

# Avaliação de Métodos Teóricos para o Cálculo das Constantes de Velocidade da Abstração de Hidrogênio de Hidrocarbonetos



Autor: Bruna Magnani Rodrigues  
Orientador: Maximiliano Segala  
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



## Introdução

As sociedades modernas consomem uma grande quantidade de combustíveis, sendo que grande parte dela é queimada em motores de combustão interna. Uma das características mais estudadas dos combustíveis é a octanagem, a qual é o índice de resistência do combustível à detonação. Bons trabalhos sobre medidas experimentais de octanagem já foram publicados [1], contudo, estas medidas são caras e complexas, uma vez que são realizadas em motores padronizados de elevado custo operacional.

Através da teoria do estado de transição, pode-se calcular as constantes cinéticas de velocidade em função da temperatura ( $k(T)$ ) [2] para a abstração de hidrogênios em hidrocarbonetos pelo  $O_2$  [3]. Desta forma, abre-se uma oportunidade de correlacionarmos valores de  $k(T)$  calculados teoricamente com valores de índice de octanagem reportados experimentalmente para a produção de modelos com capacidade preditiva sobre o índice de octanagem de hidrocarbonetos ainda não testados experimentalmente.

## Metodologia

Neste projeto estuda-se a cinética de abstração de hidrogênio de hidrocarbonetos (2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2-metilhexano, 3,3-dimetilpentano, 3-etilpentano, 3-metilhexano e n-heptano) pelo oxigênio de forma a se calcular as constantes de velocidade. Para tanto é necessário avaliar o estado de transição ( $R...H...O_2$ ) para a abstração, assim como os produtos ( $R\cdot$  e  $[H-O_2]\cdot$ , ambos dubletos) desta reação.

Os métodos teóricos utilizados nos cálculos são o (RO)HF e o BH&HLYP. O método (RO)HF converge para a otimização dos produtos de todas as espécies estudadas, além reduzir expressivamente a contaminação de spin possivelmente existente para os sistemas de camada aberta. Já o método BH&HLYP, é o que gera valores de  $k(T)$  com ordens de grandeza mais coerentes com os reportados na literatura.

## Resultados e Discussões

As posições dos cálculos de TS (Transition State) para o C7 seguem a numeração dos carbonos na cadeia linear, conforme a figura 1. Já para o 2m-C6, temos na figura 2 a marcação de cada posição. Hidrogênios de metilas ou metilenos equivalentes em energia de abstração recebem a mesma numeração.

Abaixo temos os resultados das primeiras constantes de velocidade calculadas com o método escolhido. Após a análise dos demais hidrocarbonetos, teremos como correlacionar valores de  $k(T)$  calculados teoricamente com valores de índice de octanagem reportados experimentalmente.

Os próximos compostos serem testados são: 2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 3-etilpentano e 3-metilhexano.

Tab. 1. Constantes de Velocidade para o C7 a 298K e 1atm.

C7 Transition State	Constante de Velocidade a 298K e 1atm
TS1	$3,854432E+19 \text{ s}^{-1}$
TS2	$4,069074E+19 \text{ s}^{-1}$
TS3	$5,185951E+19 \text{ s}^{-1}$
TS4	$9,129597E+19 \text{ s}^{-1}$

Tab. 2. Constantes de Velocidade para o C7 a 640K e 15atm.

C7 Transition State	Constante de Velocidade a 640K e 15atm
TS1	$2,905314E+21 \text{ s}^{-1}$
TS2	$3,793765E+19 \text{ s}^{-1}$
TS3	$1,691956E+21 \text{ s}^{-1}$
TS4	$2,301972E+21 \text{ s}^{-1}$

Tab. 3. Constantes de Velocidade para o 2m-C6 a 298K e 1atm.

2m-C6 Transition State	Constante de Velocidade a 298K e 1atm
TS1	$6,374491E+19 \text{ s}^{-1}$
TS2	$1,508495E+19 \text{ s}^{-1}$
TS3	$1,255301E+18 \text{ s}^{-1}$
TS4	$1,836017E+18 \text{ s}^{-1}$
TS5	$2,109136E+19 \text{ s}^{-1}$
TS6	$2,314755E+19 \text{ s}^{-1}$

Figura 1. Estados de transição estudados para o C7.

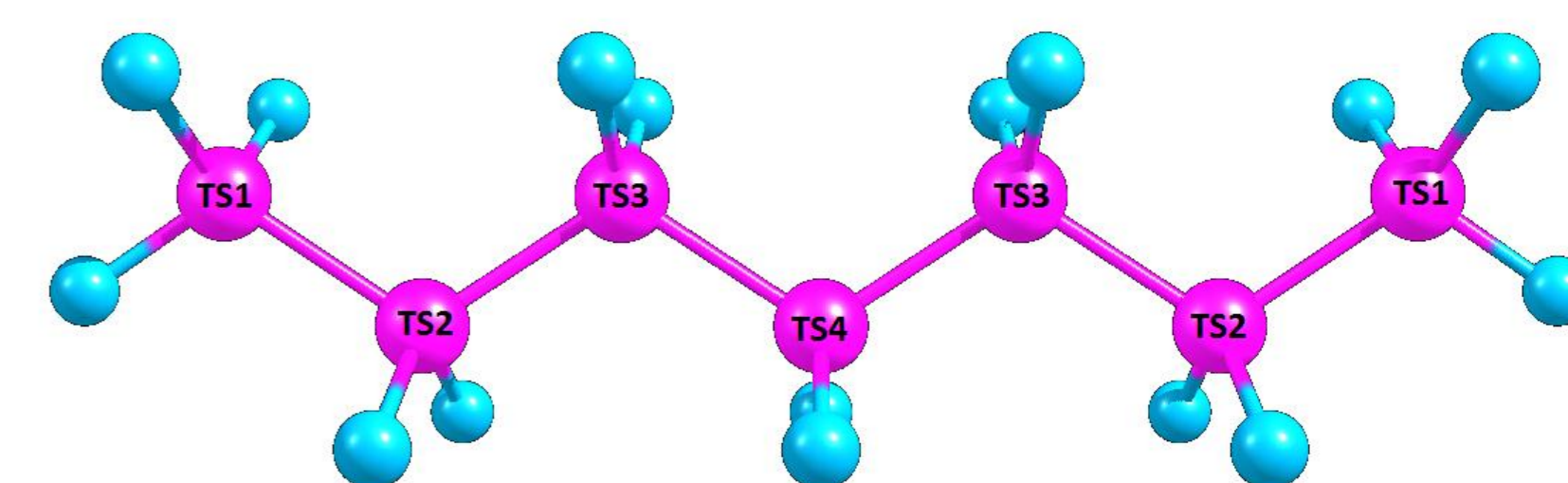
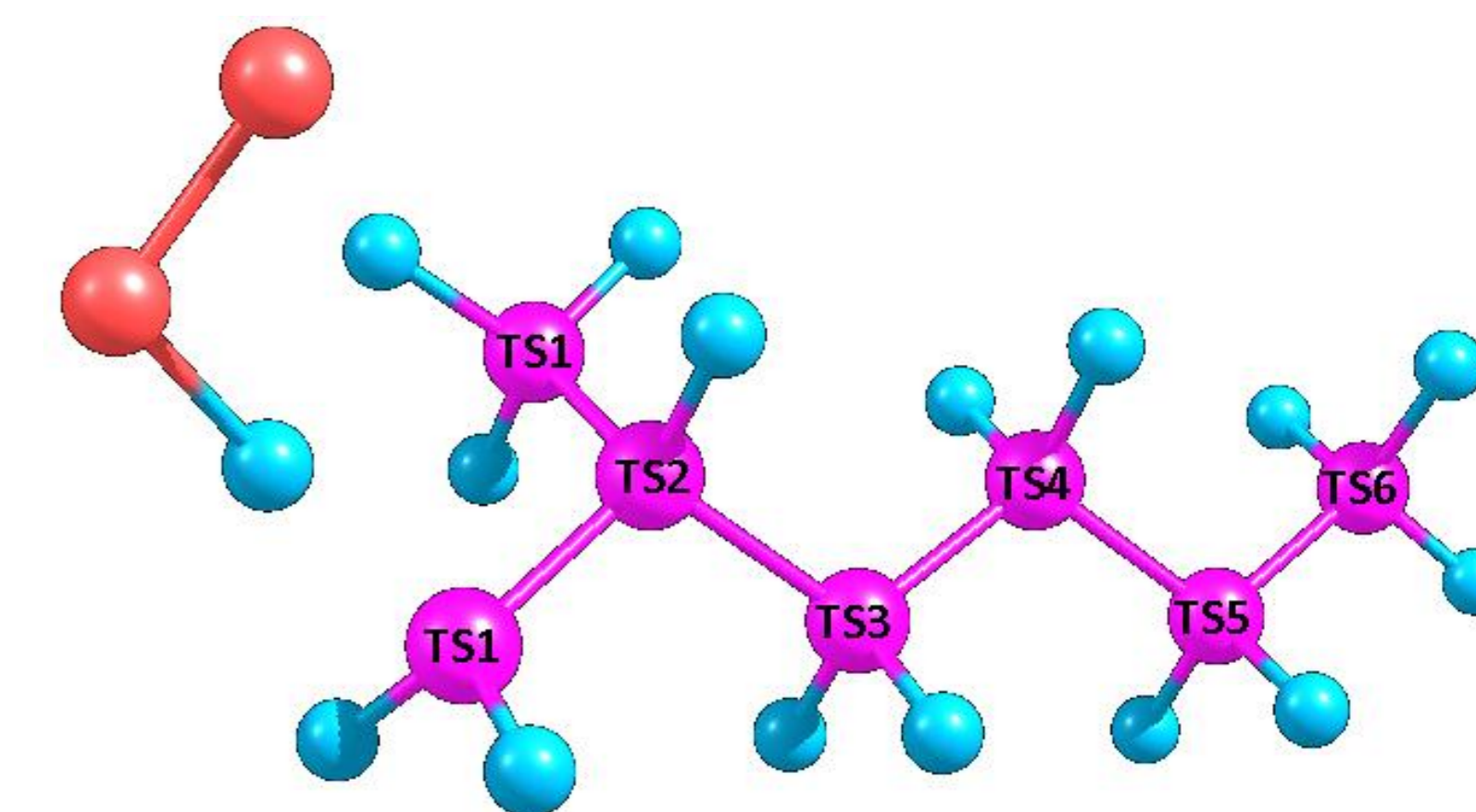


Figura 2. Estados de transição estudados para o 2m-C6.



## Conclusões

O método utilizado difere as posições dos carbonos, ou seja, demonstra que há velocidades distintas para cada posição da cadeia carbônica. Isso deve ser resultado do ambiente químico (da natureza do vizinho de cada carbono estudado) e de impedimentos estéricos em cada caso.

O aumento da temperatura tem como consequência o aumento da velocidade das reações, exceto para o TS2 do C7. Contudo, este TS apresentou problemas de convergência nos cálculos e está sendo reavaliado.

Para o 2m-C6 observamos que os carbonos terminais (TS1 e TS6) são mais reativos, provavelmente devido a sua maior acessibilidade. Pelo mesmo motivo, acreditamos que o TS3 e o TS4 são os menos reativos.

## Referências

- [1] E. J. Silke, H. J. Curran, and J. M. Simmie, The influence of fuel structure on combustion as demonstrated by the isomers of heptane: a rapid compression machine study, Proc. Combust. Inst., vol. 30, pp. 2639-2647, 2005. [2] Donald A. McQuarrie; John D. Simon, Physical Chemistry: A molecular approach, Sausalito: University Science Books, 1997. [3] K. E. Marrouni, H. Abou-Rachid, and S. Kaliaguine, \_Density functional theory kinetic assessment of hydrogen abstraction from hydrocarbons by  $O_2$ , J. Mol. Struct. (Theochem), vol. 861, pp. 89-98, 2004.
- Pesquisa desenvolvida junto ao Centro Nacional de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.