

VALIDAÇÃO E ANÁLISE CINÉTICA DO MODELO DE COMBUSTÃO DO 2,5-DIMETILFURANO

**Alessandra Rohr Fernandes de Amorim¹; Suelen S. da S. F. Pessanha²;
Gladson de Souza Machado³ & Glauco Favilla Bauerfeldt⁴**

1. Discente do Curso de Engenharia Química, DEQ/IT/UFRJ; 2. Discente do Curso de Engenharia Química, DEQ/IT/UFRJ; 3. Discente do Curso de Mestrado, PPGQ/UFRRJ; 4. Professor do DEQUIM/ICE/UFRRJ.

Palavras-chave: Combustão; 2,5-dimetilfurano; Análise Cinética.

Introdução

Estudos de biocombustíveis, visando sua produção, aplicação e perfil de combustão tem recebido muita atenção nos últimos anos. Dentre as várias substâncias que podem ser obtidas através da biomassa encontram-se os derivados de furanos, em especial, o 2,5-dimetilfurano (DMF) (SIRJEAN & FOURNET, 2013; SIMMIE & METCALFE, 2011; SOMERS *et al.*, 2013), que apresenta alguns atrativos enquanto biocombustível. Possui densidade energética comparável a da gasolina e é quimicamente estável, insolúvel em água (e não absorve umidade). Pode ser eficientemente obtido através da frutose, encontrada em frutas e algumas raízes vegetais, ou a partir de glicose, que pode, por sua vez, ser obtida através de amido e de celulose. A razão ar/combustível é cerca de 11, comparáveis a do butanol e superior a do etanol e inferior a da gasolina. A adoção do DMF na matriz energética, especialmente como combustível veicular, deve ser feita, entretanto, após considerável esforço de caracterização do perfil de combustão, identificação de possíveis necessidades de adaptação mútua dos motores e da previsão dos poluentes atmosféricos presentes na exaustão, decorrentes do processo de queima. Neste trabalho, o perfil de combustão do DMF é avaliado, a partir de um modelo químico disponível na literatura (SIRJEAN *et al.*, 2013). Este modelo é validado contra dados experimentais e a análise cinética detalhada é realizada a fim de compreender as etapas mais importantes do mecanismo.

Metodologia

O modelo de combustão do DMF é composto por 1456 reações reversíveis e irreversíveis (com 2820 etapas no total) e 274 espécies. Cada etapa é matematicamente escrita na forma de uma equação diferencial e o conjunto de equações diferenciais resultantes é resolvido numericamente com o solver DVODE, disponível no programa Kintecus (IANNI, 2014). Foram realizadas análises de velocidades iniciais e de sensibilidade para identificar as reações mais importantes para a iniciação do mecanismo e para a ignição. As simulações numéricas foram realizadas variando as seguintes condições iniciais: razão de equivalência ($\phi = 0,5$, $\phi = 1,0$ e $\phi = 1,5$), temperatura inicial (1330 – 1800 K) e pressão total (1 – 4 bar). A análise cinética foi realizada para as condições iniciais: $T = 1485$ K, 1,4 bar e $\phi = 1,0$.

Resultados e Discussão

As soluções das equações diferenciais que representam o mecanismo de reação são as concentrações das espécies no mecanismo em função do tempo, assim como a temperatura em função do tempo. Além dos perfis temporais de concentração das diversas espécies e da temperatura, na avaliação do perfil de combustão, o tempo de ignição é um parâmetro muito importante. Neste trabalho, o tempo de ignição foi calculado como o ponto de máximo da derivada primeira da temperatura. Nas diferentes condições iniciais adotadas para a avaliação do modelo, os tempos de ignição foram determinados na faixa de 70 a 1700 μ s, aumentando conforme a temperatura diminui. Os resultados mostram um bom acordo com os dados experimentais, como apresentado na Figura 1. Também foi observado que o tempo de ignição diminui conforme aumenta a concentração de DMF, conforme a pressão total aumenta e conforme a razão de equivalência diminui.

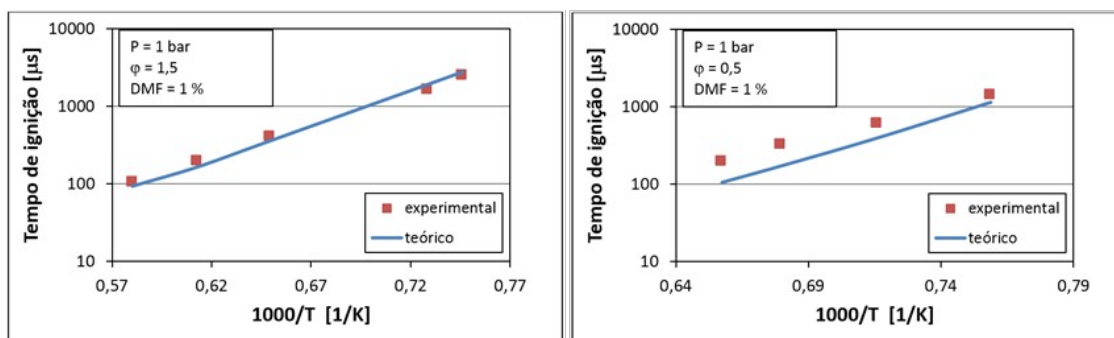


Figura 1: Tempo de ignição calculado versus tempo de ignição experimental.

A partir da análise de velocidades do modelo, considerando as condições iniciais $T = 1485 \text{ K}$, $1,4 \text{ bar}$ e $\phi = 1,0$, a combustão é iniciada em tempo inferior a 10^{-10} segundo a partir das reações unimoleculares do DMF, de transferência de CH_3 , quebra do anel e dissociação de átomos de hidrogênio. A fase de iniciação dura até cerca de 10^{-8} segundos, quando a concentração total de radicais formados atinge o valor mínimo necessário para que a cinética seja dominada não mais pelas reações unimoleculares do DMF, mas pelas reações de quebra de cadeia e dissociação de átomos de H dos radicais. Ou seja, a partir de 10^{-8} segundo, dá-se início a etapa de propagação do mecanismo e a velocidade global da reação não segue mais a velocidade de consumo de DMF, sendo dominada pela química dos radicais. Com o aumento da concentração dos átomos de hidrogênio e de radicais OH, entre outros, reações bimoleculares de consumo de DMF são ativadas e a velocidade de consumo de DMF aumenta. Nesse período de propagação, a velocidade da reação global também aumenta rapidamente, atingindo em torno de $1,5 \times 10^{-5} \text{ s}$ seu ponto máximo, com variação de 4 ordens de grandeza. Esse máximo se mostra logo após o ponto de máxima velocidade de consumo de DMF, a partir do qual a velocidade de formação das espécies radicalares primárias diminui em relação a sua velocidade de consumo. Como uma consequência, a velocidade de formação de radicais secundários também diminui e a velocidade global da reação diminui bruscamente, atingindo o menor valor em cerca de $1,5 \times 10^{-4}$ segundo. Um breve período de latência é observado entre $1,5 - 3,0 \times 10^{-4}$ segundo, quando um novo pico de velocidade da reação global é observado. Esse pico de velocidade ocorre no exato tempo de ignição. As etapas de abstração de hidrogênio iniciadas por radicais OH são encontradas entre as mais importantes nos instantes imediatamente antes do tempo de ignição (caracterizado como $5,6 \times 10^{-4}$ segundo nas condições iniciais descritas para essa simulação). Após esse tempo, manifestam-se as reações de terminação do modelo, com consumo dos radicais e formação das espécies estáveis que acumulam ao final da reação, no tempo de cerca de 1×10^{-3} segundo.

Conclusão

O bom acordo do perfil de combustão obtido através das simulações com os dados experimentais sugere que é válida a adoção deste mecanismo para estudos futuros, objetivando o estudo de DMF como um combustível em condições de motor de combustão interna e avaliação da necessidade de adaptação mútua dos motores. A análise de velocidades aliada a análise de sensibilidade permite o entendimento microscópica da reação de combustão e sua interpretação em termos do mecanismo, podendo destacar, no tempo de ignição, a grande contribuição de reações de abstração de hidrogênio promovidas por átomos de hidrogênio e radicais OH.

Referências Bibliográficas

- Sirjean, B.; Fournet, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 596–611.
 Simmie, J. M.; Metcalfe, W. K. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 8877–8888.
 Somers, K.P. *et al. Combustion and Flame* **2013**, 160, 2291-2318.
 Sirjean, B.; Fournet, R.; Glaude, P.-A.; Battin-Leclerc, F.; Wang, W.; Oehlschlaeger, M.A. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 1371–1392.
 Ianni, James C., Kintecus, Windows Version 5.00, 2014, www.kintecus.com