

08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

SIMULAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DO METANO ATRAVÉS DE UM MECANISMO CINÉTICO REDUZIDO

Danieli Morales de Lima Martins¹ - daniellymoraleslima@hotmail.com

Rafael Torres Teixeira¹ - rafatteixeira@outlook.com

Daniela Buske¹ - danielabuske@gmail.com

Regis Sperotto de Quadros¹ - quadros99@gmail.com

Rafaela Sehnem¹ - rafa-sehnem@hotmail.com

¹ Universidade Federal de Pelotas, Instituto de Física e Matemática - Pelotas, RS, Brazil

Resumo. O metano é o composto mais simples dos hidrocarbonetos, possuindo mais de 300 reações elementares entre mais de 30 espécies. Por essa razão, mecanismos cinéticos reduzidos modelam a rigidez do sistema, a dimensão e por consequência o gasto computacional de processamento e armazenamento dos dados necessários para uma simulação numérica. Para obtenção do mecanismo cinético reduzido do metano utiliza-se uma estratégia baseada na hipótese de estado estacionário, justificado por uma análise assintótica. Para o cálculo das taxas de reação faz-se necessária uma revisão dos conceitos fundamentais da cinética química. O sistema de equações diferenciais ordinárias formando essas taxas possui alto grau de rigidez exigindo um método estável e eficiente. Para obter uma solução numérica utiliza-se o método de Rosenbrock de 4 estágios. Compreender como se comporta o mecanismo do metano facilitará a realização de trabalhos futuros que possuem mecanismos de combustíveis de cadeia mais elevada.

Keywords: Combustão, Cinética Química, Metano, Mecanismo reduzido, Método de Rosenbrock

1. INTRODUÇÃO

O complexo estilo de vida moderno, tornou-se possível pela descoberta e refinamento de combustível fósseis, resultantes da decomposição da matéria orgânica depositada há milhões de anos no solo. O gás natural que aquece nossas casas, a gasolina que abastece nossos automóveis e o carvão que fornece grande parte da energia elétrica são combustíveis fósseis. Entretanto, embora imensas, essas reservas são limitadas e seu consumo ocorre muito mais rapidamente do que novas reservas são descobertas ou cultivadas (Atkins & Jones, 2006).

Métodos alternativos e auto-sustentáveis de geração de energia, como os biocombustíveis, estão sendo estudados para reduzir a demanda sobre os combustíveis fósseis. Um dos mais promissores combustíveis alternativos é o metano (Atkins & Jones, 2006), pois é o principal

constituente do biogás, que pode ser produzido pela digestão anaeróbica de matéria orgânica, como lixo e esgotos.

O metano (CH_4) é o mais simples dos hidrocarbonetos, que são compostos de hidrogênio (H) e carbono (C) (Spiro & Stigliani, 2009), tendo o gás metano auto-ignição a uma temperatura de 600 °C (Vieira et al., 2008). Entretanto, um dos seus produtos é o dióxido de carbono (CO_2), contribuindo para o efeito estufa e o aquecimento global. O metano gera menos dióxido de carbono por grama do que a gasolina e pode ser renovado a cada ano (Spiro & Stigliani, 2009). Por isso, existem tantas literaturas voltadas a estudar os gases de efeito estufa e suas fontes, pois é importante para o processo de tomada de decisão em investimentos públicos nas várias opções para geração e conservação de energia.

O mecanismo de combustão do metano, foi identificado com mais de 300 reações elementares entre mais de 30 espécies (Liu, 2003). Do ponto de vista teórico, é importante conhecer os mecanismos completos, também referidos na literatura como mecanismos detalhados, das reações químicas envolvidas (Martins, 2011). No entanto, as simulações computacionais com mecanismos cinéticos detalhados, são complicadas, pela existência de radicais altamente reativos que induzem a uma rigidez significativa para o sistema de equações governantes, devido às diferenças nas escalas de tempo das conversões entre espécies. Consequentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos reduzidos com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e a abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados (Lu; Law, 2006) (Andreis, 2011).

Mecanismos completos constituem um ponto de partida importante para o uso de métodos matemáticos na obtenção de mecanismos reduzidos. Eles também podem ser usados como base de comparação na análise do desempenho de mecanismos reduzidos (Martins, 2011).

Esse trabalho tem como objetivo a obtenção do mecanismo reduzido do metano, através da aproximação de estado estacionário, ambos justificados por uma análise assintótica. Também serão apresentados, através de um método L-estável, a simulação numérica da combustão desse mecanismo reduzido.

2. CINÉTICA QUÍMICA

O estudo de mecanismos de combustão é realizado pela análise de suas reações elementares. Essas reações, em sua grande maioria, são bimoleculares ou trimoleculares. Reações bimoleculares são caracterizadas pela forma



onde temos duas moléculas reagindo após a colisão e formando outras duas novas moléculas.

Reações trimoleculares envolvem três espécies reagentes e tem como exemplos importantes reações de recombinação.



Segundo (Turns, 2000), a taxa que cada reação ocorre é diretamente proporcional à concentração de cada espécie que está presente nos reagentes. Logo, podemos calcular essa variação como

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

onde o coeficiente $k(T)$, com unidade $m^3/kmol$, representa a velocidade específica de cada reação e é diretamente dependente da temperatura T .

O valor de $k(T)$ pode ser estimado através da formulação de Arrhenius, com os três parâmetros A , B e E_A , todos obtidos empiricamente. Assim

$$k = AT^B \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (4)$$

Pode-se escrever expressões para cada uma das espécies envolvidas no mecanismo, obtendo um sistema de equações diferenciais de primeira ordem. Esse sistema de equações diferenciais parciais (EDO's) apresenta coeficientes com diferenças significativas de ordem e também mudanças repentinas no comportamento de suas variáveis, o que caracteriza sua rigidez.

Na literatura encontram-se algumas estratégias para modelar a rigidez. Segundo (Sehnm, 2018), a aproximação por hipótese de regime estacionário é uma simplificação válida e muito útil para sistemas químicos com espécies altamente reativas. Nas reações que essa hipótese de aproximação é aplicada, tem-se radicais que são consumidos tão rapidamente quanto produzidos. Logo, aproximar essas espécies a zero se torna plausível, sem perdas significativas no mecanismo. Também é possível fazer essa mesma aproximação para espécies intermediárias, que tem formação lenta e consumo rápido.

O maior ganho ao utilizar a hipótese de regime estacionário está na mudança de uma EDO para uma equação algébrica, o que habilita sua manipulação, possíveis simplificações e substituições dentro do mecanismo. Vale ressaltar, que essa hipótese é aplicada as espécies, enquanto para reações aplica-se a hipótese de equilíbrio parcial. Faz-se o tratamento de reações equilibradas, tendo como vantagem não ser necessário trabalhar com as taxas de reação das espécies envolvidas.

3. MECANISMO REDUZIDO PARA A COMBUSTÃO DO METANO

Para este trabalho, será utilizado o mecanismo esqueleto que foi proposto por Peters (1992), apresentado na tabela 1. Esse mecanismo possui 35 reações elementares composta por 15 espécies químicas.

As equações de balanço para cada uma das espécies presentes no mecanismo são descritas a seguir, formando assim em um sistema de 15 EDO's representadas aqui, por exemplo, pelas taxas de reação de H e OH .

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} = & -\omega_{1f} + \omega_{1b} + \omega_{2f} - \omega_{2b} + \omega_{3f} - \omega_{3b} - \omega_5 - \omega_6 - \omega_7 + \omega_{9f} - \omega_{9b} + \omega_{10f} \\ & - \omega_{10b} - \omega_{11f} + \omega_{11b} + \omega_{13} - \omega_{14} - \omega_{16} + \omega_{17} - \omega_{19} + \omega_{20} - \omega_{24} - 2\omega_{25}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} = & \omega_{1f} - \omega_{1b} + \omega_{2f} - \omega_{2b} - \omega_{3f} + \omega_{3b} - 2\omega_{4f} + 2\omega_{4b} + 2\omega_6 - \omega_8 - \omega_{9f} \\ & + \omega_{9b} - \omega_{12f} + \omega_{12b} - \omega_{15} + 2\omega_{22f} - 2\omega_{22b} - \omega_{23f} + \omega_{23b} - \omega_{24}. \end{aligned} \quad (6)$$

Tabela 1- Taxas de Reação do Mecanismo esqueleto para chamas de Metano proposto por Peters (1992) (unidades são: mol , cm^3 , s , K , and cal/mol).

Reaction	A	β	E_A
1f. $H + O_2 = O + OH$	$2.000E + 14$	0.00	16800
1b. $O + OH = O_2 + H$	$1.575E + 13$	0.00	690
2f. $O + H_2 = OH + H$	$1.800E + 10$	1.00	8826
2b. $OH + H = O + H_2$	$8.000E + 09$	1.00	6760
3f. $H_2 + OH = H_2O + H$	$1.170E + 09$	1.30	3626
3b. $H_2O + H = H_2 + OH$	$5.090E + 09$	1.30	18588
4f. $OH + OH = H_2O + O$	$6.000E + 08$	1.30	0.00
4b. $H_2O + O = OH + OH$	$5.900E + 09$	1.30	17029
5. $H + O_2 + M = HO_2 + M$	$2.300E + 18$	-0.80	0.00
6. $H + HO_2 = OH + OH$	$1.5E + 14$	0.00	1004
7. $H + HO_2 = H_2 + O_2$	$2.500E + 13$	0.00	700
8. $OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$2.000E + 13$	0.00	1000
9f. $CO + OH = CO_2 + H$	$1.510E + 07$	1.30	-758
9b. $CO_2 + H = CO + OH$	$1.570E + 09$	1.30	22337
10f. $CH_4 + M = CH_3 + H + M$	$6.300E + 14$	0.00	104000
10b. $CH_3 + H + M = CH_4 + M$	$5.200E + 12$	0.00	-1310
11f. $CH_4 + H = CH_3 + H_2$	$2.200E + 04$	3.00	8750
11b. $CH_3 + H_2 = CH_4 + H$	$9.570E + 02$	3.00	8750
12f. $CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	$1.600E + 06$	2.10	2460
12b. $CH_3 + H_2O = CH_4 + OH$	$3.020E + 05$	2.10	17422
13. $CH_3 + O = CH_2O + H$	$6.800E + 13$	0.00	0.00
14. $CH_2O + H = HCO + H_2$	$2.500E + 13$	0.00	3991
15. $CH_2O + OH = HCO + H_2O$	$3.000E + 13$	0.00	1195
16. $HCO + M = CO + H_2$	$4.000E + 13$	0.00	0.00
17. $HCO + M = CO + H + M$	$1.600E + 14$	0.00	14700
18. $CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	$7.000E + 12$	0.00	25652
19. $CH_3O + H = CH_2O + H_2$	$2.000E + 13$	0.00	0.00
20. $CH_3O + M = CH_2O + H + M$	$2.400E + 13$	0.00	28812
21. $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$2.000E + 12$	0.00	0.00
22f. $H_2O_2 + M = OH + OH + M$	$1.300E + 17$	0.00	45500
22b. $OH + OH + M = H_2O_2 + M$	$9.860E + 14$	0.00	-5070
23f. $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$1.000E + 13$	0.00	1800
23b. $H_2O + HO_2 = H_2O_2 + OH$	$2.860E + 13$	0.00	32790
24. $OH + H + M = H_2O + M$	$2.200E + 22$	-2.00	0.00
25. $H + H + M = H_2 + M$	$1.800E + 18$	-1.00	0.00

Aplicando a hipótese de estado estacionário para as espécies O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_3 , CH_3O , CH_2O e HCO podemos aproximar suas taxas de reação à zero. Pode-se fazer a livre manipulação dessas equações algébricas, a fim de simplificar o maior número de termos possíveis. Assim, encontramos 8 equações algébricas tais que:

$$\omega_2 = +\omega_1 + \omega_4 - \omega_{10} - \omega_{11} - \omega_{12} + 2\omega_{18}.$$

$$\omega_7 = +\omega_5 - \omega_6 - \omega_8 - 2\omega_{21} + \omega_{23}.$$

$$\omega_{13} = +\omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} - \omega_{18}.$$

$$\omega_{15} = +\omega_{13} + \omega_{14} + \omega_{19} - \omega_{20}$$

$$\omega_{16} = +\omega_{14} - \omega_{17}$$

$$\omega_{19} = +\omega_{18} - \omega_{20}.$$

$$\omega_{22} = +\omega_{21} - \omega_{23}.$$

$$\omega_{24} = +\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - 2\omega_4 + 2\omega_6 - \omega_8 - \omega_9 - \omega_{12} - \omega_{15} + 2\omega_{22} - \omega_{23}$$

Introduzindo as taxas $\omega_{I'}$, $\omega_{II'}$, $\omega_{III'}$, $\omega_{IV'}$, iguais a:

$$\omega_{I'} = +\omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12},$$

$$\omega_{II'} = +\omega_9,$$

$$\omega_{III'} = +\omega_1 + \omega_6\omega_{18} + \omega_{21} - \omega_{33},$$

$$\omega_{IV'} = +2\omega_1 - \omega_3\omega_4 + \omega_5 + 2\omega_6 - \omega_8 - \omega_9 + 2\omega_{10} - \omega_{11} \\ - 2\omega_{12} + \omega_{14} - \omega_{17} + 2\omega_{18} - \omega_{20} + \omega_{21} - 2\omega_{23} + \omega_{25}.$$

Podemos escrever as seguintes combinações lineares:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = +4\omega_{I'} + \omega_{II'} - 3\omega_{III'} + \omega_{IV'}$$

$$\frac{d[H]}{dt} = -2\omega_{I'} + 2\omega_{III'} - 2\omega_{IV'}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\omega_{III'}$$

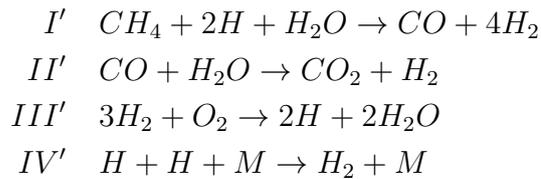
$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\omega_{I'} - \omega_{II'} + 2\omega_{III'}$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = +\omega_{I'} - \omega_{II'}$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{III'}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\omega_{I'}$$

Após fazer a estequiometria dessas equações, tem-se o mecanismo de 4 etapas para o metano. Na equação I' temos a reação global para o metano, na equação II' temos a reação de consumo do monóxido de carbono, que é um sub-mecanismo do metano e as reações III' e IV' representam as reações de consumo de H_2 e O_2 e a reação de recombinação dos radicais, respectivamente, com M sendo um catalisador.



4. RESULTADOS NUMÉRICOS

Baseados na linearização dos métodos Runge-Kutta (Rosenbrock,1963) propõe uma nova classe de métodos L-estáveis. Sua vantagem numérica consiste na troca de solucionar sistemas não lineares para resolver uma sequência de sistemas lineares (Sehnem, 2018). Um método de Rosenbrock de 4-estágios é dado por (Sartori, 2014):

$$\kappa_i = hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} \kappa_j \right) + hJ \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} \kappa_j, i = 1, 4.$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^4 b_i \kappa_i,$$

sendo $J = J_f(y_n)$ a matriz jacobiana das taxas de reação do mecanismo e α_{ij} e β_{ij} parâmetros arbitrários, escolhidos de forma que seja obtida a estabilidade necessária para se trabalhar com problemas rígidos.

Segundo Sartori (2014), os métodos de Rosenbrock são atrativos devido a automatização no controle do tamanho do passo, sempre de acordo com a tolerância para o erro local.

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^s b_i \kappa_i \tag{7}$$

Utilizando linguagem Fortran 90, foi implementado o método de Rosenbrock de 4 estágios, com dupla precisão e tolerância de erro 10^{-7} .

Podemos ver o erro local durante o processo de integração na figura 1. A estimativa de erro local é dada segundo De Bortoli et al.(2015) tal que:

$$E_{n+1} = \frac{\|y_{n+1}^* - y_{n+1}\|}{(2^4 - 1)}, \tag{8}$$

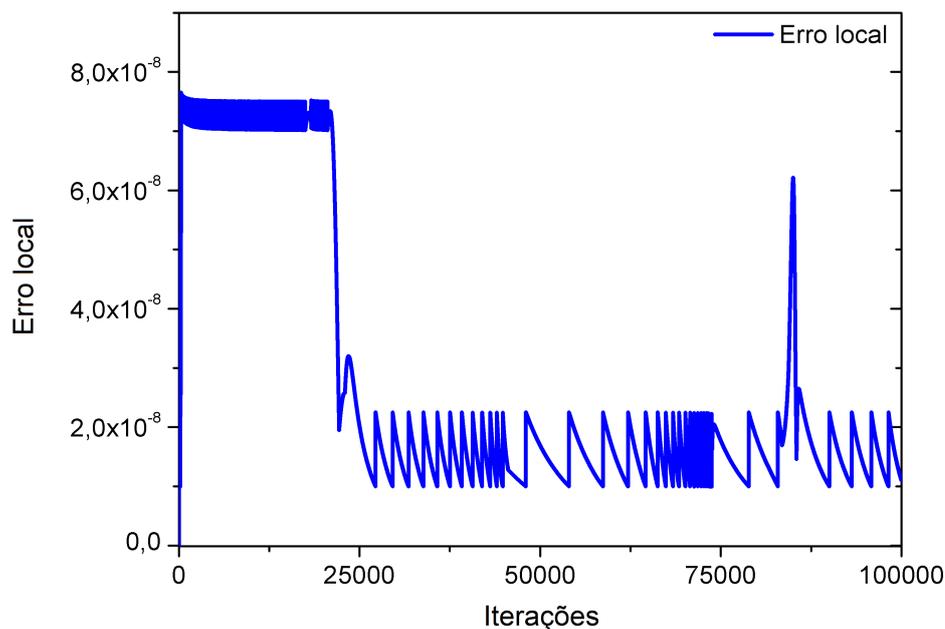


Figura 1- Erro local no processo de integração do mecanismo reduzido de CH_4

Os resultados da combustão do mecanismo reduzido de CH_4 podem ser vistos na Figura 1. As concentrações molares são apresentadas em termos de tempo e iterações, visto que o passo de integração acontece em um intervalo muito pequeno, mesmo em logarítmica.

Para atingir o equilíbrio químico foram necessárias 110000 iterações, aproximadamente. A uma temperatura fixada de $800K$, as concentrações iniciais são compostas dos reagentes CH_4 e O_2 , tendo um perfil decrescente e sendo completamente consumidas após 20000 (CH_4) e 100000 iterações, respectivamente. Como produtos finais obtemos percentuais consideráveis H_2O , CO_2 , o que se justifica pelo mecanismo reduzido do metano conter como sub-mecanismos o mecanismo de monóxido de carbono (CO) e do hidrogênio (H_2).

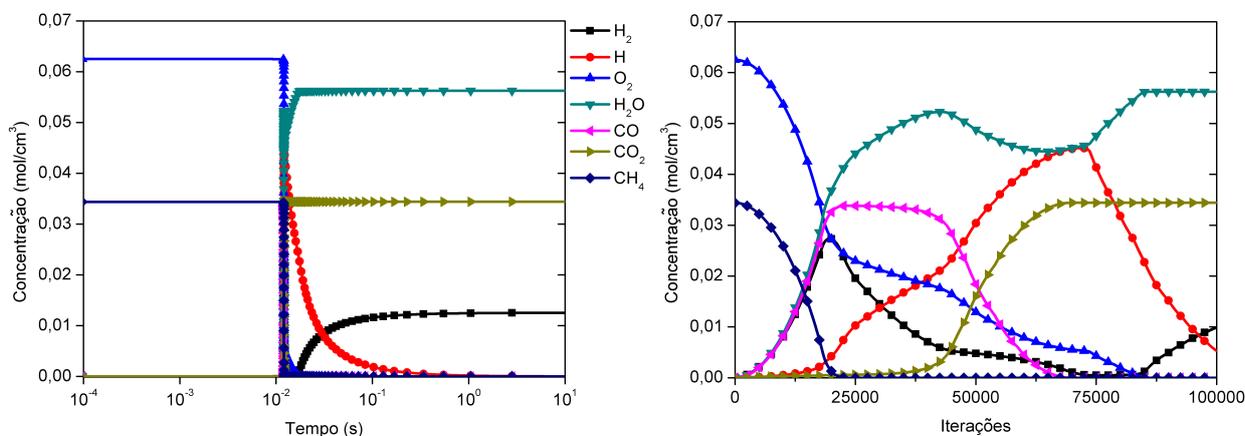


Figura 2- Simulação das concentrações do mecanismo reduzido do CH_4 em relação ao tempo(esquerda) e às iterações(direita).

5. CONCLUSÃO

Este trabalho busca colaborar na área ambiental através do estudo de mecanismos cinéticos reduzidos do metano, servindo para embasar pesquisas relacionadas à crescente emissão de poluentes através da queima de combustíveis fósseis ou renováveis.

A partir de mecanismos reduzidos, como o de metano, é possível trabalhar com outros combustíveis de cadeia mais elevada como butano. Note que, o metano é principal constituinte do biogás, que apresenta grande potencial energético como uma alternativa renovável.

Ao longo deste trabalho foram realizadas revisões sobre os conceitos fundamentais da cinética química, a apresentação de uma estratégia para a redução do mecanismo de combustão do metano, através da hipótese de estado estacionário, bem como, a simplificação do mecanismo completo para um mecanismo de 4 reações e 7 espécies.

Através do mecanismo cinético reduzido do metano, obteve-se o entendimento das equações que representam as concentrações das espécies químicas envolvidas em mecanismos cinéticos, assim como, resolvê-las numericamente. O método de Rosenbrock de 4 estágios foi escolhido para a simulação, apresentando erro local baixo, passo de integração adaptativo e a estabilidade numérica necessária na obtenção dos resultados.

O estudo de mecanismos reduzidos se provou uma solução eficiente para a rigidez que os sistemas químicos de grande porte apresentam, viabilizando assim sua simulação numérica e redução significativa dos custos computacionais em aproximadamente uma ordem de grandeza.

Com a realização deste trabalho a análise das concentrações torna possível a visualização da concentração das espécies químicas, presentes em cada etapa do processo de combustão. Fornecendo dados para novos estudos, como o cálculo das frações mássicas e molar das espécies envolvidas, além de simulações numéricas mais complexas relacionadas a dinâmica de fluidos computacional, como o estudo do comportamento das chamas do combustível dentro de câmaras de combustão.

REFERÊNCIAS

- [1] Andreis, G. S. L. (2011), “*Solução Via LES de Chamas Difusivas de Metano, Metanol e Etanol*”, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre.
- [2] Atkins, P.; Jones, L. (2006), “*Princípios de Química*”, ed, Bookman .
- [3] Bui, T.D.; Bui, T.R. (1979), *Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations*. Applied Mathematical Modelling, v. 5, 355 – 358.
- [4] De Bortoli, A.L.; Andreis, G.S.L.; Pereira, F. 2015. *Modeling and Simulation of Reactive Flows*. Elsevier.
- [5] Lambert, J.D. (1973); *Computational Methods in Ordinary Differential Equations*. New Jersey: Wiley.
- [6] Lambert, J. D. (1991); *Numerical Methods for Ordinary Differential Systems: The Initial Value Problem*. Wiley.
- [7] Liu, Y.; Lau, K. S.; Chan, C. K.; Guo, Y. C.; LIN, W. Y. (2003), Structures of scalar transport in 2D transitional jet diffusion flames by LES. International Journal of Heat and Mass Transfer, 46, 3841-3851.
- [8] Lu, T.; Law, C. K. (2006), Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n heptane and iso octane. Combustion and Flame, 144, 24–36.
- [9] Marinov, N. M. (1999); *A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics, v.31, p. 183-220.
- [10] Martins, I. P. (2011), “*Redução Sistemática de Mecanismos Cinéticos de Combustão*”, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre.
- [11] Peters, M. (1992). *Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion*. Aachen, Germany, 1992.
- [12] Rosenbrock, H. H. 1963. *Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations*. The Computer Journal, Vol. 5, No. 4, pp. 329-330.

- [13] Turns, S. R. (2000); *An introduction to combustion*. Boston: M cGraw Hill.
- [14] Sartori, L. M. (2014) *Métodos para resolução de EDOs stiff resultantes de modelos químicos atmosféricos*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo.
- [15] Sehnem, R. (2018); *Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano*. Tese de Mestrado, UFPel, Pelotas.
- [16] Vaz, F. A. (2013), *Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas Turbulentas de Etanol*, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre.
- [17] Spiro, T. G.; Stigliani, W. M. (2009), “Química Ambiental”, 2^o ed., Pearson.
- [18] Vieira C. F. A.; Luterio C. L.; Coutinho M. M.; Qadeer S.; Cavalvante F. S. A. (2008), *Efeitos climáticos do Metano na Atmosfera*. *Revista Tecnologia*, 29, 72-83.

6. APÊNDICE

SIMULATION OF METHANE CONCENTRATION BY REDUCED KINETIC MECHANISM

Abstract. *Methane is the simplest compound of hydrocarbons, having more than 300 elemental reactions among more than 30 species. For this reason, reduced kinetic mechanisms model the stiffness of the system, the size and consequently the computational cost of processing and storing the data required for a numerical simulation. To obtain the reduced kinetic mechanism of methane, a strategy based on the steady-state hypothesis, justified by an asymptotic analysis, is used. In order to calculate the reaction rates, it is necessary to review the fundamental concepts of chemical kinetics. The system of ordinary differential equations forming these rates has a high degree of stiffness requiring a stable and efficient method. To obtain a numerical solution the 4-stage Rosenbrock method is used. Understanding how the methane mechanism behaves will facilitate the realization of studies that have mechanisms of higher chain fuels.*

Keywords: *Combustion, Chemical Kinetics, Methane, Reduced Mechanism, Rosenbrock Method.*