

Cinética Química - NO_x

Guenther Carlos Krieger Filho

April 1stst 2017

Mecanismo Global de Formação de NOx

Objetivo: a partir do Mecanismo de Zeldovich, formular um mecanismo global do tipo:



representado como

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_G [N_2]^m [O_2]^n \quad (2)$$

Mecanismo Global de Formação de NOx



Aproximações:

- Em MCI, Turbinas e fornos, $[NO] \ll [NO]_{equilíbrio}$ então as reações reversas são desprezadas;
- A segunda reação é muito mais rápida e por isso a aproximação de estado estacionário para N será usada;

$$\frac{d[N]}{dt} = 0 \quad (5)$$

- Em altas temperaturas, as reações de NO são muito mais lentas que as que envolvem O_2 e O , assim será admitido equilíbrio destas espécies:



Mecanismo Global de Formação de NOx

Taxa de produção líquida de NO e N a partir de 3 e 4:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_{1,f}[N_2][O] + k_{2,f}[N][O_2] \quad (7)$$

e para $[N]$:

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{1,f}[N_2][O] - k_{2,f}[N][O_2] \quad (8)$$

Usando a aproximação de estado estacionário $\frac{d[N]}{dt} = 0$, tem-se

$$[N]_{ee} = \frac{k_{1,f}[N_2][O]}{k_{2,f}[O_2]} \quad (9)$$

Mecanismo Global de Formação de NOx

Substituindo 9 em 7 tem-se

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_{1,f}[N_2][O] + k_{2,f}[O_2] \left(\frac{k_{1,f}[N_2][O]}{k_{2,f}[O_2]} \right) \quad (10)$$

ou ainda

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_{1,f}[N_2][O] \quad (11)$$

A expressão para $[O]$ vem da equação de equilíbrio:

$$K_p = \frac{P_{O^2}}{P_{O_2} P^0} = \frac{[O]^2 (R_u T)^2}{[O_2] (R_u T) P^0} = \frac{[O]^2 R_u T}{[O_2] P^0} \quad (12)$$

então:

$$[O] = \left[[O_2] \frac{K_p P^0}{R_u T} \right]^{1/2} \quad (13)$$

Mecanismo Global de Formação de NOx

Assim a taxa de produção líquida de $[NO]$ é dada por:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_{1,f} \left[\frac{K_p P^0}{R_u T} \right]^{1/2} [N_2][O_2]^{1/2} \quad (14)$$

pode-se identificar os parâmetros globais - resultante das aproximações adotadas sobre o mecanismo de Zeldovich - como:

$$k_G = 2k_{1,f} \left[\frac{K_p P^0}{R_u T} \right]^{1/2} \quad (15)$$

com $m = 1$ e $n = 1/2$.

Escalas de Tempo Químicas Características

- Problema fluidodinâmica X Cinética Química; concorrência de escalas de tempo;
- Cálculo é simplificado sempre que há separação entre escalas

Escalas de Tempo Características- Reações Unimoleculares

Considere a reação unimolecular:



e a taxa de consumo:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[\text{produtos}]}{dt} = k_{ap}[A] \quad (17)$$

que integrada entre o instante inicial, onde $[A]_0$ e o instante t resulta:

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-k_{ap}t) \quad (18)$$

Define-se o tempo característico da reação, τ_{quim} , como o tempo para que a concentração da espécie decaia de seu valor inicial até $\frac{1}{e}[A]_0$, ou seja,

$$[A](\tau_{quim}) = \frac{1}{e}[A]_0 \quad (19)$$

combinando-se 18 com 19 tem-se:

$$\frac{1}{e} = \exp(-k_{ap}\tau_{quim}) \quad (20)$$

ou

$$\tau_{quim} = \frac{1}{k_{ap}} \quad (21)$$

Considere a reação bimolecular:



e sua taxa de consumo

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{bi}[A][B] \quad (23)$$

$[A]$ e $[B]$ estão relacionados pela estequiometria da reação, então:

$$x \equiv [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] \quad (24)$$

então a concentração de $[B]$ pode ser obtida por:

$$[B] = [A] + [B]_0 - [A]_0 \quad (25)$$

então,

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_{bi}([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (26)$$

e

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k_{bi}dt \quad (27)$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{dx}{([B]_0 - [A]_0)} \left[\frac{1}{([A]_0 - x)} - \frac{1}{([B]_0 - x)} \right] = k_{bi}dt \quad (28)$$

integrando-se:

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \int_0^x \left[\frac{1}{([A]_0 - x)} - \frac{1}{([B]_0 - x)} \right] dx = \int_0^t k_{bi} dt \quad (29)$$

resulta

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} [-\ln([A]_0 - x) + \ln([B]_0 - x)] \Big|_0^x = k_{bi} t \Big|_0^t \quad (30)$$

ou

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} [\ln([B]_0 - x) - \ln([A]_0 - x) + \ln[A]_0 - \ln[B]_0] = k_{bi} t \quad (31)$$

ou ainda

$$\ln([B]_0 - x)[A]_0 - \ln([A]_0 - x)[B]_0 = ([B]_0 - [A]_0)k_{bi}t \quad (32)$$

ou

$$\ln \left\{ \frac{[B](t)[A]_0}{[A](t)[B]_0} \right\} = ([B]_0 - [A]_0)k_{bi}t \quad (33)$$

finalmente:

$$\frac{[B](t)}{[A](t)} = \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp(([B]_0 - [A]_0)k_{bi}t) \quad (34)$$

Escalas de Tempo Características- Reações Bimoleculares

substituindo-se, no LHS de 33, a razão $[A](t)/[A]_0 = 1/e$:

$$\ln \left\{ \frac{[B](\tau_{quim})}{[B]_0} e \right\} = ([B]_0 - [A]_0) k_{bi} \tau_{quim} \quad (35)$$

mas $[B](\tau_{quim})$ pode ser obtido da eq. 25, então:

$$\ln \left\{ \frac{[A](\tau_{quim}) + [B]_0 - [A]_0}{[B]_0} e \right\} = ([B]_0 - [A]_0) k_{bi} \tau_{quim} \quad (36)$$

ainda

$$\ln \left\{ \frac{[A](\tau_{quim})}{[B]_0} e + e - \frac{[A]_0}{[B]_0} e \right\} = ([B]_0 - [A]_0) k_{bi} \tau_{quim} \quad (37)$$

mas $[A](\tau_{quim})e = [A]_0$ e então:

$$\ln \left\{ \frac{[A]_0}{[B]_0} (1 - e) + e \right\} = ([B]_0 - [A]_0) k_{bi} \tau_{quim} \quad (38)$$

assim, a expressão do tempo químico da reação é:

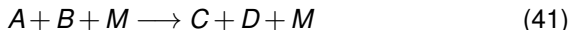
$$\tau_{quim} = \frac{\ln \left\{ \frac{[A]_0}{[B]_0} (1 - e) + e \right\}}{([B]_0 - [A]_0)k_{bi}} \quad (39)$$

Frequentemente uma espécie é muito mais abundante que a outra. Para o caso de $[B]_0 \gg [A]_0$, tem-se:

$$\tau_{quim} = \frac{1}{[B]_0 k_{bi}} \quad (40)$$

Destas duas expressões, verifica-se que o τ_{quim} depende somente das concentrações iniciais dos reagentes e do coeficiente da taxa cinética da reação.

Considere a reação trimolecular:



Para reações trimoleculares envolvendo um terceiro corpo de colisão $[M]$, cuja concentração não varia com o tempo, a taxa de consumo de $[A]$ é dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_{tri}[M])[A][B] \quad (42)$$

e sua integração no tempo é matematicamente análoga ao caso de uma reação bimolecular. Assim:

$$\tau_{quim} = \frac{\ln \left\{ \frac{[A]_0}{[B]_0} (1 - e) + e \right\}}{([B]_0 - [A]_0)k_{tri}[M]} \quad (43)$$

Para o caso de $[B]_0 \gg [A]_0$, tem-se:

$$\tau_{quim} = \frac{1}{[B]_0[M]k_{tri}} \quad (44)$$

Thank you!

Contact: guenther@usp.br