



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS DE COMBUSTÃO DE H_2 , CO , E HIDROCARBONETOS C_1 - C_7

Ivana Popereczny Martins^{1a}, Álvaro Luiz de Bortoli^{1b}, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo^{2a}

¹ GMS/DFC - Grupo em Modelagem e Simulação da Dinâmica de Fluidos e Combustão
Departamento de Matemática Pura e Aplicada, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Av. Bento Gonçalves 9500/ IM Sala B-201. CEP: 91509-900- Porto Alegre - RS - BRASIL,

² GIMSCOP - Grupo de Integração, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: ^a{iva, nilo}@enq.ufrgs.br, ^b{dbortoli}@mat.ufrgs.br

Resumo: Mecanismos cinéticos reduzidos são úteis para facilitar o cálculo computacional de chamas. Este trabalho busca o desenvolvimento de mecanismos cinéticos reduzidos de combustão do hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos C_1 - C_7 . Este estudo teve embasamento na ordem dos valores das taxas específicas das reações elementares estudadas, utilizando a hipótese de estado estacionário. Um mecanismo cinético detalhado do processo de combustão de 439 reações elementares foi estudado e reduzido a mecanismos com, no máximo, 10 passos globais. Comparações de dados experimentais com simulações do perfil de fração de massa de CO_2 , produzido utilizando o mecanismo cinético reduzido do metano, demonstram boa concordância, validando este mecanismo, e conseqüentemente aumentando a confiabilidade dos demais estudados.

Palavras-chave: combustão, mecanismo cinético, esquema reduzido, cinética química.

1. Introdução

O processo de combustão geralmente é descrito através de mecanismos de cinética química detalhada, a qual envolve reações elementares. Para descrever um processo de oxidação, faz-se o uso de equações de balanço de continuidade, quantidade de movimento, energia e frações de massa das espécies químicas envolvidas, as quais são equações diferenciais altamente não lineares e exigem técnicas específicas de solução numérica. Deste modo, a carga computacional torna-se demasiadamente grande, necessitando de métodos de simplificação. Os modelos cinéticos reduzidos substituem as equações diferenciais para as espécies intermediárias, que são consideradas como estando em estado estacionário por relações algébricas.

Este trabalho desenvolve mecanismos de redução cinética para a combustão de hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos C_1 - C_7 , obtidos através de hipóteses de estado estacionário.

O hidrogênio é promissor como um importante combustível suplementar para melhorar o desempenho e as emissões de motores, tendo a capacidade de queimar a baixas razões de equivalência (WALL, 2008).

O propano é um dos hidrocarbonetos mais simples empregado como combustível. Sua termoquímica e as propriedades de combustão se aproximam mais de hidrocarbonetos de maior cadeia do que ao metano ou

etano (CURRAN, 2004).

De acordo com PETERS (1992), a hipótese de estado estacionário para uma dada espécie leva a equações algébricas para sua concentração. Desta forma, a dimensão do sistema de equações é reduzido, mantendo-se somente equações para as espécies não-estacionárias. A estequiometria das equações de equilíbrio resultante define o mecanismo global para as espécies não-estacionárias. Portanto, o mecanismo global depende da escolha das taxas de reação que são eliminadas. Nesta análise comparam-se todas as reações em que a espécie considerada está presente e toma-se com referência de decisão a reação para a qual a espécie apresenta maior valor de taxa de consumo.

As espécies consideradas em estado estacionário são rapidamente consumidas tão logo são produzidas, não interferindo no processo de combustão, pois a sua concentração permanece baixa, com pouca variação durante a reação. Assim, as reações elementares que envolvem espécies em estado estacionário são descartadas do mecanismo, a menos que sejam um passo importante no mecanismo (façam parte do caminho principal).

Vários métodos de redução dos mecanismos cinéticos têm sido estudados, incluindo o "computer singular perturbation" (CSP), método de LAM (1993), método "lumping" por LEUNG E LINDSTEDT (1995), "intrinsic low-dimensional manifolds" (ILDLM) por ISHMURZIN et al. (2003) e análise de sensibilidade por

MUHARAM (2005). Estes métodos são considerados puramente quantitativos, o que implica na possível eliminação de qualquer espécie ou etapas importantes no processo. Além disso, esses métodos são encontrados de forma concisa na literatura.

Como alternativa vem-se trabalhando no desenvolvimento de um método baseado na comparação das taxas específicas das reações elementares, sem comprometer a precisão do modelo.

Este artigo apresenta a aplicação deste método na obtenção de mecanismos cinéticos reduzidos para combustão do hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos hidrocarbonetos C_1 - C_7 .

2. Metodologia

A identificação das espécies intermediárias em estado estacionário é feita através da comparação dos valores da magnitude da taxa específica (Eq. 1) de produção e consumo dessas espécies.

$$k = BT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

O mecanismo completo usado como base para a obtenção de mecanismos de redução de hidrocarbonetos C_1 - C_3 foi desenvolvido por PETERS (1992). Para hidrocarbonetos de cadeia C_4 o mecanismo completo foi obtido de FROLOV (2006). Para obter o mecanismo de redução de gás butano, foi utilizado o mecanismo completo de hidrocarbonetos C_5 mostrados por BASEVICH (2009). Utilizou-se o mecanismo completo de hidrocarbonetos C_6 apresentado por WESTBROOK (2008). Finalmente, para hidrocarbonetos C_7 o mecanismo completo para o C_6 foi complementado com o mecanismo de GÜTERSLOH (2001).

3. Resultados e Discussões

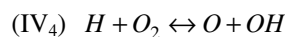
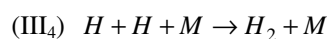
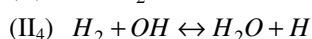
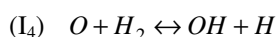
Nesta seção, os mecanismos reduzidos obtidos são apresentados juntamente com os resultados da análise numérica usada para validá-los.

3.1. Mecanismos Reduzidos

Os mecanismos reduzidos obtidos utilizando a hipótese do estado estacionário para algumas espécies são mostrados abaixo. Os resultados são apresentados separadamente para cada uma das espécies estudadas.

3.1.1. Hidrogênio

Através da identificação das reações com altos valores de taxas específicas (em média 10^{14}), é reconhecido que a espécie HO_2 está em estado estacionário. Assim, adicionando as devidas reações, a espécie HO_2 é eliminada, gerando o seguinte esquema global de quatro passos:

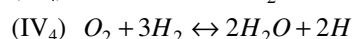
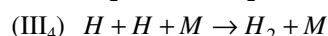
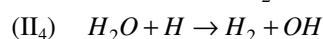
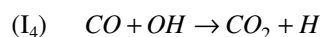


Estas quatro etapas descrevem o esquema global, na presença de três espécies intermediárias: O , OH e H .

A etapa global (III₄) corresponde à conversão de H em H_2 , sendo uma importante fonte de H_2 .

3.1.2. Monóxido de carbono

Na combustão de hidrocarbonetos, CO é oxidado quase que exclusivamente por OH para formar CO_2

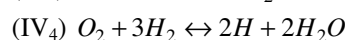
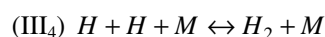
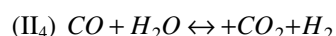
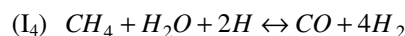


As reações de CO com HO_2 , O_2 e O são muito lentas, em comparação com as com OH , para desempenhar um papel importante no processo de combustão. Por este motivo, OH está presente na representação através do mecanismo reduzido.

3.1.3. Metano

A principal característica deste mecanismo é a baixa concentração da espécie HO_2 , assinalada pelos baixos valores das taxas específicas das reações que a envolvem, o que possibilita considerar esta espécie em estado estacionário. Deste modo, para reduzir o mecanismo de combustão do metano, ignoraram-se as reações de CH_4 com HO_2 .

Para obter um mecanismo de 4 passos, assumiram-se, também, as espécies CH_3 , CH_2O , OH , O em estado estacionário, resultando:

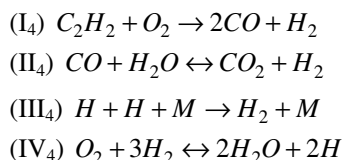


onde M corresponde a um radical.

Os intermediários mais importantes são H_2 e CO , pois estão presentes nas reações mais lentas. O radical H manteve-se no mecanismo, pois aparece na iniciação do mecanismo através da reação $H + O_2 \rightarrow O + OH$. Esta reação compete com $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$, a qual é desconsiderada pela hipótese de seu produto, HO_2 , estar em estado estacionário.

3.1.4. Acetileno

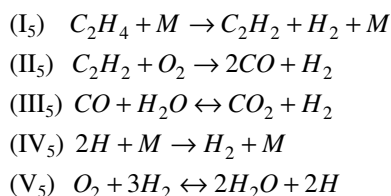
Para fazer a redução do mecanismo cinético do acetileno, as espécies consideradas em estado estacionário são C_2H , $CHCO$, bem como O , OH e HO_2 , como nas considerações feitas para os mecanismos anteriores. Obtém-se assim um mecanismo de 4 passos, mostrado a seguir:



Percebe-se que três reações são a base para a representação do processo de combustão: consumo de CO , recombinação de H para a formação de H_2 e a formação de H_2O pela reação de O_2 e H_2 . Isto se justifica pela repetição de sua ocorrência nos mecanismos apresentados.

3.1.5. Etileno

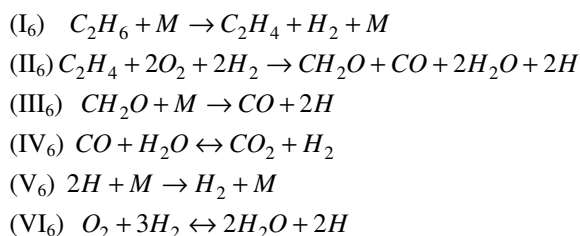
A primeira consideração feita para a redução do mecanismo do acetileno é que a conversão de etileno a acetileno possui grande influência no processo cinético. Deste modo, considerando que as espécies C_2H_3 , $CHCO$, CH_2 , CH and CHO estão em estado estacionário, gera-se um mecanismo de 5 etapas globais, mostrado na sequência:



Este procedimento mostra que C_2H_2 é consumido lentamente e deve permanecer no mecanismo. O consumo dessa espécie é representado no passo (II₅), produzindo CO , que é consumido no passo (III₅) para a produção de CO_2 .

3.1.6. Etano

Para desenvolver o mecanismo reduzido do etano, as espécies C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H , $CHCO$, CH_2 , CH_3 , CHO , O , OH e HO_2 foram consideradas em estado estacionário. Neste caso, as espécies CH_2O e C_2H_4 desempenham papéis fundamentais, acarretando a necessidade do mecanismo ser representado por 6 passos globais, mostrados a seguir:

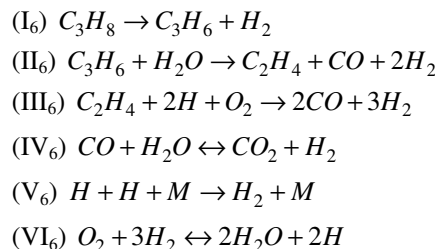


Diferentemente do etileno, a espécie C_2H_2 não está presente no esquema global, pois a espécie CH_2O se sobrepõe com sua concentração mais alta, envolvendo taxas específicas mais elevadas.

3.1.7. Propano

O caminho preferencial proposto para a reação de

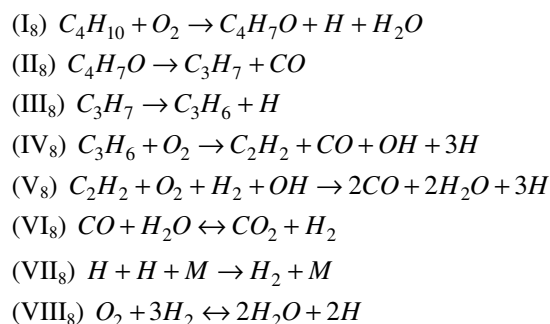
combustão de gás propano ignora as reações de propano com O e OH , e também com as reações de C_2H_2 , OH e CH . Além disso, desconsideram-se as reações de C_3H_7 , C_3H_5 e C_3H_4 , que conduzem a espécies de cadeia C_2 de menor importância. Assumindo a hipótese de estado estacionário para o C_3H_7 , C_3H_5 , C_3H_4 , CHO , C_2H , $CHCO$, CH_2 , O e OH , é obtido um mecanismo de 6 passos para o propano, que é mostrado a seguir:



As reações de consumo de C_3H_6 e C_2H_4 são relativamente lentas em comparação com as reações de formação dos mesmos, o que explica as concentrações relativamente altas de C_3H_6 e C_2H_4 . Portanto, essas espécies não podem ser considerada como um estado de equilíbrio para chamadas (ricas) de propano.

3.1.8. Butano

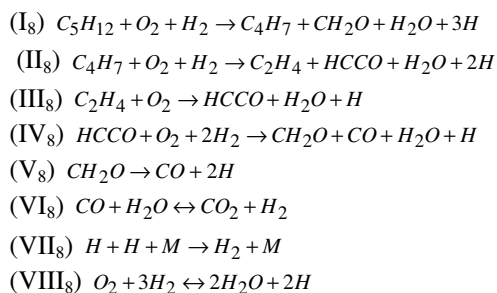
Para identificar as principais etapas da combustão do butano, considerou-se que o processo tem início pela decomposição térmica do combustível para a formação de H e C_4H_9 . Para obter um mecanismo de redução para o butano, o C_4H_9 , C_2H_3 , CH_3 , C_4H_8O , $CHCO$, CH_2 , CHO e CH_2O são considerados estar em estado estacionário. Assim, um mecanismo de 8 passos é obtido da seguinte forma:



Percebe-se que para o butano são necessários mais passos e mais espécies para descrever seu processo de combustão em relação aos combustíveis C_2 mostrados anteriormente. Para grandes cadeias de hidrocarbonetos, tais como butano, a rota de oxidação via isômeros pode ser negligenciada, fato também mencionado por FROLOV et al. (2006).

3.1.9. Pentano

Pelo método apresentado neste artigo, as espécies pC_4H_9 , CH_3 , CH_2 , C_4H_9 , C_2H_2 e CHO devem ser consideradas para obter-se um mecanismo de 9 passos globais para o pentano, mostrado na sequência:

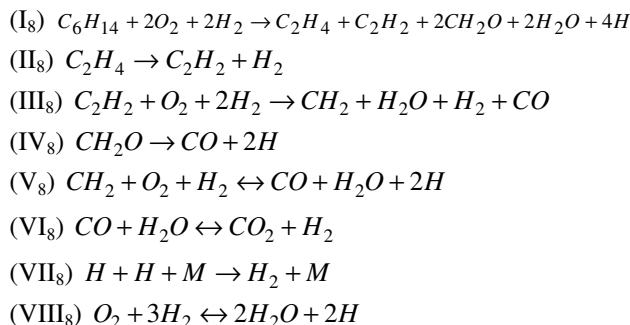


As reações de decomposição de pentano formando isômeros de C_5H_{11} foram desconsideradas, pois são menos relevantes do que as espécies CH_3 e C_4H_9 , as quais estão presentes na rota preferencial de reação.

No mecanismo reduzido do pentano não estão presentes nenhum dos isômeros; isto indica que as reações que os envolvem não causam consequências relevantes na combustão deste combustível.

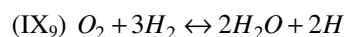
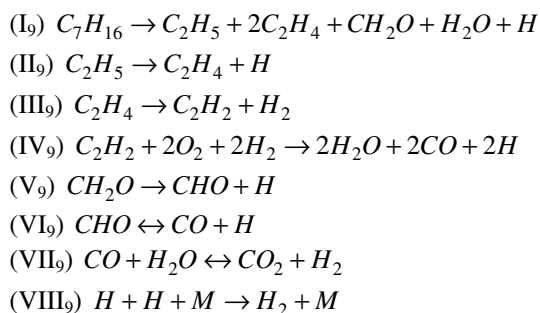
3.1.10. Hexano

No processo de redução do hexano, verificou-se a decomposição térmica de três isômeros: C_6H_{13-1} , C_6H_{13-3} , C_6H_{12-3} na rota reacional preferencial, em sequência. Em seguida, o processo continua com a produção de CH_3 e C_5H_9 . Fazendo a hipótese de estado estacionário para as espécies C_6H_{13-1} , C_6H_{13-3} , C_5H_9 , $C_3H_6OOH_{1-3}$, CHO , C_2H , $CHCO$, CH_3 , OH e O , obteve-se um mecanismo de 10 passos mostrado abaixo:



3.1.11. Heptano

Para o mecanismo reduzido do heptano, as espécies OH , O , HO_2 , $P-C_4H_9$, $N-C_3H_7$, $P-C_4H_9$, $N-C_3H_7$, CH_3 , $HCCO$ são consideradas em estado estacionário. O caminho reacional preferencial da combustão do heptano tem início com a decomposição térmica deste combustível, formando $p-C_4H_9$ e $n-C_3H_7$, sendo desconsideradas as reações que levam aos isômeros da espécie C_7H_{15} .



Apesar da grande cadeia do combustível, o número de espécies necessárias para a representação do processo não apresenta aumento considerável em relação aos hidrocarbonetos de menor cadeia estudados anteriormente.

3.2. Resultados Numéricos

A seguir, para a validação do mecanismo de metano obtido, foi realizada a comparação com dados experimentais encontrados na literatura para a chama Sandia Flame D (BARLOW E FRANK, 2009) com simulações do perfil de fração de massa (Y_i) de CO_2 , apresentada a seguir. Utilizou-se a equação do modelo Flamelet para a espécie i , escrito para a fração de mistura Z como segue:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \dot{w}_i + \frac{\chi}{2Le} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \quad (3)$$

onde w_i representa a taxa de reação de cada espécie, χ a taxa de dissipação escalar, Z a fração da mistura e Le o número de Lewis.

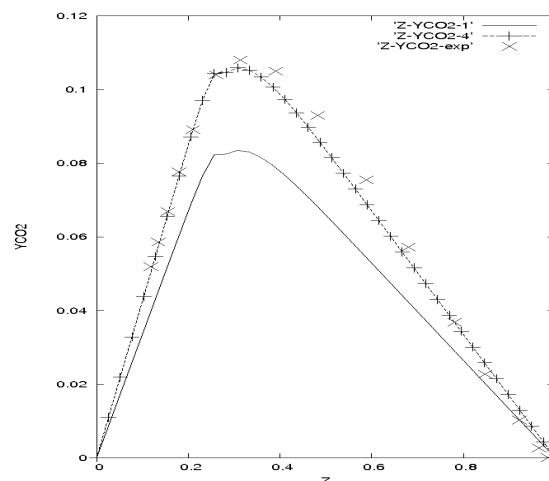


Figura 1: Comparação da fração de massa de CO_2 no espaço fração de mistura considerando um e quatro passos para uma chama de gás metano.

A fração de massa de CO_2 produzido pela combustão de metano, é mostrada na Figura 1. A simulação feita para o mecanismo de quatro passos globais mostrou boa adequação em comparação com os dados experimentais. As simulações indicam que o mecanismo de quatro passos descreve adequadamente o processo de combustão do metano (sem considerar a formação de poluentes). Para os outros combustíveis, o mesmo comportamento é esperado.

4. Conclusão

Neste trabalho vem-se obtendo mecanismos de reação reduzidos para descrever o processo de combustão de hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos C_1-C_7 , através da comparação das taxas específicas das reações elementares, utilizando a hipótese de estado estacionário.

Constatou-se que as etapas envolvendo as espécies CO , H_2O , O_2 , H_2 e H estiveram presentes para todos os combustíveis estudados, i consistência ao método desenvolvido.

Os hidrocarbonetos apresentaram uma rota reacional preferencial semelhante. A maioria dos hidrocarbonetos de cadeia maior que C_2 apresentou a ocorrência de C_2H_4 e CH_2O como intermediários relevantes. Outros hidrocarbonetos apresentaram C_3H_6 em seu caminho preferencial.

Verificou-se que, com o aumento da cadeia do combustível, o número de passos reacionais necessários aumenta, ou seja, o mecanismo é composto por mais espécies em estado não-estacionário. Isso indica que quanto maior a cadeia do hidrocarboneto, mais passos globais são necessárias para descrever o processo de combustão sem afetar a precisão do modelo.

O método desenvolvido para reduzir mecanismos apresentado neste trabalho pode ser considerado eficaz, pois os processos de combustão estudados foram descritos por espécies intermediárias esperadas de acordo com a literatura. Além disso, este método conduz a uma estequiometria satisfatória, sendo possível chegar a um mecanismo de uma etapa global correta para cada espécie.

6. Agradecimentos

O primeiro autor agradece o apoio financeiro da CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Professor de Bortoli agradece o apoio financeiro do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico no âmbito do processo 303007/2009-5.

6. Referências

BARLOW, R.; FRANK, J.; Piloted CH_4 /Air Flames C, D, E and F – *Release 2*, www.ca.sandia.gov/TNF, consultado em 2009.

BASEVICH, V. Y., BELYAEV A. A., and FROLOV S. M., Mechanisms of the Oxidation and Combustion of Normal Alkanes: Passage from C1–C4 to C2H5. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 3, No. 4, pp. 629–635, 2009.

CURRAN, H. J., JAYAWEERA, T. M., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K., A detailed modeling study of propane oxidation. *Proceedings of the Western States Section of the Combustion Institute*, 04S-58; 2004.

FROLOV, S. M., BASEVICH V. Y., BELYAEV A. A., PASMAN H. J., Detailed reaction mechanism of *n*-butane oxidation. *Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow*, 2006.

GÜTERSLOH, G B.; *Kinetic mechanisms for hydrocarbon ignition*. Dissertação de doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica da RWTH, Universidade Técnica Aachen-Westphalia, Alemanha, 2001.

ISHMURZIN, A., SCHRAMM B., LEBIEDZ D., WARNATZ J., Reduction of Detailed Reaction Mechanisms for Large Hydrocarbons Combustion by the ILDM Method. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2003.

LAM, S. H., Using CSP to understand complex chemical kinetics. *Combustion Science and Technology*, 89, 5-6, p. 375, 1993 2.

LEUNG, K. M., and LINDSTEDT, R. P., Detailed Kinetic Modeling of C₁–C₃ Alkane Diffusion Flames. *Combustion and flame*, 102: 129-160 (1995).

MARTINS, I. P., De BORTOLI, A. L., CARDOZO, N. S. M., Systematic Reduction of Combustion Reaction Mechanisms. *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2010.

MUHARAM, Y., Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons using an Automatic Generation of Mechanisms. *Inaugural dissertation Universität Heidelberg Makasar*, 2005.

PETERS, N. *Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion*. Aachen, Germany, Ercoftac Summer School, 1992.

WALL, J. Effect of Hydrogen Enriched Hydrocarbon Combustion on Emissions and Performance. Copyright © *SAE International*, 2008.

WESTBROOK, C. K., PITZ, W. J., HERBINET, O., CURRAN, H. J. and SILKE, E. J., A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for n-Alkane Hydrocarbons from n-Octane to n-Hexadecane. *Combustion and Flame* (2008). https://www-pls.llnl.gov/data/docs/science_and_technology/chemistry/combustion/c8-c16_n-alkanes_mech.txt, consultado em 03/08/2010.