

# Redução do Mecanismo de Reações para o Meio Reagente “C+H+O+N”

**Ângela Patricia Spilimbergo e Gilmar de Oliveira Veloso**

UNIJUI – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul  
Departamento de Física Estatística e Matemática, Caixa Postal 560 - 98700-000, Ijuí – RS, Brasil  
E-mail: patspi@unijui.edu.br e gilmar.veloso@unijui.edu.br

**Viktor G. Krioukov e Raísa L. Iskhakova**

KSTU - Kazan State Technical University  
Department of Engines, PoB 420111, Karl Marx Street, 10  
E-mail: vkrujkov@kai.ru

**Resumo.** Trata-se o problema da redução dos mecanismos complexos de reações convenientes ao processo de combustão. O método de engajamento apresentado em trabalhos anteriores é aplicado para o meio reagente “C+H+O+N”. Pesquisas numéricas foram realizadas para o bipropelente “CH<sub>4</sub>+ar” onde foram obtidos os S-mecanismos reduzidos em quatro vezes (com erros insignificantes), em relação ao mecanismo completo. Para esses mecanismos foram analiticamente calculados os coeficientes de sensibilidade e foi mostrado que o método analítico da obtenção desses coeficientes é estável até o limite da zona de combustão.

## 1. Introdução

O meio reagente do tipo “C+H+O+N” é encontrado em instalações energéticas, em processos tecnológicos, em motores de automóveis, etc. O mecanismo de combustão desse meio reagente é bastante complexo e contém mais de 200 reações e de 50 espécies. A introdução direta deste mecanismo em problemas bi ou tridimensionais conduz a gigantescos volumes computacionais que só podem ser realizados em supercomputadores [1]. Ao mesmo tempo é conhecido que a maioria das reações e espécies apresenta pouca influência nos processos de combustão e podem não serem levadas em conta.

Pesquisadores, já há algum tempo, realizam a redução dos mecanismos de reações utilizando muitas vezes a intuição e a experiência. Mas com o aumento da complexidade dos esquemas cinéticos este tipo de procedimento torna-se menos seguro e cresce a probabilidade de erros. Assim, foram publicados numerosos trabalhos onde são propostos diferentes métodos para a redução

dos mecanismos, onde entre eles pode-se destacar: o método de análise de velocidades [3]; o método PCA [10]; o “intrinsic low-dimensional manifold method” [6], etc.

Em [9] foi proposto o método de engajamento para formar os mecanismos reduzidos para uma zona da alteração dos parâmetros ( $\alpha_{ox}$ , P, T) e também foram apresentados os mecanismos reduzidos para o meio reagente “H + O + S + (N)”. No presente trabalho, para o meio reagente “C+H+O+N” foram desenvolvidas pesquisas análogas as realizadas em [9], além de serem calculados e analisados também os coeficientes de sensibilidade.

## 2. Principais equações

A redução de qualquer mecanismo completo (C-mecanismo) é realizada através do esquema do reator de mistura ideal (P,m=const), que se apresenta pelas equações a seguir.

1) Da cinética química na forma exponencial [9]:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = -e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \quad (1)$$

onde:

$i, p, q = 1, \dots, n_c$ ;  $j = 1, \dots, 2m_c$ ;

$$\Omega_j = k_j \left( \frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left( - \sum_p n_{pj} \gamma_p \right);$$

$$\bar{m}_j = m_j + \sum_p n_{pj} - 1; \quad \gamma_i = - \ln r_i;$$

$v_{ij} = v''_{is} - v'_{is}$ ;  $n_{ij} = v'_{is}$ ;  $j = s$ ;  $s = 1 \dots m_c$ ;  
 $v_{ij} = v'_{is} - v''_{is}$ ;  $n_{ij} = v''_{is}$ ;  $j = s + m_c$ ;  $s = 1 \dots m_c$ ;  
 $v'_{is}$ ,  $v''_{is}$  - coeficientes estequiométricos no conjunto de reações reversíveis:

$$\sum_i v'_{is} B_i \Leftrightarrow \sum_i v''_{is} B_i; \quad s = 1, \dots, m_c$$

$B_i$  - símbolo da  $i$ -ésima substância;  $m_j$  - índice de participação na  $j$ -ésima reação da partícula catalítica M ( $m_j = 1$  se a partícula M participa da  $j$ -ésima reação, caso contrário  $m_j = 0$ );  $k_j$  - constante de velocidade da  $j$ -ésima reação;  $r_i$  e  $r_i^+$  - frações molares da  $i$ -ésima espécie no reator e nos reagentes;  $n_c$  e  $m_c$  - número de espécies e de reações no meio reagente;  $\tau_p$  - tempo de permanência;  $\mu_\Sigma$  - massa molecular média no reator;  $\mu_i$  - massa molecular da  $i$ -ésima espécie;  $R_o$  - constante universal de gás;  $\mu^+$  - massa molecular média dos reagentes.

2) Da energia aplicada na forma integral (considerando  $h_o = h$ ):

$$h_o = \sum_i H_i r_i / \sum_i \mu_i r_i \quad (2)$$

onde  $H_i$  é a entalpia molar da  $i$ -ésima espécie, que é a função de temperatura e habitualmente apresentada na forma polinomial. No modelo, para reduzir o volume computacional, a entalpia  $H_i$  é considerada através de conjuntos de trechos lineares ( $\Delta T = 100K$ ), onde:

$$H_i = H_i^{rf} + C_{pi}^{rf} (T - T_{rf})$$

sendo que o índice "rf" corresponde aos pontos de referência e  $C_{pi}^{rf}$  corresponde ao calor específico molar (para  $P = \text{const}$ ) da  $i$ -ésima espécie. Usando esta linearização, da Eq. (2) obtém-se:

$$F_T \equiv T - T_{rf} - \frac{\sum_i (h_o \mu_i - H_i^{rf})}{\sum_i C_{pi}^{rf} r_i} = 0 \quad (3)$$

onde  $i = 1, \dots, n_c$ .

O método de engajamento pode reduzir o conjunto de reações até três ou quatro vezes. Para o mecanismo reduzido ( $S$ -mecanismo) pode-se determinar os coeficientes de sensibilidade que são parâmetros importantes para pesquisar problemas de combustão. Normalmente estes coeficientes são calculados por técnicas numéricas [2 e 5]. Mas em [8] foi desenvolvida uma técnica analítica do cálculo dos coeficientes de sensibilidade da composição e da temperatura em relação às constantes de velocidades  $k_s^+$  e determinado que os coeficientes de sensibilidade sejam usados na forma:

$$R_{is} = \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln k_s^+}; \quad R_{iT} = \frac{\partial \ln T}{\partial \ln k_s^+}.$$

Estes coeficientes mostram as alterações de  $r_i$  e  $T$  se a constante  $k_s^+$  cresce em duas vezes. Para computá-los é necessário resolver o sistema linear de equações (4).

$$\left. \begin{aligned} \sum_k \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} \left( k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} \right) + \\ + \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} \left( k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = - k_s^+ \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} \\ \sum_k \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} \left( k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} \right) + \\ + \frac{\partial F_T}{\partial T} \left( k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = - k_s^+ \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Diferentemente do realizado nos trabalhos [7] e [8], as derivadas:  $\frac{\partial F_T}{\partial T}$ ,  $\frac{\partial F_T}{\partial k_s^+}$ ,

$\frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k}$ ,  $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k}$ ,  $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T}$  e  $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+}$  são determinadas analiticamente pelas fórmulas:

$$\frac{\partial F_T}{\partial T} = 1; \quad \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} = \frac{[(I_p \mu_k - H_k^{rf}) r_k - C_{pk}^{rf} r_k (T - T_{rf})]}{\sum_q C_{pq}^{rf} r_q} \quad (6)$$

$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} = -\delta_i^k e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{S_+ r_i^+ \mu_\Sigma}{T} \right) + e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} n_{kj} \Omega_j + \frac{S_+ r_i^+ \mu_k r_k}{T} \right) - \quad (7)$$

$$- \sum_q \left( \sum_j v_{qj} n_{kj} \Omega_j + \frac{S_+ r_q^+ \mu_k r_k}{T} \right)$$

$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} = e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} + \frac{S_+ r_i^+ \mu_\Sigma}{T^2} \right) - \quad (8)$$

$$- \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} - \sum_q \frac{S_+ r_q^+ \mu_\Sigma}{T^2}$$

$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} = \frac{\Omega_s - \Omega_{s+mc}}{k_s^+} \left( -e^{\gamma_i} v_{is} + \sum_q v_{qs} \right) \quad (9)$$

Resolvendo o sistema linear de Eq. (4), obtém-se os coeficientes de sensibilidade. Assim, esses coeficientes são utilizados para a redução do mecanismo e também para a análise de sensibilidade do esquema de reações do meio reagente pesquisado neste trabalho.

### 3. Pesquisas numéricas

O meio reagente “C+H+O+N” é muito importante para a prática e para a ciência, devido ao uso de combustíveis hidrocarbonados. Este meio é bastante complexo e inclui mais de 200 reações [2 e 6]. O mecanismo de combustão (C-mecanismo) tirado de [6] contém 43 espécies e 209 reações. Quase a metade das reações são responsáveis pelo aspecto energético (principalmente as reações do sub-mecanismo “C+H+O”) e a outra metade é responsável pelo aspecto ecológico (as reações do sub-mecanismos “C+H+N” e “H+O+N”) devido à formação de NO<sub>x</sub> e das espécies do tipo C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>.

Tabela 1. S-mecanismo do meio “C+ H+O+N” gerado com o indicador  $\zeta = 0,3$ .

1	H+O2=O+O1H1
2	H2+O1H1=H2O1+H
3	O1H1+O1H1=H2O1+O
4	H+O1H1+M=H2O1+M
5	C1O1+O1H1=C1O2+H
6	C1H4+H=C1H3+H2
7	C1H4+O1H1=C1H3+H2O1
8	C1H3+H=C1H2+H2
9	C1H3+O=C1H2O1+H
1	
0	C1H3+O1H1=C1H2+H2O1
1	
1	C1H3+O1H1=C1H2O1+H2
1	
2	C1H2O1+H=H1C1O1+H2
1	
3	C1H2O1+O1H1=H1C1O1+H2O1
1	
4	H1C1O1+M=C1O1+H+M
1	
5	H1C1O1+H=C1O1+H2
1	
6	C1H2+O1H1=C1H2O1+H
1	
7	C1H2+O1H1=C1H1+H2O1
1	
8	C1H2+C1O2=C1O1+C1H2O1
1	
9	C1H1+H=C+H2
2	
0	C1H1+O2=H1C1O1+O
2	
1	C1H1+C1O2=H1C1O1+C1O1
2	
2	C+O1H1=C1O1+H
2	
3	C+O2=C1O1+O
2	
4	N2H1+M=N2+H+M
2	
5	N2H1+H=N2+H2
2	
6	N2H1+N1O1=N2+H1N1O1
2	
7	N1H3+M=N1H2+H+M
2	
8	N1H3+H=N1H2+H2
2	
9	N1H3+O1H1=N1H2+H2O1
3	N1H2+H=N1H1+H2

0	
3	
1	$N1H2+O1H1=N1H1+H2O1$
3	
2	$N1H2+N1O1=N2H1+O1H1$
3	
3	$N1H1+H=N+H2$
3	
4	$N1H1+O1H1=H1N1O1+H$
3	
5	$N1H1+O1H1=N+H2O1$
3	
6	$N+O1H1=N1O1+H$
3	
7	$N+N1O1=N2+O$
3	
8	$N+C1O2=N1O1+C1O1$
3	
9	$H1N1O1+M=H+N1O1+M$
4	
0	$H1N1O1+O1H1=N1O1+H2O1$
4	
1	$H1N1C1O1+H=N1H2+C1O1$
4	
2	$C1H2+N1O1=H1N1C1O1+H$
4	
3	$N1H1+N1O1=N2O1+H$
4	
4	$N2O1+M=N2+O+M$
4	
5	$N2O1+H=N2+O1H1$

As pesquisas numéricas foram realizadas para as condições a seguir. Reagentes: “CH<sub>4</sub> + ar (oxidante)”;  $\alpha_{ox}=1$ ; P=1 atm; T<sub>0</sub>=1400K...2000K (onde T<sub>0</sub> é a temperatura do meio reagente em equilíbrio químico) com valores  $\zeta = 0,1...0,4$ . Os cálculos (ou seja, a geração dos mecanismos reduzidos) foram realizados ao redor da linha de extinção (Fig. 1), de acordo com o método de engajamento de formação de S<sub>T</sub>-mecanismos [9]. Alguns resultados destas simulações estão apresentados a seguir.

Na Tabela 1 está apresentado o S-mecanismo (com o indicador  $\zeta = 0,3$ ) que inclui 25 espécies (C, H, O, N, N<sub>2</sub>, NO, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>H, O<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCO, HNCO, CO, CO<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O) e 45 reações. Observa-se que a redução do C-mecanismo ocorre em mais de quatro vezes e o S-

mecanismo contém 23 reações “energéticas” e 22 reações “ecológicas” (ou seja, reações de formação do NO<sub>x</sub>).

Os mesmos cálculos executados com outros valores do indicador  $\zeta$  resultaram: S-mecanismo com  $\zeta = 0,4$ , formado por 39 reações e 25 espécies e S-mecanismo com  $\zeta = 0,2$ , formado por 73 reações e 35 espécies.

Mas é necessário verificar os mecanismos reduzidos comparando (de acordo com [9]) as linhas de extinção obtidas pelo mecanismo completo e pelos mecanismos reduzidos. A Figura 1 apresenta esta comparação.

Observa-se que as linhas de extinção (que separam a região de extinção B da região de combustão A) são próximas. Por isso pode-se concluir que os mecanismos reduzidos descrevem o meio reagente “C+H+O+N” corretamente e podem ser aplicados para prever os processos de combustão neste meio. Habitualmente considera-se que o volume dos cálculos “cinéticos” é proporcional ao número de espécies na terceira potência e ao número de reações na primeira potência. Então em comparação com o mecanismo completo o S-mecanismo (com  $\zeta = 0,3$ ) reduz o volume computacional em  $\left(\frac{209}{45}\right) \cdot \left(\frac{43}{25}\right) = 23$  vezes.

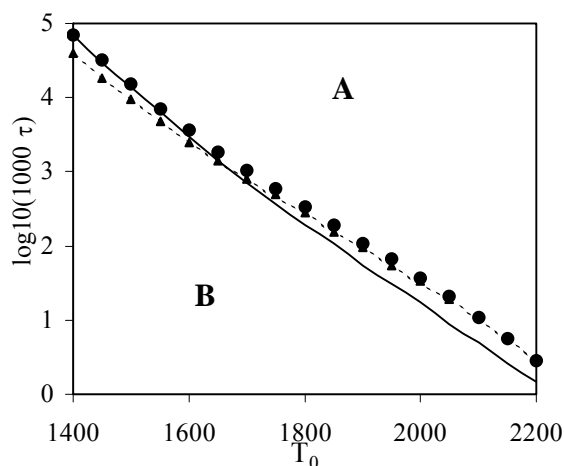


Figura 1. Linhas de extinção para diferentes mecanismos: — C-mecanismo; ▲ -S-mecanismo com  $\zeta = 0,2$ ; ● - S-mecanismo com  $\zeta = 0,3$ ; --- S-mecanismo com  $\zeta = 0,4$ ; A – zona de combustão; B – zona de extinção.

Se for necessário resolver somente o problema energético (ou seja, não considerando a formação das espécies poluentes que incluem o átomo N) o meio reagente conterá 23 reações e 16 espécies. Então comparando com o S-mecanismo com  $\zeta = 0,3$ , o volume computacional se reduz em aproximadamente  $\left(\frac{45}{23}\right) \cdot \left(\frac{25}{16}\right) = 7$  vezes.

A análise de sensibilidade também é preferível ser realizada para mecanismos já reduzidos, pois o volume de dados diminui consideravelmente. No nosso caso para o C-mecanismo tem-se  $209(45 + 1) = 9614$  coeficientes  $R_{is}$  e  $R_{Ts}$ , mas para o S-mecanismo (com  $\zeta = 0,3$ ) tem-se  $45(25 + 1) = 1170$  coeficientes. Nas Tabelas 2 e 3 (NR – número de reações da Tabela 1) são apresentados alguns fragmentos destes coeficientes calculados pelo método analítico (Eq. 4 - 9) para condições do reator ( $T_o = 1900\text{K}$ ) com  $\tau_p = \tau_{ex}$  e  $\tau_p = 100\tau_{ex}$ .

A Tabela 2 apresenta os coeficientes  $R_{is}$  próximos da linha de extinção ( $\tau_p = \tau_{ex} = 0,0855\text{s}$  com  $T_f = 1781\text{K}$ ) e a Tabela 3 os mesmos coeficientes para condições de combustão bastante distantes desta linha ( $\tau_p = 100\tau_{ex} = 8,55\text{s}$  com  $T_f = 1888\text{K}$ ).

Tabela 2. Fragmento dos coeficientes  $R_{is}$ , com condições:  $T_o = 1900\text{K}$  e  $\tau_p = \tau_{ex}$ .

Coeficientes de sensibilidade						
NR	H	O	N1O1	N1H3	C1H1	C1H4
4	-0.32	-0.29	-0.16	0.42	0.15	0.15
9	0.00	0.00	0.01	-0.56	-0.72	-0.07
10	0.00	0.00	-0.01	0.51	0.65	-0.02
11	0.00	0.00	0.00	-0.04	-0.05	-0.01
16	0.00	0.00	0.02	-0.71	-0.91	0.00
19	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00
22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
31	0.00	0.00	0.00	-0.14	0.00	0.00
36	0.00	0.00	0.08	0.07	0.00	0.00
42	0.00	0.00	-0.02	0.78	0.00	0.00

Tabela 3. Fragmento dos coeficientes  $R_{is}$ , com condições  $T_o = 1900\text{K}$ ,  $\tau_p = \tau_{ex}$ .

Coeficientes de sensibilidade						
NR	H	O	N1O1	N1H3	C1H1	C1H4
4	-0.45	-0.44	-0.25	0.53	0.05	0.39
9	0.00	-0.01	0.06	-0.29	-0.38	-0.20
10	0.01	0.01	-0.07	0.37	0.47	-0.26
11	0.00	0.00	0.02	-0.09	-0.12	-0.06
16	-0.01	-0.01	0.11	-0.60	-0.77	0.01
19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
31	0.00	0.00	0.01	-0.39	0.00	0.00
36	-0.01	-0.01	0.11	0.12	0.00	0.01
42	0.01	0.02	-0.15	0.77	-0.02	-0.01

Analisando estes resultados pode-se observar que:

- os coeficientes de sensibilidade não são constantes e dependem do tempo de permanência  $\tau_p$ ;

- nos mecanismos reduzidos ainda estão incluídas reações (por exemplo, as reações 19 e 22) com pequena influência nas características do meio reagente, o que permite uma redução complementar no conjunto das reações.

Observa-se que o cálculo analítico dos coeficientes é mais seguro, pois o cálculo numérico [2 e 5] exige o uso de algum incremento. Mas, perto da linha de extinção este incremento pode “transferir” o meio reagente de zona A para zona B. Então, os coeficientes  $R_{is}$  e  $R_{Ts}$ , serão computados com erros significativos [4], enquanto que o cálculo analítico não apresenta este problema.

## Conclusões

1. O método de engajamento (apresentado em [9]) para reduzir mecanismos complexos de reações químicas foi aplicado para gerar mecanismos reduzidos no meio reagente “C+H+O+N”.
2. As simulações numéricas foram realizadas para o bipropelente “CH<sub>4</sub> + ar” em condições:  $T_o = 1400\text{K} \dots 2000\text{K}$ ;  $\alpha_{ox} = 1$ ;  $P = 1\text{atm}$ ; variando o indicador de redução no intervalo  $\zeta = 0,1 \dots 0,4$ . Foram gerados S-mecanismos reduzidos quatro vezes em relação às reações e em duas vezes em relação às espécies, com erros insignificantes.

3. Os coeficientes de sensibilidade analiticamente calculados foram obtidos com segurança, mesmo perto da linha de extinção. Eles não são constantes e se alteram dependendo das condições de combustão.

### Referências

[1] J. G. Blom and J. G. Verwer, A Comparison of Integration Methods for Atmospheric Transport-Chemistry Problems, *Journal of computational and Applied Mathematics*, N° 126, pp. 381-396, (2000).

[2] P. Glarborg, J. A. Miller and R. J. Kee, Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors, *Combustion and Flame*, vol. 65, pp.177-202, (1986).

[3] P. A. Glaude, F. Battin-Leclerc, R. Fournet et al., Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes, *Combustion and Flame*, vol. 122, pp. 451-462, (2000).

[4] S. Kalamatinos, Y. K. Park and D. G. Vlachos, Two-parameter continuation algorithms for sensitivity analysis, parametric dependence, reduced mechanisms, and stability criteria of ignition and extinction, *Combustion and Flame*, vol. 112, pp. 45-61, (1998).

[5] R. J. Kee, F. M. Rupley, E. Meeks, and J. A. Miller, CHEMKIN: a software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. Sandia National Laboratories, Report SAND96-8216, CA, (2000).

[6] LEEDS - Reaction Kinetics Database. School of Chemistry, University of Leeds, 2000.

[7] M. D. Smooke, "Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames", Springer-Verlag eds., Berlin, 1991.

[8] A. P. Spilimbergo, V. G. Krioukov e R. L. Iskhakova, Análise de sensibilidade do mecanismo de reações usando o modelo do reator de mistura ideal, em Proceedings of the XXVI Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering -

CILAMCE, pp. 1-14, Guarapari, ES, Brazil, 2005.

[9] A. P. Spilimbergo, G. O. Veloso, V. G. Krioukov e R. L. Iskhakova, Método de "engajamento": aplicação numa zona de alteração dos parâmetros do meio reagente, em Actas do CMNE/2007 (Congresso de Métodos Numéricos em Engenharia) e do XXVIII CILAMCE (Congresso Ibero Latino-Americano sobre Métodos Computacionais em Engenharia), 1 CD-ROM, Porto, Portugal, 2007.

[10] L. Tianfeeng, J. Yiguang and K.L. Chuung, Complex CSP for chemistry reduction and analysis, *Combustion and Flame*, vol. 126, pp. 1445-1455, (2001).