é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = & +K_{273i}[\text{CH}_3\text{OCH}_3] + K_{282i}[\text{CH}_3\text{OCH}_2] \\ & - K_{273v}[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{O}] - K_{282v}[\text{CH}_2\text{O}][\text{CH}_3] \end{aligned} \quad (3)$$

Note que, o exemplo anterior foi realizado em menor escala para ilustrar como é obtida a taxa de produção de CH_3 , sendo esta uma das espécies que está em maior quantidade no mecanismo. Posteriormente é aplicada a hipótese do estado estacionário e a hipótese do equilíbrio parcial. Ou seja, será analisada a ordem de magnitude da velocidade das reações, de modo que, as espécies que possuírem uma grande variação em suas velocidades de ida e retorno, com relação as específicas do mecanismo serão descartadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido ao fato de ser uma pesquisa inicial de mestrado, o trabalho encontra-se ainda na busca para encontrar o melhor mecanismo reduzido do DME. Um primeiro mecanismo reduzido do dimetil éter, utilizando o método DRG, já foi obtida contando com 40 reações e 18 espécies como mostra a tabela 1.

Tabela 1: Mecanismo reduzido DME (unidades são *mol*, *cm³*, *s*, *K* e *cal/mol*).

	REAÇÃO	A	β	E_A
1.	$CH_3OCH_3 + OH = CH_3OCH_2 + H_2O$	$0.20E + 08$	1.890	-366
2.	$CH_3OCH_3 + H_2O = CH_3OCH_2 + H_2O_2$	$0.20E + 14$	0.000	16500
3.	$CH_3OCH_3 + CH_3 = CH_3OCH_2 + CH_4$	$0.27E + 02$	3.778	9631
4.	$CH_3OCH_2 + O_2 = CH_3OCH_2O_2$	$0.20E + 13$	0.000	0
5.	$CH_3OCH_2 + O_2 = 2CH_2O + OH$	$0.95E + 11$	0.420	3416
6.	$CH_3OCH_2 = CH_2O + CH_3$	$0.12E + 24$	0.000	25750
7.	$2CH_3OCH_2O_2 = O_2 + 2CH_3O + 2CH_2O$	$0.13E + 15$	-1.067	-366
8.	$CH_3OCH_2O_2 = CH_2OCH_2O_2H$	$0.22E + 10$	0.000	15846
9.	$CH_2OCH_2O_2H + O_2 = HO_2CH_2OCHO + OH$	$0.29E + 17$	-1.480	1873
10.	$CH_2OCH_2O_2H = 2CH_2O + OH$	$0.15E + 14$	0.000	20500
11.	$HO_2CH_2OCHO = CH_2O + CO_2 + OH + H$	$0.25E + 17$	0.000	43000
12.	$2CH_3 + M = C_2H_6 + M$	$0.18E + 14$	0.000	0
13.	$C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$	$0.22E + 08$	1.900	1123
14.	$C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$	$0.55E + 00$	4.000	8294
15.	$C_2H_5 + O = CH_3 + CH_2O$	$0.42E + 14$	0.000	0
16.	$C_2H_5 + M = C_2H_4 + H + M$	$0.11E + 11$	1.037	36769
17.	$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	$0.22E + 07$	2.080	0
18.	$CH_4 + H = H_2 + CH_3$	$0.13E + 05$	3.000	8038
19.	$CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$	$0.50E + 13$	0.000	0
20.	$2CH_3 = C_2H_5 + H$	$0.32E + 14$	0.000	14699
21.	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	$0.43E - 12$	7.600	-3537
22.	$CH_3O + M = CH_2O + H + M$	$0.78E + 14$	0.000	13513
23.	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	$0.39E + 11$	0.890	406
24.	$HCO + O_2 = CO + HO_2$	$0.76E + 13$	0.000	410
25.	$HCO + OH = CO + H_2O$	$0.30E + 14$	0.000	0
26.	$CO + OH = CO_2 + H$	$0.44E + 07$	1.500	-741
27.	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	$0.20E + 14$	0.000	22945
28.	$CO + O + M = CO_2 + M$	$0.18E + 12$	0.000	2384
29.	$H_2O_2 + M = 2OH + M$	$0.26E + 09$	-1.270	51071
30.	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$0.76E + 14$	0.000	7273
31.	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	$0.10E + 14$	0.000	3585
32.	$H_2O + O = 2OH$	$0.70E + 06$	2.330	14548
33.	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$0.10E + 15$	0.000	11042
34.	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	$0.45E + 15$	0.000	10930
35.	$HO_2 + H = 2OH$	$0.71E + 14$	0.000	295
36.	$H_2 + O = OH + H$	$0.51E + 05$	2.670	6291
37.	$H_2 + OH = H_2O + H$	$0.12E + 10$	1.300	3635
38.	$H + CH_3 + M = CH_4 + M$	$0.13E + 17$	-0.630	383

39.	$H + OH + M = H_2O + M$	$0.40E + 23$	-2.000	0
40.	$H + O_2 = OH + O$	$0.35E + 17$	-0.700	17070

Desse modo, pode ser feita a análise assintótica, a fim de encontrar a EDO gerada e programar computacionalmente em Fortran para ser resolvida via método de Rosenbrock.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo inicial na área de cinética química, onde uma primeira redução química foi encontrada, utilizando o método DRG. Próximo passo agora é implementar o mecanismo, de modo a resolver as equações e assim identificar as espécies químicas resultantes, assim como a evolução temporal das mesmas. Ainda espera-se encontrar um mecanismo otimizado para o dimetil éter, de modo que o seu custo computacional se torne mais baixo possível.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KOVAC, A; Bencik D. Replacing an Existing Product's Production Within a Similar Product Production by Using a Replacement Technique, Energy Science and Technology, Canada, 2011.
- [2] PETERS, N; ROGG, B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems, Springer-Verlag, Germany, 1993.
- [3] FISCHER, L. S; DRYER, F. L; CURRAN, H. J. The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. I: High- Temperature Pyrolysis and Oxidation in Flow Reactors, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, 2000.
- [4] McKone, T. et al. California Dimethyl Ether Multimedia Evaluation, The University of California, Final Draft, California. 2015
- [5] Pan, L; Kokjohn, S; Huang, Z. Development and validation of a reduced chemical kinetic model for dimethyl ether combustion, Elsevier, China, 2015.
- [6] Lu, T. et al. Directed Relation Graph with Expert Knowledge for Skeletal Mechanism Reduction. 7th US National Technical Meeting of the Combustion Institute Atlanta, GA, United States, 2011.
- [7] T. Lu and C.K. Law. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. Combustion and Flame, 146(3):472-483, 2006.
- [8] Ribeiro, E. and Andreis, G. Desenvolvimento de mecanismos cinéticos reduzidos para a simulação de chamas e a utilização de softwares matemáticos para sua interpretação. REMAT: Revista Eletrônica da Matemática, Volume 1, 2015.
- [9] SEHNEM, R. "Modelagem numérica para obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano.", Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pelotas, 2018.