

Estudo da influência do mecanismo reacional de gás natural durante análise de sensibilidade da espécie NO

Cristiane A. Martins Andraus

Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Engenharia Aeronáutica
Pça. Mal. Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias, São José dos Campos, SP, Brasil, CEP: 12228-900
cristiane_andraus@lcp.inpe.br

Marco Aurélio Ferreira

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
Rod. Presidente Dutra, km 40, Cachoeira Paulista, SP, Brasil, CEP: 12700-000
marco@lcp.inpe.br

Amilcar Porto Pimenta

Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Engenharia Aeronáutica
Pça. Mal. Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias, São José dos Campos, SP, Brasil, CEP: 12228-900
amilcar@aer.ita.br

João Andrade de Carvalho Jr.

Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, Depto. de Energia
Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Guaratinguetá –SP, Brasil, CEP: 12500-000
joao@feg.unesp.br

Resumo

Na combustão de gás natural a conversão de combustível (CH_4 principalmente) com oxigênio em H_2O e CO_2 não ocorre com passo único. Para o metano a principal trajetória para oxidação pode ser descrita, por exemplo, como $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2O \rightarrow HCO \rightarrow CO$, $H_2 \rightarrow CO_2$, H_2O . O mecanismo reacional envolve dezenas de espécies o que resulta na interação de centenas de reações. A análise de sensibilidade apresenta-se como ferramenta no estudo de passos limitantes na produção e consumo de determinada espécie, sendo entretanto, fortemente dependente do mecanismo de reações utilizado. O coeficiente de sensibilidade de primeira ordem de por exemplo 0.24 para a espécie k com relação a reação i pode grosseiramente ser interpretado como que se a taxa da reação i for duas vezes mais rápida, isto causaria um aumento de 24% na concentração da espécie k . Independente da escolha do método, coeficientes de análise de sensibilidade são muitas vezes obtidos através da perturbação do fator pré – exponencial 'A' na equação de Arrhenius, o que é o caso da subrotina utilizada, SENKIN, o qual faz parte do programa de cinética química CHEMKIN. Neste trabalho se pretende comparar resultados obtidos com diferentes mecanismos reacionais, conhecidos na literatura, considerando o comportamento da espécie NO. Com isto será possível melhor avaliação da capacidade real de obtenção de resultados coerentes durante avaliação do comportamento de uma espécie minoritária.

Palavras-chave: NO_x , gás natural, análise de sensibilidade

1. INTRODUÇÃO

Em sistemas reais de combustão o processo químico envolvido apresenta um grau de complexidade muito superior ao de uma única reação irreversível. Mesmo em chamas de hidrogênio, o sistema de reações envolve uma série de etapas paralelas e intermediárias.

Ao se utilizar mecanismos detalhados de reações existe a possibilidade de se prever o comportamento do escoamento. Para a combustão, em particular, o ambiente em que ocorre o processo tem grande influência. Isto porque no meio reacional permeiam tanto reações independentes do campo de escoamento, como aquelas envolvendo cadeias de ramificação e propagação, como àquelas fortemente dependentes da dinâmica, como a dos compostos nitrogenados. Nos casos em que existe significativa separação nas escalas de tempo e comprimento, o tratamento dos fenômenos de turbulência e químicos é consideravelmente simplificado. Típicos exemplos são os “flamelets”, onde a química é muito mais rápida do que a turbulência, ou o reator bem misturado, onde ocorre o oposto.

Durante o desenvolvimento e utilização de qualquer modelo cinético é primordial a compreensão do papel de reações específicas. Um dos métodos utilizados para tal é análise de sensibilidade. Inicialmente o foco da aplicação de análise de sensibilidade na cinética era a busca pelos passos químicos relevantes. Atualmente, tal motivação ainda persiste embora exista a preocupação adicional na avaliação da precisão dos parâmetros envolvidos. Tal fato ocorre devido a conhecida imprecisão dos parâmetros utilizados para avaliação, por exemplo, incertezas nos valores da taxa de reação química podem variar em até três ordens de grandeza o que acarreta erros de até 20%. (Seshadri e Williams, 1994).

Matematicamente a análise de sensibilidade de um sistema de reações químicas consiste em se determinar o efeito de incertezas nos parâmetros e condições iniciais na solução de uma série de equações diferenciais ordinárias. Procedimentos de análise de sensibilidade podem ser determinísticos ou estocásticos. A interpretação do sistema de sensibilidade em termos de coeficiente de sensibilidade de primeira ordem é chamado análise de sensibilidade local e em geral se utiliza da aproximação determinística. Neste trabalho, o coeficiente de sensibilidade elementar de primeira ordem é definido como o gradiente $\frac{\partial c_i}{\partial \alpha_j}$, onde c_i é a concentração da espécie i no tempo t e α_j é o parâmetro de entrada e o gradiente é avaliado em uma série de valores do parâmetro α . Embora os coeficiente de sensibilidades $\frac{\partial c_i}{\partial \alpha_j}$ forneçam informação direta sobre o efeito de uma pequena perturbação do parâmetro sobre o valor nominal na concentração, eles não necessariamente indicam o efeito de grandes variações simultâneas em todos os parâmetros sobre a concentração de cada espécie. Análises onde se consideram variações simultâneas de parâmetros com amplitudes arbitrárias são denominadas, em geral, como análise de sensibilidade global. (Yetter et al., 1985).

2. METODOLOGIA

Neste trabalho os coeficientes de análise de sensibilidade são obtidos através da perturbação do fator pré-exponencial 'A' na equação de Arrhenius. A subrotina utilizada para análise, denominada SENKIN, faz parte do pacote de cinética química CHEMKIN III (2002). Uma observação a se fazer é que no caso de reações dependentes da pressão o SENKIN considera a maior pressão, conseqüentemente, para uma reação dependente da pressão próximo ao limite inferior da faixa, o coeficiente de sensibilidade calculado terá um erro embutido (Bendtsen et al., 2001).

A maior dificuldade durante análise de resultados consiste no tamanho dos arquivos gerados, variando de 500 MB à 4 GB, nem sempre de fácil manuseio. Para o mecanismo Gri_mech são calculados 11526 coeficientes de sensibilidade de primeira ordem e no mecanismo de Bowman & Miller & Bowman foram 13392. Além, os valores obtidos são "crús" o que conduz a necessidade normalização antes de análise.

A idéia inicial era comparação entre 3 mecanismos conhecidos e largamente utilizados na literatura, a saber, Gri_Mech (Gregory et. al 1995), Miller & Bowman (1997) e mecanismo de Konnov (Konnov, 2000). Para este último, entretanto, não foi possível a obtenção de dados com o mecanismo completo, devido a impossibilidade computacional de manuseio de dados gerados. Desta forma, os mecanismos utilizados para comparação foram os dois primeiros.

A Tabela 1 mostra as espécies consideradas e em itálico e nas últimas posições as que diferem entre si.

Tabela 1 : Espécies consideradas em cada mecanismo

Mecanismo	Espécies consideradas	Número de reações
Grimech	H2, H, O2, O, OH, HO2, H2O2, H2O, N, N2, NO, NH, NH2, NH3, HNO, NO2, NNH, N2O, AR, CH4, CO2, CO, CH3, C2H6, CH3O, CH2O, CH2OH, CH2, HCO, C, CH2CO, C2H2, C2H4, C2H3, C2H, C2H5, HCCO, HCCOH, HCN, CN, H2CN, HCNO, HOCN, HNCO, NCO, <i>C2N2, C4H2, C3H3, C4H3, C3H2, N2H2.</i>	226 reações
Miller & Bowman	H2, H, O2, O, OH, HO2, H2O2, H2O, N, N2, NO, NH, NH2, NH3, HNO, NO2, NNH, N2O, AR, CH4, CO2, CO, CH3, C2H6, CH3O, CH2O, CH2OH, CH2, HCO, C, CH2CO, C2H2, C2H4, C2H3, C2H, C2H5, HCCO, HCCOH, HCN, CN, H2CN, HCNO, HOCN, HNCO, NCO, <i>CH, CH3OH, HCNN.</i>	279 reações
Konnov	126 espécies	1207 reações

O sistema cinético foi estudado para pressão e temperatura fixos sendo as condições iniciais de temperatura = 1060 K, pressão = 1 atm e concentração (fração molar) : [CH₄] = 0,05783, [C₂H₆] = 0,0049076, [CO₂] = 0,0004095, [N₂] = 0,74004 e [O₂] = 0,1967. A razão de equivalência (combustível / ar) / (combustível / ar)_{estequiométrico} foi de 0,7, ou seja, excesso de combustível e o tempo de integração de 10 s, tempo suficiente para que todas as reações ocorram e o equilíbrio alcançado.

3. RESULTADOS

A combustão de hidrocarbonetos consiste primeiramente da fragmentação sequencial da molécula de combustível principal em espécies intermediárias menores as quais são finalmente convertidas em produto final, usualmente dominado por H₂O e CO₂. Inicialmente comparemos os resultados obtidos com os dois mecanismos para espécies majoritárias. As Figuras 1 e 2 apresentam o perfil de CH₄, CO₂, CO, O₂ e H₂O para cada um dos mecanismos.

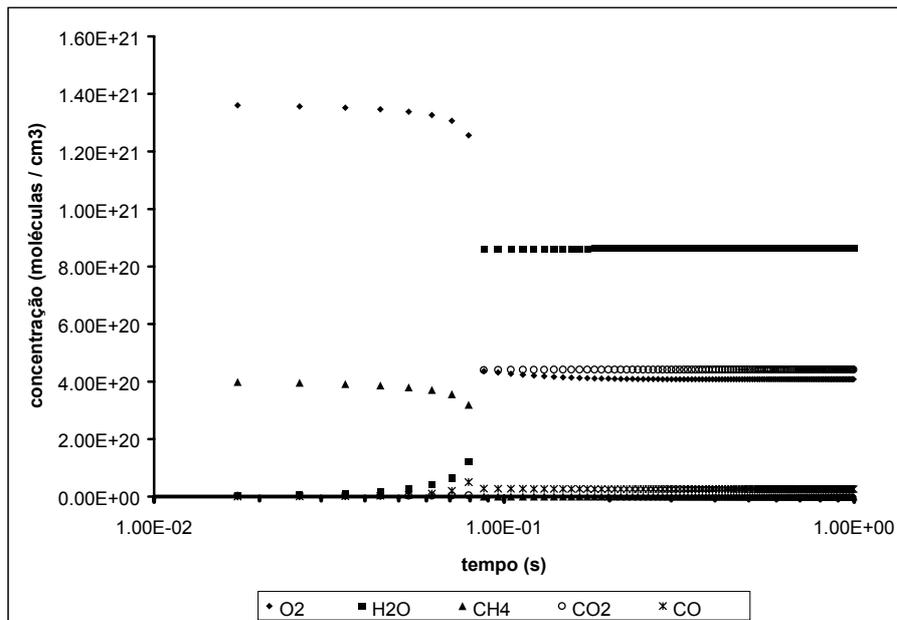


Figura 1: Perfil da concentração de espécies majoritárias – Miller & Bowman

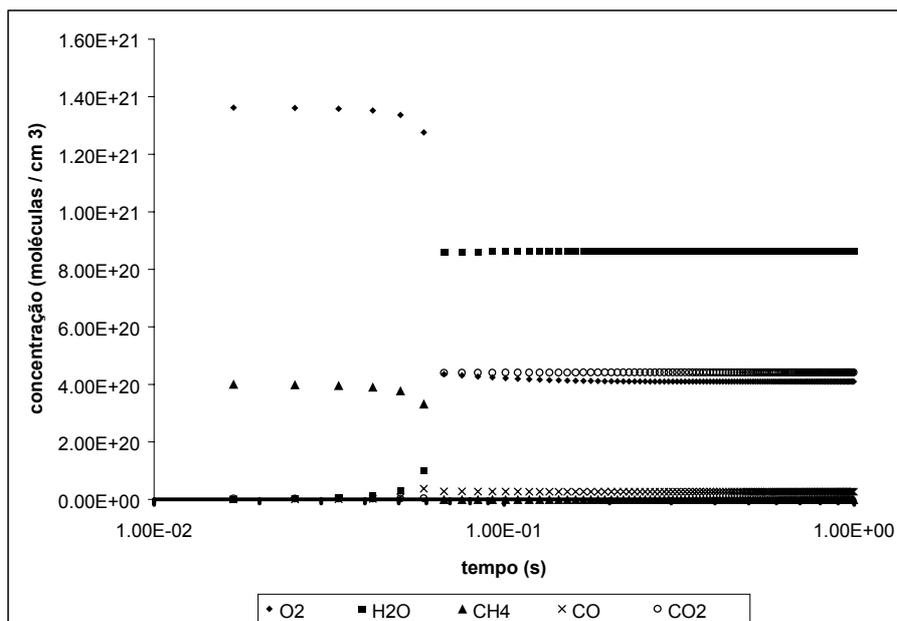


Figura 2: Perfil da concentração de espécies majoritárias – Gri_Mech

Nas espécies majoritárias percebemos igualdade nos valores finais de $[\text{CO}_2]$ e $[\text{H}_2\text{O}]$ e diferença na concentração de CO cujo valor máximo encontrado variou de $4,0 \cdot 10^{19}$ moléculas / cm^3 para mecanismo de Gri_Mech para $5,0 \cdot 10^{19}$ moléculas / cm^3 no caso Miller & Bowman. Observa-se também diferença entre os tempos cinéticos. No mecanismo de Miller & Bowman a reação efetivamente se inicia no tempo 0,079 e termina em 0,087s enquanto para Gri_mech fica entre 0,059 e 0,067s, ou seja, embora a variação em ambos seja a mesma, 8 ms, o tempo para o início difere em 20 ms.

Uma explicação para esta diferença entre os tempos pode estar relacionada a seguinte reação $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$, considerada como de grande importância nas altas temperaturas de combustão tanto de hidrogênio quanto de hidrocarbonetos. Tal reação consome um átomo de H e produz duas espécies de radicais O e OH. Qualquer tipo de perturbação cinética a qual aumente a produção de átomos de H irá acelerar a taxa global de combustão por aumentar a quantidade efetiva da cadeia de ramificação através desta reação. Inversamente, processos os quais reduzem a quantidade de H ou ainda, reações que competem com a mesma por átomos de H tenderão a inibir a combustão. Para as temperaturas encontradas nas chamas as taxas de reação entre H e muitas espécies de hidrocarbonetos são consideravelmente maiores do que a taxa desta o que as torna competidoras efetivas, reduzindo desta forma a taxa de ramificação. Desta forma o tempo de reação está diretamente associado a taxa de ramificação.

As Figuras 3 e 4 mostram os coeficientes de sensibilidade normalizados do perfil da concentração de NO com relação as várias taxas de reação para o mecanismo Miller & Bowman e Gri_Mech. Variações do coeficiente de sensibilidade foram descartadas considerando que uma pequena variação em suas taxas de reações não produziria significativa variação no perfil de NO, sendo mantidas somente as principais reações para cada mecanismo. Sendo assim, considerando amplitudes absolutas, os coeficientes em ordem decrescente de importância estão listados na legenda respectiva.

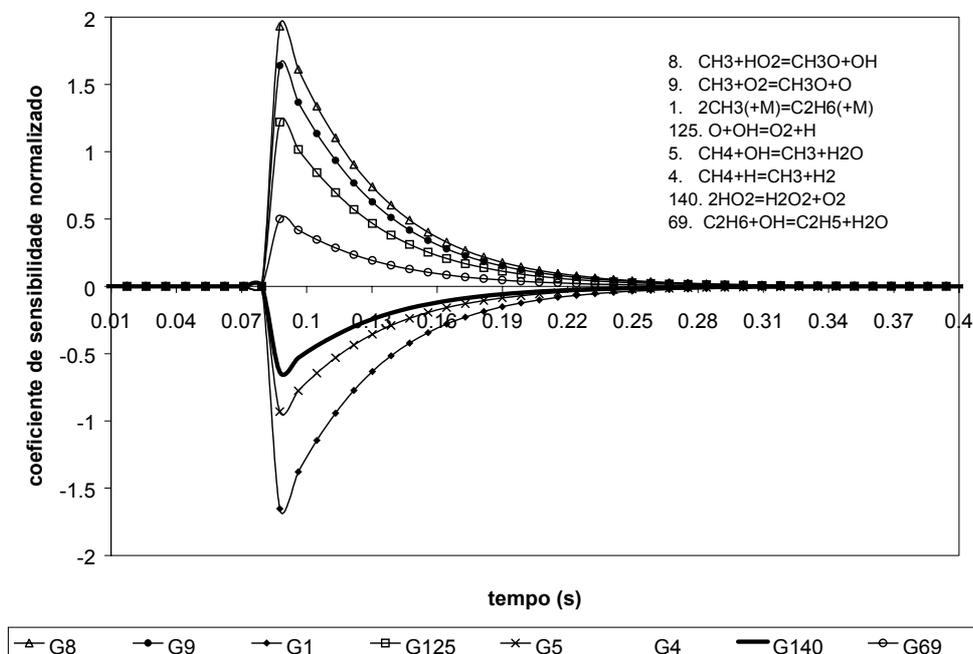


Figura 3: Coeficiente de sensibilidade de primeira ordem normalizado da concentração de NO com relação as várias constantes de taxa de reação para o mecanismo cinético de Miller & Bowman

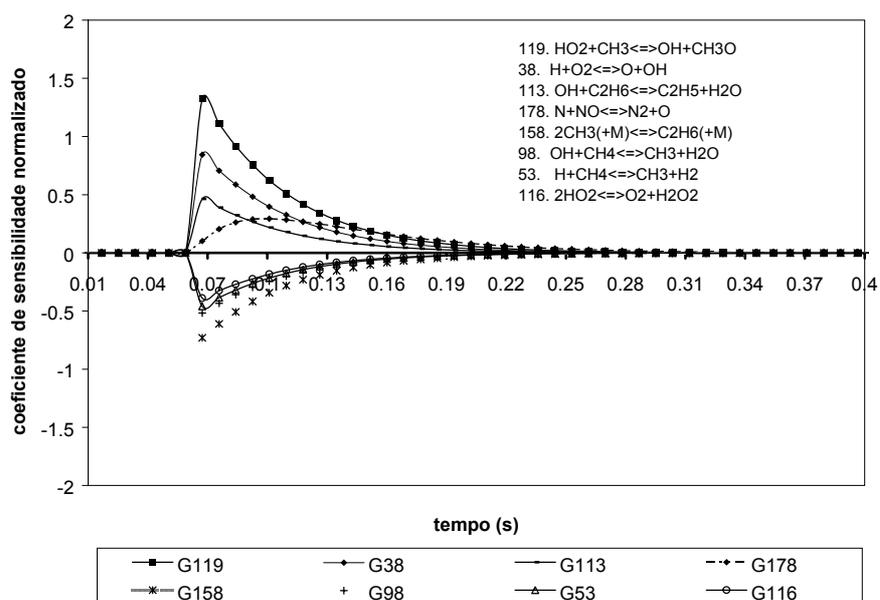


Figura 4: Coeficiente de sensibilidade de primeira ordem normalizado da concentração de NO com relação as várias constantes de taxa de reação para o mecanismo cinético Gri_Mech

Observa-se nas Figuras 3 e 4 que com exceção das reações 9 e 178 todas as outras são comuns. O que difere é a ordem de importância entre elas e o valor absoluto obtido na análise, embora sejam da mesma ordem de grandeza.

Ambos os mecanismos apontam OH, H, H_2O_2 e CH_3 entre as principais espécies nas quais uma pequena variação em suas constantes de reação produzem significativo efeito na concentração de NO. Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas o comportamento destas com relação a concentração de CH_4 e NO para cada mecanismo em particular.

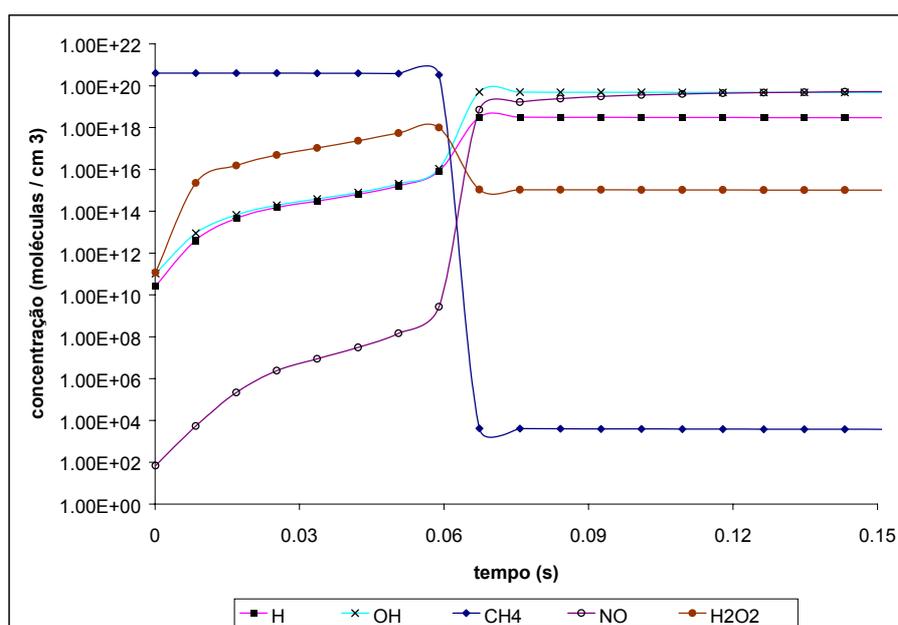


Figura 5 : Concentração versus tempo das espécies H, OH, CH_4 , NO e H_2O_2 – Gri_Mech

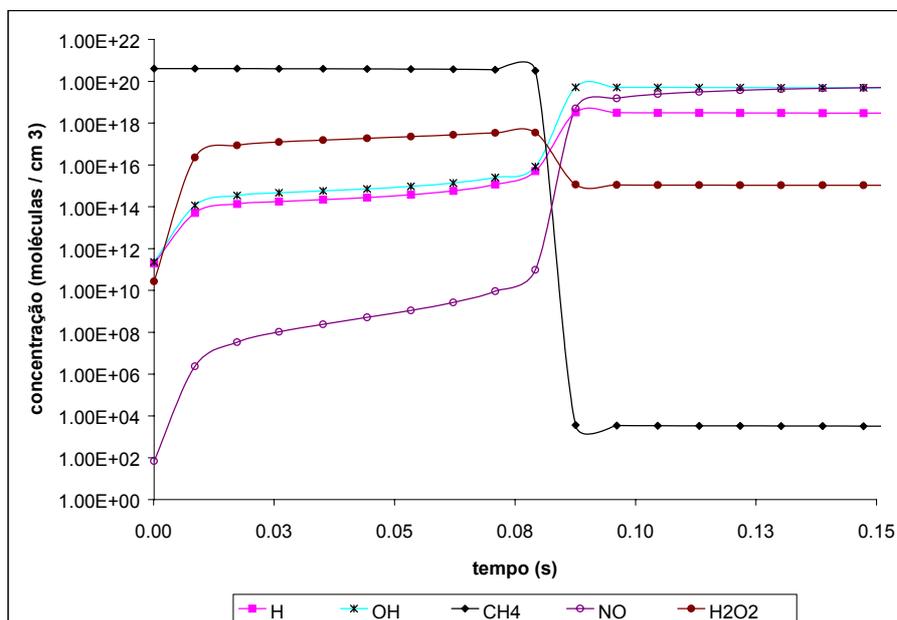


Figura 6 : Concentração versus tempo das espécies H, OH, CH₄, NO e H₂O₂ – Miller & Bowman

O período de indução é definido como a fase inicial de uma reação química a qual posteriormente acelera. (IUPAC, 1994). Tal período pode ser entendido, para reações de combustão, como aquele em que se inicia a reserva de radicais. Esta é a grande diferença entre os mecanismos.

A formação do NO é afetada pelo superequilíbrio de radicais OH e H próximo à zona de combustão. Sob condições pobres em combustível, que é o nosso caso, observa-se $[OH] \approx [H]$ no período inicial e em seguida $[OH] > [H]$. Tais radicais aceleram as taxas das reações responsáveis pela formação de NO. Também existe forte correlação entre a concentração de H₂O₂ e NO. Uma análise mais detalhada é exigida.

4. CONCLUSÃO

Realizou-se análise de sensibilidade comparativa entre dois mecanismos largamente utilizados na literatura, Miller & Bowman e Gri_Mech. Os resultados obtidos são relativos a se impor pequenos desvios na taxa de reação e se observar a influência na concentração de determinada espécie. Este tipo de enfoque é conhecido como análise de sensibilidade local.

Embora seja de conhecimento geral que os resultados obtidos com análise de sensibilidade são dependentes do modelo cinético utilizado para o caso do mecanismo de Miller & Bowman e Gri_Mech houve excelente concordância entre ambos. A maior diferença ocorreu no período de indução o qual está diretamente relacionado com as reações responsáveis pela formação da reserva de radicais no meio reacional além daquelas que competem por eles.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte através dos projeto 98/15539-0.

6. REFERÊNCIAS

Bendtsen, A.B.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K., Visualization Methods in Analysis of Detailed Chemical Kinetics Modelling, Computers & Chemistry, 25, 161-170, 2001.

Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ GRI-Mech Version 2.11 11/3/95 .

IUPAC, Compendium of Chemical Terminology , 2nd edition 1997

KONNOV, A.A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 [ub.ac.be/~akonnov/"|http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/](http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/), 2000.

Miller, J.A e Bowman C.T., Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion, Progress Energy Combustion Science., Vol. 15, pp 287-338, 1997.

Sehadri K. e Williams F.A., Reduced chemical systems and their application in turbulent combustion, Turbulent Reactive Flows, Edited by P.A. Libby, University of California San Diego, California, USA, pp. 153-205, 1994.

Yetter R.A., Dryer F.L., Rabitz H. Some interpretive aspects of elementary sensitivity gradients in combustion kinetics modeling, Combustion Flame, 59, 107-133, 1985.