

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

UM ESTUDO TERMODINÂMICO DE COMBUSTÃO
PARA INCINERAÇÃO DO BENZENO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

FÁBIO MIRANDA CORADINI

FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 1994

UM ESTUDO TERMODINÂMICO DE COMBUSTÃO
PARA INCINERAÇÃO DO BENZENO

FÁBIO MIRANDA CORADINI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

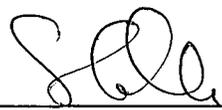


Prof. Sérgio Colle, D. Sc
Orientador



Prof. Antônio Fábio C. da Silva, Dr. Eng. Mec.
Coordenador do Curso

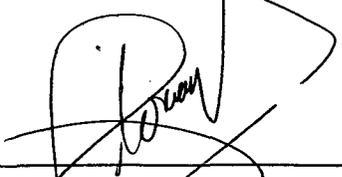
BANCA EXAMINADORA



Prof. Sérgio Colle, D. Sc.
Presidente



Prof. Antônio Fábio C. da Silva, Dr. Eng. Mec.



Clóvis Raimundo Maliska, Ph.D.



Humberto Jorge José, Dr. Eng.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 TERMODINÂMICA QUÍMICA	4
2.1 Introdução	4
2.2 Termodinâmica Química	6
2.2.1 Calores de Reação e Formação	7
2.2.2 Constantes de Equilíbrio e Energia livre	10
2.2.3 Equilíbrio Químico Complexo	15
2.2.3.1 Análise do Problema	15
2.2.3.2 Formulação do Problema	16
3 CINÉTICA QUÍMICA	20
3.1 Introdução	20
3.2 Velocidade de Reação e sua dependência funcional	20
3.2.1 Equação de Arrhenius	22
3.2.2 Teorias de Estado de Transição e Recombinação	26
3.3 A rigidez na resolução de Problemas de Combustão	28
3.4 Métodos Numéricos para Solução de EDLs	32
4 MECANISMOS DE REAÇÃO	36
4.1 Introdução	36
4.2 Cadeias de Reação	39
4.3 Modelo de Oxidação do Benzeno	43
4.3.1 Submecanismo $H_2 - O_2$	44
4.3.2 Submecanismo CO	47
4.3.3 Modelo de oxidação do Benzeno	48
4.4 Mecanismos Simplificados	50
5 MODELAMENTO MATEMÁTICO	54
5.1 Introdução	54
5.2 Reatores Tubulares	56

5.3 Formulação Matemática	57
5.3.1 Descrição dos Modelos	57
5.3.2 Desenvolvimento das Equações Matemáticas	59
5.4 Desvios dos Reatores Ideais	66
6 RESULTADOS	68
6.1 Introdução	68
6.2 Resultados Computacionais	69
6.2.1 Oxidação do Benzeno no Reator Adiabático Homogêneo	69
6.2.2 Reator Trocador Adiabático	72
6.2.3 Efeito da Adição de C_2H_2 na Combustão do Benzeno	77
6.2.4 Combustão no Reator Trocador com adição de C_2H_2	81
7 CONCLUSÕES.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
APÊNDICE A - CONSTANTES ESPECÍFICAS DE VELOCIDADE DE REAÇÃO.....	89
APÊNDICE B - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS ESPÉCIES QUÍMICAS	92
APÊNDICE C - CORREÇÃO DA VELOCIDADE E DENSIDADE DO FLUXO	96

RESUMO

No presente estudo são reunidas informações de termodinâmica e de cinética química, objetivando estudar os mecanismos de reação e os efeitos térmicos na combustão do benzeno em um combustor tubular simples e outro do tipo trocador de calor em contra-corrente.

São discutidas quantitativamente as vantagens comparativas dos combustores, o efeito do pré-aquecimento da mistura de reagentes pelos produtos da reação química, bem como a influência da adição de um hidrocarboneto mais simples na combustão do benzeno e a comparação entre a adição deste hidrocarboneto com o seu equivalente em calor sensível.

Em particular foi determinado um comprimento crítico para o trocador contra-corrente abaixo do qual a reação não se inicia, para uma dita temperatura de entrada da mistura comburentes.

Para tanto foi utilizado um mecanismo cinético proposto por J. L. Emdee e que consiste de um conjunto de 68 reações entre 28 espécies químicas.

ABSTRACT

In the present study, information on thermodynamics and chemical kinetics are gathered with the objective of studying the reaction mechanism and the thermal effects on benzene combustion, on simple tubular burner and the exchanger in countercurrent type.

The comparative advantage of the burners are discussed quantitatively, as well as the effect of pre-heating the reagent mixture by the products of a chemical reaction and the influence of adding a simpler hydrocarbon in the benzene combustion. Still, it was discussed the comparison between the addition of this hydrocarbon with its equivalent in sensible heat.

In particular, it was determined the critical length to the countercurrent exchanger below which the reaction is not processed, to the input temperature of the comburent mixture.

For such study, it was utilized a kinetic mechanism proposed by J. L. Emdee which consists on a set of 68 reactions among 28 chemical species.

SIMBOLOGIA

A	Seção transversal do tubo
A_k	Peso atômico total do k-ésimo elemento do sistema
a_{ik}	Número de átomos do elemento K presente em cada molécula da espécie i
C_i	Concentração da espécie química i
C_{pi}	Calor específico a pressão constante da i-ésima espécie química.
D	Coefficiente de difusão
d	Diâmetro do tubo do trocador
d_{ni}	Varição molar da espécie química i
E	Energia
E_a	Energia de Ativação
F_s	Número de variáveis independentes no sistema
G	Energia de Gibbs
Gr	Geração de energia
H	Entalpia
h_i	Entalpia do i-ésimo elemento
Q	Fluxo de Calor
L	Perímetro do tubo
K_p	Constante de equilíbrio
K_r	Constante de equilíbrio associada a reação r
k	Constante de velocidade específica da reação
k_r	Coefficiente de transferência de massa
N	Número de componentes necessários para definir o sistema
n	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
n_i	Número de moles da espécie química i
m	Fluxo de massa
P	Pressão absoluta
p	Pressão parcial

q	Vazão Volumétrica
R	Constante universal dos gases
r	Velocidade de reação
S	Entropia
T	Temperatura
t	Tempo
U	Coefficiente global de troca de calor
V	Volume
u	Velocidade axial do fluxo
x	Comprimento axial
Z_{AB}	Frequência de colisão cinética do gás
ρ	Densidade média do fluido
σ	Diâmetro molecular
σ_m	Massa molar média recíproca da mistura de gases
π	Número de fases do sistema
v	coeficiente estequiométrico dos reagentes
μ_i	Potencial químico da espécie química i
λ	Multiplicador de Lagrange

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O uso de hidrocarbonetos aromáticos na indústria atual tem sido cada vez maior. Dentre as aplicações modernas podemos citar, por exemplo, a mistura com gasolinas, o que confere a estas um alto poder anti-detonante. Também se emprega como estabilizante nas misturas gasolina-alcool, solvente, esmalte, etc. A motivação deste trabalho foi a utilização de hidrocarbonetos aromáticos como solventes adicionados às resinas poliméricas na formação de esmalte para revestimento de fios. No processo de esmaltação aplica-se inicialmente o esmalte sobre a superfície do fio, o qual entra em um forno, onde existe uma corrente de ar quente que promoverá a cura do esmalte. No forno primeiramente ocorre a evaporação do solvente, que a seguir é incinerado no combustor, fornecendo calor adicional para o aquecimento da corrente de gases. O combustor é composto por uma placa catalítica e um grupo de resistências que pré-aquecem os gases caso eles não cheguem a uma temperatura suficientemente alta para entrar em combustão. Parte dos gases resultantes da queima dos solventes são devolvidos para a atmosfera, permitindo uma renovação do ar necessária a combustão e a outra parte recircula pela máquina mantendo-a aquecida. Este processo é controlado principalmente pela temperatura do forno e pela velocidade do fio. Imediatamente após a saída do forno, o fio é resfriado e retorna ao aplicador para mais uma passagem. A seqüência de aplicação e cura é repetida até que a dimensão final desejada seja alcançada. Apesar de o solvente ser composto por uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos, simulou-se, neste trabalho, somente a combustão do benzeno, pois o mesmo é o primeiro termo da série aromática e, a partir dele, se podem supor derivados os termos seguintes, através da substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por radicais da série saturada. Obtém-se assim os homólogos do benzeno, dos quais os mais importantes são o tolueno e o xileno. Além de o benzeno ser a estrutura aromática mais simples, estudos relativos ao processo de oxidação dos hidrocarbonetos aromáticos têm confirmado que a decomposição destes compostos se processa através de um caminho único, que é o mesmo da oxidação do benzeno [1].

Os componentes aromáticos têm grande propensão a produzir fuligem em determinadas temperaturas. A presença destes componentes em combustível aumenta a quantidade de fuligem gerada no processo de combustão criando, obviamente, graves problemas ambientais.

O melhor entendimento do processo de combustão destes elementos pode diminuir o impacto ambiental além de poder melhorar a eficiência do processo.

Os tipos de detalhes químicos necessários para uma aplicação prática de uma simulação de combustão oscila sobre uma faixa muito grande de variáveis. Um dos extremos do modelamento está associado com o modelo cinético completo, que inclui todas as reações elementares que podem ocorrer no processo de oxidação. Este tipo de modelamento químico detalhado, quando disponível, é extremamente útil para prever as espécies químicas e temperaturas finais para uma grande variedade de condições e aplicações. A quantidade de informações cinéticas necessárias para um modelamento detalhado é extremamente grande. Como consequência, somente modelos que lidam com a oxidação de espécies químicas com quatro átomos de carbono ou menos estão disponíveis. Recentemente começaram a ser desenvolvidos os primeiros modelos cinéticos para hidrocarbonetos maiores, especialmente o benzeno.

Em outro extremo do modelamento estão os modelos semi-globais, nos quais somente três ou quatro passos são usados para caracterizar o processo de reação. Os passos utilizados geralmente descrevem o consumo do combustível, a formação e o consumo das espécies intermediárias representativas e a produção de CO, CO₂ e H₂O. Modelos simplificados deste tipo são úteis aos engenheiros que utilizam o processo de oxidação química somente como uma parte de processos mais complexos.

Existem conexões entre os modelos químicos detalhado e global. De fato, um bom modelo detalhado servirá como base para o desenvolvimento do modelo semi-global. Uma conexão mais fundamental entre estes modelos extremos é o fato de ser necessária a elaboração prévia de um mecanismo cinético que descreva as principais reações no processo de oxidação do combustível em produtos finais, o qual servirá de base para o desenvolvimento de todos os tipos de modelos.

É apresentada neste trabalho a simulação da combustão do benzeno em reatores adiabáticos utilizando-se um modelo cinético completo de oxidação do benzeno para altas temperaturas desenvolvido por J. L. Emdee [2].

Dentre os objetivos desta simulação podem ser enumerados os seguintes:

- 1- Descrever o processo de oxidação do benzeno em reatores adiabáticos, determinando as condições de saída a partir dos dados de entrada.

- 2- Estudar o efeito do pré-aquecimento da mistura de reagentes pelos produtos de combustão.

3- Comparar o efeito da adição de hidrocarbonetos simples no processo de combustão do benzeno.

Uma característica de todos os sistemas complexos de reações de combustão é a grande disparidade de escalas de tempo envolvido. Esta variação nas escalas de tempo resulta em inúmeros problemas computacionais e os métodos clássicos não se ajustam adequadamente a estes sistemas, pois as menores constantes de tempo são quase sempre muito menores que o passo requerido para se executar a integração em um tempo razoável. Os métodos que mais se ajustam a resolução destes problemas são os implícitos, apesar de sua maior dificuldade computacional. Para a resolução do sistema de equações diferenciais desta dissertação foi utilizado o método desenvolvido por Gear [3] e codificado por Hindmarsh [4].

CAPÍTULO 2 - TERMODINÂMICA QUÍMICA

2.1 - Introdução

A termodinâmica lida com sistemas em equilíbrio e por esta razão somente é aplicável aos fenômenos envolvendo fluxo e reações químicas irreversíveis, quando o distanciamento do estado de equilíbrio é pequeno.

É importante notar que a aproximação usada na termodinâmica química é uma aproximação macroscópica, pois a mesma trata a matéria como um todo, não lidando com a estrutura molecular. Ao contrário da teoria cinética, que pode fornecer informações sobre a velocidade dos processos químicos, a termodinâmica química somente pode informar sobre as condições finais, ou seja, as condições de equilíbrio.

É útil definir o equilíbrio termodinâmico considerando-se os seguintes tipos distintos de equilíbrio:

a) Equilíbrio mecânico - ocorre quando não há nenhum desbalaceamento de forças no interior do sistema, ou entre o sistema e a vizinhança.

b) Equilíbrio térmico - ocorre quando todas as partes do sistema estão à mesma temperatura, a qual é a mesma da vizinhança.

c) Equilíbrio químico - ocorre quando não existe nenhuma tendência de mudança espontânea da composição química do sistema.

Quando estas três condições de equilíbrio são satisfeitas, o sistema é dito estar em equilíbrio termodinâmico. Neste caso, a análise se torna mais simples, uma vez que as variáveis de estado não mudarão com respeito ao tempo e o estado de equilíbrio pode ser descrito em termos de coordenadas macroscópicas. As coordenadas termodinâmicas independentes mais apropriadas aos estudos de combustão são a pressão p , o volume V , e o número total de moles das espécies químicas n_i .

A partir dos princípios da termodinâmica e de certos dados experimentais, pode-se determinar a máxima extensão a que uma reação química pode alcançar. Tais cálculos termodinâmicos dizem respeito aos valores da máxima conversão de uma reação química, e são corretos somente para condições de equilíbrio, condições nas quais não existe nenhuma tendência de mudança com respeito ao tempo. Concluímos que a velocidade líquida da reação química deve

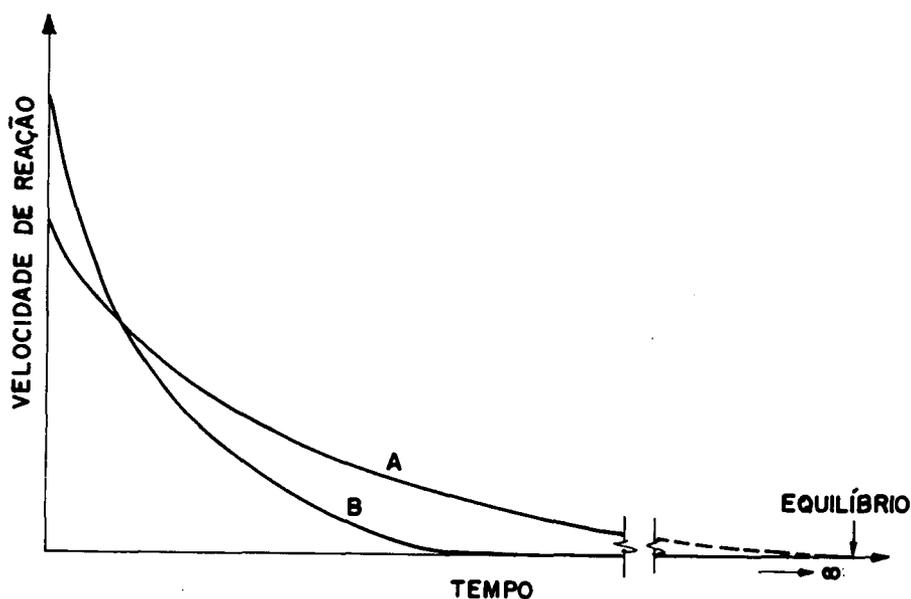


Fig. 2.1 Velocidade de Reação versus tempo

ser zero neste ponto de equilíbrio e um gráfico da velocidade de reação versus tempo sempre se aproximará de zero quando o tempo tender para o infinito. Tal situação é mostrada na curva A da fig. 2.1, onde a velocidade de reação tende a zero assintoticamente. Naturalmente, em alguns casos, o equilíbrio pode ser alcançado mais rapidamente, e a velocidade de reação se torna, em um tempo finito, bastante pequena, como é mostrado na curva B da fig 2.1.

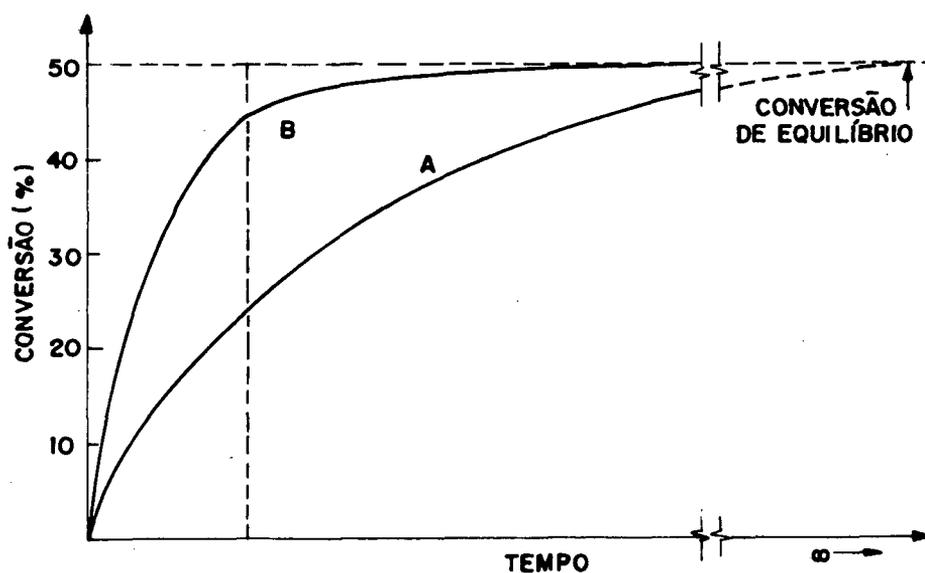


Fig. 2.2 Conversão versus tempo de reação

Similarmente, a conversão (fração do reagente transformado ou convertido em produtos) calculado através dos dados termodinâmicos deve ser igual ao ponto final da curva de conversão versus tempo, conforme mostrado na fig. 2.1. Novamente a curva A representa o caso cujo tempo requerido para alcançar as condições de equilíbrio é o normal, enquanto no caso B a conversão de equilíbrio é alcançada mais rapidamente e é obtida em um tempo praticamente finito. As curvas A e B podem ser aplicadas à mesma reação química. A diferença entre ambas reflete o fato de que em B a velocidade foi aumentada, por exemplo, pelo uso de um catalizador. A velocidade de reação é inicialmente aumentada em relação a reação sem o catalizador, mas as condições de equilíbrio são as mesmas para ambos os casos, conforme mostrado na fig. 2.2.

O tempo comercialmente disponível para que uma reação química ocorra é limitado se desejarmos um processo economicamente viável. Assim, a faixa prática de uso das curvas das fig. 2.1 e 2.2 é para baixos valores de tempo. Contudo, a converção de equilíbrio é importante como valor padrão para avaliar o real desempenho do equipamento de reação. Suponha que uma experiência cinética seja desenvolvida em um tempo correspondente ao da linha vertical pontilhada mostrada na fig. 2.2. Neste ponto, a conversão para uma reação não catalítica é aproximadamente 25% (curva A). Uma comparação com o valor de equilíbrio de 50% indica que a conversão para a reação não catalítica é baixa e a pesquisa de um catalizador é motivadora. A curva B, mostrando uma conversão de 45%, mostra os benefícios da utilização do catalizador e indica que esforços adicionais para encontrar um catalizador mais efetivo são desnecessários. Sem o conhecimento das condições de equilíbrio, conclusões errôneas poderiam ser obtidas dos estudos cinéticos das curvas A e B. Por exemplo, seria razoável supor que o catalizador apresentado na curva B é moderadamente efetivo e consideráveis esforços seriam gastos na tentativa de se descobrir um catalizador que fornecesse uma conversão de digamos 70 ou 80%. Os cálculos termodinâmicos são particularmente valiosos para comparações entre tais resultados cinéticos e de equilíbrio.

2.2 Termodinâmica Química

Os parâmetros essenciais na avaliação de sistemas de combustão são a composição e a temperatura de equilíbrio e devido à importância dessas variáveis nos processos de combustão, analisaremos alguns aspectos do campo da termodinâmica química que trata destes assuntos.

2.2.1 Calores de Reação e Formação

Todas reações químicas são acompanhadas por uma absorção ou liberação de energia, a qual freqüentemente se manifesta na forma de calor. É possível determinar esta quantidade de calor e assim a temperatura e composição dos produtos através de princípios termodinâmicos básicos. Dados espectroscópicos e cálculos estatísticos permitem a determinação da energia interna de uma substância. A energia interna de uma substância depende da temperatura e pressão, mas independe do modo pelo qual o estado foi alcançado. Da mesma forma, a mudança na energia interna (ΔE) de um sistema, que resulta de qualquer mudança física ou reação química, depende somente dos estados inicial e final do sistema. A mudança total da energia interna será a mesma, independentemente da energia ser trocada através de trabalho ou calor.

Um dos fatos termodinâmicos mais importantes associados a uma dada reação química é a variação na quantidade de calor e energia que ocorre com o desenvolvimento da reação a uma temperatura especificada, na qual os reagentes e produtos estão em um estado padrão apropriado. Esta variação é conhecida como calor ou energia de reação na temperatura especificada. Por estado padrão entende-se que para cada estado existe um estado de referência do agregado. Para gases, o estado padrão de referência termodinâmica é tomado igual ao estado de gás ideal na pressão atmosférica na temperatura especificada. O estado gasoso ideal é o caso em que as moléculas isoladas não interagem entre si, e obedecem à equação de estado de um gás perfeito. O estado padrão de referência para líquidos puros e sólidos em uma dada temperatura é o estado real da substância à pressão de uma atmosfera.

O símbolo termodinâmico que representa as propriedades entalpia (H) ou energia (E) de uma substância no estado padrão a uma dada temperatura é escrito, por exemplo, como H_T^0 , E_T^0 , onde o termo sobre-escrito especifica o estado padrão e o subscrito a temperatura. Cálculos estatísticos permitem a determinação da variação $E_T - E_0$, que é o conteúdo de energia a uma dada temperatura em referência ao conteúdo de energia a 0 K. Para um mole de substância no estado gasoso ideal

$$PV = RT \quad (2.1)$$

$$H^0 = E^0 + (PV)^0 = E^0 + RT \quad (2.2)$$

onde a 0 K temos

$$H^{\circ}_0 = E^{\circ}_0 \quad (2.3)$$

Assim, a quantidade de calor em qualquer temperatura referenciada à quantidade de calor e energia a 0 K é conhecido e vale,

$$(H^{\circ} - H^{\circ}_0) = (E^{\circ} - E^{\circ}_0) + RT = (E^{\circ} - E^{\circ}_0) + PV \quad (2.4)$$

onde o valor $(E^{\circ} - E^{\circ}_0)$ é obtido a partir de informações espectroscópicas e é o valor da energia nos graus de liberdade interna (rotacional, vibracional e eletrônica) e externa (translacional) da molécula. A entalpia $(H^{\circ} - H^{\circ}_0)$ somente possui significado onde existe um grupo de moléculas e traduz a habilidade deste grupo de moléculas de realizar trabalho PV. Desta forma, uma simples molécula possui energia interna mas não entalpia.

O calor de reação a uma temperatura T_0 pode ser relacionado ao calor de reação a uma outra temperatura T_1 . De acordo com a primeira lei, a mudança de calor que ocorre na transformação de reagentes à temperatura T_0 para produtos à temperatura T_1 é independente do caminho da transformação. Como exemplo, pode-se considerar um caminho onde os reagentes são elevados da temperatura T_0 a T_1 e reagem nesta temperatura T_1 . Como um segundo caminho considera-se que a reação acontece a temperatura T_0 e os produtos são elevados de T_0 para T_1 . Esta igualdade de energia, que relaciona calores de reação em duas temperaturas diferentes, pode ser escrita como

$$\left\{ \sum_{j \text{ reag}} n_j [(H^{\circ}_{T_1} - H^{\circ}_0) - (H^{\circ}_{T_0} - H^{\circ}_0)]_j \right\} + H_{T_1} = \quad (2.5)$$

$$H_{T_0} + \left\{ \sum_{i \text{ prod}} n_i [(H^{\circ}_{T_1} - H^{\circ}_0) - (H^{\circ}_{T_0} - H^{\circ}_0)]_i \right\}$$

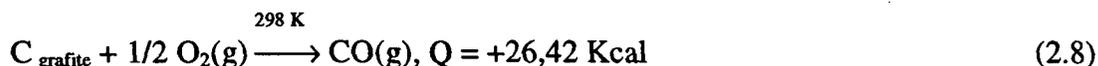
Qualquer mudança de fase pode ser incluída nos termos do conteúdo de calor.

Se os calores de reação de duas reações são conhecidos a uma dada temperatura, pode-se determinar o calor de reação de uma terceira reação na mesma temperatura através de uma simples adição algébrica. Este postulado é conhecido **lei da soma dos calores**. Por exemplo





Subtraindo estas duas reações obtém-se



Uma vez que algum carbono é reduzido a CO_2 e não somente a CO , é difícil de se determinar, calorimetricamente, o calor trocado pela reação (2.8).

Assim, não é necessário possuir uma extensa lista dos calores de reação para se conhecer o calor trocado em cada reação química possível de acontecer. Um procedimento mais conveniente é listar o que é conhecido por calor de formação padrão das substâncias químicas. O **calor de formação** é a entalpia de formação da substância no estado padrão a partir dos seus elementos nos estados padrões à mesma temperatura. Desta definição conclui-se que o calor de formação dos elementos nos estados padrões é nulo.

Das reações acima, temos que o calor de formação do dióxido de carbono a 298K (eq.2.7) é

$$(\Delta H_f^{\circ})_{298, \text{CO}_2} = -94,05 \text{ Kcal/mole}$$

O sobre-escrito no símbolo do calor de formação ΔH_f representa o estado padrão e o número subscrito representa a temperatura de referência. Da mesma forma, o calor de formação do monóxido de carbono (eq.2.8) é

$$(\Delta H_f^{\circ})_{298, \text{CO}} = -26,42 \text{ Kcal/mole}$$

Como consequência, dado o calor de formação de uma substância que faz parte de uma reação particular, pode-se determinar diretamente o calor de reação ou calor trocado à temperatura de referência T_0 do seguinte modo

$$\Delta H_{T_0} = \sum_{i \text{ prod}} n_i (\Delta H_f^{\circ})_{T_0, i} - \sum_{j \text{ reag}} n_j (\Delta H_f^{\circ})_{T_0, j} = -Q \quad (2.9)$$

Existem extensas tabelas para calores de formação padrão para hidrocarbonetos, mas nem todas estão à mesma temperatura de referência. As compilações mais convenientes estão no JANAF [5] e NBS TABLES [6], pois usam a mesma temperatura de referência de 298 K.

2.2.2 Constantes de Equilíbrio e Energia Livre

Quando todo calor envolvido em uma reação química é usado para elevar a temperatura dos produtos, a variação da entalpia ΔH e o calor trocado na reação Q serão nulos e a temperatura dos produtos T_2 neste caso é denominada temperatura adiabática de chama. Se os reagentes entrarem no sistema a uma temperatura T'_0 diferente da temperatura de referência, teremos,

$$\sum_{i \text{ prod}} n_i \{[(H^{\circ}_{T_2} - H^{\circ}_0) - (H^{\circ}_{T_0} - H^{\circ}_0)] + (\Delta H^{\circ}_f)_{T_0}\}_i = \sum_{j \text{ reag}} n_j \{[(H^{\circ}_{T'_0} - H^{\circ}_0) - (H^{\circ}_{T_0} - H^{\circ}_0)] + (\Delta H^{\circ}_f)_{T_0}\}_j \quad (2.10)$$

Para sistemas reagentes com pequeno excesso de ar e cuja temperatura dos produtos é menor que 1250 K, a composição final é formada, normalmente, pelas espécies estáveis CO_2 , H_2O , N_2 e O_2 , cujas quantidades molares podem ser determinadas através de um simples balanço de massa e desta forma pode-se facilmente determinar a temperatura adiabática de chama T_2 através da eq.(2.10). Contudo, a maioria dos sistemas de combustão alcança temperaturas apreciavelmente maiores que 1250 K, ocorrendo então a dissociação destas espécies estáveis.

Nos experimentos de combustão a baixas temperaturas, a concentração dos produtos pode ser facilmente determinada através da estequiometria química, mas quando ocorre a dissociação, a especificação da concentração dos produtos se torna muito mais complexa, pois tanto os n 's quanto a temperatura diabática T_2 na eq.(2.10) são desconhecidos. As equações necessárias para se resolver este problema são obtidas das relações de equilíbrio que existem entre a composição dos produtos nos sistemas em equilíbrio.

As condições de equilíbrio são determinadas combinando-se as primeira e segunda lei da termodinâmica, ou seja,

$$dE = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2.11)$$

onde S é a entropia e μ_i é a contribuição de energia para o sistema pela adição de uma molécula da espécie química i . Esta condição é aplicável a qualquer sistema na ausência de forças gravitacionais, elétricas e de superfície.

A condição de equilíbrio de um sistema é aquela na qual a entropia possui um valor máximo dentre todas as configurações que são consistentes com os dados valores de energia e volume. Se a entropia de algum sistema a volume e temperatura constante está em seu valor máximo, o sistema está em equilíbrio e para alguma mudança deste estado de equilíbrio dS é zero. Segue da eq.(2.11) que a condição de equilíbrio é

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (2.12)$$

A variável μ_i é denominada potencial químico ou energia livre molar parcial. Pode-se considerar que a reação se move em direção à diminuição do potencial químico e alcança o equilíbrio somente quando o potencial dos reagentes se iguala ao dos produtos [7].

Da definição da entalpia e da introdução do conceito da energia de Gibbs G [8] ,

$$G = H - TS \quad (2.13)$$

tem-se que

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (2.14)$$

e

$$dG = - SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (2.15)$$

Da equação (2.15) obtém-se que o critério para equilíbrio dos produtos de combustão de um sistema químico a T e P constante é

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.16)$$

lidando-se com gás perfeito, onde não existe força de interação entre as moléculas, exceto no instante da reação, pode-se considerar que cada gás atua como se estivesse armazenado sozinho. A partir desta suposição de gás ideal, despreza-se a energia livre de mistura e considera-se que as energias livres são aditivas. Assim, para a reação arbitrária



pode-se escrever que a energia livre total é

$$G = \sum n_i G_i, \quad i = A, B, \dots, R, S \quad (2.18)$$

Da definição de energia livre

$$G(p, T) = H(T) - TS(p, T) \quad (2.19)$$

e sabendo que o estado de pressão padrão para gás é 1 atm, pode-se escrever

$$G^{\circ}(p, T) = H^{\circ}(T) - TS^{\circ}(p_0, T) \quad (2.20)$$

Subtraindo-se as duas expressões anteriores e sabendo que H não é função da pressão, $H - H^{\circ}$ deve ser zero, assim,

$$G - G^{\circ} = -T(S - S^{\circ}) \quad (2.21)$$

A eq.(2.21) relaciona a diferença de energia livre de um gás em qualquer temperatura e pressão com a condição padrão à mesma temperatura. Como $dH=0$, da eq.(2.14) obtém-se a relação entre a entropia e pressão, e a partir da eq.(2.21), resulta que

$$G(T, p) = G^{\circ} + R T \ln(p/p_0) \quad (2.22)$$

Partindo da expressão acima, pode-se escrever uma equação para a energia livre total de uma mistura de gases. Neste caso, p é a pressão parcial p_i de um componente gasoso particular e possui a seguinte relação com a pressão total P

$$p_i = (n_i / \sum n_i) P \quad (2.23)$$

onde $(n_i / \sum n_i)$ é a fração molar da espécie gasosa i . Assim, a eq.(2.22) pode ser reescrita da forma,

$$G(T,P) = \sum n_i \{ G_i^0 + R T \ln(p_i / p_0) \} \quad (2.24)$$

Conforme determinado anteriormente da eq.(2.16), o critério para equilíbrio químico é $(dG)_{T,P} = 0$. Então, diferenciando-se a eq.(2.24), obtém-se ,

$$\sum_i G_i dn_i + RT \sum_i (dn_i) \ln(p_i / p_0) + RT \sum_i (n_i) \ln(dp_i / p_i) = 0 \quad (2.25)$$

e sabendo-se que a pressão total é constante, o último termo da equação acima deve ser nulo. Da definição de coeficiente estequiométrico

$$dn_i \approx a_i , dn_i = \chi a_i \quad (2.26)$$

onde χ é uma constante de proporcionalidade. Esta constante aparecerá como multiplicador nos primeiro e segundo termos da eq.(2.25). Uma vez que a eq.(2.25) deve ser igual a zero e o terceiro termo já foi mostrado ser nulo e como χ não pode ser zero, obtém-se,

$$-\Delta G^0 = RT \ln(P_R^r P_S^s / P_A^a P_B^b) \quad (2.27)$$

onde ΔG^0 vale

$$\Delta G^0 = a G_A^0 + b G_B^0 + \dots - r G_R^0 - s G_S^0 - \dots \quad (2.28)$$

A partir da eq.(2.27) defini-se a constante de equilíbrio à pressão constante como sendo,

$$K_P \equiv (P_R^r P_S^s / P_A^a P_B^b) \quad (2.29)$$

assim

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k_P), \quad K_P = \exp(-\Delta G / R T) \quad (2.30)$$

onde K_P não é função da pressão total, mas somente da temperatura. As equações (2.27) e (2.28) podem ser modificadas para levar em conta a não idealidade dos produtos, contudo, devido as altas temperaturas alcançadas nos sistemas de combustão, a idealidade pode ser assumida sem maiores problemas.

A constante de equilíbrio baseada na concentração é usada algumas vezes, particularmente na análise de cinética química. Partindo-se da definição de K_P e da equação de gás perfeito, pode-se obter

$$K_P \equiv (C_R^r C_S^s / C_A^a C_B^b) \quad (2.31)$$

expressando-se a constante de equilíbrio em termos do número de moles, tem-se

$$K_P \equiv (n_R^r n_S^s / n_A^a n_B^b) \quad (2.32)$$

Então, dada a temperatura e a pressão, determina-se a constante de equilíbrio a partir de ΔG para a reação de equilíbrio escolhida.

Fazendo-se n_a^0 , n_b^0 , n_c^0 e n_d^0 representar respectivamente o número inicial de moles dos componentes A, B, R e S da reação arbitrária (2.17), após o equilíbrio, o seguinte número de moles de cada componente estará presente

$$n_k = n_k^0 - k X \quad k=a,b,c,d \quad (2.33)$$

pois para cada (s.X) moles de S formado, serão formados (r X) moles de R e (a.X), (b.X) moles de A e B serão respectivamente destruídos. Da eq.(2.32) segue que,

$$K_P = (n_r^0 + r X)^r (n_s^0 + s X)^s (n_a^0 + aX)^{-a} (n_b^0 + b X)^{-b} (P/n)^{r+s-a-b} \quad (2.34)$$

onde

$$n = n_a^0 + n_b^0 + n_r^0 + n_s^0 + X (r + s - a - b) \quad (2.35)$$

assim pode-se determinar o valor de X a partir do valor de K e das concentrações iniciais dos vários reagentes.

2.2.3 Equilíbrio Químico Complexo

Os princípios termodinâmicos derivados previamente aplicam-se a todos os sistemas reagentes, incluindo as situações em que múltiplas reações ocorrem simultaneamente. Apesar dos detalhes no tratamento dos sistemas complexos serem específicos ao sistema particular em estudo, uma metodologia genérica de tratamento desses sistemas pode ser desenvolvida, mas sua implementação dependerá da natureza dos resultados desejados. Como uma aproximação genérica de solução, considera-se o processo composto das seguintes etapas:

1. Determinação das espécies presentes em quantidades significantes no equilíbrio.
2. Aplicação da regra de fases
3. Formulação matemática do problema
4. Obtenção da solução matemática

2.2.3.1 Análise do Problema

Os passos 1 e 2, mencionados anteriormente, representam a análise do problema. A determinação das espécies presentes no estado de equilíbrio é a etapa que caracteriza o problema, sendo portanto uma das mais importantes. freqüentemente, um conhecimento de cinética química é essencial para uma escolha inteligente das espécies. Algumas espécies podem ser fortemente favoráveis a serem escolhidas por questões termodinâmicas mas as reações através das quais as mesmas são formadas se processam tão lentamente que a sua omissão é justificada por questões cinéticas.

É nesta etapa que algum conhecimento sobre o comportamento do sistema é necessário. Embora a termodinâmica seja uma ferramenta que pode expandir nosso conhecimento, sua aplicação inteligente requer algum conhecimento e entendimento do sistema específico em estudo. Começa-se com a seleção das espécies presentes no processo através da listagem de ΔG^f ou $\log(K^f)$ para cada espécie conhecida, e que pode ser formada através dos elementos reagentes constitutivos do sistema. Aquelas espécies com os valores mais negativos de ΔG^f , ou maiores valores positivos de $\log(K^f)$, predominarão no equilíbrio e serão escolhidas entre as espécies

presentes. Na verdade, não é necessária a listagem de todas espécies conhecidas, pois dentro de uma família de componentes, existem relações definidas entre ΔG^f ou $\log K^f$ e o peso molecular, que pode facilitar o processo de seleção das espécies. A seleção das espécies a serem incluídas nos cálculos irá naturalmente depender da aplicação pretendida. Além de que, somente poucas espécies predominaram no equilíbrio. Se desejado, as concentrações das espécies residuais podem ser calculadas depois que as concentrações das espécies principais forem obtidas.

A regra de fases nos informa sobre o número de variáveis independentes do sistema (temperatura, pressão e composição química) e em um sistema reagente pode ser escrita na forma [9]

$$F_s = 2 - \Pi + N - r \quad (2.36)$$

onde Π é o número de fases, N é o número de componentes químicos requeridos para definir o sistema e r é o número de reações químicas independentes.

2.2.3.2 Formulação dos Problemas de Equilíbrio Químico Complexo

A solução de situações de equilíbrio com várias reações requer a solução simultânea de um sistema de equilíbrio conjuntamente com relações de balanço e de material. Discutiremos a seguir os métodos para se determinar a composição de equilíbrio. Uma comparação entre os métodos é encontrada em Zelznk [10].

a) Método da Minimização da Energia Livre

Este método é baseado no fato de que no equilíbrio, a energia livre total do sistema alcança um valor mínimo

$$G_{T,P} = G(n_1, n_2, \dots, n_n) \quad (2.37)$$

onde n_i é o número de moles do componente i . Assim, o problema consiste em determinar o conjunto de n 's que minimizam a energia livre total para qualquer temperatura e pressão específicas sujeitas às restrições de balanço material.

O procedimento a ser seguido para um sistema em fase gasosa é descrito a seguir [11]:

1. Formulação das equações de restrição, isto é, balanço material. Embora as espécies moleculares reagentes não se conservem, o número total de átomos de cada elemento é constante. Seja A_k o número do peso atômico total para o k elemento do sistema e a_{ik} o número total de átomos do k -ésimo elemento presente em cada molécula da espécie química i . O balanço material para cada elemento k é expresso por

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (2.38)$$

ou

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad k=1,2,\dots,m \quad (2.39)$$

2. Introdução dos multiplicadores de lagrange λ_k , um para cada elemento, através da multiplicação de cada elemento do balanço por λ_k :

$$\sum_k \lambda_k \sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (2.40)$$

3. Formação de uma nova função F através da adição da soma anterior à energia livre total

$$F = G + \sum_k \lambda_k \sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (2.41)$$

como o termo do \sum é nulo, $F \equiv G$.

4. Os valores mínimos de F e G ocorrerão quando derivada parcial de F com respeito a n for zero. Assim,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} \quad (2.42)$$

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i=1,2,\dots,n)$$

Para as reações em fase gasosa e estado padrão de gás ideal (1atm), tem-se $\mu_i = G_i^0 + RT \ln(y_i P)$ e fazendo-se G_i^0 igual a zero para todos os elementos nos respectivos estado padrão, então $G_i^0 = \Delta G_{fi}^0$. Combinando este resultado com a eq.(2.42), obtém-se:

$$\Delta G^{\circ}_{fi} + RT \ln(y_i P) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2.43)$$

Existem n equações de equilíbrio (2.43), uma para cada espécie, e m equações de balanço material (2.40), uma para cada elemento, sendo portanto $n + m$ equações. As incógnitas nestas equações são n 's (note que $y = n_i / \sum n_i$) e os λ_k num total de $n + m$ incógnitas. Assim o número de equações é suficiente para se determinar todas as incógnitas.

b) Método das Constantes de Equilíbrio

Quando o estado de equilíbrio em um sistema reagente depende de duas ou mais reações simultâneas, a composição de equilíbrio pode ser encontrada por uma extensão direta do método desenvolvido para uma reação simples [10].

Já foi mostrado que o equilíbrio em sistemas descritos por múltiplas reações químicas, todas reações devem estar em equilíbrio e suas constantes satisfeitas. Existirão R expressões de constantes de equilíbrio independentes relacionando as N espécies cujas concentrações queremos determinar. Equações adicionais são fornecidas por m balanços de elementos e S restrições estequiométricas.

Primeiro deve-se determinar um conjunto de reações independentes através da aplicação da regra de fases. Para cada reação independente, está associada uma coordenada de reação conforme eq.(2.26) e uma constante de equilíbrio da forma

$$K_r = \prod_{j=1}^J (n_j)^{A_{jr}} \quad r = 1, \dots, J-I \quad (2.44)$$

onde K_r é a constante de equilíbrio associada à reação r , A_{jr} são os coeficientes estequiométricos da espécie i na reação j . As eq.(2.38) e (2.44) formam o sistema para a determinação do número de moles das j espécies no equilíbrio.

Este método possui a desvantagem de que as equações a serem resolvidas simultaneamente são relativamente complexas, mesmo para reações simples, além de apresentar dificuldades para elaboração de um programa computacional geral devido à pequena padronização do método. Por estas razões é considerado inferior ao método da minimização da energia livre.

c) Método 'element variables'

Esta metodologia representa um avanço significativo na resolução de problemas de equilíbrio químico, pois não requer a especificação de reações de equilíbrio ou escolha de espécies componentes, além de ser especialmente útil na aplicação de grandes modelos computacionais de sistemas físicos [12].

A fórmula química para cada espécie pode ser escrita da forma

$$Y_j = \prod_{i=1}^J (Z_i)^{a_{ij}}, \quad j = 1, \dots, J \quad (2.45)$$

onde Z_i representa um dos elementos atômicos I que fazem o sistema de J espécies. Os a_{ij} são os números da fórmula para o número de átomos do elemento i na espécie j .

Em equilíbrio complexo, $J > I$; freqüentemente existem mais espécies que elementos. Assumindo que a característica da matriz cujos elementos é a_{ij} é I . A conservação dos elementos atômicos requer que

$$\sum_{j=1}^J a_{ij} c_j = b_i \quad i = 1, \dots, I \quad (2.46)$$

onde c_j é a concentração (g mole/cm^3) da espécie j , e b_i , é o número de átomos gramas do elemento i por unidade de volume.

Introduzindo o que se chama de 'element variables', z , e escrevendo a concentração de cada espécie como

$$c_j = R_j \prod_{i=1}^I (Z_i)^{a_{ij}} \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (2.47)$$

substituindo em (2), obtém-se

$$f_i(z) = \sum_{j=1}^J \{ a_{ij} R_j \prod_{m=1}^I (Z_m)^{a_{mj}} \} - b_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, J \quad (2.48)$$

o qual é um sistema de I equações polinômiais para serem resolvidas para I "element variables" desconhecidas z_i . Os coeficientes R_j são funções termodinâmicas conhecidas para cada espécie; na verdade são constantes de equilíbrio.

CAPÍTULO 3 - CINÉTICA QUÍMICA

3.1 Introdução

A cinética química é a parte da ciência química que estuda quantitativamente a velocidade das reações químicas e os fatores que as influenciam. Lida também com a interpretação das leis cinéticas empíricas em termos dos mecanismos de reação, incluindo ainda o estudo experimental da velocidade de reação e o desenvolvimento de teorias para explicar estes resultados e prever o resultado de experiências futuras. O mecanismo é a seqüência de eventos químicos individuais cujo resultado global é a reação observada. A determinação de um mecanismo de reação é uma tarefa difícil e requer o trabalho de vários investigadores por um período de vários anos.

3.2 Velocidade de reação e sua dependência funcional.

Todas reações químicas ocorrem numa velocidade finita, mas a mesma depende das condições do sistema. Alguns fatores importantes que influenciam a velocidade das reações são: (1) concentração dos reagentes químicos, (2) temperatura, (3) pressão, (4) presença de catalizador ou inibidor e (5) efeitos radiativos.

A velocidade de reação é formalmente definida como a velocidade de mudança dos componentes do sistema com respeito ao tempo e pode ser expressa em termos da concentração de qualquer um dos reagentes, na forma da taxa de consumo deste reagente (ou diminuição da concentração do reagente), sendo neste caso negativa. Pode, do mesmo modo, ser expressa em termos da concentração do produto, na forma da taxa de aumento deste produto, sendo assim uma quantidade positiva. Uma unidade convencional para a velocidade de reação é moles/ m sec.

Uma reação química de complexidade arbitrária pode ser representada através da seguinte equação estequiométrica:



onde v'_i são os coeficientes estequiométricos dos reagentes; v''_i os coeficientes estequiométricos dos produtos, M uma especificação arbitrária de todas espécies químicas e N o número total de componentes envolvidos.

A **lei de ação das massas**, que é confirmada por numerosas observações experimentais, afirma que a velocidade de consumo de uma espécie química é proporcional ao produto das concentrações das espécies químicas reagentes, onde cada concentração é elevada à potência igual ao coeficiente estequiométrico correspondente [13]. Assim, a velocidade de reação r é dada por:

$$r = k \prod_{i=1}^N (C_{M_i})^{v'_i} \quad (3.2)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade denominada constante de velocidade reação específica. Para uma dada reação química, k depende somente da temperatura, sendo independente das concentrações C_{M_i} . Na equação acima, $\sum v'_i$ é denominado de ordem global da reação e v'_i é a ordem da reação com respeito a espécie i .

Em um sistema real, a taxa de mudança na concentração da espécie química i é dada por

$$dM_i/dt = (v''_i - v'_i) r = (v''_i - v'_i) k \prod_{i=1}^N (C_{M_i})^{v'_i} \quad (3.3)$$

pois v''_i moles de M_i são formados para cada mole de M_i consumido.

Para uma reação de passo único, a formulação da taxa de reação é relativamente simples e $\sum v'_i$ não somente representa a ordem global da reação, mas também a sua molecularidade, a qual é definida como o número de moléculas que interagem num passo da reação. Geralmente a molecularidade da maioria das reações de interesse será 2 ou 3.

Para um sistema complexo de reações, M_i pode ser formado não somente através de uma reação de passo único como a representada pela eq.(3.3), mas por várias etapas diferentes, levando a uma complexa formulação para taxa global de mudança de concentrações. Neste caso, o conceito de molecularidade não é apropriado e o valor da ordem global pode assumir vários valores, inclusive fracionais.

Em seguida, discutiremos a constante k , em termos da teoria de cinética química.

3.2.1 Equação de Arrhenius

A maior parte das reações químicas tem sua velocidade dominada pela colisão de duas espécies que possuem capacidade de reagirem, sendo portanto reações de segunda ordem.

Uma reação de segunda ordem arbitrária pode ser escrita como



Para a reação arbitrária acima, a expressão da velocidade de reação é:

$$r = -d(A)/dt = -k (A) (B) = -d(C)/dt \quad (3.5)$$

A Especificação de uma reação química como da maneira acima, não significa que toda colisão dos reagentes A e B gerará produtos de reação ou provocará desaparecimento de uma quantia deles. Arrhenius [16] elaborou uma teoria simples que leva em conta este fato e fornece a dependência funcional da temperatura com k. Arrhenius postulou que, somente as moléculas que possuem energia maior que uma certa quantia E reagirão[13]. As moléculas adquirem a energia adicional necessária para colisão através das condições térmicas existentes e estas moléculas ativadas com alta energia gerarão produtos. O postulado de Arrhenius pode ser escrito como

$$r = Z_{AB} (A)(B)\exp(-E / R T) \quad (3.6)$$

onde $Z_{AB}/(A)(B)$ é a frequência de colisão cinética do gás[15] e $\exp(-E/RT)$ é o fator de Boltzmann [14]. A teoria cinética mostra que o fator de Boltzmann fornece a fração do total de colisões que possuem energia maior que E.

O termo da energia no fator de Boltzmann pode ser considerado como o tamanho da barreira ao longo da superfície de energia potencial para um sistema de reagentes e está representado esquematicamente na fig. 3.1. O estado dos reagentes no ponto de energia ativada pode ser imaginado como algum complexo intermediário que resultará nos produtos da reação. Esta energia é denominada energia de ativação da reação e é geralmente representada por E_A . Na fig. 3.1, esta energia é representada por E_f para distinguí-la da condição em que os produtos podem reverter em reagentes pela reação reversa. A energia de ativação desta reação reversa é representada por E_b e é obviamente muito maior que E_f . A fig.3.1 mostra a relação entre a energia

de ativação e o calor de reação ΔH [17]. Geralmente, quanto mais exotérmica a reação, menor a energia de ativação. Em sistemas complexos, a energia entregue por uma reação pode sustentar outra reação exotérmica, como a representada na fig. 3.1, na qual os produtos revertem em reagentes. Como exemplo prático, uma vez iniciada, a decomposição do acetileno em um foguete monopropulsor se desenvolve de uma maneira contínua, pois a energia entregue no processo de decomposição é maior que a energia de ativação do processo. Embora o cálculo da decomposição do benzeno mostre que o processo é exotérmico, a energia de ativação do mesmo é tão grande que não sustentará a decomposição no monopropulsor. Por esta razão o acetileno é considerado uma espécie instável e o benzeno uma espécie estável.

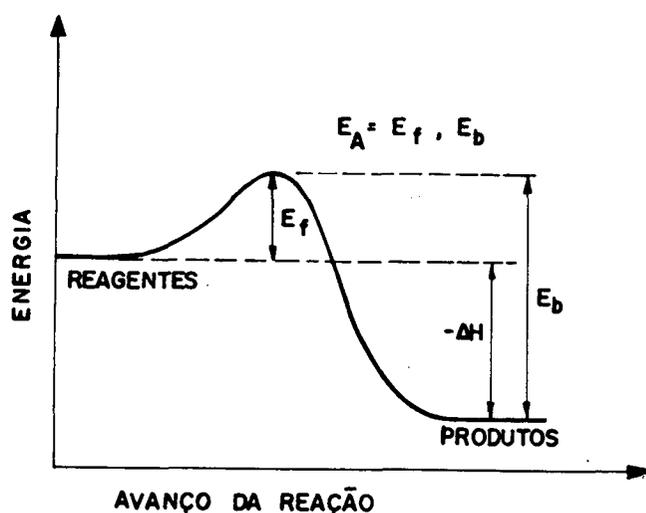


Fig 3.1 Energia em função do avanço da reação para um sistema reagente

Quando se compara a equação anterior com a eq (3.2) da lei de ação das massas, encontra-se

$$k = Z'_{AB} \exp(-E/R T) = Z''_{AB} T^{1/2} \exp(-E/R T) \quad (3.7)$$

Uma importante conclusão é que a constante de velocidade de reação específica depende somente da temperatura, sendo portanto independente da concentração. Quando moléculas complexas estão reagindo, nem todas colisões possuem a orientação correta para que a reação especificada ocorra. Para incluir a probabilidade da orientação correta das moléculas, reescreve-se a eq.(3.7) da forma

$$k = Z''_{AB} T^{1/2} [\exp(-E/R.T)]^\theta \quad (3.8)$$

onde θ é o fator de orientação das moléculas, o qual usualmente é um número pequeno. Contudo, geralmente a equação de Arrhenius é escrita como,

$$k = \text{const } T^{1/2} \exp(-E/R T) = A \exp(-E/R T) \quad (3.9)$$

onde a constante A leva em conta o fator de orientação das moléculas e os termos da frequência de colisão e é denominado fator cinético pré-exponencial. Como o fator A , representado na equação acima, possui uma fraca dependência na temperatura, esta geralmente é ignorada quando se plota os dados experimentais. A forma da eq (3.9) cabe bem para várias reações e mostra o aumento de k com T , permitindo a obtenção de uma linha reta na correlação de $\ln(k)$ por $1/T$. Os dados que correlacionam uma linha reta nestes gráficos, são ditos que seguem a cinética de Arrhenius, e são denominados gráficos de Arrhenius. A inclinação das linhas nestes gráficos é igual a $(-E/R)$ e assim, a energia de ativação pode ser obtida rapidamente (fig 3.2). Para baixas temperaturas, os processos com baixa energia de ativação se desenvolverão mais rapidamente que os processos com alta energia de ativação, pois os mesmos possuem sensibilidade de temperatura muito menor. Em altas temperaturas, processos com alta energia de ativação prevalecem, devido a sensibilidade a temperatura.

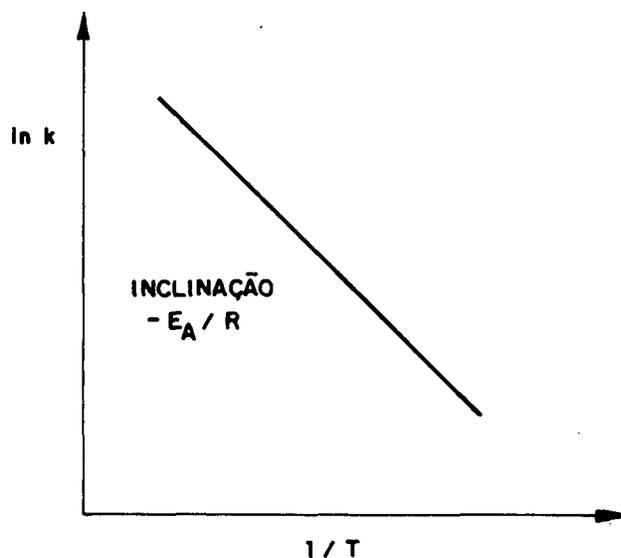


fig 3.2 Gráfico de Arrhenius para a constante de velocidade em função da temperatura recíproca

A equação para $\ln(k)$, como mostrado na fig. 3.2, pode ser obtida do logaritmo natural da equação de Arrhenius (3.9)

$$\ln(k) = \ln(A) - E/R_u \cdot T \quad (3.10)$$

É importante notar que a constante específica de velocidade de reação depende tanto da temperatura como do intervalo da temperatura. A equação de Arrhenius geralmente não pode descrever os processos de combustão sobre todo o intervalo de temperatura. Por exemplo, um conjunto de reações que correlaciona bem dados experimentais a baixas temperaturas provavelmente gerará resultados errôneos em altas temperaturas. Assim, outro conjunto de reações deverá estabelecer uma boa correlação. Isto está ilustrado na fig.3.3.

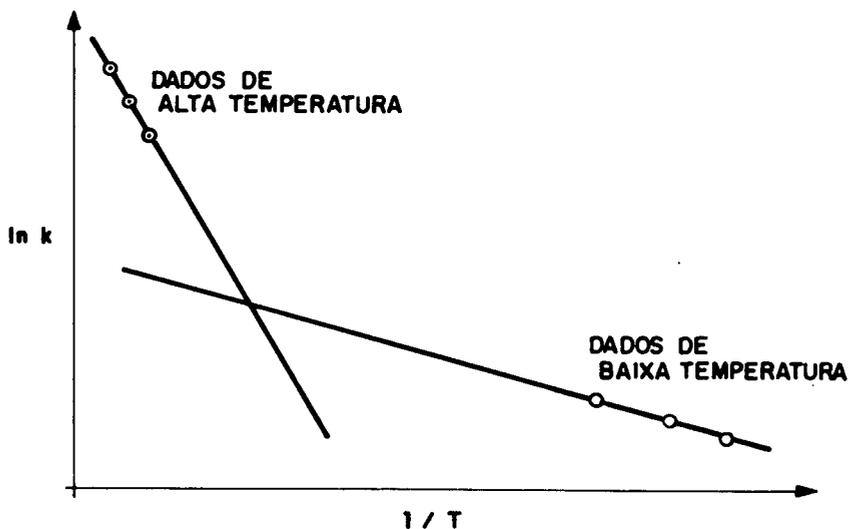


Fig 3.3 Ilustração da dependência da constante de reação específica com a temperatura, bem como com a faixa de temperatura

Portanto, deve-se tomar cautela na extrapolação de resultados cinéticos para fora do intervalo de temperatura especificada.

3.2.2 Teorias de Estado de Transição e Recombinação

Embora muitas reações sigam a lei de Arrhenius, existem duas classes de reações para as quais a eq (3.15) não é adequada:

- a) Reações de radical
- b) Recombinação de radicais

No caso (a), existe uma grande dependência da temperatura no termo pré-exponencial. Nestes casos, a aproximação conhecida como teoria do estado transitório fornece uma correlação mais apropriada para os dados de velocidade de reação com a temperatura. Nesta teoria, a reação ainda é assumida como o resultado da colisão entre espécies reagentes, mas o que acontece após a colisão é examinado mais detalhadamente. Este exame é baseado no conceito de que as moléculas possuem energia distribuída em níveis vibracional, rotacional e translacional.

O postulado essencial desta teoria é que as colisões levam a formação de uma espécie química transitória, denominada de complexo ativado, o qual é assumido estar em equilíbrio termodinâmico com os reagentes. Assim, o passo controlador da reação é a decomposição subsequente do complexo ativado. O conceito de um passo de ativação em equilíbrio, seguido por uma lenta decomposição, é equivalente a assumir um atraso de tempo entre a ativação e a decomposição dos reagentes nos produtos de reação. Esta é a resposta proposta pela teoria a questão para explicar o motivo pelo qual nem todas as colisões são efetivas na condução da reação.

Enquanto a constante de velocidade cresce monotonicamente com T para a teoria de colisão de Arrhenius, a teoria do estado de transição revela que para processos com baixa energia de ativação, uma correlação não monotônica é encontrada. Assim, dados que mostram uma curvatura num gráfico de Arrhenius, provavelmente representam um sistema reagente no qual se forma um complexo intermediário, e que possui baixa energia de ativação. A primeira representação de uma importante reação de combustão que mostrou esta curvatura foi estudado por Dryer [19] que aplicou a teoria de transição para correlacionar dados para uma grande faixa de temperatura para a reação $\text{CO} + \text{OH}$. Desde então, considerações sobre a teoria de transição tem sido dadas para muitas outras importantes reações de combustão [20].

Uma expressão para a velocidade de reação, obtida a partir da teoria do estado de transição é complexa devido a presença da temperatura nas funções de separação. A maior parte dos pesquisadores que trabalham no modelamento de cinética química concorda que é necessário

adotar uma maneira uniforme de expressar a variação da temperatura nos dados de cinética e, conseqüentemente, adotaram uma forma modificada para a expressão de Arrhenius

$$k = A T^n \exp(-E/RT) \quad (3.11)$$

onde a potência de T vale por todos os termos pré-exponenciais da temperatura na eq(3.9) e nas equações fornecidas pelas teorias de estado de transição e recombinação. Uma vez que a maior parte das reações binárias elementares exibe um comportamento de Arrhenius para uma faixa razoável de temperatura, a dependência da temperatura pode, geralmente, ser incorporada com razoável precisão somente com o uso do termo exponencial, e assim, para a maioria dos dados, o ajuste com $n=0$ é adequado. Contudo, para as largas faixas e temperatura encontradas em combustão, o comportamento não Arrhenius para as constantes de velocidade é mais uma regra do que uma exceção, particularmente nos processos que possuem pequena barreira de energia de ativação. Para estes processos, o fator pre-exponencial, que contém a razão das funções de separação, fornece uma dependência de T^n com n na faixa de $\pm 1-2$.

As unidades para a constante da velocidade de reação quando a reação é de ordem n (diferente da potência n de T) será $[(\text{conc})^{n-1}(\text{tempo})]^{-1}$. Assim, para uma reação de primeira ordem, a unidade de k será (seg^{-1}) e para um processo de segunda ordem, $\text{cm}^3 \text{moles}^{-1} \text{seg}^{-1}$.

Quando radicais simples se combinam para formar um produto, caso (b), a energia liberada neste processo é grande o suficiente para provocar a decomposição dos produtos nos radicais originais. Um terceiro corpo é então necessário para que esta energia seja removida e a recombinação possa se completar. Se a molécula formada no processo de recombinação possui um alto número de graus de liberdade interna (geralmente vibracional), a energia de formação pode ser redistribuída entre estes graus e um terceiro corpo não será mais necessário. Em alguns casos, o processo de recombinação pode ser estabilizado pela dissipação radioativa de energia, ou a colisão da molécula formada com a superfície, liberando desta forma energia.

Seguindo a aproximação de Landau e Teller [21], a seguinte expressão para constante de velocidade é obtida

$$k \approx \exp(-T^{-1/3}) \quad (3.12)$$

assim, para recombinação de radicais, a constante de velocidade diminui suavemente com a temperatura.

3.3 A Rigidez na resolução de problemas de combustão

No passado, engenheiros e químicos usavam sua experiência e intuição para ajustar os processos químicos observados às relações simples. Quando as relações simples não se ajustavam bem ao problema, mecanismos mais complexos eram propostos, tais como reações simultâneas ou consecutivas. Frequentemente, para tornar o problema matematicamente tratável, a aproximação de regime permanente era usada para as espécies intermediárias e para os radicais livres, pois assim fazendo, a concentração destes elementos é obtida através de equações algébricas, ao invés de equações diferenciais. Contudo, para sistemas cinéticos complexos, especialmente aqueles envolvidos em processos altamente transientes, tais como ignição e extinção, a aproximação de regime permanente não se justifica. Hoje em dia, devido ao recente desenvolvimento de soluções numéricas para sistemas de equações diferenciais ordinárias, é possível obter a solução para um conjunto inteiro de reações químicas.

Considerando a reação de decomposição de primeira ordem da espécie química A.



onde M representa alguma partícula de colisão e sua concentração é constante.

A expressão da velocidade de consumo de A pode ser escrita como

$$d(A)/dt = -k.(M).(A) \quad (3.14)$$

cuja solução será

$$(A)_t = (A)_{t=0} \exp(-k (M).t) \quad (3.15)$$

definindo a constante de tempo como sendo o tempo t_c necessário para que a concentração (A) decaia para e do valor da concentração original. Neste caso, uma inspeção da eq. (3.15) revela que $t_c = (kC_M)^{-1}$.

Uma característica de todos os sistemas complexos de reações de combustão é a grande disparidade de escalas de tempo envolvido. Esta variação nas escalas de tempo da origem a inúmeros problemas computacionais, sendo o mais conhecido deles a rigidez, que ocorre em problemas de valor inicial. A rigidez foi inicialmente identificada como uma importante propriedade das equações diferenciais descrevendo sistemas de cinética química por Curtiss e

Hirschfelder em 1952. Para descrever este problema adequadamente, consideremos um exemplo simples [22].

Considerando a equação diferencial linear de primeira ordem EDL

$$dy/dt = -\lambda[y - (t^2 + 1)] + 2.t \quad (3.16)$$

onde λ é uma constante positiva grande. A solução geral para esta equação será

$$y = [y(0) - 1]e^{-\lambda t} + (t^2 + 1) \quad (3.17)$$

Para a condição inicial $y(0)=1$, a solução possui somente a componente $y = t + 1$. Para todas as outras condições iniciais, a solução aproximar-se-á da solução particular $y = t^2 + 1$ muito rapidamente e quanto maior for o valor de λ , mais rapidamente se dará esta aproximação. Este é um problema com duas escalas de tempo, uma caracterizada por $1/\lambda$ e a outra caracterizada pela solução particular. A curva correspondendo a diferentes condições iniciais é mostrada na fig 3.4.

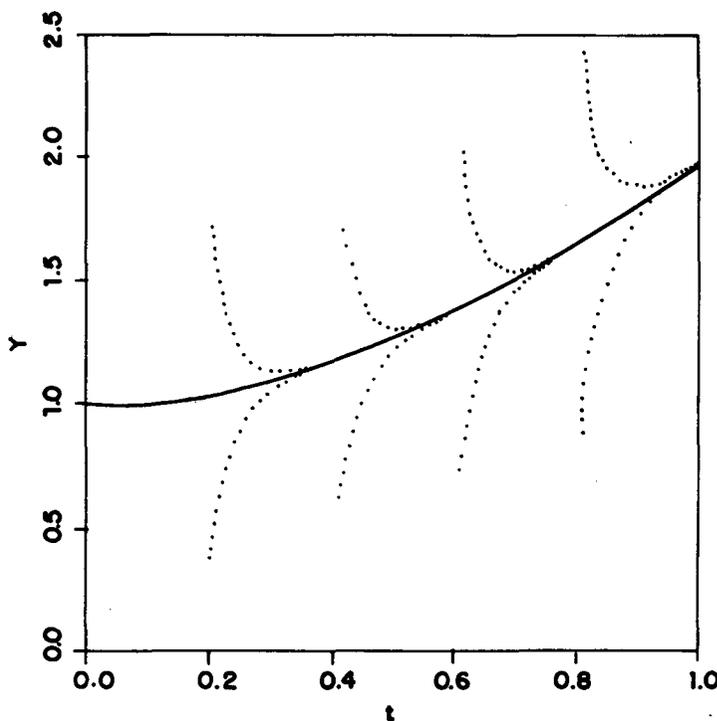


Fig. 3.4 Curva da eq.(3.28) para vários valores de condições particulares $y(0)$. A linha sólida representa a solução particular $y = t^2 + 1$.

Para explicar como a rigidez afeta tal problema, é necessário distinguir a solução obtida entre os métodos de resolução implícitos e explícitos. Considerando uma EDL ou um sistema de EDLs na forma

$$dy/dt = f(y,t), \quad (3.18)$$

onde $y(t)$ é a variável dependente ou vetor de variáveis dependentes e $f(y,t)$ alguma função específica ou vetor de funções. Para se fazer uma discussão concreta, aproxima-se a derivada no tempo pela formula

$$dy(t)/dt=[y(t+\Delta t)-y(t)]/\Delta t, \quad (3.19)$$

onde Δt é o passo no tempo. Os métodos implícitos e explícitos se distinguem pela maneira de como aproximamos a função $f(y,t)$. Em um método implícito, simplesmente toma-se a função $f(y,t)=f[y(t),t]$. Assim a eq.(3.18) se torna

$$[y(t+\Delta t)-y(t)]/\Delta t = f[y(t),t] \quad (3.20)$$

e então se pode determinar $y(t+\Delta t)$ através de $y(t)$ por meio da solução de uma equação algébrica. Contudo, nos métodos implícitos, faz-se $f(y,t)=f[y(t+\Delta t),t]$, e a equação (3.20) se torna

$$[y(t+\Delta t)-y(t)]/\Delta t = f[y(t+\Delta t),t] \quad (3.21)$$

Em geral, f é não linear e para se obter $y(t+\Delta t)$ através de $y(t)$, deve-se resolver a equação acima iterativamente. Tal solução é muito mais complicada e demorada que a solução através do procedimento explícito. Assim, aparentemente o método explícito é preferível.

A rigidez é uma característica apresentada por determinada classe de EDL, na qual se forem usados métodos de resolução explícitos, por razões de estabilidade numérica, o passo temporal ficará restrito à ordem de $1/\lambda$; isto é, a menor escala de tempo envolvida no problema, mesmo depois do desaparecimento do termo transiente. A equação não é rígida quando a precisão local requer um pequeno passo no tempo, tal como na região pontilhada da fig.3.4. A rigidez somente ocorre quando o fator precisão nos permite tomar um passo no tempo

relativamente largo, tal como o requerido para se traçar a solução particular $y=t^2 + 1$ do exemplo, mas o fator estabilidade (estabilidade aqui se refere ao requerimento de que qualquer erro de arredondamento ou truncamento introduzido durante a computação deve ser amortecido pelo algoritmo) dita um passo bem menor. Uma característica dos métodos implícitos é que os mesmos não sofrem restrições severas de estabilidade. De fato, para problemas lineares, o esquema de primeira ordem proposto acima é estável para todos valores de avanço no tempo. Contudo, para problemas não lineares e para métodos de discretização de alta ordem, existe alguma restrição do avanço no tempo nos métodos implícitos, mas mesmo assim, são muito superiores aos métodos explícitos. Para sistemas rígidos, o esforço computacional extra requerido para cada passo pelos métodos implícitos é amplamente compensado pela maior estabilidade obtida.

Os especialistas numéricos e computacionais não concordam em uma definição técnica simples do termo sistema rígido, quando aplicado a sistemas de EDLs. Contudo, as definições de Lambert [23] e Shampine [24] são consistentes e compreensíveis.

1) Um sistema de EDLs é rígido se as soluções exatas forem estáveis (para um conjunto de condições iniciais específicas) na direção positiva do eixo x , mas a solução exata na direção reversa é instável. Qualquer sistema físico que possui um forte direcionamento para algum tipo de equilíbrio será descrito por um conjunto de EDLs rígidas. A solução exata de um sistema de EDLs rígida geralmente possui a aparência de funções exponenciais em decaimento.

2) Um problema é computacionalmente rígido se na região de interesse o passo computacional deve ser reduzido severamente daquele valor que seria necessário para fornecer a precisão requerida.

A distinção mais útil e importante entre as duas definições acima é que a rigidez é um atributo inerente ao sistema físico de interesse (e por definição, do seu sistema de EDLs associado), enquanto a rigidez computacional é somente um sintoma de se ter escolhido um esquema computacional inapropriado para a aproximação numérica da solução das EDLs.

Se o sistema físico de interesse não apresenta um comportamento estável fortemente direcional, ou seja, se as condições exatas forem instáveis ou fracamente estáveis, então o sistema e as equações diferenciais que descrevem o mesmo não são rígidos.

A semelhança entre o problema modelo e o de uma equação descrevendo o comportamento de uma espécie química intermediária de vida curta (ou radical livre) em um sistema de combustão é clara. A concentração de tais radicais livres se aproximará rapidamente de uma pseudo condição de regime permanente, o qual corresponde à aproximação do nosso

problema a sua solução particular. Após isto, a concentração dos radicais livres variará numa taxa bem pequena, ou seja, na escala de tempo característica da conversão global dos reagentes nos produtos estáveis. Esta escala de tempo é análoga ao tempo característico da mudança da solução particular do problema modelo apresentado.

3.4 Métodos numéricos para Solução de EDLs nos sistemas de combustão

É desejável que os métodos de resolução das equações diferenciais ordinárias sejam eficientes, precisos, conservativos, estáveis e não requeiram grande necessidade de armazenamento de dados de um passo de tempo para outro.

As equações que representam um sistema químico cinético podem ser rígidas quando existe grande diferença nas constantes de tempo associadas com diferentes reações químicas. A rigidez pode ocorrer para diferentes espécies, em diferentes localizações e em tempos diferentes ou simultâneos ao longo do curso de integração. Independentemente de quão complexo seja o sistema, as equações a serem resolvidas sempre descreverão as concentrações de espécies que são positivas e usualmente tendem a um equilíbrio estável. Existem também um número de condições físicas conservativas que devem ser mantidas, tais como o número total de átomos do sistema ou o número de um tipo específico de átomo.

Os métodos clássicos para solução de equações diferenciais ordinárias, que variam desde o mais simples método de Euler até o razoavelmente complexo método predictor-corrector Adams-Moulton, conservam a massa dentro do limite do erro numérico de arredondamento. Contudo, os mesmos não possuem estabilidade para um tamanho de passo arbitrário e assim não se ajustam adequadamente a sistemas de equações rígidas. Os métodos requeridos devem levar em conta os efeitos do forte acoplamento das equações e devem ser estáveis.

Os métodos não clássicos entram em duas classes: aqueles que tratam todas equações diferenciais identicamente e aqueles que reconhecem os termos ou as equações rígidas, e os integram por algum método bem estável, enquanto o resto das equações é tratado por um método clássico mais rápido, mas menos estável. Esta última classe de métodos é conhecida como métodos híbridos.

Nos métodos híbridos, dois importantes problemas devem ser enfatizados. O primeiro é o estabelecimento de um critério determinando por qual método específico as equações serão integradas. O segundo é como o balanço químico será mantido e o quanto de desbalaceamento

será permitido. Os métodos híbridos são rápidos, mas erros de conservação podem ocorrer após vários passos e portanto, devemos tomar precaução ao usá-los.

Vários métodos híbridos [25,26] têm sido desenvolvidos para tentar reconciliar necessidades freqüentemente conflitantes na solução de equações diferenciais rígidas. Como exemplo de uma técnica híbrida, pode-se considerar o método de integração assintótica desenvolvido por Young e Borris [25], o qual utiliza um critério apropriado para determinação das equações rígidas. As equações não rígidas são resolvidas por um método de Euler explícito, enquanto um método assintótico bastante estável é aplicado às equações rígidas. Conforme visto anteriormente, as equações cinéticas para as densidades das espécie e da temperatura podem ser escrita como um conjunto de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem , não lineares e acopladas. Dado um conjunto de condições iniciais e reações químicas, o problema físico pode ser descrito da seguinte forma

$$dn_i /dt = Q_i - L_i n_i , i=1,\dots,M \quad (3.22)$$

onde M é o número total de espécies presentes. A dependência funcional dos termos

$$Q_j = Q_j (\{n_k (t)\}) \quad (3.23)$$

$$L_i = L_i (\{n_k (t)\})$$

reforça o forte acoplamento entre as variáveis espécies. Em geral, a eq.(3.33) é composta da soma de termos que tem a forma para Q_j

$$q_1[n_k] \text{ ou } q_2[n_k][n_i] \text{ ou } q_3 [n_k][n_i][n_m],$$

e para L_j

$$l_1[n_k] \text{ ou } l_2[n_k][n_i] \text{ ou } l_3 [n_k][n_i][n_m],$$

onde os q e l são constantes químicas de velocidade de reação e os subscritos 1,2,3 se referem a reações unimoleculares, bimoleculares e ternomoleculares respectivamente. Os subscritos j, k, l e m se referem às espécies químicas.

De uma maneira simplificada, a solução das equações acima pode ser escrita para as equações normais como

$$n(t+\delta t) = n(t) + \delta t[Q(t) - n(t)/\tau(t)] \quad (3.24)$$

e para as equações rígidas

$$[n(t+\delta t)-n(t)]/\delta t = [Q(t)+Q(t+\delta t)]/2 - [n(t)+n(t+\delta t)]/[\tau(t)+\tau(t+\delta t)] \quad (3.25)$$

onde $n(t+\delta t)$ é resolvido explicitamente e $\tau = 1/L$.

A fig 3.5 mostra qualitativamente o tipo de erro que este método pode introduzir. Um método assintótico pode realmente ser mais preciso para avanços maiores no tempo [27]. Assim, o avanço deve ser cuidadosamente monitorado para assegurar precisão, convergência e adequada conservação da densidade das espécies.

Este método de integração assintótica foi descrito pois é particularmente efetivo em problemas de fluxo reativo geralmente encontrado em combustão e problemas químicos atmosféricos isotérmicos. É um método efetivo pois é auto iniciável, não requer nenhuma inversão matricial e necessita somente do armazenamento da densidade das espécies em um nível de tempo. A precisão pode ser controlada através da pré-determinação dos parâmetros de convergência que controlam o critério de rigidez, o avanço no tempo e o grau de conservação. Este método é estável mesmo para grandes avanços e é facilmente vetorizado para utilização em computadores de processamento paralelo.

Os métodos implícitos de Runge-Kutta [28], Gear [3] e Kregel [29] se ajustam bem aos problemas rígidos. Os dois primeiros métodos permitem a escolha da ordem de precisão, além de todos serem conservativos e estáveis para grandes avanços de tempo. Contudo, todos possuem maiores dificuldades computacionais. A sua utilização requer a inversão de matrizes que incorporam elementos do jacobiano, a qual pode ser uma operação custosa quando muitas espécies estão envolvidas, além de que as soluções de alta ordem requerem o armazenamento de informações de passos anteriores, podendo ocorrer assim problemas de armazenamento de dados. Estes problemas complicam a utilização destes sofisticados métodos de alta ordem na solução de problemas químicos de fluxo reativo acoplados com equações hidrodinâmica. Contudo, para resolução das eq. (3.22) sozinhas, estes métodos são excelentes, principalmente quando se

necessita de resultados precisos para temperatura e composição, como por exemplo no desenvolvimento de mecanismo de reações detalhados.

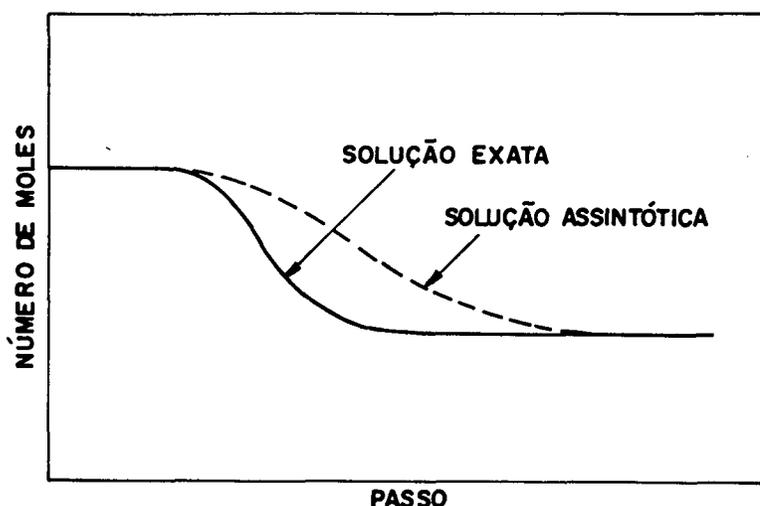


Fig 3.5 Diagrama esquemático mostrando qualitativamente o tipo de erro que pode ocorrer em soluções assintóticas de equações de cinética química. Note o aumento na precisão para grandes passos.

Conforme dito anteriormente, Curtiss e Hirschfelder foram os primeiros a reconhecer a rigidez como uma propriedade das equações diferenciais que descrevem reações químicas complexas. Foram também os primeiros a reconhecer a utilidade dos métodos implícitos para estes problemas. Contudo, somente no início dos anos setenta que Gear reconheceu a aplicabilidade de uma classe de método de discretização no tempo denominado backward differentiation formulas (BDF). Usando este método, ele desenvolveu um método altamente satisfatório para a solução de equações diferenciais ordinárias rígidas. Os métodos de Gear foram modificados por Hindmarsh no Lawrence Livermore Laboratory e um programa intitulado ODEPACK [4,30] também foi desenvolvido por Hindmarsh e foi este o código usado na resolução do problema apresentado nesta dissertação.

CAPÍTULO 4 - MECANISMOS DE REAÇÃO

4.1 - Introdução

Um dos aspectos mais importantes da teoria e prática de combustão é o conhecimento do mecanismo cinético, ou seja, o conjunto de processos químicos elementares que ocorrem no curso de uma reação química e que determinam sua velocidade e os produtos formados.

Genericamente, o mecanismo de reação fornece uma descrição dos passos elementares que ocorrem durante a conversão do combustível e oxidante no produtos finais. O termo elementar é usado simbolicamente, uma vez que qualquer mecanismo é na verdade uma aproximação na qual todas as espécies intermediárias que possuem um tempo de vida muito curto para serem resolvidos ou afetar os resultados observados de um processo de combustão são desprezadas. Frequentemente o mecanismo a ser usado depende das condições sob as quais se realiza a combustão ou dos resultados que se deseja obter do modelo. Em termos práticos, o mecanismo consiste de todas as espécies químicas que afetam um dado evento de combustão, juntamente com as reações elementares entre estas espécies. À primeira vista, parecem ser necessárias uma enorme quantidade de reações químicas. Para N espécies, seriam necessárias N pares de reagentes, e para cada par poderiam existir um certo número de produtos possíveis. Felizmente tal situação não prevalece, pois muitas reações que são matematicamente possíveis, não ocorrem quimicamente ou possuem taxas de formação bastante pequenas. Assim a construção de um modelo de reação realístico envolve principalmente a identificação daquelas reações que realmente ocorrem e são suficientemente rápidas para ter impacto no progresso global do evento de combustão.

A combustão de um hidrocarboneto consiste primariamente em uma seqüência de fragmentação da molécula inicial do combustível em espécies intermediárias menores as quais são finalmente convertidas nos produtos finais, usualmente CO_2 e H_2O . Em muitos casos, estas espécies intermediárias também podem ser combustíveis. Por exemplo, etileno (C_2H_4) é uma espécie intermediária importante na combustão do propano (C_3H_8) e de outros hidrocarbonetos maiores, mas o etileno também pode ser um combustível primário. O monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2) são espécies que são observadas durante a oxidação de todos hidrocarbonetos, da mesma forma que as espécies de radicais H , O , OH , HO_2 , HCO , entre outras, são comum à todos processos de combustão dos hidrocarbonetos. Estas observações

podem ser de grande auxílio no estabelecimento de mecanismos cinéticos para a reação de combustíveis complexos. Um mecanismo pode ser desenvolvido sistematicamente, começando com as espécies e reações mais simples e ir sequencialmente incorporando novas espécies e reações na ordem do aumento da complexidade. Em cada nível, a nova porção do mecanismo incorporada deve ser testada e validada através da comparação entre as previsões numéricas e os resultados experimentais observados. Contudo, devido a ordenação sequencial, somente as partes adicionadas necessitam ser examinada com maiores detalhes. Esta estrutura hierárquica está sumarizada na fig 4.1.

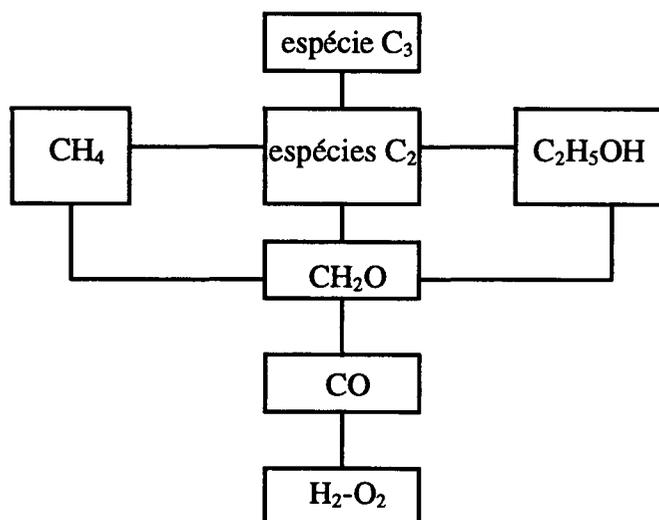


Fig 4.1 Estrutura hierárquica e interrelações globais entre mecanismos de oxidação para Hidrocarbonetos simples

A validação de cada nível em um mecanismo de reação é um processo complexo, pois não é suficiente testar o mecanismo através de comparações com um simples experimento, porque diferentes reações elementares podem dominar em regimes experimentais diferentes. Por exemplo, em vários sistemas formados por hidrocarbonetos, as reações entre H e o combustível são dominantes quando não se tem ar em excesso, mas são pouco importantes quando existe excesso de ar, situação na qual as reações entre o combustível e os radicais O e OH são mais importantes. Um mecanismo deve ser validado através da comparação com dados experimentais de uma grande variedade de condições físicas, a menos que seja usado somente para uma classe restrita

de aplicação sob um conjunto específico de parâmetros. Um conjunto de reações que foi testado e validado com dados experimentais para uma grande variedade de condições físicas é denominado mecanismo de reações compreensíveis e a proposta deste mecanismo é a de se possuir um conjunto de reações que possa reproduzir sem modificações todos os dados experimentais disponíveis, além de prever, com algum grau de confiança, o comportamento cinético de sistemas para os quais dados experimentais não são disponíveis. Esta última condição é geralmente válida somente quando a cinética a ser simulada cair dentro da fronteira para a qual o mecanismo foi validado. Fora desta região de calibração, os resultados obtidos a partir deste mecanismo devem ser usados com cautela.

Um mecanismo detalhado descreverá não somente um experimento particular realizado sob condições específicas, mas também todo o conjunto de experimentos possíveis. Este mecanismo deve ser suficientemente ordenado para que se possa identificar o caminho principal e os detalhes significantes de uma reação. A generalidade do mecanismo o fará útil para prever resultados, uma vez que o mesmo pode descrever um processo químico sob as mais variadas condições.

A evolução dos mecanismos cinéticos detalhados está relacionado com o advento de computadores eletrônicos o que permitiu a solução de grandes sistemas de equações cinéticas.

Empregando vários procedimentos matemáticos e usando um mecanismo cinético detalhado, pode-se estabelecer o estágio principal de um processo de combustão para qualquer condição particular e obter um mecanismo de reação característico que é geralmente menor que o mecanismo inicial. Este mecanismo característico é extremamente útil quando se utiliza modelos numéricos de combustores em geometrias de duas ou três dimensões, nos quais não podemos incluir os mecanismos cinéticos detalhados devido ao alto custo computacional de tal tratamento, além de existirem determinadas situações nas quais a grande quantidade de informações produzidas por um mecanismo de reações detalhado não são necessárias e um mecanismo simplificado é suficiente.

Os mecanismos cinéticos detalhados ajudam a estabelecer características quantitativas dos processos de combustão, incluindo a taxa de troca de energia e os produtos formados, além de serem úteis para otimização e modelamento dos processos de combustão. Também são necessários nas investigações cinéticas, como por exemplo no estudo das velocidades de reações elementares onde se requer a consideração de todos os processos secundários possíveis e que podem afetar o experimento. Neste caso o mecanismo cinético detalhado fornece a base para identificação da reação principal e a separação de todas as reações secundárias.

O maior problema envolvido na construção de um mecanismo cinético detalhado é a falta de dados cinéticos para várias reações que ocorrem em combustão. A constante de velocidade é a característica mais importante de uma reação elementar, a qual determina a velocidade da reação. A química quântica, apesar dos grandes avanços, não pode assegurar cálculos precisos das constantes de velocidade. Por esta razão, tem sido usados constantes de velocidades estimadas para as reações elementares os quais deixam dúvidas na validade dos resultados do mecanismo mas, à medida que se obtém mais informações compreensíveis e específicas sobre a cinética das reações elementares, a validade e confiança dos mecanismos detalhados vai aumentando. A validação pode ser obtida através da comparação de dados cinéticos para várias condições experimentais com os cálculos baseados nos mecanismos cinéticos detalhados.

Outro elemento essencial no estudo dos mecanismos é a descrição das propriedades termoquímicas para todas espécies envolvidas. Esta informação, incluindo calores de formação, dependência dos calores específicos, entalpia e entropia com a temperatura, é geralmente uma parte tão importante no modelo cinético quanto os dados de velocidade das reações elementares. Uma vez que erros nos calores de formação são transferidos para a energia de ativação das constantes de equilíbrio e das velocidades das reações reversas, podemos concluir que dados termoquímicos ruins podem causar sérios problemas no modelamento dos sistemas de combustão.

4.2 - Cadeias de Reação

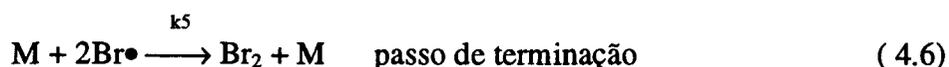
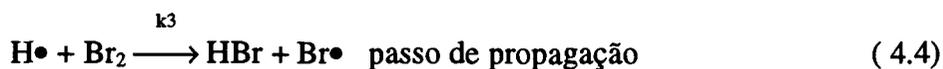
Em sistemas reagentes complexos, tais como os que existem nos processos de combustão, uma expressão simples para a velocidade obtida a partir de uma única reação simples não é suficiente para descrever adequadamente o processo. Geralmente, é necessário descrever o processo através de um cadeia de reações, que consiste numa série de reações competitivas, consecutivas e interdependentes. Uma cadeia de reações é classificada como uma seqüência fechada pois uma espécie intermediária é regenerada durante um estágio da reação e realimentada em um estágio anterior para reagir com outras espécies de tal modo que se forma um ciclo ou uma cadeia fechada. As espécies intermediárias são assim periodicamente renovadas pela reação e os produtos finais são o resultado final de uma repetição cíclica do processo interveniente.

Na maioria das vezes, duas moléculas não reagem diretamente, o que geralmente ocorre é a dissociação das moléculas formando radicais e estes radicais iniciam a seqüência das reações. Para ilustrar a natureza de uma cadeia de reações, consideremos o exemplo clássico do mecanismo de

reação complexo estudado por Bodenstein [31] para a formação do HBr a partir H_2 e Br_2 . A reação global para a geração do bromido de hidrogênio é



A taxa de produção de HBr não segue a lei de ação das massas dada pela eq.(3.2). Bodenstein explicou este resultado sugerindo que esta reação se processa através da seguinte cadeia



neste exemplo, o ponto usado junto à nomenclatura da espécie designa os radicais livres.

A energia de dissociação do Br_2 é 46 Kcal/mole e do H_2 104 Kcal/mole. Consequentemente, a dissociação do Br_2 será o passo de iniciação. Nas reações de iniciação temos a formação de radicais. Estes tipos de reações de dissociações são altamente endotérmicas e progridem devagar. A energia de ativação destes processos fica na faixa de 40-110 Kcal/mole.

No passo de propagação as espécies intermediárias interagem com as moléculas reagentes para formar os produtos e regenerar as próprias espécies intermediárias de modo que a cadeia possa continuar. Estas reações usualmente se propagam rapidamente e são importantes pois determinam a taxa em que a cadeia de reação continua. Para as reações de propagação mais importantes encontradas em combustão, a energia de ativação fica geralmente entre 0 e 10 Kcal/mole.

A terminação ocorre quando dois radicais se recombinam, mas eles não precisam ser iguais como mostrado no nosso exemplo. A terminação também pode ocorrer quando um radical reage com uma molécula e resulta em outra espécie molecular ou radical com menor ativação e

que não pode propagar a cadeia. Sendo a recombinação um processo exotérmico, a energia entregue deve ser removida por outra fonte e esta pode ser outra molécula gasosa M, como mostrado no exemplo, ou a parede.

Em sistemas experimentais, freqüentemente é difícil se medir a concentração de importantes espécies de radicais intermediários. É possível relacionar a concentração dos radicais com outras quantidades conhecidas ou mais facilmente medidas através da aproximação denominada de regime permanente para as espécies de radicais. Esta hipótese é a de que os radicais reagem e formam tão rapidamente que a sua concentração varia muito pouco com o tempo, podendo ser considerada como se estivessem em regime permanente. Para o sistema H-Br, teremos para os radicais (H) e (Br)

$$d(\text{H})/dt = k_2 \cdot (\text{Br}) \cdot (\text{H}_2) - k_3 \cdot (\text{H}) \cdot (\text{Br}_2) - k_4 \cdot (\text{H}) \cdot (\text{HBr}) \cong 0 \quad (4.7)$$

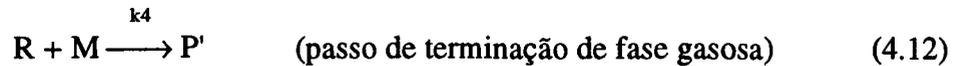
$$d(\text{Br})/dt = 2 \cdot k_1 \cdot (\text{Br}) - k_2 \cdot (\text{Br}) \cdot (\text{H}_2) + k_3 \cdot (\text{H}) \cdot (\text{Br}_2) + k_4 \cdot (\text{H}) \cdot (\text{HBr}) - 2 \cdot k_5 \cdot (\text{Br}) \cong 0 \quad (4.8)$$

É importante observar que a aproximação de regime permanente não implica que a taxa de mudança do radical seja necessariamente nula, mas que os termos da expressão para a taxa de formação e destruição são muito maiores que os termos da concentração dos radicais, ou seja, a soma dos termos positivos e a soma dos termos negativos do lado direito das igualdades (4.7) e (4.8) são muito maiores em magnitude que o termo da esquerda da igualdade [32].

Devido a velocidade dos passos de propagação excederem grandemente àqueles da iniciação e terminação, na maioria dos casos a aproximação funciona bem. Contudo, o uso da aproximação nas fases do início e término de uma cadeia, na qual a concentração dos radicais aumenta ou diminui rapidamente, pode conduzir a erros substanciais.

As cadeias de reações podem conduzir a explosões térmicas quando a energia liberada pela reação não pode ser transferida para a vizinhança com velocidade suficientemente rápida. Existe ainda as explosões não térmicas que ocorrem quando um processo de ramificação provoca um rápido aumento no número de propagadores das cadeias. Os responsáveis por este aumento do número de radicais são os passos de ramificação que são aqueles nos quais dois radicais são criados para cada radical consumido. Para exemplificar as condições nas quais uma cadeia de ramificação pode levar a uma explosão, vamos analisar um modelo cinético generalizado.





onde M e M" são as moléculas reagentes no sistema, R representa todos os radicais que conduzem a cadeia e P, P' e P" são os produtos formados no sistema. Um radical é consumido e formado na reação (4.11) e uma vez que R representa qualquer radical, este é escrito dos dois lados da reação. As reações conduzindo a P e P' são os passos principais na formação dos produtos e os mesmos representam produtos diferentes; P" representa um produto menos importante formado na superfície.

A questão a ser considerada é qual valor de α é necessário para o sistema se tornar explosivo. Usando a análise de regime permanente, as condições de explosão podem ser determinadas pela taxa de formação do produto principal P. Assim,

$$d(P)/dt = k_3 (R)(M) \quad (4.14)$$

As condições de regime permanente para o radical R são

$$d(R)/dt = k_1 \cdot (M) + k_2 \cdot (\alpha-1) \cdot (R) \cdot (M) - k_4 \cdot (M) \cdot (R) - k_5 \cdot (R) = 0 \quad (4.15)$$

e resolvendo, obtém-se

$$(R) = k_1 \cdot (M) / (k_4 \cdot (M) + k_5 - k_2 \cdot (\alpha-1) \cdot (M)) \quad (4.16)$$

A taxa de formação do produto P se torna infinita, ou o sistema explode quando o denominador da eq.(4.13) se torna nulo, assim resolvendo α quando o denominador é zero, obtém-se

$$\alpha_{\text{crit}} = 1 + (k_4(M) + k_5)/k_2(M) \quad (4.17)$$

Para as condições de temperatura e pressão nas quais $\alpha_{\text{reag}} > \alpha_{\text{crit}}$ o sistema se torna explosivo, caso contrário, os produtos se formam através de reações lentas. Quando $\alpha_{\text{reag}} > \alpha_{\text{crit}}$ o conjunto de radicais aumenta rapidamente, a hipótese de regime permanente não é mais válida e a eq.(4.13) perde o sentido físico. Se o sistema fosse escrito para a taxa de formação do produto P', a determinação de α_{crit} seria a mesma uma vez que o denominador da nova expressão também será mesmo.

Se a reação no volume for uma cadeia de ramificação com um radical gerando dois radicais livres ($\alpha=2$), então o tempo para se completar a reação será de aproximadamente 1 μ sec. Em um processo real de combustão, nem todas as reações são de ramificação. Contudo, a velocidade de reação ainda é bem rápida mesmo para uma pequena porção de cadeias de ramificação. Considerando que apenas 1% das reações seja de ramificação ($\mu=1.01$), o tempo requerido para todas as moléculas do volume reagirem será aproximadamente 10 μ seg. Estes cálculos valem para o caso em que nenhum radical é destruído, ou seja, não existe passo de terminação. Conforme mostrado anteriormente no esquema cinético generalizado, o valor de α necessário para a explosão depende do passo de terminação.

Os passos de ramificação são casos especiais dos passos de propagação e conforme mencionado, estes serão os passos que conduzirão às explosões não térmicas. Uma vez que os passos de ramificação não precisam necessariamente ocorrer rapidamente devido ao efeito multiplicador, a sua energia de ativação pode ser maior que a das reações de propagação linear com as quais elas competirão [33].

4.3 - Modelo de oxidação do Benzeno

Nesta seção sumarizar-se-á importantes características no mecanismo de reação de combustão do benzeno. Devido a estrutura hierárquica discutida anteriormente, analisar-se-á inicialmente o submecanismo $\text{H}_2\text{-O}_2$, pois o mesmo é o responsável pelo desenvolvimento do conjunto de radicais fundamental na combustão de todos os hidrocarbonetos. Discutir-se-á somente o mecanismo envolvido em altas temperaturas, que consiste nas reações que ocorrem na faixa de temperatura de 875 a 1500 K. O limite inferior de 875 K corresponde à temperatura na qual a reação de ramificação $\text{H} + \text{O}_2$ supera a seqüência de terminação $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$, como indicada pelo limite de explosão para uma mistura estequiométrica de H_2/O_2 [4.20]. O limite

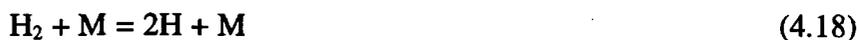
superior de 1500K corresponde aproximadamente à temperatura abaixo da qual a decomposição térmica da cadeia aromática parece não tomar parte sob condições de pirólise. As temperaturas abaixo de 1500 K podem ser consideradas como temperaturas baixas e intermediárias, enquanto as acima de 1500 K são consideradas bastante altas. As hipóteses fundamentais usadas na interpretação experimental dos resultados da oxidação dos hidrocarbonetos aromáticos apresentadas no cap. 6 é listada a seguir.

1. Os radicais alkyperoxy, incluindo os aromáticos são mecanisticamente insignificantes.
2. A espécie intermediária HO₂ é bastante importante.
3. A reação de ramificação $H + O_2 = OH + O$ é muito importante para a formação do conjunto de radicais e qualquer reação que compete com a mesma pode influenciar significativamente no progresso da oxidação global.
4. Dependendo da faixa de temperatura e do tamanho da molécula, as reações de decomposição unimolecular podem predominar sobre certas reações bimoleculares.

4.3.1 Submecanismo H₂-O₂

Historicamente, o sistema hidrogênio-oxigênio foi o primeiro mecanismo de combustão a ser desenvolvido para um combustível prático, pois o mesmo é bem menor que o requerido para a oxidação dos hidrocarbonetos.

Pelo fato da energia de dissociação do hidrogênio ser menor que a do oxigênio, o passo de iniciação está relacionado com a dissociação do hidrogênio o qual procede através da reação



onde M se refere a qualquer terceiro corpo disponível para conservar o momento e a energia da reação. A partir da reação de iniciação é formado o conjunto de radicais de OH, O, e H através das seguintes reações





o segundo número da equação se referem aos dados cinéticos da equação em questão apresentados no apêndice A. Esta seqüência [Eq.(4.19)-(4.22)] são de grande importancia nos mecanismos de reação de qualquer hidrocarboneto pois os mesmos fornecem os principais passos de propagação e ramificação bem como a piscina de radicais para as reações rápidas.

Em regimes de altas temperaturas e pressão atmosférica, os principais passos de terminação são formados pelas reações



O radical hidroperóxido HO_2 , originariamente proposto para explicar o comportamento do limite de explosão das misturas de H_2 - O_2 , é formado primariamente pela equação



e consumido pelas reações com vários radicais, incluindo





O peróxido de hidrogênio formado através da eq.(4.32) é consumido através de reações com radicais e decomposição térmica pelas reações



Na combustão do hidrogênio e hidrocarbonetos em altas temperaturas, a reação (4.19) é a cadeia de ramificação mais importante, consumindo um átomo de hidrogênio e produzindo duas espécies O e OH. Qualquer tipo de perturbação cinética que aumente a produção de átomos de H, aumentará a velocidade global de reação através do aumento da velocidade da cadeia de ramificação da reação (4.19). Da mesma forma, reações que diminuem a população de átomos de H e reações que competem com a reação (4.19) por átomos de H, tenderão a inibir a combustão. A partir de observações dos dados do apêndice A, podemos notar que nas temperaturas encontradas em chamas, a taxa de reação entre os átomos de hidrogênio e as espécies de hidrocarbonetos são consideravelmente maiores que a velocidade da reação (4.19). Assim, estas reações irão efetivamente competir por átomos de H com a reação (4.19), reduzindo a velocidade da cadeia de ramificação. Isto explica por muitas espécies de hidrocarbonetos agem como inibidores para os sistemas $\text{H}_2\text{-O}_2$ [34,35]. Embora os hidrocarbonetos forneçam combustível adicional para os sistemas e possam de fato aumentar a temperatura final da mistura, a interferência com a reação (4.19) resultará em uma inibição da reação global.

Para pressões elevadas ($P \geq 20$ atm) e temperaturas relativamente baixas ($T \cong 1000\text{K}$), a reação (4.27) dominará sobre a reação (4.19) e nestes ambientes a seqüência de reações (4.27), (4.32) e (4.36) fornecerão uma cadeia de propagação (isto é, dois átomos de H consumidos e dois átomos de radicais OH produzidos). Em contraste, a seqüência da reação (4.27), seguida por



e em seguida pela reação (4.36) resultará em uma cadeia de ramificação (um átomo de H fornecendo dois radicais OH). Sob estas condições, o aumento da concentração do combustível resultará num aumento da aceleração da taxa global da combustão, em contraste com as baixas temperaturas, quando o aumento da concentração do combustível provocará um efeito inibidor através da competição com a reação (4.19).

A reação (4.20) fornece uma cadeia de ramificação adicional nos sistemas $\text{H}_2\text{-O}_2$, embora a sua importância não seja tão grande quanto aquela da equação (4.19). A reação (4.21) é a responsável pela maior parte do consumo de H_2 sob circunstâncias normais e sendo assim, quando o nível de OH é pequeno, a oxidação do H_2 será lenta. A reação reversa (4.28) fornece um mecanismo para o início da combustão da mistura e reproduz com precisão as condições experimentais [4.6].

4.3.2 - Submecanismo CO

O mecanismo para oxidação do monóxido de carbono [37] é bastante simples, consistindo de



A taxa destas reações de oxidação do CO são bem pequenas nas temperaturas de combustão, assim a oxidação do CO em ambientes livres de oxigênio é bem lenta. Contudo, se o átomo de hidrogênio estiver presente, mesmo em pequenas quantidades como 20 ppm H_2O , o mecanismo do CO se torna fortemente acoplado ao do $\text{H}_2\text{-O}_2$, primariamente através das reações



A reação (4.39) raramente é tão importante quanto a reação (4.40), embora em pressões bastante altas ou em estágios iniciais da oxidação de hidrocarbonetos, a alta concentração de HO₂ pode torná-la competitiva. Toda oxidação de hidrocarbonetos eventualmente envolve a cinética de oxidação de H₂ e CO e a maior parte do CO₂ produzido resulta da reação (4.39).

Pelo fato de a reação (4.39) consumir praticamente todo o CO que reage para produzir CO₂, a taxa de oxidação do CO dependerá em grande parte da disponibilidade do radical OH. Conforme observado anteriormente, a presença de hidrocarbonetos inibirão a cadeia de ramificação pois a velocidade da reação (4.19) é consideravelmente menor que a velocidade de reação entre os átomos de H e os hidrocarbonetos. De modo similar, a velocidade da reação (4.39) é consideravelmente menor que a velocidade de reação entre o radical OH e as espécies de hidrocarbonetos, e sendo assim, a presença destes últimos, mesmo em pequenas quantias, irão inibir a oxidação do CO. Durante a oxidação dos hidrocarbonetos, o CO é produzido em quantidades substanciais, mas a subsequente oxidação do CO em CO₂ é retardada até que o hidrocarboneto original e as espécies intermediárias fragmentadas tenham todas sido consumidas. A partir deste instante a concentração do radical OH se eleva a níveis tais é que se torna possível a conversão do CO em CO₂.

4.3.3 - Modelo de oxidação do benzeno

Um sumário do caminho de oxidação do benzeno é apresentado na figura abaixo [1]

Na figura abaixo, o símbolo Φ representa o radical phenyl, C₆H₅.

Uma análise das reações do apêndice A revela o seguinte [2,38]:

1. O caminho principal para consumo do combustível é formado pelas reações A3 e A4, sendo a reação A3 mais importante em relação ao final da seqüência de reações



2. A produção de fenol ocorre principalmente através da reação A8



e a reação A9 é a principal reação de consumo



3. A reação A16 e quase que a única fonte de ciclopentadiene



O caminho principal para o consumo do ciclopentadiene é através da reação A20

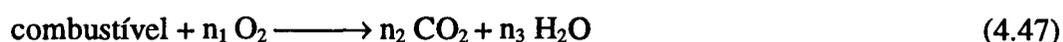


Pelo fato do ciclopentadiene ser formado a partir do radical cyclopentadienyl e então reagir para novamente produzir este mesmo radical, observamos que o mesmo atua como retardador do caminho dos reagentes para os produtos. Além do mais, a forte presença da reação A16 indica que o cyclopentadienyl atua como sumidouro de átomos de H do sistema. A mesma observação é válida para o fenol e o phenoxy, pois o fenol é formado a partir do phenoxy pela recombinação com átomos de H e é consumido novamente para formar phenoxy. Podemos concluir que, devido a importância dos átomos de H na formação do conjunto de radicais, a presença das espécies cyclopentadienyl e phenoxy tendem a inibir o sistema reagente.

4.4 - Mecanismos Simplificados

Existe uma contínua necessidade para o desenvolvimento de modelos para a oxidação de combustíveis que sejam bem simples e ainda assim consigam reproduzir dados experimentais sobre uma grande variedade de condições de operação. Normalmente, os mecanismos detalhados não podem ser incluídos na maioria dos modelos multidimensionais pois o tamanho dos computadores, velocidade, e custo para tal tratamento seriam grandes. Além do mais, somente para as moléculas de combustíveis mais simples é que se possui atualmente mecanismos desenvolvidos e validados, não estando ainda disponível para a maioria dos combustíveis encontrados na prática. Além do mais, existem muitas ocasiões em que a grande quantidade de informações fornecidas por um mecanismo detalhado é desnecessária e um modelo bem mais simples é suficiente.

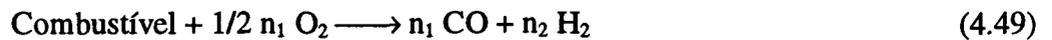
A mais simples reação global representando a oxidação de um típico combustível hidrocarboneto é



onde os coeficientes estequiométricos $\{n_i\}$ são determinados pela escolha do combustível. Esta reação global é freqüentemente uma maneira conveniente de aproximar os efeitos das várias reações elementares que realmente ocorrem. A equação da taxa de reação deve portanto representar uma média apropriada de todas as velocidades das reações envolvidas. Usualmente temos uma expressão da forma

$$k_{\text{global}} = A \cdot T^n \cdot \exp(-E/R.T) \cdot [\text{combustível}]^a [\text{oxigênio}]^b \quad (4.48)$$

Comparações entre taxas de reação computacionais e experimentais são requeridas para se avaliar as constantes da eq.(4.48). Note que, em geral, a e b não estão relacionados com os coeficientes estequiométricos da reação global, mas são constantes empíricas determinadas a partir dos experimentos e dos cálculos cinéticos dos mecanismos detalhados. Conforme vimos anteriormente, diferentes reações elementares são importantes em diferentes condições experimentais, então, é de se esperar que as constantes da eq.(4.48) irão variar de acordo com o tipo de combustível, pressão, razão entre a quantidade de combustível e ar, entre outros parâmetros. Apesar destas dificuldades, atualmente este é o tipo de equação mais comum encontrado na literatura. Na maioria dos casos, é assumido que a reação global é de primeira ordem com respeito ao combustível e ao oxidante, de modo que $a = b = 1$. Se Assumirmos que os produtos de reação sejam CO e H₂O, como ocorre na equação (4.47), a extensão total da reação será superestimada. Nas temperaturas adiabáticas de chama de hidrocarbonetos típicos ($T \sim 2000$ K), uma quantidade substancial de CO e H₂ existirá em equilíbrio com CO₂ e H₂O nos produtos de combustão. O mesmo se pode dizer, mas com menor extensão, a respeito das espécies tais como H, O e OH. Este equilíbrio diminui o calor total de reação e a temperatura adiabática de chama para valores menores que os previstos pela reação global simples. Esta deficiência pode ser amenizada pelo uso do chamado mecanismo quase global proposto por Edelman e Fortune [39]. Nesta aproximação, o consumo de combustível é descrito pela reação global simples



As reações restantes no mecanismo descrevem em detalhes a oxidação do CO e H₂. Uma aproximação intermediária entre os métodos expostos acima é o mecanismo de reação de dois passos, no qual uma reação global descreve a formação do CO e do H₂O,



e uma segunda reação global descreve a formação do CO₂



Em todos estes mecanismos simplificados, a velocidade das reações globais são dadas por reações empíricas da forma da equação (4.48).

Estes mecanismos de reação globais têm sido usados para vários combustíveis hidrocarbonetos. Westbrook e Dryer [40] revisaram várias aplicações destes mecanismos globais e apontaram várias falhas que podem ser importantes sob determinadas condições de combustão. Por exemplo, existem mecanismos de reação de um e dois passos que reproduzem velocidade de chama sob uma grande faixa de condições. Contudo, a hipótese de que os produtos de reação serão CO₂ e H₂O no caso de um modelo de um único passo e CO, CO₂ e H₂O no modelo de dois passos resulta em uma superestimação do calor de reação e da temperatura adiabática de chama. Embora o modelo de dois passos forneça a temperatura adiabática de chama próxima ao valor correto, esta aproximação pode não ser adequada para determinadas aplicações de combustão. Reitz e Bacco [41] propuseram uma formulação de um modelo cinético global baseado em uma expansão de primeira ordem da velocidade de reação sobre o equilíbrio local, permitindo com isso que o H₂ e o CO fossem incluídos. Esta aproximação fornece valores de temperatura adiabática de chama em melhor concordância com os valores corretos.

Enquanto o mecanismo de reação quase global é uma alternativa bastante atrativa com relação aos mecanismos de um e dois passos pois o mesmo pode prever corretamente a temperatura adiabática de chama, tem sido mostrado que não se consegue descrever corretamente os vários estágios que caracterizam a oxidação dos combustíveis hidrocarbonetos. Westbrook e Dryer [42] mostraram que os mecanismos quase globais podem subestimar o consumo de

combustível e superestimar a velocidade de oxidação do CO. Em adição, a diminuição de temperatura obtida pode ser bastante rápida. Estas diferenças ocorrem em grande parte devido ao mecanismo não considerar a formação de hidrocarbonetos intermediários que reconhecidamente possuem um importante papel no processo de oxidação, particularmente com respeito a formação de CO.

A vantagem real de um mecanismo quase global é sua habilidade de lidar com combustíveis arbitrários, pois independentemente da complexidade da molécula de combustível, uma reação global sempre pode ser escrita, e assim a oxidação do combustível pode ser simulada. Conforme a discussão acima mostra, esta simulação pode levar a resultados aceitáveis se for tomado cuidado na seleção e validação da expressão para a velocidade usada.

Contudo, várias limitações dos modelos quase globais devem ser observados. Estes modelos geralmente não fornecem uma boa estimativa para os radicais e somente devem ser usados nas condições para as quais foram desenvolvidos. Assim, um modelo validado para um reator contínuo provavelmente não fornecerá bons resultados para previsão de velocidade de chama.

CAPÍTULO 5 MODELAMENTO MATEMÁTICO

5.1 - Introdução

Em pesquisa de combustão, modelar pode ser definido como o procedimento pelo qual se obtém a descrição matemática do processo, isto é, obtém-se um modelo a partir de observações experimentais. Uma estratégia para o modelamento deve ser desenvolvida pelo pesquisador baseado nos vários fatores envolvidos no estudo em particular, tais como objetivos da investigação, técnicas experimentais empregadas, quantidade e qualidade das observações experimentais, grau desejado de realidade do problema. Dentre os objetivos do modelamento podemos destacar:

- Simular processos de combustão e desenvolvimento da capacidade de prever o comportamento do sistema sob as mais variadas condições.
- Ajudar na interpretação e entendimento dos fenômenos de combustão observados na prática.
- Servir de substituto para experimentos caros e difíceis de serem executados praticamente.
- Guiar o projeto dos experimentos de combustão.
- Ajudar no estabelecimento da influência dos parâmetros individuais nos processos de combustão através de estudos paramétricos.
- Obter informações completas e detalhadas de um processo que depois podem ser usadas para otimização técnica e econômica do mesmo.

No estudo em particular, tem-se interesse no modelamento de um reator. O modelamento e projeto de reatores podem ser divididos em duas categorias. Uma é o modelamento de processos novos e o outro é o modelamento de processos conhecidos, pois mesmo o estudo de um processo bem conhecido e antigo pode revelar aspectos desconhecidos e insuspeitos que possibilitam um melhoramento global do processo através do modelamento.

Inicialmente vai-se considerar o procedimento adotado no modelamento de um processo comercial antigo. Tal processo comercial deve possuir um razoável conjunto de dados experimentais que são bastante úteis na construção de um modelo matemático, o qual geralmente

encobre um número considerável de aspectos desconhecidos. Contudo, os dados de processo não são suficientes e em adição aos mesmos deve-se incluir os fenômenos cinético e de transporte. Quando o modelo estiver concluído, deve ser rodado em um computador para que seja encontrado a melhor condição de operação. Se estas condições de operação diferirem daquelas realmente usadas na planta industrial, modifica-se as condições de operação com base nos resultados computacionais de modo a alcançar os resultados permitidos por tais modificações. Os novos dados da planta são alimentados ao modelo e ao computador para testar o modelo. Se os novos dados não verificarem ou não se ajustarem exatamente ao modelo, este deve ser modificado de maneira a se ajustar aos resultados fornecidos pela planta industrial. O procedimento é repetido até que o modelo obtido represente satisfatoriamente o processo industrial. Além de melhorar as condições de operação da planta em questão, tal estudo também fornece um projeto otimizado para a próxima planta industrial a ser construída. O diagrama do processo descrito está representado na figura seguinte.

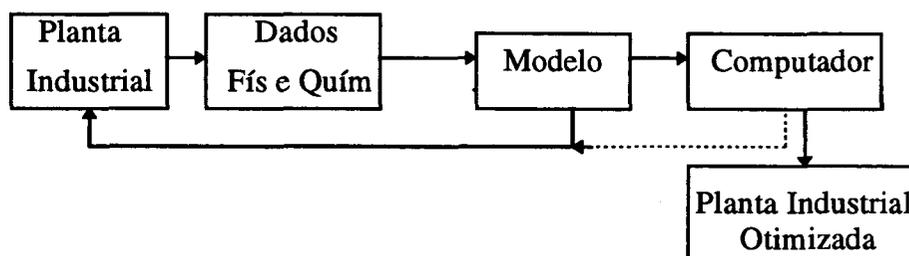


Fig.5.1 Modelamento de um processo comercial

No modelamento de processos novos, pode-se adotar dois procedimentos. O primeiro consiste em iniciar o desenvolvimento do modelo juntamente com o desenvolvimento do processo e manter uma interação entre os dois ao longo dos vários passos conforme fig. 5.2. Os experimentos cinéticos e de transporte devem ser feitos simultaneamente com o desenvolvimento do processo. Após o início da operação, os dados operacionais são alimentados ao modelo até que este se ajuste perfeitamente a planta industrial.

Uma segunda aproximação no modelamento de novos processos utiliza os mais modernos conceitos em modelamento. Nenhum experimento preliminar é feito. Ao invés, todos tipos de dados são levantados e coletados de modo que se possa definir o modelo. Somente os dados não disponíveis na literatura serão determinados experimentalmente. Uma vez que possua todas

informações, construímos o modelo e se os resultados obtidos forem aceitáveis, constrói-se uma planta piloto para checar o modelo.

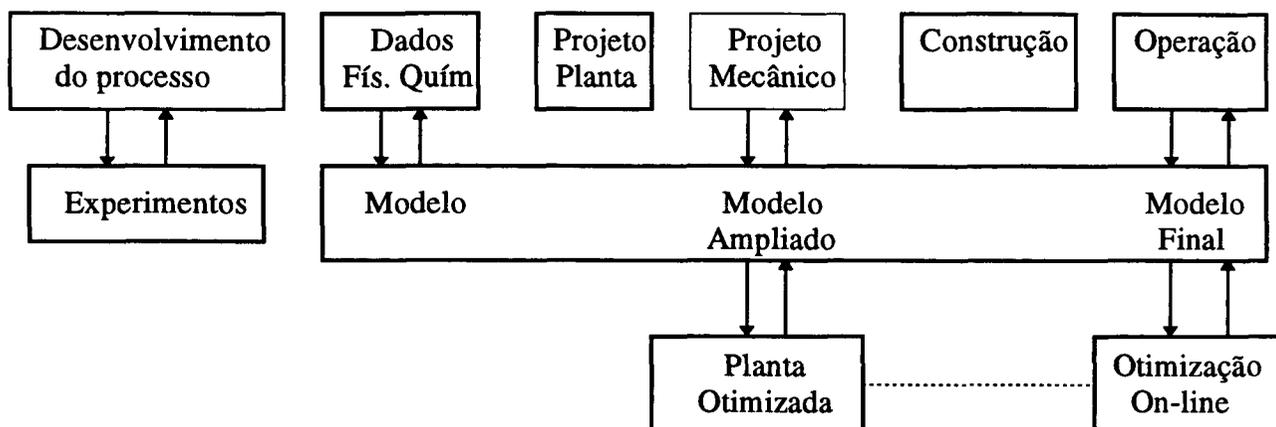


Fig 5.2. Estudo simultâneo do modelo e processo

5.2 Reatores Tubulares

Uma classe importante de sistemas de combustão é genericamente denominado reatores tubulares. Estes combustores são assim denominados pois sua configuração física é tal que as reações químicas ocorrem dentro de um tubo. O modelo idealizado deste tipo de reatores assume que o elemento de fluido que entra se move através do reator como um disco de material que preenche completamente a seção transversal do reator. Assim, o termo "reatores fluxo pistão" é freqüentemente empregado para descrever o modelo idealizado.

A maior parte dos reatores tubulares podem ser classificados dentro das duas categorias seguintes.

1. Reatores de jaqueta simples.
2. Trocadores de calor 'Shell and Tube'.

O reator tubular de jaqueta é o reator mais simples de fabricar e conceituar. Somente é usado quando a troca de calor requerida é mínima devido à pequena razão entre a área superficial e volume destes reatores.

Quando a configuração 'shell and tube' é utilizada, a reação pode ocorrer do lado do tubo ou do lado da casca. O reator tubular 'shell and tube' possui uma área para troca de calor por unidade de volume bem maior que o trocador de jaqueta simples. Conseqüentemente, ele pode ser utilizado para reações onde a transferência de energia requerida é alta. Ocasionalmente, a zona de

reação pode ser carregada com sólido granular para aumentar a turbulência ou atuar como fonte térmica para facilitar o controle do reator. Em muitos casos, economia de energia pode ser obtida através da utilização do fluxo quente dos produtos para pré-aquecer o fluxo dos reagentes para uma temperatura na qual a reação pode acontecer em taxas apreciáveis.

A aproximação mais simples que expressa o comportamento dos reatores tubulares é o modelo 'plug flow'. A característica essencial deste modelo idealizado requer que não exista mistura longitudinal dos elementos do fluido enquanto o mesmo se movimenta ao longo do reator e que cada partícula do fluido gaste o mesmo espaço de tempo para se mover da entrada à saída do reator. O modelo também pode ser denominado "fluxo de pistão" pois podemos retratar convenientemente a reação como ocorrendo dentro de finas camadas diferenciais de fluido que preenchem inteiramente a seção transversal do tubo e que são separadas uma das outras por pistões hipotéticos que impedem a mistura axial. Estas camadas de material se movem em conjunto através do reator, e esta consideração é convenientemente expressa pelo requerimento que o perfil de velocidade seja plano na seção transversal ao escoamento. Cada camada do fluido é assumida como sendo uniforme em temperatura, composição e pressão, o que é equivalente a assumir que a mistura radial seja infinitamente rápida. Contudo, deve haver variação na composição, temperatura, pressão e velocidade do fluido ao longo da direção longitudinal. Com respeito a estas variações, entretanto, o modelo requer que o transporte de massa por processo de mistura turbulenta ou por difusão sejam desconsideradas e que as camadas de material não interajam entre si, exceto para transmissão de forças hidrodinâmicas, as quais resultarão na movimentação do fluido. Tal equipamento normalmente é operado em regime permanente (exceto no início e fim de operação) e desta forma as propriedades podem ser consideradas constantes com respeito ao tempo. Alguns dos requisitos mencionados anteriormente podem ser removidos em modelos matemáticos de reatores tubulares mais complexos. Contudo, no presente estudo, nos limitaremos a discutir o modelo mais simples.

5.3 Formulação Matemática

5.3.1 Descrição dos Modelos

Analisaremos dois tipos de reatores ideais. Um consiste de um reator tubular de jaqueta simples (fig 5.3) no qual o fluido reage enquanto atravessa o equipamento.

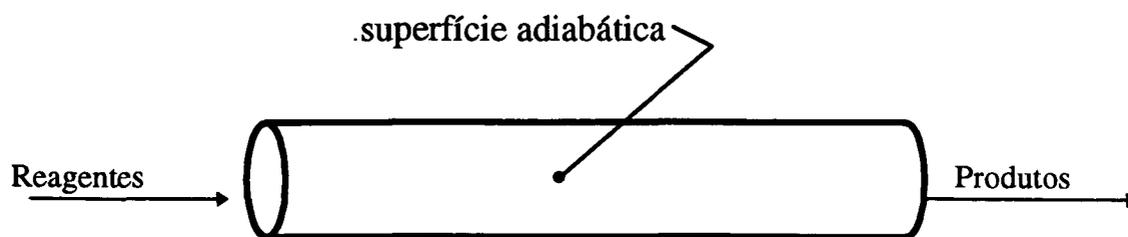


Fig 5.3 Reator adiabático homogêneo

O segundo consiste de um trocador contra corrente (fig 5.4) no qual os produtos de reação aquecem os reagentes que entram no sistema

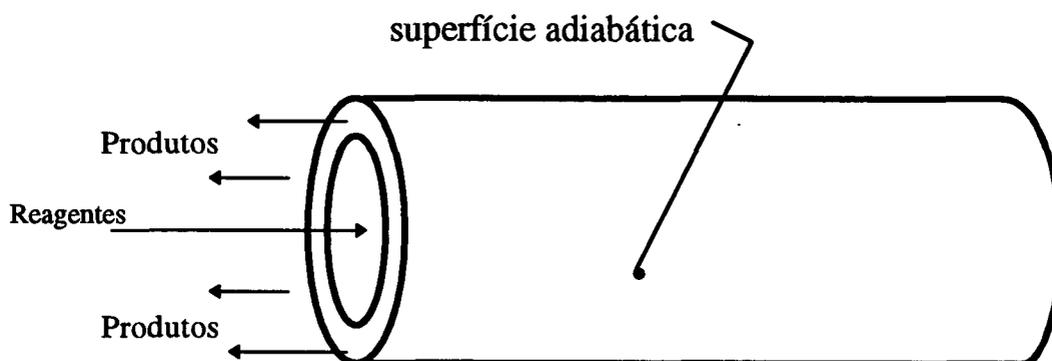


Fig 5.4 Reator com troca interna de calor

No desenvolvimento das equações matemáticas a seguir, utilizaremos as seguintes hipóteses simplificadoras para os dois reatores analisados.

1. Fluido reagente será tratado como contínuo.
2. Operação em regime permanente, a qual implica que as condições em cada ponto do reator são independentes do tempo. As mudanças na composição ocorrerão na dimensão espaço ao invés da dimensão tempo.
3. Sistema reagente homogêneo, composto de uma única fase gasosa.
4. Operação adiabática, a qual implica em nenhuma troca de calor entre o reator e a vizinhança. Desta simplificação advém que se a reação se completar dentro do reator e os reagentes entrarem à mesma temperatura e composição, os produtos finais dos dois processos devem possuir a mesma temperatura na saída, que é a temperatura adiabática de chama, conforme vimos no capítulo 2.
5. Mistura tratada como gás ideal.

6. Modelo unidimensional, no qual a temperatura, composição e velocidade são uniformes na seção transversal dos reatores.

7. Escala de tempo envolvida na difusão são bem maiores que as envolvidas no transporte convectivo e desta forma podemos desprezar a difusão de massa e energia na entrada e saída dos reatores.

8. Geração de energia devido somente às reações químicas.

9. Operação a pressão atmosférica.

10. escoamento laminar.

5.3.2 Desenvolvimento das equações matemáticas

Os modelos nos quais os mecanismos cinéticos detalhados são usados podem ser subdivididos com base no modo pelo qual se considera os efeitos de transporte espacial. Quando os termos de transporte são incluídos, o sistema a ser resolvido consiste de um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas e quando não se leva em conta tais termos, o sistema consistirá de um conjunto de equações diferenciais ordinárias acopladas. Vários importantes sistemas de combustão podem ser considerados como sendo espacialmente homogêneos, e assim os efeitos de transporte desprezados. Outros, incluindo os reatores contínuos, permutam a coordenada espacial com a coordenada de tempo, mas ainda são descritos por um conjunto de equações diferenciais ordinárias.

A análise dos reatores químicos em termos do balanço de energia e material difere da análise de outros equipamentos de processo pois deve-se levar em conta a taxa na qual as espécies químicas moleculares são convertidas de uma forma química para outra e a taxa na qual a energia é transformada no processo. Quando combinada com o balanço de energia e de material a expressão da velocidade de reação fornece uma maneira de determinação da taxa de produção e a composição dos produtos em função do tempo.

5.3.2.1 Balanço de Massa

Separaremos o balanço de massa em dois tipos: Global e por componente.

a) Balanço de massa global

Quando a corrente de fluido passa através do reator, a massa total deve ser conservada, ou seja, para um incremento do comprimento do tubo

$$\begin{array}{l} \left| \text{Fluxo de massa que entra} \right| = \left| \text{Fluxo de massa que sai} \right| + \left| \text{Acumulação} \right| \\ \text{(I)} \qquad \qquad \qquad \text{(II)} \qquad \qquad \qquad \text{(III)} \end{array} \quad (5.1)$$

Se o fluido com densidade média atravessa o incremento de comprimento Δx durante o tempo Δt na taxa volumétrica q , e assumindo que a composição seja uniforme na seção transversal, o balanço se torna.

$$\Delta t (q_x \rho_x - q_{x+\Delta x} \rho_{x+\Delta x}) = \rho A \Delta x \quad (5.2)$$

onde A é a seção transversal do tubo. O subscrito indica a dependência no comprimento. Dividindo a eq.(5.2) por Δt e tomando-se o limite quando $\Delta t \rightarrow 0$, Obtemos:

$$q_x \rho_x - q_{x+\Delta x} \rho_{x+\Delta x} = \rho A dx/dt \quad (5.3)$$

escrevendo a massa m como

$$m = \rho V = \rho A x \quad (5.4)$$

e o fluxo de massa como

$$\dot{m} = \rho q \quad (5.5)$$

reduzimos a eq.(5.3) à seguinte forma

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_2 = dm/dt \quad (5.6)$$

onde o subscrito 1 e 2 se referem à entrada e à saída respectivamente, e \dot{m} é a massa de fluido em qualquer posição x em qualquer tempo t .

Como todos os modelos analisados estarão em regime permanente, o termo da derivada é nulo e, assim

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (5.7)$$

b) Balanço de Massa das Espécies Químicas

Um balanço de material para uma espécie reagente de interesse que entra em um volume ΔV em um tempo Δt pode ser escrito como

fluxo reag. que entra no volume	=	fluxo reag. que sai do volume	+	cons. do reag. por reação química	+	acumulação do reagente	+	transf. do reagente
(I)		(II)		(III)		(IV)		(V) (5.8)

Os termos (I) e (II) representam o transporte convectivo e difusivo dos reagentes que entram e saem do elemento de volume. O terceiro termo é o produto entre o tamanho do elemento de volume e a velocidade de reação por unidade de volume avaliada usando as propriedades apropriadas para este elemento. Note que a velocidade de reação por unidade de volume somente é igual à velocidade intrínseca da reação química se o volume for uniforme em temperatura e concentração, ou seja, não existem limitações na transferência de calor e massa na taxa de conversão dos reagentes em produtos. O termo (IV) representa a troca do componente com a vizinhança e o último termo expressa a taxa de mudança do componente dentro do volume resultante do somatório dos outros quatro efeitos.

Nos reatores tubulares, a composição não é independente da posição, portanto, deve-se escrever o balanço para um elemento diferencial de volume e então integra-lo para todo o comprimento do reator utilizando perfis de temperatura e concentração apropriados. Quando condições não permanentes estiverem envolvidas, será necessário integrar no tempo e no volume para que se obtenha o desempenho desejado do reator.

A partir destas considerações os termos do balanço (5.8) podem ser reescritos na forma.

(I). Massa que entra no volume pela corrente e por difusão.

$$= u C_i A + J A \Big|_x \Delta t \quad (5.9)$$

(II). Massa que deixa o volume pela corrente e por difusão.

$$= u C_i A + J A \Big|_{x+\Delta x} \Delta t \quad (5.10)$$

(III). Consumo e produção do componente por reação química.

Considerando-se que as reações químicas sejam reversíveis e utilizando-se a eq. (3.3), obtemos

$$= \sum_{j=1}^r (\alpha'_{ij} - \alpha''_{ij})(r_j - r_{-j}) \quad (5.11)$$

onde o subscrito $-j$ está relacionado com a reação reversa de j

(IV). Acumulação do reagente dentro do volume de Controle.

$$= C_i A \Delta x \Big|_{t+\Delta t} - C_i A \Delta x \Big|_t \quad (5.12)$$

(V). Transferência de massa entre fases.

$$= k_m L \Delta x [C_i - C^*] \Delta t \quad [(5.13)]$$

onde k é o coeficiente de transferência de massa, L é o perímetro do tubo, C é a concentração do componente na fronteira e J_A é o fluxo de massa devido a difusão, que conforme a lei de Fick e dado por:

$$J_A = -D \frac{dC_i}{dx} \quad (5.14)$$

sendo D o coeficiente de difusão. Substituindo as eq.(5.9) a (5.14) no balanço (5.8) e definido

$$a = L/A = \pi d/(\pi d^2/4) \quad (5.15)$$

resulta em

$$\partial C_i/\partial t + \partial(uC_i)/\partial x = D \partial^2 C_i/\partial x^2 + \sum (v'_{ij} - v''_{ij})(r_j - r_{-j}) - k_m (4/d) (C_i - C^*) \quad (5.16)$$

A eq. (5.16) é uma equação generalizada para o balanço de massa com uma reação química ocorrendo dentro de um tubo. Aplicando as hipóteses simplificadoras (2), (3) (7) à equação acima, pode-se desprezar respectivamente o primeiro, quinto e terceiro termos e assim obter a seguinte equação de conservação das espécies químicas válidas para os dois reatores analisados

$$\partial(uC_i)/\partial x = \sum (v'_{ij} - v''_{ij})(r_j - r_{-j}) \quad (5.17)$$

5.3.2.2 Balanço de Energia

Uma vez que a velocidade das reações químicas é fortemente dependente da temperatura, conforme eq.(3.11), é essencial conhecer a temperatura em cada ponto do reator. Para isto, utilizamos um balanço de energia em conjunto com o balanço material de modo a determinar a temperatura e a composição química que prevalecem em cada ponto do reator em tempo um particular.

Um balanço geral de energia para um elemento de volume ΔV em um tempo Δt pode ser escrito como:

$$\left| \begin{array}{c} \text{Acumulação} \\ \text{de energia} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{Energia entra} \\ \text{por difusão} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{energia sai por} \\ \text{difusão} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{Geração} \\ \text{interna} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{troca de energia} \\ \text{com o exterior} \end{array} \right|$$

(I) (II) (III) (IV) (V) (5.18)

Os termos correspondentes à entrada e saída de material no volume de controle devem conter além da entalpia ordinária do material, sua energia cinética e potencial. Contudo, para

praticamente todos os casos de interesse na análise dos reatores, somente o termo da entalpia é significativo. Uma vez que se pode avaliar as variações na energia interna ou entalpia, mas não o seu valor absoluto, as condições dos dados para o primeiro, terceiro e quarto termos devem ser idênticas para que se possa obter uma equação consistente. Embora as interações de calor sejam significativas, os efeitos do trabalho de eixo podem ser desprezados. A velocidade da reação química não aparece explicitamente em todos os termos da eq.(5.18) mas, com exceção do segundo, seus efeitos estão implícitos em todos os outros termos. Os primeiro, terceiro e quarto termos refletem as diferenças na temperatura e composição da corrente que entra e sai do sistema. As variações observadas na energia e que estão associados à mudança de composição química são um reflexo direto da variação da entalpia associada com a reação.

A partir das discursões acima, pode-se reescrever os termos do balanço de energia na seguinte forma.

(I). Acumulação de energia

$$\sum C_i h_i A \Delta x \Big|_{t+\Delta t} - \sum C_i h_i A \Delta x \Big|_t \quad (5.19)$$

(II). Energia que entra no volume pela corrente do fluxo e difusão.

$$= u A \sum C_i h_i + Q A \Big|_x \Delta t \quad (5.20)$$

(III). Energia que sai do volume pela corrente do fluxo e por difusão.

$$= u A \sum (C_i h_i) + Q A \Big|_{x+\Delta x} \Delta t \quad (5.21),$$

(IV). Outras gerações internas além da reação química.

$$= Gr A \Delta x (T - T^*) \Delta t \quad (5.22)$$

(V). Troca com o exterior

$$= U P \Delta x (T - T^*) \Delta t \quad (5.23)$$

O fluxo de calor Q da eq.(5.20) é dado pela lei de Fourier

$$Q = -k (dT/dx) \quad (5.24)$$

onde k é o coeficiente de condutibilidade térmica do material do fluxo. Substituindo as eq.(5.19) a (5.23) na eq.(5.18), dividindo-se por $A.\Delta x\Delta t$. e tomando-se o limite, resulta na seguinte equação:

$$\partial \sum(C_i h_i) / \partial t + \partial [u \sum(C_i h_i)] / \partial x = k \partial^2 T / \partial x^2 + Gr - U a (T - T^*) \quad (5.25)$$

Expandindo-se a eq. anterior e utilizando-se a eq.(5.16) com os termos de difusão e troca de massa entre fases desprezados, e ainda utilizando as relações

$$\partial h_i / \partial t = C_{pi} \partial T / \partial t \quad e \quad \partial h_i / \partial x = C_{pi} \partial T / \partial x$$

obtem-se,

$$\sum C_i C_{pi} (\partial T / \partial t + u \partial T / \partial x) + \sum h_i (\partial C_i / \partial t + u \partial C_i / \partial x) = k \partial^2 T / \partial x^2 + Gr - U a (T - T^*) \quad (5.26)$$

onde u é a velocidade do fluxo através do tubo e h é a entalpia do componente i . O termo Gr representa outras gerações de energia que não sejam das reações químicas.

No caso do reator de jaqueta simples, podemos desprezar o primeiro, quarto, quinto e sexto termos da eq.(5.26), aplicando respectivamente as simplificações (2), (7), (8) e (4) e assim obter a equação

$$\sum C_i C_{pi} (\partial T / \partial x) + \sum h_i (\partial C_i / \partial x) = 0 \quad (5.27)$$

Nos reatores contra corrente, não existe troca de calor com o exterior, mas ocorre troca de calor internamente entre as correntes de fluido que entram e saem do reator, conforme se pode observar na fig 5.4. Assim, mantém-se o último termo da eq.(5.26) desprezando-se os demais e fica-se assim com a equação. da energia na forma

$$\sum C_i C_{pi} (\partial T / \partial x) + \sum h_i (\partial C_i / \partial x) = -4 U (T - T^*) / (ud) \quad (5.28)$$

5.4 Desvios dos Reatores Ideais

Quando se tenta comparar os resultados preditos pelos modelos com os observados na realidade, deve-se ter em mente que o modelo somente pode refletir as idealizações que foram assumidas e que os desvios do comportamento ideal são devidos aos, entre outros, seguintes fatores.

1. Gradiente de velocidade na direção radial provocando diferença no tempo de residência dos elementos de fluido no reator. Sob condições de fluxo turbulento em reatores com grande razão de comprimento/diâmetro, as diferenças que se originarem a partir deste fator (entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo) serão pequenas. Para reatores curtos e/ou sob condições de fluxo laminar, estas diferenças podem ser apreciáveis.

2. Intercâmbio de material entre os elementos de fluido em diferentes posições axiais, que podem ser provocadas por difusão molecular ordinária ou turbilhão nos casos de escoamento turbulento. A mistura convectiva originada de gradientes térmicos no reator, também pode contribuir para troca de matéria entre os diferentes elementos do fluido.

3. Gradientes na temperatura radial do reator que se originam da interação entre a energia entregue pelas reações químicas, o calor trocado através das paredes do tubo e o transporte convectivo de energia. Este fator é a maior fonte potencial de disparidade entre os resultados preditos pelo modelo e o que é observado nos sistemas reais.

As diferenças entre o comportamento real e ideal se enquadram em duas categorias : Desvios nos perfis de temperatura e desvios do comportamento de fluxo.

Todos os desvios do comportamento do fluxo ideal caem em duas classificações. A primeira é um arranjo do fluxo no qual os elementos do fluido não se misturam, mas seguem por caminhos separados através do reator (fluxo segregado). Estes elementos são retidos no reator por tempos diferentes, ou seja, possuem diferentes tempos de residência. O segundo é um arranjo do fluxo no qual os elementos adjacentes do fluido se misturam parcialmente (micromistura). Os efeitos desses na conversão podem ser avaliados, desde que saibamos a distribuição do tempo de residência do fluido que deixa o reator e a extensão da micromistura. Tais informações completas raramente são disponíveis. Contudo, para casos bem definidos de micromistura os efeitos da distribuição dos tempos de residência na conversão podem ser avaliados [43,44]. Geralmente,

estes efeitos de mistura são relativamente pequenos, embora para alguns tipos de reatores especiais possam ser significativos.

Devido à grande influência da temperatura na velocidade de reação, perfis de temperatura inexplicados nos reatores [45] possuem efeito bem mais significativos na diferença entre o comportamento ideal e o real dos reatores que os dois efeitos de desvio de fluxo descrito anteriormente.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS

6.1 Introdução

A partir das equações obtidas no capítulo 5, foi construído um programa computacional em linguagem FORTRAN 77, visando a simulação da combustão do benzeno em um reator adiabático (fig. 5.3) e em um reator trocador adiabático homogêneo (fig. 5.4). O conjunto de equações diferenciais para cada modelo foi resolvido através do código computacional LSODE, desenvolvido por Hindmarsh [4,20] para solução de equações diferenciais rígidas baseado nas "backward differentiation formulas" (BDF). Para esta simulação, foi utilizado um modelo cinético de oxidação do benzeno, desenvolvido por J. L. Emdee [2]. Este mecanismo completo consiste de 68 reações entre 28 espécies químicas presentes. As reações químicas, juntamente com os dados cinéticos de cada uma, são apresentadas no apêndice A. Este modelo é considerado como sendo um primeiro passo no desenvolvimento de um modelo compreensível para oxidação do benzeno e tolueno em altas temperaturas, e assim, pelo fato do mesmo haver sido testado para um conjunto limitado de condições de concentração, temperatura e pressão, extrapolações além destes limites devem ser usadas com grande precaução, pois mudanças significativas nos passos do mecanismo e nos valores das constantes cinéticas podem ser necessárias para acomodar os resultados cobertos por grandes variações de temperatura, pressão e concentrações. No apêndice B, são fornecidas as propriedades termodinâmicas das 28 espécies presentes no mecanismo.

A simulação de um típico campo de fluxo reagindo quimicamente requer a solução de vários problemas de valores iniciais da seguinte forma: dada uma pressão prescrita P , uma temperatura inicial T e um conjunto inicial de número de moles ($\{\sigma_i\}_0 = 1, NS$), e um mecanismo de reação, encontre a temperatura resultante e o número de moles ao final do intervalo de tempo Δt ou comprimento Δx prescritos.

Nesta dissertação esta-se interessado nas seguintes informações:

- a. Características da oxidação do benzeno em um reator adiabático.
- b. Efeito do pré-aquecimento da mistura de combustível/ar pelos produtos de reação.
- c. Efeito da adição de um hidrocarboneto (especificamente o C_2H_2) na velocidade de reação do benzeno.

Para tanto, foram simulados os casos apresentados a seguir:

Caso	Tipo de Reator	O ₂	N ₂	C ₆ H ₆	C ₂ H ₂
1	Adiabático Simples	7.5*5	3.76*O2	1	-
2	Trocador Adiabático	7.5*5	3.76*O2	1	-
3	Adiabático Simples	7.5*5	3.76*O2	1	0 a 16
4	Adiabático com adição de calor sensível	7.5*5	3.76*O2	1	-
5	Trocador adiabático	7.5*5	3.76*O2	1	2

Em todos os casos estudados, partiu-se das seguintes condições iniciais:

- 1) Temperatura (T=900 K).
- 2) Pressão de 1 atm.
- 3) Razão de equivalência ($\phi = 0.20$) que é definida como a razão entre a fração (combustível/ar) usado no experimento de combustão pela fração (combustível/ar) estequiométrica.

A seguir, apresenta-se os resultados obtidos para cada um dos casos estudados.

6.2 Resultados Computacionais

6.2.1 Oxidação do Benzeno no reator adiabático homogêneo - Caso 1.

Dados representativos da oxidação do benzeno estão mostrados nas figuras 6.1 a 6.4 . Três regimes físicos e químicos distintos, geralmente denotados como indução, entrega de calor e equilíbrio, são aparentes nestas figuras.

O primeiro deles, designado por regime de indução, é o período de tempo no qual ocorre alguma forma de ignição homogênea. Durante este período, a concentração dos reagentes intermediários e dos radicais propagadores da cadeia química (tais como O, OH, H, HO₂ e C_xH_x) crescem de várias ordens de magnitude, a partir de concentrações iniciais bem pequenas, para valores suficientemente altos para iniciar as reações exotérmicas. Durante o período de indução, o termo D_i (eq. 3.22) é pequeno e a variação das espécies químicas é dominado por Q_i . O acoplamento com a equação da energia é fraco, e assim, essencialmente se obtém um conjunto de reações isotérmicas. Ao final do período de indução ocorre a ignição observável, caracterizada

por um aumento exponencial da temperatura, acompanhado por rápida diminuição na concentração dos reagentes.

O período de indução termina e o período de entrega de calor inicia, ocorrendo uma rápida variação nas concentração molares dos radicais e temperatura. Neste regime o mecanismo químico está completamente ativo, com um forte acoplamento da temperatura através da equação da conservação da energia. O período de entrega de calor termina depois que a concentração do conjunto de radicais alcançou o seu pico e todas as espécies começam a se aproximar de suas concentrações químicas de equilíbrio.

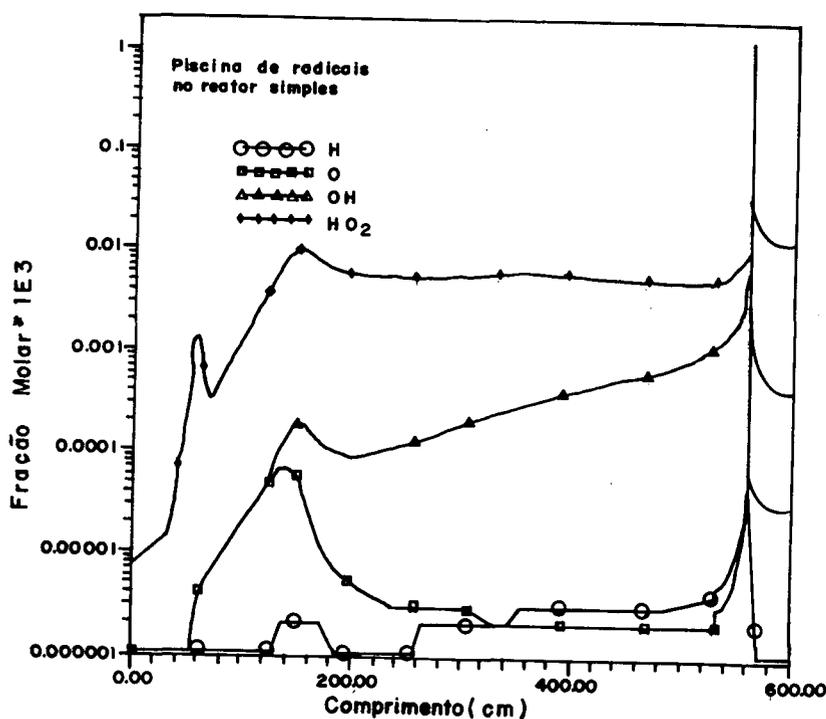


Fig 6.1 Desenvolvimento do conjunto de radicais ao longo do reator adiabático simples para as condições apresentadas no caso 1.

O regime de equilíbrio é caracterizado por uma aproximação monotónica e assintótica da temperatura e da concentração de todas as espécies químicas em direção aos seus valores de equilíbrio. Durante este período, Q_i e D_i são números grandes mas com pequena diferença entre si. O período de equilíbrio não tem uma terminação claramente definida, devido a natureza assintótica da aproximação ao seu estado de equilíbrio. Contudo, uma vez que o estado de

equilíbrio pode ser computado a priori por algum dos métodos discutidos no cap 2, o final do período de equilíbrio pode ser definido como o tempo no qual os valores de todas variáveis termoquímicas estão, digamos, dentro de 1% dos seus valores de equilíbrio.

A fig 6.1 mostra a evolução da densidade química ao longo do reator homogêneo adiabático das espécies intermediárias (H, O, OH, HO₂) que são responsáveis pela propagação da cadeia de reação. A concentração dos radicais alcança um máximo local em torno de 180cm, região que correspondente ao início da decomposição do benzeno, conforme se verifica na fig 6.2. Observa-se também que quando existe um grande excesso de oxigênio, o radical H desempenha um papel secundário nesta oxidação primária do hidrocarboneto. Em aproximadamente 560cm ocorre um aumento abrupto na concentração dos radicais e esta posição axial corresponde à região onde ocorre a conversão final do CO em CO₂, conforme se observa na fig 6.2.

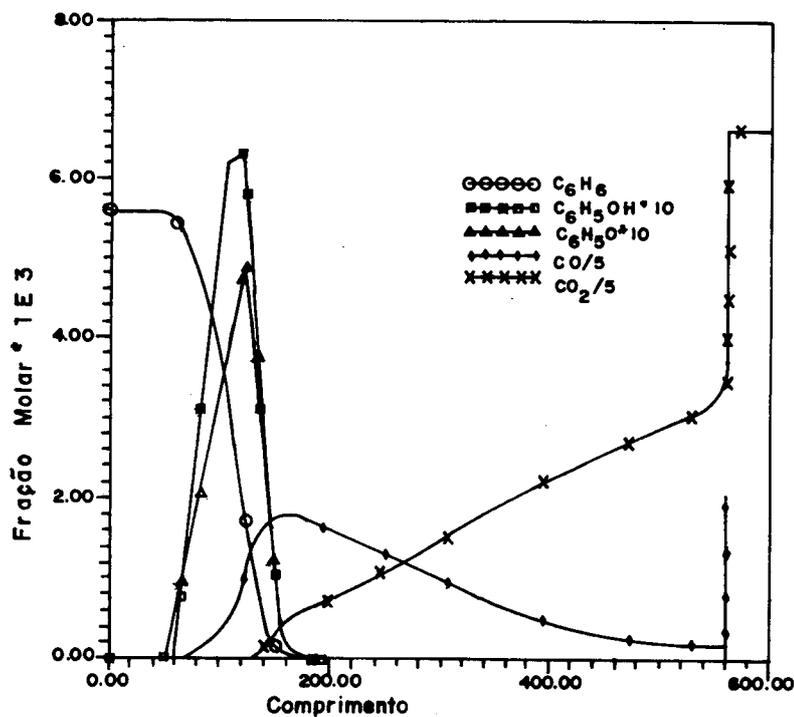


Fig 6.2 Evolução das espécies C₆H₆, C₆H₅OH, C₆H₅O, CO₂ e CO em um reator adiabático homogêneo durante a oxidação do benzeno com $\phi = 0.20$.

A fig 6.2, que mostra a evolução na concentração das espécies químicas C₆H₆, C₆H₅OH, C₆H₅O, CO₂, CO enquanto a mistura de benzeno e ar atravessa o reator homogêneo adiabático, sugere que nesta faixa de temperatura e composição química, o benzeno é inicialmente convertido

em espécies oxigenadas do tipo C_6 , as quais se convertem em espécies C_5 através da perda de CO. Em seguida, um processo de oxidação das espécies C_5 em C_4 é seguido por uma rápida seqüência de eventos que produzem várias espécies C_2 , conforme podemos observar na fig. 6.4, que mostra a evolução das espécies intermediárias C_2H_2 e C_4H_4 ao longo do reator. As espécies C_2 são por sua vez oxidadas de CO para CO_2 . A fig. 6.3 apresenta a evolução da temperatura dentro do reator. Podemos observar através da comparação das fig.6.2 e 6.3 que a converção de CO em CO_2 está fortemente correlacionada com o aumento de temperatura, um relacionamento que se faz mais evidente devido ao ambiente adiabático do reator.

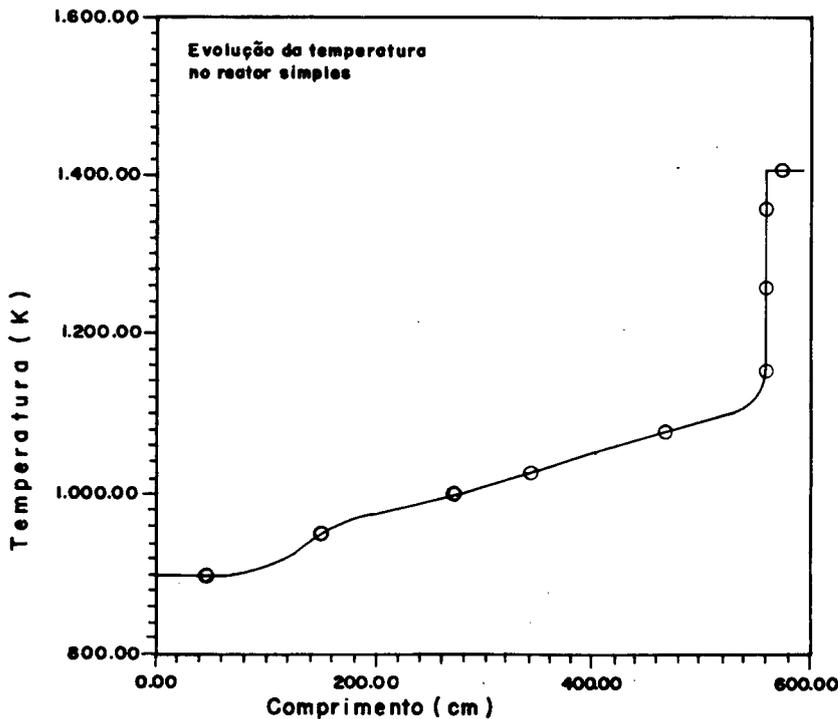


Fig. 6.3 Evolução da temperatura em um reator adiabático simples durante a oxidação para benzeno para as condições dadas no caso 1.

A seqüência de máximas concentrações indicadas nas figuras 6.2 e 6.4, podem ser usadas como indicador da ordem na qual ocorre o processo de oxidação, conforme mencionado no capítulo 4, ou seja, a oxidação do C_6H_6 ocorre de uma maneira seqüencial, iniciando-se pelas espécies C'_5 , passando para as espécies C'_4 e C'_2 , até obtermos os produtos finais CO_2 e H_2O .

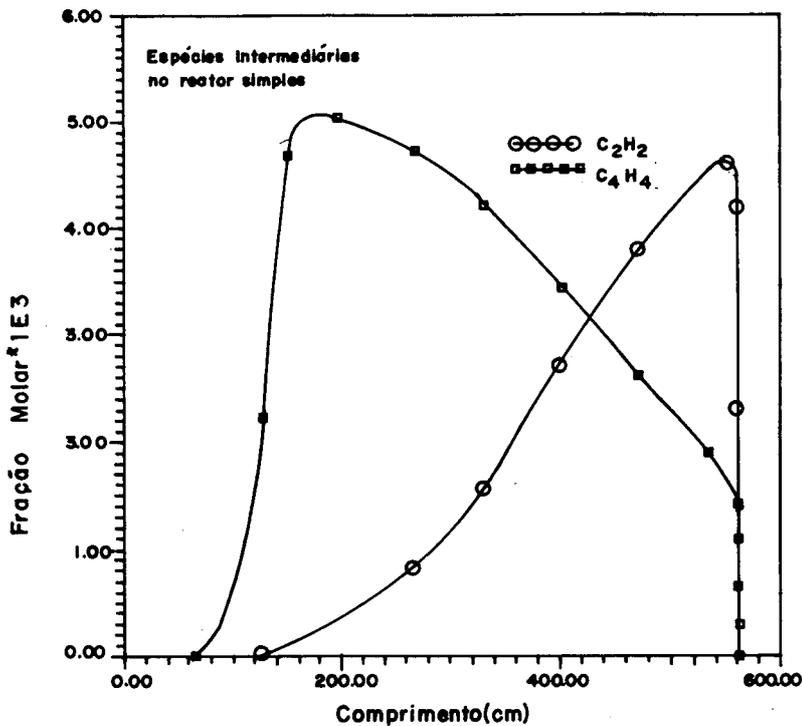


Fig. 6.4 Evolução das espécies intermediárias C_2H_2 e C_4H_4 durante a oxidação do benzeno para $\phi=0.20$.

6.2.2 Reator com troca interna de calor - Caso 2.

Simulou-se este caso para avaliar o efeito do pré-aquecimento na combustão da mistura de benzeno/ar. O método usado na resolução das equações diferenciais seleciona automaticamente o passo computacional durante a integração numérica, de modo a se obter uma precisão previamente fixada. Este avanço varia ao longo do comprimento do reator e assim para se avaliar a temperatura de troca (T^*) na equação da energia, dividiu-se o reator em seções de mesmo tamanho (Δx) e avaliou-se a temperatura de troca de calor (T^*) como sendo a média das temperaturas calculadas neste intervalo. Para se determinar o tamanho deste intervalo, dividiu-se o espaço do trocador em seções cada vez menores, até que se obtivessem perfis de temperatura e concentração independentes da divisão adotada. A resolução deste problema foi feita iterativamente, pois não se possuía o campo de temperaturas de troca de calor (T^*) no início da computação numérica.

A fig 6.5 mostra a evolução do conjunto de radicais no reator trocador adiabático. A formação dos radicais livres é bastante acelerada em relação ao trocador simples, conforme se pode observar quando se confronta as fig 6.1 e 6.5. Este fato reflete diretamente na velocidade de combustão do benzeno, pois estes elementos são os principais responsáveis pela oxidação dos hidrocarbonetos.

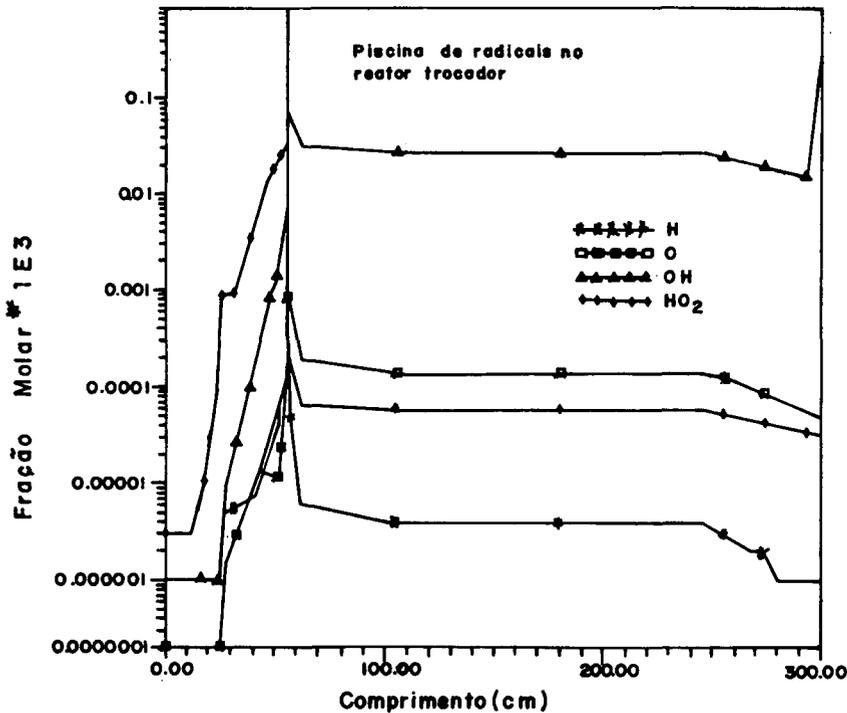


Fig 6.5 Desenvolvimento do conjunto de radicais ao longo do reator com troca interna para as condições apresentadas no caso 2.

A fig. 6.6 mostra a evolução na concentração das espécies químicas C_6H_6 , C_6H_5OH , C_6H_5O , CO_2 e CO e a fig.6.7 mostra a formação das espécies intermediárias C_2H_2 e C_4H_4 enquanto a mistura de benzeno/ar atravessa o reator trocador para as condições iniciais do caso 1. Comparando-se as fig. 6.2 e 6.6, verifica-se que através do pré-aquecimento, o comprimento para a combustão primária do benzeno passou de aproximadamente 150cm no reator simples para 55cm no reator trocador. No reator adiabático simples, a combustão se processa em caráter seqüencial e, através da fig 6.2, verifica-se que inicialmente ocorre a formação de uma certa quantidade CO pela oxidação do C_6H_6 para espécies do tipo C'_5 e ao final da reação, ocorre uma conversão das espécies C'_2 em CO que por sua vez é oxidado em CO_2 . No reator trocador, após

a transformação do benzeno para as espécies C_5H_6 e C_5H_6OH , o caráter seqüencial da oxidação se torna muito menos nítido que no caso anterior, passando a mesma a ocorrer praticamente em um só instante, conforme se pode observar nas fig. 6.6 e 6.8, quando no comprimento de aproximadamente 55cm ocorre a máxima concentração das espécies intermediárias C_2H_2 e C_4H_4 quase ao mesmo tempo em que acontece a conversão final do CO em CO_2 . Assim, neste reator, o comprimento necessário para a oxidação primária do benzeno é equivalente ao comprimento necessário para a formação dos produtos finais de reação.

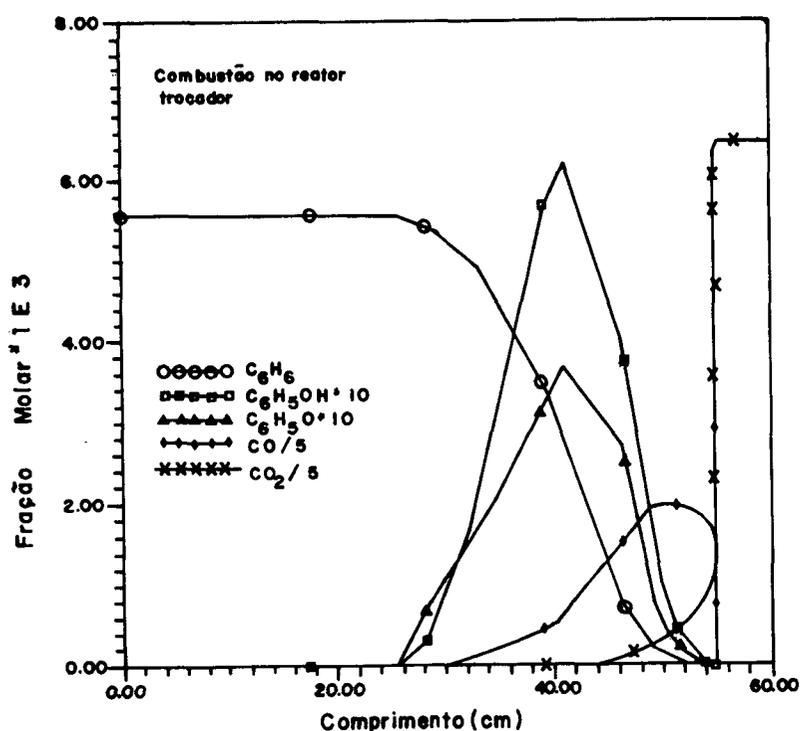


Fig 6.6 Evolução das espécies C_6H_6 , C_6H_6OH , C_6H_5O , CO_2 e CO em um reator com troca interna durante a oxidação do benzeno com $\phi = 0.20$.

A fig 6.8 ilustra a evolução da temperatura ao longo do reator trocador. Nesta simulação, fixou-se um comprimento linear do reator em 150 cm e, portanto, o comprimento percorrido pelos gases é de 300 cm, pois metade do comprimento é percorrido na casca e a outra metade é percorrido no tubo do trocador, conforme se observa esquematicamente na fig. 5.4. Verifica-se que a temperatura dentro do reator alcança um máximo maior que a temperatura adiabática de chama, que corresponde à temperatura na saída do reator adiabático simples estudado no caso 1. Após a reação se completar (em torno de 55 cm), a temperatura se mantém neste patamar maior que a temperatura adiabática de chama até que, na saída do reator, os produtos de reação trocam

calor com os reagentes que estão entrando no sistema, provocando uma diminuição da temperatura e, na saída, do reator temos a temperatura adiabática de chama igual ao estudado no caso 1. Uma observação importante é que o comprimento situado entre os 55 e 150 cm constitui em uma parte inútil do reator, pois nesta região a reação já se completou e não há nenhuma troca de calor envolvida, conforme se pode observar na fig. 6.8, na região onde a temperatura permanece constante. Constatou-se que para reatores menores que 110 cm, a reação ainda se completava no interior do reator e para se avaliar o comprimento mínimo no qual a combustão do benzeno ocorria dentro do reator, simulou-se reatores de comprimento cada vez menores e constatou-se que em um reator de comprimento menor que 110 cm, a reação continuava a se desenvolver dentro do tubo. Quando foi simulado um reator de comprimento igual a 100 cm, a reação se completou no comprimento de 67 cm. As curvas obtidas para a evolução das espécies químicas foram qualitativamente equivalente às mostradas nas fig 6.5 a 6.7. Neste caso, o comprimento necessário para o consumo primário do benzeno também coincidiu com o da conversão final do CO em CO₂. A única diferença ficou por conta do perfil de temperatura que deixou de apresentar o trecho de temperatura constante. Ao se simular um reator com comprimento total de 99.75 cm, a reação não mais se completou dentro do mesmo.

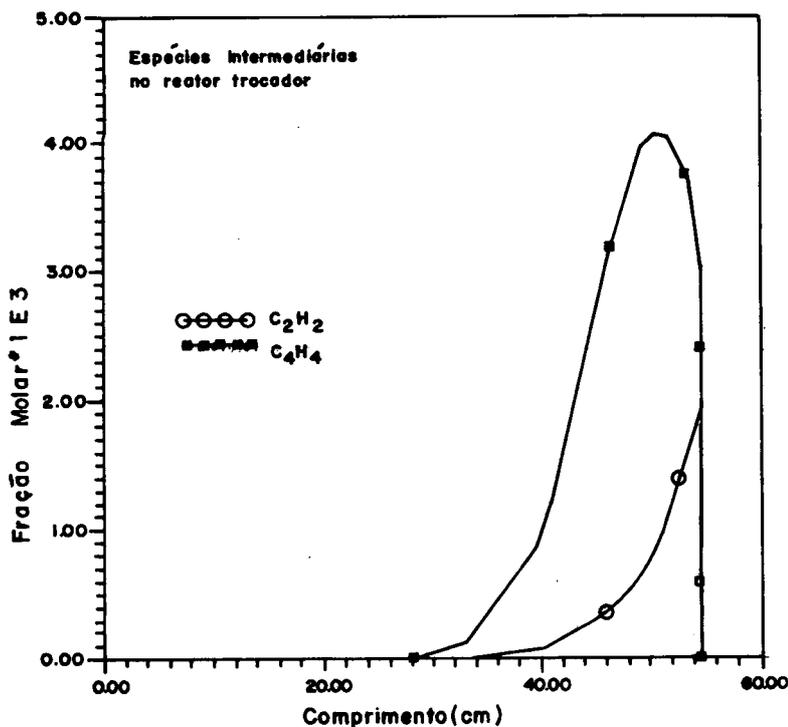


Fig. 6.7 Evolução das espécies intermediárias C_2H_2 e C_4H_4 durante a oxidação do benzeno em um reator trocador para $\phi = 0.20$.

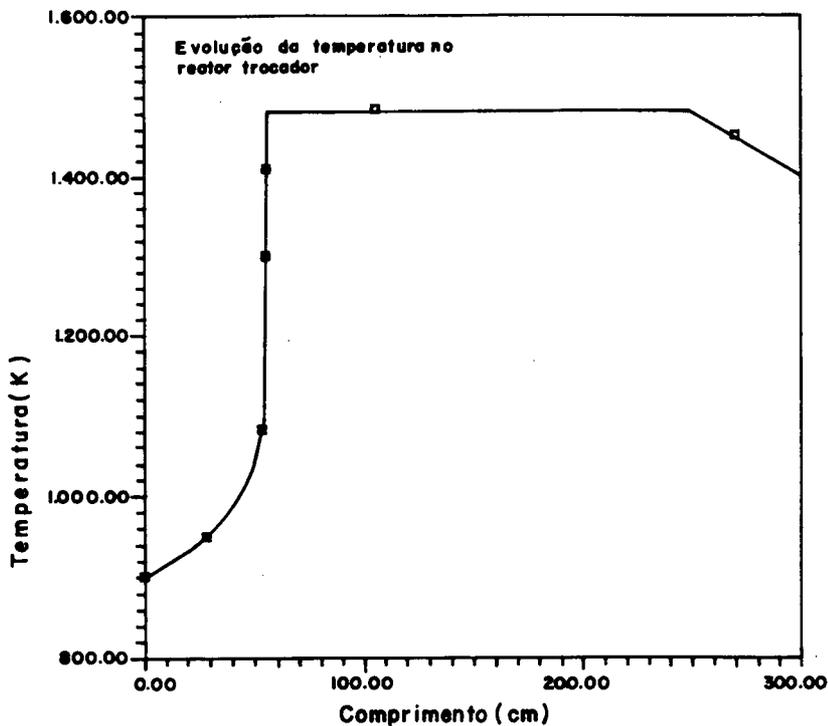


Fig. 6.8 Evolução da temperatura em um reator trocador de comprimento total de 300 cm durante a oxidação para benzeno para as condições dadas no caso 2.

A fig. 6.9 mostra a evolução do consumo primário do benzeno ao atravessar o reator adiabático simples (caso 1) e o reator com troca interna (caso 2). Neste gráfico, plotou-se a fração molar do C_6H_6 ao longo do comprimento do reator e observou-se que com o pré-aquecimento da mistura, conseguiu-se uma diminuição de 3 vezes no comprimento necessário para que o consumo primário do benzeno se completasse, além de que, o intervalo de tempo entre o final da combustão primária do benzeno e a conversão do CO em CO_2 praticamente deixou de existir no reator trocador.

6.2.3 Efeito da adição de C_2H_2 e de calor sensível na combustão do benzeno- Comparação entre casos 3 e 4.

Foi estudada a influência da adição de um hidrocarboneto na combustão do benzeno. Escolheu-se a espécie química C_2H_2 pois a mesma é um dos principais subprodutos da combustão do benzeno. Para se avaliar tal influência, foi adicionado C_2H_2 à mistura de 1 mol de C_6H_6 e razão

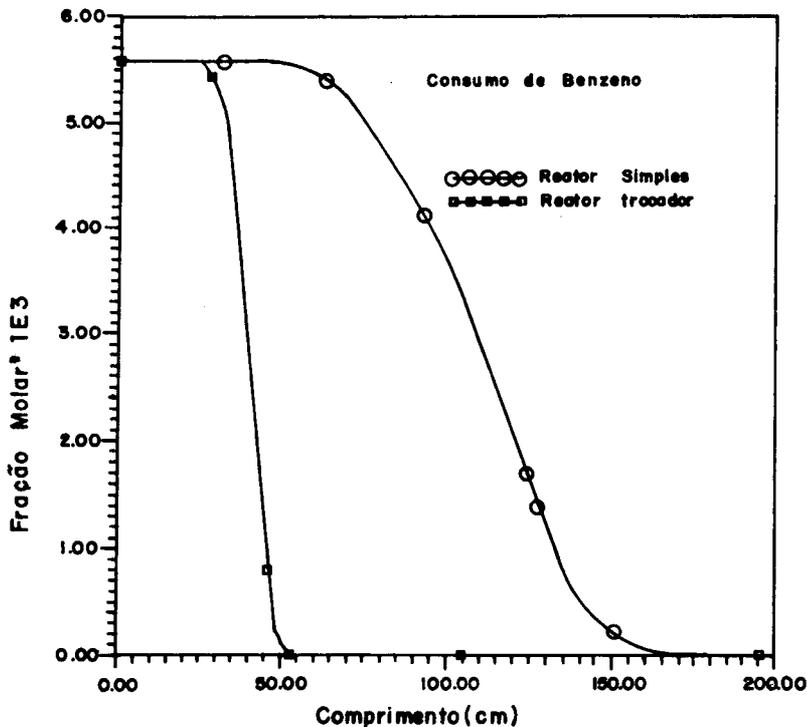


Fig 6.9 Comparação do consumo primário do benzeno entre os reatores analisados no caso 1 e 2

de equivalência $\phi=0.20$, ou seja, as mesmas condições iniciais do reator adiabático analisado no caso 1, e mediu-se o comprimento no qual a fração $(C_6H_6)/(C_6H_6)_{inicial}$ alcançou o valor de $1.E-03$. Para cada valor de C_2H_2 adicionado, ao mesmo tempo em que se simulou a combustão da mistura $C_2H_2/C_6H_6/$ ar, analisou-se, ainda, o caso em que somente o calor sensível do C_2H_2 se fazia presente. Assim, foram resolvidos dois problemas conjuntamente:

a) Combustão da mistura $C_2H_2/C_6H_6/$ ar - caso 3.

b) Combustão da mistura $C_6H_6/$ ar mais adição do calor sensível do C_2H_2 inicial do caso anterior - caso 4.

Para se fazer a comparação (b), distribuiu-se uniformemente o equivalente do calor sensível do C_2H_2 adicionado no caso 3 ao longo do comprimento de 200 cm, pois este foi o comprimento no qual o benzeno foi consumido no caso 1, quando não havia adição inicial de C_2H_2 , como se pode observar na fig. 6.2. Inicialmente, pensou-se em adicionar o calor sensível do C_2H_2 à mesma taxa em que o mesmo era oxidado no processo estudado no caso 3, mas tal

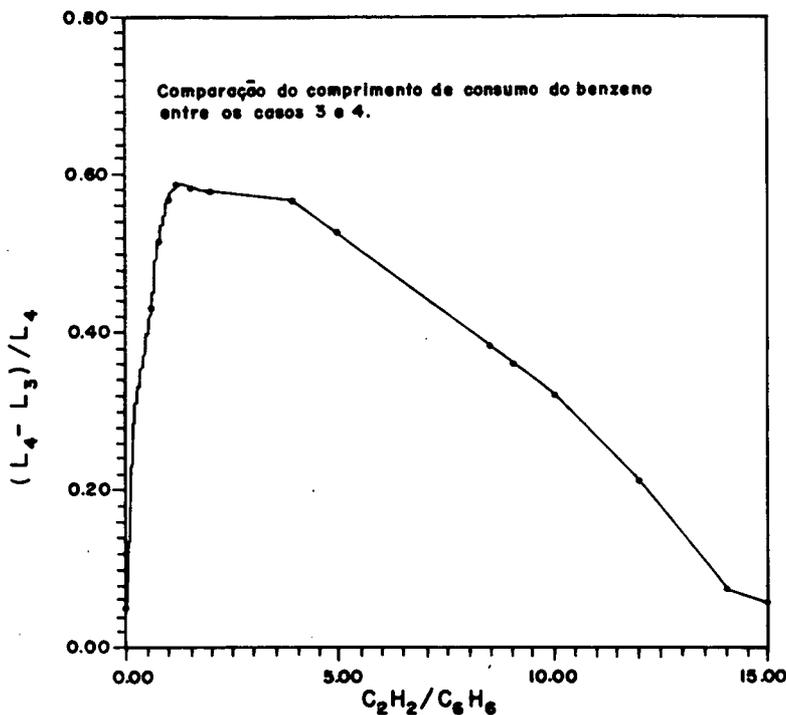


Fig 6.10 Variação no comprimento de consumo primário do benzeno em função do aumento da adição de C_2H_2 . Caso 3 - combustão de mistura $C_6H_6/C_2H_2/ar$. Caso 4 - mistura C_6H_6/ar + calor sensível do C_2H_2 adicionado no caso 3.

procedimento não foi possível pois o C_2H_2 também é produzido na reação de combustão do benzeno, e se tornaria difícil separar o C_2H_2 adicionado do C_2H_2 produzido pela reação, o que resultaria em uma comparação sem sentido, pois para um determinado comprimento (quando o C_2H_2 estivesse sendo produzido) estaria sendo retirado calor sensível da simulação 4, ao invés de adicioná-lo.

A fig 6.10 apresenta a influência da adição de C_2H_2 no comprimento do consumo primário do benzeno. O comprimento de consumo primário foi fixado na posição em que a concentração do C_6H_6 alcançou o valor de 10^{-3} da concentração inicial. Tanto a adição de calor sensível quanto a adição de C_2H_2 contribuem para diminuir o tempo de combustão do benzeno. Observa-se que para valores de C_2H_2/C_6H_6 até aproximadamente 1.0, o efeito da adição de C_2H_2 é mais efetivo que a adição do equivalente em calor sensível. Para valores de C_2H_2/C_6H_6 maiores que 1.00, a combustão do C_2H_2 passa a competir com o C_6H_6 nas reações com o oxigênio e radicais livres, provocando então uma diminuição na eficiência da adição do C_2H_2 quando comparado com a adição do seu equivalente em calor sensível.

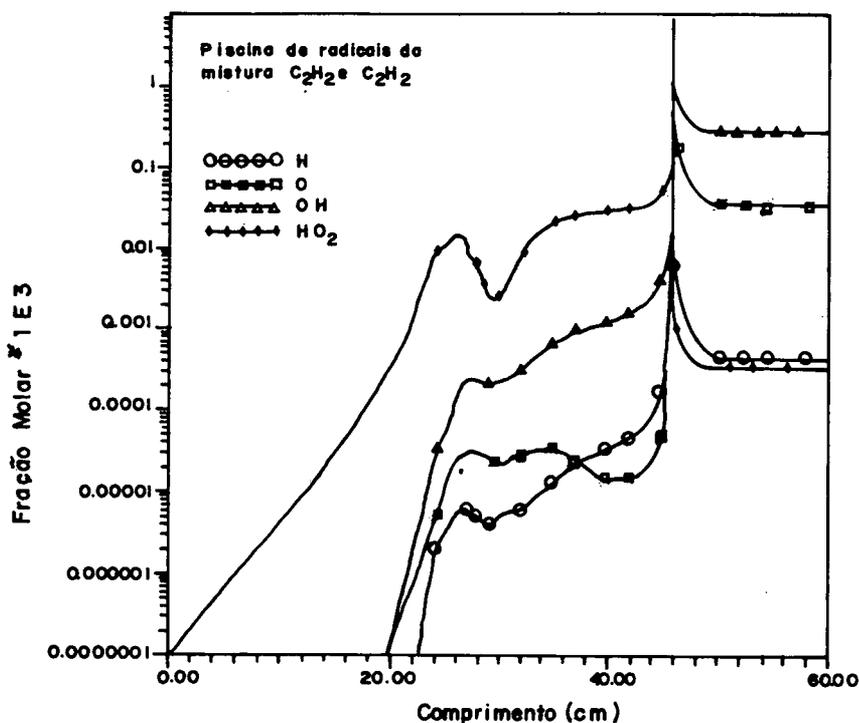


Fig 6.11 Conjunto de radicais durante a combustão do C_6H_6 para o caso 3, quando a adição de C_2H_2 foi de 2 moles.

As fig 6.11 a 6.12 são referentes ao caso 3 e foram simuladas para a adição de 2 moles de C_2H_2 , e a fig. 6.13 representa o caso 4, quando convertemos os dois moles de C_2H_2 do caso anterior em calor sensível. Os aspectos gerais das fig. 6.11 e 6.12 são os mesmos discutidos anteriormente para os casos 1 e 2. Uma comparação entre as fig. 6.1 e 6.11 revela que além da diminuição no tempo necessário para o início da oxidação do benzeno, que corresponde ao máximo local atingido pelos radicais livres em torno de 26 cm na fig.6.11, a adição de C_2H_2 provoca um encurtamento na distância entre o início e o fim do processo de combustão, que corresponde ao máximo absoluto atingido pela concentração dos radicais na fig. 6.11 em torno de 46 cm. Observando-se na fig. 6.1, verifica-se que entre o início e término do processo de combustão, quando não existe adição de C_2H_2 , o conjunto de radicais se mantém estacionada por um longo período, o que não ocorre quando se adiciona C_2H_2 ou quando a mistura é oxidada no reator trocador, como se pode notar na fig. 6.5.

A fig 6.13 apresenta a variação da concentração das principais espécies químicas ao longo do reator adiabático quando se adiciona calor sensível. Os aspectos gerais desta fig. são os mesmos discutidos anteriormente.

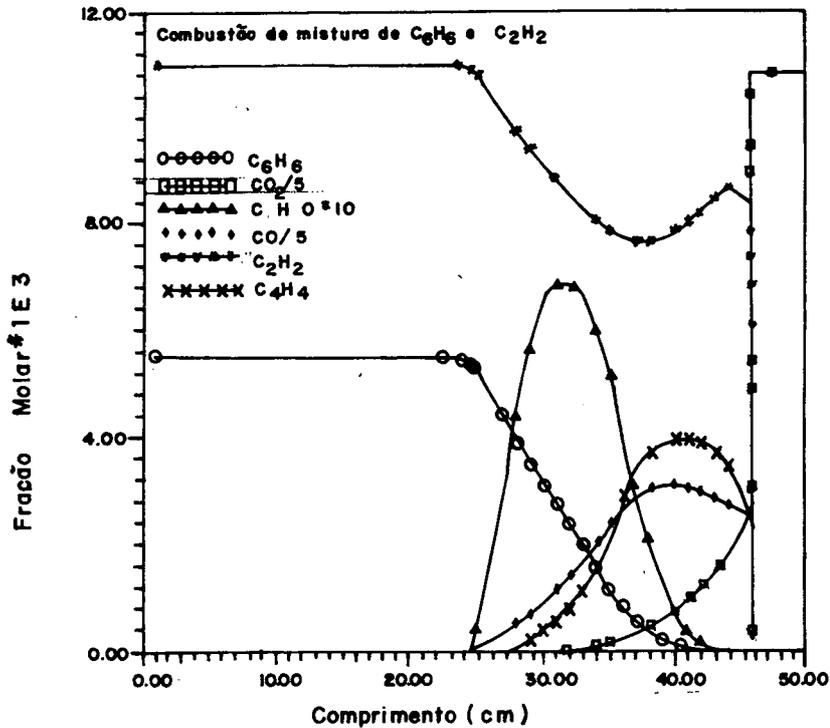


Fig 6.12 Evolução das espécies C_6H_6 , C_6H_5O , C_4H_4 , C_2H_2 , CO_2 e CO em um reator adiabático homogêneo para as condições apresentadas no caso 3, quando a adição de C_2H_2 foi de 2 moles.

A fig. 6.14 mostra uma comparação da taxa de consumo do benzeno entre os casos 1, 3 e 4 enquanto a mistura atravessa o combustor. Nesta figura, apresenta-se o consumo do C_6H_6 para os casos 3 e 4 quando a adição de C_2H_2 foi de 2 moles. Observa-se que o consumo de benzeno no caso 1, ocorre de forma gradual e bem mais lento do que quando adicionamos C_2H_2 no caso 3 ou a quantidade equivalente de calor sensível do C_2H_2 no caso 4.

6.2.4 Combustão no reator trocador com adição de C_2H_2 - caso 4.

Simulou-se a combustão de uma mistura de $C_6H_6/ C_2H_2/ ar$, para se avaliar o efeito da combinação do pré-aquecimento da mistura com adição do hidrocarboneto C_2H_2 . Na fig. 6.15 é apresentada a evolução das principais espécies químicas envolvidas nesta simulação. Com relação à maneira qualitativa pela qual a mistura se oxida, não existe modificação com relação aos casos apresentados anteriormente. Com relação ao tempo necessário para que a combustão se completasse, observou-se que foi o menor de todos

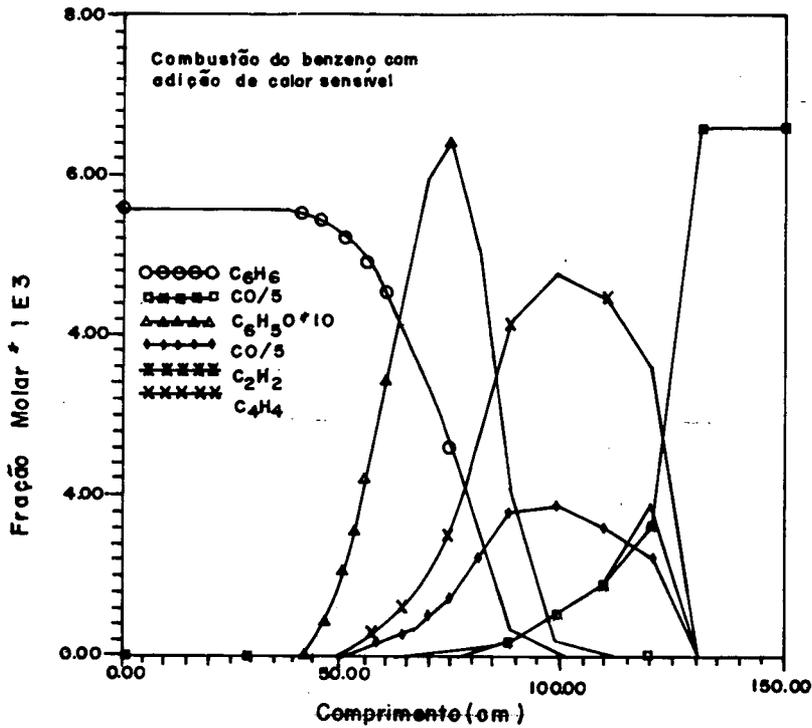


Fig 6.13 Evolução das espécies C_6H_6 , C_6H_5O , C_4H_4 , C_2H_2 , CO_2 e CO em um reator adiabático homogêneo para as condições apresentadas no caso 4, quando a conversão de 2 moles de C_2H_2 em calor sensível

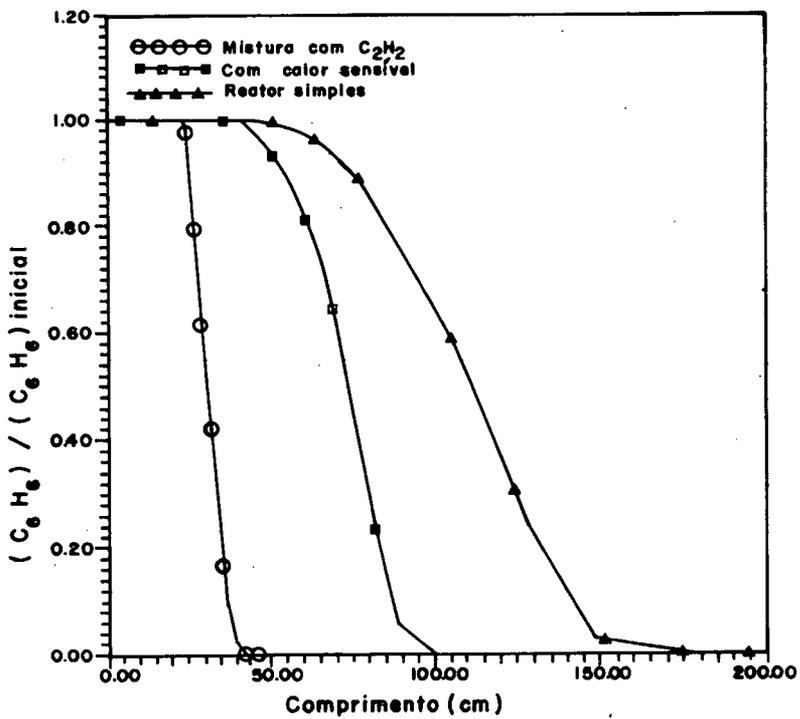


Fig 6.14 Comparação do consumo do benzeno para os casos 1, 3 e 4 quando a adição de C_2H_2 foi de 2 moles no caso 3.

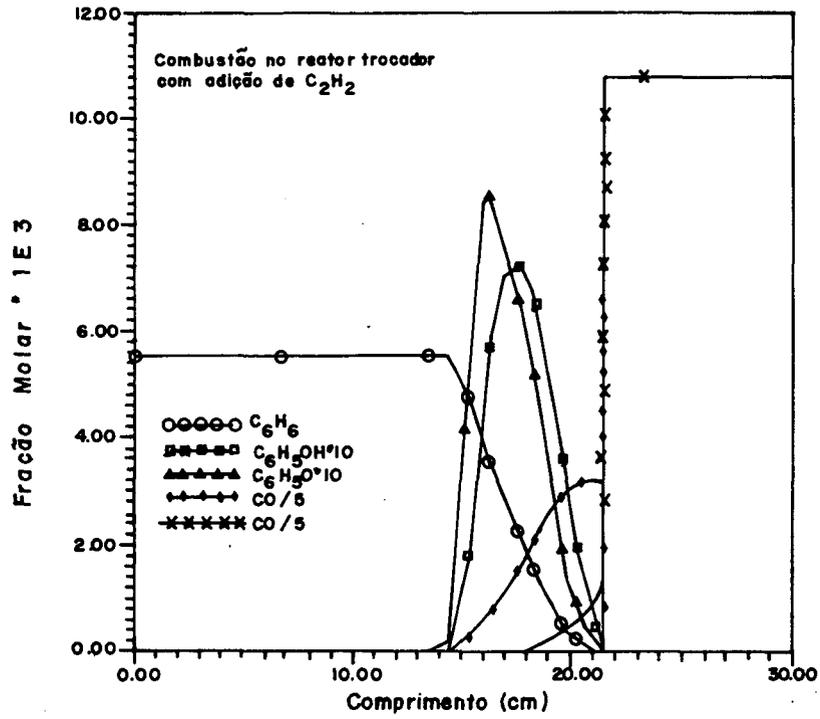


Fig 6.15 Evolução das espécies C_6H_6 , C_6H_5O , CO_2 e CO no reator trocador homogêneo para as condições apresentadas no caso 5.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

No presente trabalho foi apresentada uma simulação numérica da combustão do benzeno em um reator adiabático. Utilizou-se um modelo unidimensional no qual as equações diferenciais foram integradas numericamente através do método computacional desenvolvido por Hindmarsh. Utilizou-se um mecanismo cinético proposto por J. L. Emdee e que consiste em um conjunto de 68 reações químicas entre 28 espécies químicas presentes.

Da análise dos resultados obtidos a partir da simulação dos diversos casos apresentados no capítulo 6, pode-se concluir que:

1-Efeito do pré-aquecimento na velocidade de reação.

Através do pré-aquecimento da mistura de reagentes pelos produtos da reação química, há uma aceleração na velocidade de formação do conjunto de radicais, diminuindo, conseqüentemente, o tempo necessário para a oxidação do benzeno quando comparado com a combustão simples, ou seja, sem pré-aquecimento. No caso estudado, a diminuição no comprimento foi em torno de 60%. Assim, com a diminuição do tempo requerido para a combustão, pode-se obter combustores mais compactos.

2-Comparação entre a adição de hidrocarboneto e do seu equivalente em calor sensível.

Uma comparação entre a adição de um hidrocarboneto mais simples, no caso o etileno e a adição do seu equivalente em calor sensível revelou que, em principio, aquele é mais efetivo que este com relação à diminuição do tempo necessário para a combustão do benzeno. A adição do hidrocarboneto contribui para que o conjunto de radicais se forme mais rapidamente, acelerando, então, a velocidade de reação do benzeno. O aumento da velocidade de combustão está diretamente relacionado com o aumento da adição hidrocarboneto mais simples. Com o aumento da adição do etileno consegue-se, inicialmente, uma grande diminuição no tempo de combustão, mas a partir de uma determinada valor de adição o aumento relativo na velocidade de reação que se consegue com o aumento da taxa de adição do hidrocarboneto passa a ser cada vez menor, pois a reação de oxidação do hidrocarboneto passa a competir com a reação de oxidação do benzeno.

O menor tempo de reação foi obtido quando se combinou o efeito do pré-aquecimento através da utilização do reator trocador com a adição do hidrocarboneto mais simples.

Como o mecanismo utilizado é uma primeira aproximação no estudo da combustão dos hidrocarbonetos aromáticos, as simulações dos reatores apresentados devem ser tomadas mais como uma descrição qualitativa que quantitativa do processo de oxidação do benzeno.

Uma sugestão para a continuação da presente linha de trabalho seria uma análise experimental para validar os resultados obtidos e incrementar o modelo de combustão, como por exemplo, através da introdução de termos convectivos e aumento do número de dimensões do modelo.

Outra sugestão seria o estudo do comprimento de combustão crítico do reator-trocador e determinar se existe de fato um problema de bifurcação, pois ao diminuirmos o comprimento deste trocador existe um comprimento a partir do qual a reação não mais se completa no interior do reator.

Poderia-se desenvolver também a partir do mecanismo de oxidação completo do benzeno usado neste trabalho, um mecanismo simplificado específico para as condições dos reatores estudados neste trabalho e este mecanismo poderia ser utilizado em um modelo juntamente com as equações de transporte.

REFERÊNCIAS

- 1- BREZINSKY, K. "The High Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons". Prog. Energy Combust. Sci., vol 12,1986.
- 2- EMDEE, J.L. "A Kinetic Model for Oxidation of Toluene near 1200 K", J. Phys. Chem. Chem., 96,1992.
- 3- GEAR, C. W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- 4- HINDMARSH, A.C. " ODEPACK, A Sistematized Collection of ODE Solver" , Scientific Computing, Vol.1, 1983.
- 5- JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol 14, 1985.
- 6- National Bureau of Standards , Circular C461, 1947.
- 7- WALL, F.T. Chemical Thermodynamics, Second Edition, W. H. Freeman, San Francisco, 1965.
- 8- CALLEN, H.B. Thermodynamics, John Wiley and Sons, 1960.
- 9- SMITH, J.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Fourth Edition, Series in Chemical Engineering, 1987.
- 10- ZELZNK. F.J. "Calculation of Complex Chemical Equilibrium", Applied Thermodynamics Symposium, vol 60, 1968.
- 11- THOMAS, E. D., Chemical Engineering Thermodynamics, Chemical Series, Mc Graw Hill Book Company, 1985.
- 12- MEINTJES, K., MORGAN, A.P. "Element Variables and the Solution of Complex Chemical Equilibrium Problem", Comb. Sci. Tech., vol 68, 1989.
- 13- PENNER, S.S. Introduction to the Study of Chemical Reactions in Flow Systems, Butterworth Scientific Publications, London, 1955.
- 14- KUO, K. K. Principles of Combustion, John Wiley and Sons, 1986.
- 15- BUTT, J.B. Reaction Kinetic and Reactor Design, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1980.

- 16- ARRHENIUS, S. *Phys. Chem.*, 4, 226, 1889.
- 17- LAIDLER, K.J. "Theories of Chemical Reactions Rates", McGraw Hill, New York, 1969.
- 18- VINCENTI, W.G. AND KRUGER, C.H. *Introduction to Physical Gas Dynamics*, Wiley, New York, 1965.
- 19- DRYER, F.L., NAEGELI, D.W., GLASSMAN, I. *Combustion Flame*, 17, 270, 1971.
- 20- FORTIGN, A., ZELLNER, R. *Influence of Temperature on Rate Coefficients of bimolecular reactions*, Academic Press, 1983.
- 21- LANDAU, L., TELLER, E. *Phys. Z. Sowjet*, 10, 1, 34, 1936.
- 22- KEE, R.J., PETZOLD, L.R., SMOOKE, M.D., *Multiple Time Scale*, Ed. J. V. Brackbill, New York, 1985.
- 23- LAMBERT, J.D., *Computational Method in Ordinary Differential Equations*, John Wiley and Sons, 1973.
- 24- SHAMPINE, L.F. *Stiff Computational*, Oxford University Press, 1985.
- 25- YOUNG, T.R. e BORIS, J.P. "A Numerical Technique for Solving Stiff Ordinary Differential Equations associated with the Chemical Kinetics of Reactive Flow Problems", *J. Phys. Chem.*, 81, 1977.
- 26- RADHAKRISHNAN, K., PRATT, D. "Fast Algorithm for Calculating Chemical Kinetics in Turbulent Reacting Flow", *Comb. Sci. and Tech.*, vol 8, 1988.
- 27- ORAN, E. S., BORIS, J.P. "Detailed Modelling Of Combustion System", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol 7, 1981.
- 28- BUTCHER, J.C. "Implicit Runge-Kutta Processes", *Math. Comp.*, 18, 1964.
- 29- KREGEL, M.D. "A Numerical Integration Method Useful for Studying Ionospheric Phenomena", *J. Atmos. Terr. Phys.*, 34, 1972.
- 30- HINDMARSH, A. C., *ACM Signum Newsletter*, 15, 4, 1980.
- 31- BODENSTEIN, M. *Z. Phys. Chem.*, 85, 329, 1913.
- 32- LINDEMANN, F.A. *Trans. Faraday Soc.*, 17, 598, 1922.
- 33- GLASSMAN, I. *Combustion*, Prentice Hall, 1977.
- 34- SNYDER, A.D. e SKINNER, G.B., *Combust. flame*, 7, 390, 1963.
- 35- SNYDER, A.D. e SKINNER, G.B., *Combust. flame*, 8, 164, 1964.
- 36- WESTBROOK, C.K., *Combust. Sci. Technol.*, 29, 67, 1982.

- 37- GARDINER, W.C. Combustion Chemistry
- 38- Emdee J.L., Tese de Doutorado., Princeton University, 1991.
- 39- EDELMAN, R.B. e FORTUNE, O.F., "A Quasi Global Chemical Kinetic Model for the Finite Rate Combustion of Hydrocarbon Fuels with Application to Turbulent Burning and Mixing in Hypersonic Engines and Nozzles", AIAA, 1969.
- 40- WESTBROOK, C.K. e DRYER, F. L., "Applied Chemical Kinetics in Practical Combustion Systems", ASME, New York, 1981.
- 41- REITZ, R.D. e BRACCO, F.V., "Global Kinetics Models and Lack of Thermodynamics Equilibrium". Combustion and Flame, 53, 1983.
- 42- WESTBROOK, C.K. e DRYER, F.L. "Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames", Combustion Science and Technology, vol. 27, 1981.
- 43- SMITH, J.M. Chemical Engineering Kinetics, 2nd edition, Mcgraw Hill, Chemical Engineering Series, 1970.
- 44- HILL, C.G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", John Wiley and Sons, 1977.
- 45- DENBIGH, K.G. Chemical Reactor Theory, Cambridge University Press, New York, 1965.

APÊNDICE A - CONSTANTES ESPECÍFICAS DE VELOCIDADE DE REAÇÃO

A seguir, apresenta-se o mecanismo de oxidação do C_6H_6 utilizado. As unidades estão em cm^3 mol seg kcal para a expressão $K = A.T^n .exp(E_A /R.T)$.

n°	Reação	Reação			Reação Reversa		
		A	n	Ea	A	n	Ea
A1	$C_6H_6 + H = C_6H_6$	2.20E+14	0.00	0	3.32E+19	-0.85	111900
A2	$C_6H_6 + O_2 = C_6H_5 + HO_2$	6.30E+13	0.00	60000	1.27E+09	0.75	-2740
A3	$C_6H_6 + OH = C_6H_5 + H_2O$	2.11E+13	0.00	4570	9.72E+08	0.98	11935
A4	$C_6H_6 + O = C_6H_5O + H$	2.78E+13	0.00	4910	7.57E+14	-0.46	20350
A5	$C_6H_6 + H = C_6H_5 + H_2$	2.50E+14	0.00	16000	5.26E+08	1.16	7737
A6	$C_6H_5 + O_2 = C_6H_5O + O$	2.09E+12	0.00	7470	5.91E+16	-1.10	15565
A7	$C_6H_5O = CO + C_5H_5$	2.51E+11	0.00	43900	9.50E+03	1.40	26550
A8	$C_6H_5O + H = C_6H_5OH$	2.50E+14	0.00	0	1.23E+16	-0.26	86430
A9	$C_6H_5OH + OH = C_6H_5O + H_2O$	6.00E+12	0.00	0	8.47E+11	0.39	32810
A10	$C_6H_5OH + H = C_6H_6 + OH$	2.21E+13	0.00	7910	3.54E+09	0.98	7960
A11	$C_6H_5OH + H = C_6H_5O + H$	1.15E+14	0.00	12400	7.42E+11	0.57	29590
A12	$C_6H_5OH + O = C_6H_5O + OH$	2.81E+13	0.00	7352	1.22E+11	0.52	22782
A13	$C_2H_3 + C_6H_5OH = C_2H_4 + C_6H_5O$	6.00E+12	0.00	0	6.79E+14	-0.08	20600
A14	$C_4H_5 + C_6H_5OH = C_4H_6 + C_6H_5O$	6.00E+12	0.00	0	4.48E+14	-0.13	20430
A15	$C_6H_5 + C_6H_5OH = C_6H_6 + C_6H_5O$	4.91E+12	0.00	4400	1.51E+16	-0.59	29850
A16	$C_5H_5 + H = C_5H_6$	1.00E+14	0.00	0	3.70E+13	0.56	74580
A17	$C_5H_5 + O = C_4H_5 + CO$	1.00E+14	0.00	0	3.08E+04	1.76	57320
A18	$C_5H_5 + HO_2 = C_5H_5O + OH$	3.00E+13	0.00	0	4.70E+14	-0.31	4621
A19	$C_5H_5 + OH = C_5H_4OH + H$	3.00E+13	0.00	0	1.97E+16	-0.70	-964
A20	$C_5H_6 + O_2 = C_5H_5 + HO_2$	2.00E+13	0.00	25000	1.64E+14	-0.67	-440

n°	Reação	Reação			Reação Reversa		
		A	n	Ea	A	n	Ea
A21	$C_5H_6 + HO_2 = C_5H_5 + H_2O_2$	1.99E+12	0.00	11660	2.54E+15	-1.06	24980
A22	$C_5H_6 + OH = C_5H_5 + H_2O$	3.43E+09	1.18	-447	6.44E+10	0.74	44213
A23	$C_5H_6 + H = C_5H_5 + H_2$	2.19E+08	1.77	3000	1.88E+08	1.52	32030
A24	$C_5H_6 + O = C_5H_5 + OH$	1.81E+13	0.00	3080	1.05E+13	-0.30	30360
A25	$C_5H_6 + C_2H_3 = C_5H_5 + C_2H_4$	6.00E+12	0.00	0	9.02E+16	-0.90	32440
A26	$C_5H_6 + C_4H_5 = C_5H_5 + C_4H_6$	6.00E+12	0.00	0	5.96E+16	-0.95	32280
A27	$C_5H_6 + C_6H_5O = C_5H_5 + C_6H_5OH$	3.16E+11	0.00	8000	4.20E+13	-0.82	19840
A28	$C_5H_5O = C_4H_5 + CO$	2.51E+11	0.00	43900	2.40E+03	2.66	30100
A29	$C_5H_4OH = C_5H_4O + H$	2.10E+13	0.00	48000	4.03E+12	0.44	4860
A30	$C_5H_4O = CO + C_2H_2 + C_2H_2$	1.00E+15	0.00	78000	7.14E+05	3.59	-4360
A31	$C_4H_5 = C_2H_3 + C_2H_2$	3.98E+11	0.70	42260	1.02E+03	2.55	480
A32	$C_4H_5 + M = C_4H_4 + H + M$	2.98E+33	-5.00	44320	1.48E+31	-4.46	-1470
A33	$C_4H_5 + O_2 = C_4H_4 + HO_2$	1.20E+11	0.00	0	1.81E+09	0.44	3350
A34	$C_2H_3 + M = C_2H_2 + H + M$	2.98E+33	-5.00	44320	7.27E+33	-5.02	4170
A35	$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$	1.20E+11	0.00	0	8.90E+11	-0.13	8995
A36	$C_4H_5 = C_2H_3 + C_2H_2$	3.98E+11	0.70	42260	1.02E+03	2.55	480
A37	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	1.40E+06	2.09	1562	1.25E+00	3.54	47992
A38	$CH_2 + O_2 = H + OH + CO$	6.02E+11	0.00	0	1.39E+10	0.39	57090
A39	$CH_2 + O_2 = CO + H_2O$	2.41E+11	0.00	0	3.87E+10	0.51	176300
A40	$HCCO + O_2 = OH + CO + CO$	1.46E+12	0.00	2500	4.02E+04	1.98	87150
A41	$H + O_2 = O + OH$	1.91E+14	0.00	16440	2.81E+11	0.47	-920
A42	$O + H_2 = H + OH$	5.13E+04	2.67	6290	3.46E+04	2.62	4536
A43	$H_2 + OH = H_2O + H$	2.14E+08	1.51	3430	4.68E+09	1.32	19060
A44	$OH + OH = O + H_2O$	1.23E+04	2.62	-1878	3.99E+05	2.48	15502
A45	$H_2 + M = H + H + M$	4.57E+19	-1.40	104400	1.44E+20	-1.71	800
A46	$O + O + M = O_2 + M$	6.17E+15	-0.50	0	8.95E+17	-0.71	119200
A47	$O + H + M = OH + M$	4.68E+18	-1.00	0	1.00E+18	-0.74	101900

n°	Reação	Reação			Reação Reversa		
		A	n	Ea	A	n	Ea
A48	$H + OH + M = H_2O + M$	2.24E+22	-2.00	0	1.56E+23	-1.88	119200
A49	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	6.67E+19	-1.42	0	2.05E+20	-1.52	49140
A50	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	6.61E+13	0.00	2130	6.92E+12	0.42	56600
A51	$H + HO_2 = OH + OH$	1.70E+14	0.00	870	1.78E+10	0.84	36230
A52	$HO_2 + O = O_2 + OH$	1.74E+13	0.00	-400	1.23E+12	0.37	52320
A53	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	1.44E+16	-1.00	0	3.13E+16	-0.77	70100
A54	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	3.02E+12	0.00	1390	4.72E+14	-0.39	40160
A55	$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	1.20E+17	0.00	45500	2.66E+10	1.34	-7050
A56	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	1.00E+13	0.00	3590	1.54E+07	1.46	70280
A57	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	4.79E+13	0.00	7950	3.21E+10	0.81	23660
A58	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	9.55E+06	2.00	3970	4.33E+03	2.76	17920
A59	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	7.08E+16	0.00	1430	1.04E+11	0.62	32760
A60	$CO + O + M = CO_2 + M$	2.51E+13	0.00	-4540	4.94E+19	-1.08	123560
A61	$CO_2 + O_2 = CO_2 + O$	2.51E+13	0.00	47690	3.41E+16	-0.87	56569
A62	$CO + OH = CO_2 + H$	1.50E+07	1.30	-765	1.38E+14	-0.04	25475
A63	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	6.03E+13	0.00	22950	5.78E+16	-0.50	84550
A64	$HCO + M = H + CO + M$	1.86E+17	-1.00	17000	1.28E+16	-0.64	1340
A65	$HCO + O_2 = CO + HO_2$	4.17E+12	0.00	0	8.68E+11	0.26	33480
A66	$HCO + H = CO + H_2$	7.24E+13	0.00	0	1.58E+12	0.68	87950
A67	$HCO + O = CO + OH$	3.02E+13	0.00	0	4.45E+11	0.62	86200
A68	$HCO + OH = CO + HO_2$	3.02E+13	0.00	0	1.44E+13	0.49	103600

APÊNDICE B - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS ESPÉCIES USADAS NA SIMULAÇÃO

As três propriedades termodinâmica, C_p° - calor específico a pressão constante, H° -entalpia, e S° - entropia, podem ser calculadas diretamente a partir de dados espectroscópicos e equações de mecânica estatística. (O sobrescrito $^\circ$ denota o estado de gás ideal padrão a uma atmosfera e a quantidade de matéria é tomada como um mole). As três propriedades estão interrelacionadas por

$$H^\circ_T = H^\circ_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p^\circ dt \quad (B 1)$$

$$H^\circ_T = H^\circ_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p^\circ d \ln T \quad (B 2)$$

e a partir da definição da energia livre de Gibbs

$$G^\circ_T = H^\circ_T - T.S^\circ_T \quad (B 3)$$

As outras propriedades são denominadas propriedades termoquímicas, e estão relacionadas com as reações químicas. A propriedade termoquímica principal é o calor de formação padrão (H°_f , que relaciona a quantidade de calor envolvida na formação de 1 mol da substância no seu estado padrão a partir dos seus elementos constitutivos nos seus estados padrões. O calor de formação é usado para calcular outra propriedade termoquímica, a energia livre de Gibbs de formação padrão

$$\Delta G^\circ_{f T} = \Delta H^\circ_{f T} - T\Delta S^\circ_{f T} \quad (B 4)$$

A energia livre de formação padrão é calculada pela a diferença entre a energia livre de formação dos componentes menos a energia livre de formação dos elementos constituintes

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = G_{f\text{componentes}}^{\circ} - G_{f\text{elementos}}^{\circ} \quad (\text{B } 5)$$

A partir da eq.(B 3) $\Delta G_{f0}^{\circ} = \Delta H_{f0}^{\circ}$. A energia livre de formação também é relacionada com a constante de equilíbrio de formação K_p

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = - R.T.\ln K_p \quad (\text{B } 6)$$

mas deve-se notar que

$$\Delta G_T^{\circ} \neq - R.T.\ln K_p \quad (\text{B } 7)$$

como não existe sentido para K_p exceto numa reação química.

Uma vez que o valor de H_{Tref}° eq. (B 1) é arbitrário, adota-se a convenção na qual

$$H_{ref}^{\circ} = \Delta H_{fTref}^{\circ} \quad (\text{B } 8)$$

e assim, nos referimos a uma propriedade termoquímica ao invés de uma termodinâmica através da definição

$$H_T^{\circ} = \Delta H_{Tref}^{\circ} + \int_{Tref}^T C_p^{\circ} dt \quad (\text{B } 9)$$

usualmente denominada entalpia absoluta.

Geralmente se usam polinômios para representar as propriedades termoquímicas e preferencialmente se inicia com C_p , pois este permite o cálculo das outras propriedades através de simples integração das eq. (B 1) e (B 2).

Foi usado um polinômio de grau 4 para ajustar C_p

$$C_p^{\circ} / R = a_0 + a_1 .T + a_2 .T^2 + a_3 .T^3 + a_4 .T^4 \quad (\text{B10})$$

O ₂	49.03	0.00	8.06	8.21	8.33	8.43	8.52	8.60	8.67	8.73
O	38.49	59.55	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
OH	43.91	9.31	7.15	7.23	7.33	7.45	7.57	7.67	7.77	7.87
N ₂	47.79	0.00	7.51	7.67	7.82	7.94	8.05	8.15	8.24	8.32

APÊNDICE C - CORREÇÃO DA VELOCIDADE E DENSIDADE DO FLUXO

Nos reatores tubulares idealizados, cada camada de fluido se movimenta aproximadamente nas condições de pressão constante. Para as reações em fase líquida as condições de volume e pressão constante podem efetivamente ser satisfeitas simultaneamente, o mesmo se pode dizer para as reações isotérmicas na fase gasosa que não envolvem mudança no número de moles total. Contudo, quando existe mudança na temperatura ou no número de moléculas contidas na camada de fluxo dos reatores, o volume desta camada pode variar de uma fração apreciável.

Quando o desenvolvimento da reação vem acompanhado de um aumento do número de moles (ou seja, aumento do volume da camada de fluxo), deve haver um aumento da taxa de fluxo volumétrico para que se mantenha a vazão mássica constante ao longo dos vários pontos de um tubo de seção transversal uniforme. Caso não provocássemos esta aceleração do fluido haveria um aumento da pressão com o desenvolvimento da reação. Para levar em conta tal efeito, fixamos a vazão mássica na entrada do reator e a partir de eq.(5.4) obtemos a relação entre a densidade e a velocidade do fluido para mantermos esta vazão constante. Assim

$$\dot{m} = \rho \dot{q} \quad (5.4)$$

substituindo-se na eq. acima a vazão volumétrica \dot{q} por,

$$\dot{q} = \bar{V} A \quad (C 1)$$

obtemos,

$$\dot{m}/A = \bar{V} A = \text{constante} \quad (C 2)$$

A densidade da mistura ρ é determinada pela eq. de estado para gás ideal

$$\rho = P/R T \sigma_m \quad (C 3)$$

onde P é a pressão absoluta, R é a constante universal dos gases e σ_m é a massa molar média recíproca da mistura de gases, definida por

$$\sigma_m = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (C 4)$$

sendo σ_i o número molar médio da i -ésima espécie química (mol i /Kg de mistura) e N o número total de espécies químicas distinta.

Para facilitar a integração, considera-se a velocidade e densidade constante nas equações da conservação das espécies químicas (eq. 5.17) e da energia (eq. 5.28) e substitui-se a concentração C_i por,

$$C_i = \sigma_i \rho$$

Assim, após cada integração, podemos computar o efeito da variação da temperatura e número total de moles na densidade da mistura com a eq. (C 3) e a partir da eq.(C 2) corrigir a velocidade do fluido.