Mecanismos da combustão importantes

- Capítulo 5 e Capitulo 14 de:

Turns, SR; An Introduction to Combustion: Concepts and applications, McGraw Hill, 2ª ed., 2000

Algumas reações são importantes porque estão presentes na maioria das reações de combustão:

Exemplo: sistema de reações H_2 - O_2

É um sistema típico de reação em cadeia: produção de radicais reativos que em sequencia irão produzir novos outros radicais reativos.

Sistema H_2 - O_2

iniciação

$$H_2 + M \rightarrow H + H + M \quad \text{(very high temperatures)} \qquad \text{(H.1)}$$

$$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H \quad \text{(other temperatures).} \qquad \text{(H.2)}$$

Reações de propagação em cadeia

$$H + O_2 \rightarrow O + OH, \qquad \text{(H.3)}$$

$$O + H_2 \rightarrow H + OH, \qquad \text{(H.4)}$$

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H, \qquad \text{(H.5)}$$

$$O + H_2O \rightarrow OH + OH. \qquad \text{(H.6)}$$

Terminação da cadeia de reações

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M, \qquad \text{(H.7)}$$

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M, \qquad \text{(H.8)}$$

$$H + O + M \rightarrow OH + M, \qquad \text{(H.9)}$$

$$H + OH + M \rightarrow H_2O + M. \qquad \text{(H.10)}$$

Reações que completam o mecanismo H_2 - O_2

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \qquad \text{(H.11)}$$

$$HO_2 + H \rightarrow OH + OH, \qquad \text{(H.12)}$$

$$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O, \qquad \text{(H.13)}$$

$$HO_2 + O \rightarrow O_2 + OH, \qquad \text{(H.14)}$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2, \qquad \text{(H.15)}$$

$$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H, \qquad \text{(H.16)}$$

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2, \qquad \text{(H.17)}$$

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH, \qquad \text{(H.18)}$$

$$H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2, \qquad \text{(H.19)}$$

$$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M. \qquad \text{(H.20)}$$

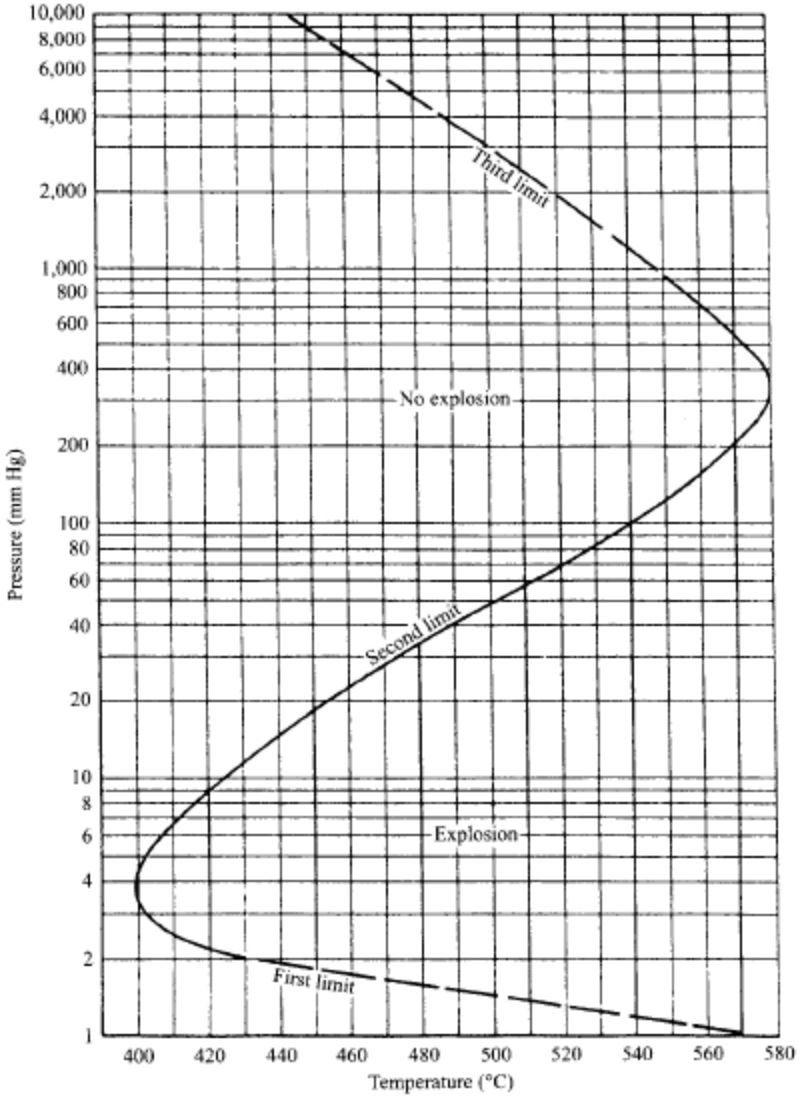


Figure 5.1 Explosion limits for a stoichiometric hydrogen–oxygen mixture in a spherical vessel.

Oxidação do CO

Principais reações

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O, \quad (CO.1)$$

$$O + H_2O \rightarrow OH + OH, \quad (CO.2)$$

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H, \quad (CO.3)$$

$$H + O_2 \rightarrow OH + O. \quad (CO.4)$$

Influencia do H

$$O + H_2 \rightarrow OH + H \quad (CO.5)$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H. \quad (CO.6)$$

complementar

$$CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH, \quad (CO.7)$$

Oxidação de hidrocarbonetos

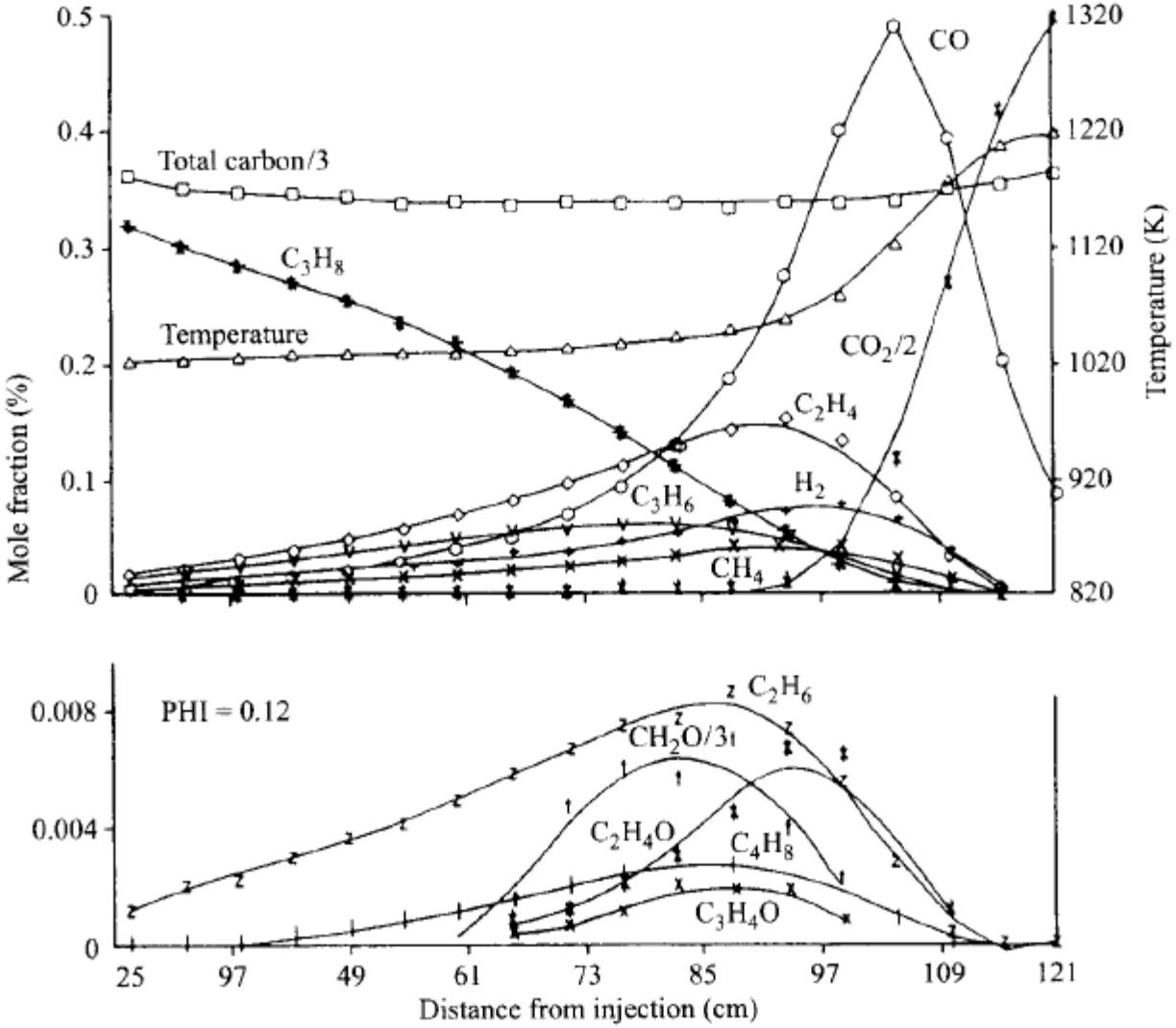


Figure 5.2 Species mole fractions and temperature as functions of distance (time) for the oxidation of propane in a steady-flow reactor.

Possíveis reações da oxidação do propano

iniciação $C_3H_8 + M \rightarrow C_2H_5 + CH_3 + M.$ (P.1)

$C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M$ (P.2a)

$CH_3 + M \rightarrow CH_2 + H + M.$ (P.2b)

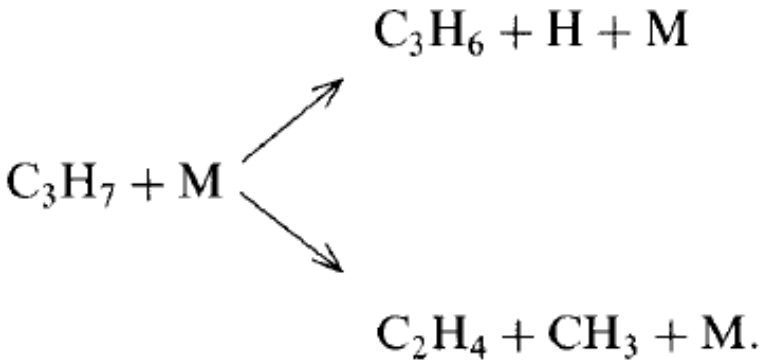
$H + O_2 \rightarrow O + OH.$

$C_3H_8 + OH \rightarrow C_3H_7 + H_2O,$ (P.4a)

$C_3H_8 + H \rightarrow C_3H_7 + H_2,$ (P.4b)

$C_3H_8 + O \rightarrow C_3H_7 + OH.$ (P.4c)

$C_3H_7 + M \rightarrow C_3H_6 + H + M,$ (P.5)



(P.6)

$$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + HCO \qquad \text{(P.7a)}$$

$$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_4 + H_2CO. \qquad \text{(P.7b)}$$

Taxa de reação para oxidação de hidrocarbonetos

$$\frac{d[C_xH_y]}{dt} = -A \exp(-E_a/R_u T)[C_xH_y]^m[O_2]^n \qquad (5.2)$$

$$[=] \text{ gmol/cm}^3\text{-s},$$

Table 5.1 Single-step reaction rate parameters for use with Eqn. 5.2 (Adapted from Ref. [6])

Fuel	Pre-exponential Factor, A[a]	Activation Temperature, E_a/R_u (K)	m	n
CH_4	$1.3 \cdot 10^8$	24,358[b]	−0.3	1.3
CH_4	$8.3 \cdot 10^5$	15,098[c]	−0.3	1.3
C_2H_6	$1.1 \cdot 10^{12}$	15,098	0.1	1.65
C_3H_8	$8.6 \cdot 10^{11}$	15,098	0.1	1.65
C_4H_{10}	$7.4 \cdot 10^{11}$	15,098	0.15	1.6
C_5H_{12}	$6.4 \cdot 10^{11}$	15,098	0.25	1.5
C_6H_{14}	$5.7 \cdot 10^{11}$	15,098	0.25	1.5
C_7H_{16}	$5.1 \cdot 10^{11}$	15,098	0.25	1.5
C_8H_{18}	$4.6 \cdot 10^{11}$	15,098	0.25	1.5
C_8H_{18}	$7.2 \cdot 10^{12}$	20,131[d]	0.25	1.5
C_9H_{20}	$4.2 \cdot 10^{11}$	15,098	0.25	1.5
$C_{10}H_{22}$	$3.8 \cdot 10^{11}$	15,098	0.25	1.5
CH_3OH	$3.2 \cdot 10^{12}$	15,098	0.25	1.5
C_2H_5OH	$1.5 \cdot 10^{12}$	15,098	0.15	1.6
C_6H_6	$2.0 \cdot 10^{11}$	15,098	−0.1	1.85
C_7H_8	$1.6 \cdot 10^{11}$	15,098	−0.1	1.85
C_2H_4	$2.0 \cdot 10^{12}$	15,098	0.1	1.65
C_3H_6	$4.2 \cdot 10^{11}$	15,098	−0.1	1.85
C_2H_2	$6.5 \cdot 10^{12}$	15,098	0.5	1.25

[a] Units of A are consistent with concentrations in Eqn. 5.2 expressed in units of gmol/cm^3, i.e., $A[=]$ (gmol/cm^3)$^{1-m-n}$/s.

[b] $E_a = 48.4$ kcal/gmol.

[c] $E_a = 30$ kcal/gmol.

[d] $E_a = 40$ kcal/gmol.

Reações heterogêneas

- São reações entre um gás e um sólido.
- Ocorrem na superfície do sólido
- O gás necessita ser adsorvido pela superfície sólida

Reações globais com Carbono

$$C + O_2 \xrightarrow{k_1} CO_2,$$

$$2C + O_2 \xrightarrow{k_2} 2CO,$$

$$C + CO_2 \xrightarrow{k_3} 2CO,$$ reação de Boudouard

$$C + H_2O \xrightarrow{k_4} CO + H_2.$$ reação do gás d'água