

## Redução do Mecanismo de Reações para o Meio Reagente “C+H+O+N” numa Ampla Área de Variação de Parâmetros

**A. Patricia Spilimbergo**

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

**Viktor G. Krioukov e Airat L. Abdulline**

UETK –Kazan State University, Department of Engines of Automobiles, Mail Box 42011, K. Marx  
Street 10, Kazan, Russia  
E-mail: vkrujkov@kai.ru

**Resumo:** *Considera-se o problema da redução de mecanismos de reações no processo de combustão. O método de engajamento desenvolvido em trabalhos anteriores é aplicado para o meio reagente “C+H+O+N”, que é constituído por 209 reações e 43 espécies. A formação do mecanismo reduzido é realizada através do esquema do reator de mistura ideal, próximo à linha de extinção. Foi obtido um mecanismo reduzido para intervalos de excesso de oxidante ( $\alpha_{ox}$ ), de temperatura ( $T$ ) e de pressão ( $P$ ). O mecanismo reduzido obtido foi formado por 63 reações e 31 espécies e permitiu computar as principais características da combustão sem perda de precisão, mas as concentrações do poluente  $NO_x$  apresentaram erros consideráveis.*

### 1. Principais Equações e o Método de Engajamento

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 pode conter mais de 200 reações e de 50 espécies [4]. A introdução direta deste mecanismo, em problemas bi ou tridimensionais, conduz a gigantescos volumes computacionais que só podem ser realizados em supercomputadores [1 e 6]. 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. Por isso, já são propostos diferentes métodos para a redução dos mecanismos, onde entre eles pode-se destacar: o método de análise de velocidades [7]; o método PCA [10]; o “*intrinsic low-dimensional manifold method*” [2], etc.

Em [8] foi proposto o método de engajamento para formar mecanismos reduzidos em uma zona de alteração dos parâmetros meio reagente. Em [9] foram desenvolvidas pesquisas numéricas para o meio “C+H+O+N” para um regime de combustão (que considerou  $\alpha_{ox} = 1$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $T_0 = 1400, \dots, 2000 \text{ K}$ ). No presente trabalho apresentam-se os resultados para este mesmo meio, mas dentro de uma ampla área de alteração de  $\alpha_{ox}$ ,  $P$  e  $T$ .

A redução de qualquer mecanismo completo ( $C$ -mecanismo), neste trabalho, é realizada pelo esquema do reator de mistura ideal com  $P$ ,  $\dot{m} = \text{const.}$  ( $\dot{m}$  - vazão através do reator), de acordo com [7 e 10], que se apresenta neste modelo pelas equações a seguir.

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

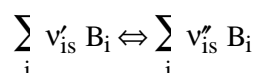
$$\frac{dy_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \quad i, p, q = 1, \dots, n_c; \quad j = 1, \dots, 2m_c$$

onde:  $\Omega_j = k_j \left( \frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left( - \sum_p n_{pj} \gamma_p \right)$ ;  $\bar{m}_j = m_j + \sum n_{pj} - 1$ ;  $\gamma_i = - \ln r_i$ ;

$v_{ij} = v'_{is} - v''_{is}$ ;  $n_{ij} = v'_{is}$ ;  $j = s$ ;  $s = 1, \dots, m_c$ ;

$v_{ij} = v'_{is} - v''_{is}$ ;  $n_{ij} = v''_{is}$ ;  $j = s + m_c$ ;  $s = 1, \dots, m_c$ ;

$v'_{is}$ ,  $v''_{is}$  – coeficientes estequiométricos no conjunto de reações reversíveis:



$B_i$  – 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 no modelo na forma integral (considerando  $h = h^+ - Q$ ):

$$h = \sum_i H_i r_i / \sum_i \mu_i r_i \quad i = 1, \dots, n_c$$

onde:  $h$  - entalpia mássica no reator,  $h^+$  - entalpia mássica dos reagentes,  $Q$  – perdas de calor por unidade de massa dos reagentes;  $H_i$  - entalpia molar da  $i$ -ésima espécie, que é função da temperatura e habitualmente apresentada na forma polinomial.

O cálculo dos processos de combustão no reator inicia no estado de equilíbrio químico (com temperatura  $T_o$ ) até o momento ( $\tau_f$ ) de estabelecimento do estado estacionário (com temperatura  $T_f$ ), que se caracteriza por desequilíbrio químico. São prescritos:  $T_o$ , pressão, composição dos reagentes ( $r_i^+$ ) e tempo de permanência ( $\tau_p$ ). No resultado da análise das velocidades das reações do mecanismo completo ( $C$ -mecanismo) pode-se dizer que no estado estacionário o método de engajamento forma um mecanismo reduzido ( $S$ -mecanismo) somente com as reações mais notáveis. No método utiliza-se um indicador de redução do mecanismo, que se encontra no intervalo  $\zeta = 0, \dots, 1$  e é estabelecido pelo usuário. Se a redução se realiza para:

- um ponto no espaço  $\{\alpha_{ox}, P, T_o, \tau_p = \text{const}\}$ , o mecanismo reduzido chama-se  $LS$ -mecanismo;
- uma linha  $\{\alpha_{ox}, P = \text{const}, T_o, \tau_p = \text{var}\}$ , o mecanismo reduzido chama-se  $ST$ -mecanismo;
- uma região limitada  $\{\alpha_{ox}, P, T_o, \tau_p = \text{var}\}$ , o mecanismo reduzido chama-se  $GS$ -mecanismo.

Em todos os casos do cálculo são fornecidos: o indicador do mecanismo  $\zeta$ , os símbolos dos reagentes, os símbolos dos principais produtos de combustão e das espécies que são interessantes para o pesquisador. No  $LS$ -mecanismo além disso são fornecidos:  $\alpha_{ox}$ ,  $P$ ,  $T_o$  e  $\tau_p$ . Inicialmente todos os mecanismos são constituídos apenas por substâncias e nenhuma



tempo de permanência  $\tau_4 = \delta\tau_p \cdot \tau_{p,3}$  e o sistema passa para o ponto 5. Se nele for atingido o estado estacionário, forma-se o  $LS_5$ -mecanismo e também uma versão do mecanismo  $ST=LS_3 + LS_5$  e se determina o valor  $T_{o,2} = T_{o,1} - \Delta T$ ;

f) é realizado o cálculo para o ponto 6 e assim sucessivamente até atingir a temperatura  $T_o(\min)$ , com o aumento correspondente de  $\tau_p$ . Quando o sistema reagente entra em um ponto da zona de combustão o  $ST$ -mecanismo é completado pelo  $LS$ -mecanismo formado nesse ponto.

No resultado, para os valores prescritos  $\alpha_{ox}$ ,  $P$ ,  $\zeta$  e para as temperaturas  $[T_o(\max), \dots, T_o(\min)]$  é formado o  $ST(\alpha_{ox}, P, \zeta)$ -mecanismo e também determinada a linha de extinção.

Para formar um  $GS$ -mecanismo, além dos dados iniciais acima mencionados, são fornecidos os intervalos em relação: a temperatura  $[T_o(\max), \dots, T_o(\min)]$ , ao coeficiente  $[\alpha_{ox}(\max), \dots, \alpha_{ox}(\min)]$  e a pressão  $[P(\max), \dots, P(\min)]$ . Neste caso é necessário escolher as amplitudes  $\Delta\alpha_{ox}$  e  $\Delta P$  e realizar os cálculos (cada vez no intervalo  $[T_o(\max), \dots, T_o(\min)]$ ) pelo esquema do  $ST$ -mecanismo. Para cada ponto  $(\alpha_{ox,i}, P_i)$  é formado o próprio  $ST(\alpha_{ox,i}, P_i, \zeta)$ -mecanismo. Então para obter o  $GS(\zeta)$ -mecanismo é necessário unir todos os  $ST$ -mecanismos.

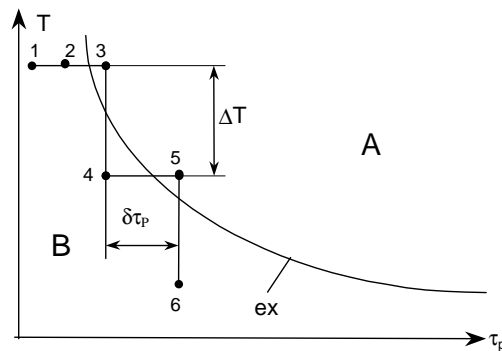


Figura 2. Pontos de cálculo para a formação do  $ST$ -mecanismo.

## 2. Escolha e Verificação do $C$ -Mecanismo para o Meio “ $C+H+O+N$ ”

Neste trabalho, o mecanismo completo de combustão ( $C$ -mecanismo) foi escolhido usando as propriedades termodinâmicas das espécies (entalpia  $H_i$  e entropia  $S_i^0$  molares) da base LEED's [5] e as reações retiradas principalmente de [3]. No resultado foi formado o  $C$ -mecanismo com 43 espécies e 209 reações. Inicialmente foi necessário verificar o modelo matemático e o  $C$ -mecanismo escolhido com dados de outros autores. Os cálculos correspondentes foram realizados para as condições (teóricas e experimentais) de [3]: “ $CH_4 + ar$  (oxidante)”,  $\alpha_{ox} = 0,6; \dots; 1,5$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $T^+ = 464K$ ;  $\tau_p = 2ms$  (onde  $T^+$  é a temperatura dos reagentes). Os resultados da comparação estão apresentados nas Fig. 3 e 4. Observa-se que os dados para  $T_f$  e  $r_{NO}^f$  são próximos entre si e as discrepâncias podem ser provocadas pelas diferenças nas propriedades termodinâmicas usadas em [3 e 5].

Nas Figuras 3 e 4 são considerados: 1 – nossos cálculos; 2 – resultados teóricos, ● – resultados experimentais [3].

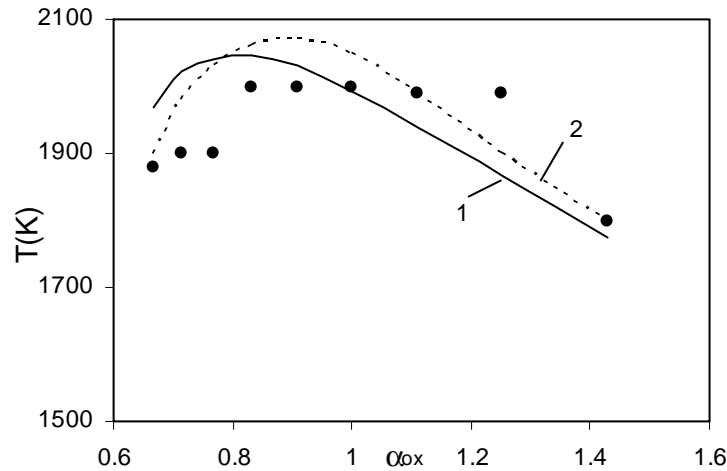


Figura 3. Alteração da temperatura no estado estacionário do reator ( $T_f$ ) em função de  $\alpha_{ox}$ .

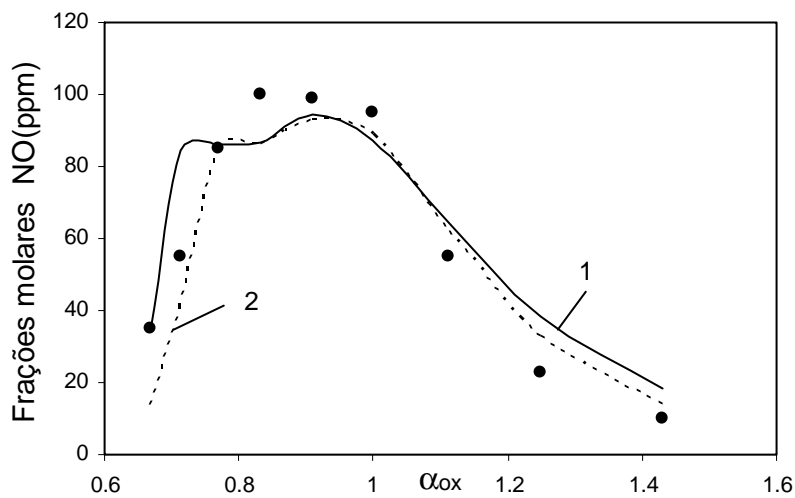


Figura 4. Alteração de  $r_{NO}$  no estado estacionário do reator em função de  $\alpha_{ox}$ .

### 3. Formação e Análise do GS-Mecanismo

Com base em [9] foi utilizado o valor  $\zeta = 0,4$  e para formar o GS-mecanismo foi escolhido à região:  $\alpha_{ox} = 1; \dots; 1,5$ ;  $P = 1 \text{ atm}, \dots, 16 \text{ atm}$ ;  $T_0 = 1400 \text{ K}, \dots, 2400 \text{ K}$ . Logo após, dentro desta região foram estabelecidos os valores para gerar os ST-mecanismos:  $\alpha_{ox,m} = 1,0; 1,11; 1,25; 1,42$  e  $P_j = 1 \text{ atm}; 4 \text{ atm}; 16 \text{ atm}$ . Realizando os cálculos para cada ponto  $[\alpha_{ox,m}, P_j]$  no intervalo  $T_0 = 1400 \text{ K}, \dots, 2400 \text{ K}$  com passo  $\Delta T_0 = 50 \text{ K}$ , foram obtidos 12 ST-mecanismos.

Este GS-mecanismo constitui-se por 31 espécies: C, H, O, N,  $N_2$ , NO,  $NO_2$ , NH,  $NH_2$ ,  $NH_3$ , HNO,  $N_2O$ , N2H, NCO,  $O_2$ , OH,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $HO_2$ , HCO, HOCN, HNCO, HCN, CO,  $CO_2$ , CH,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CH_2O$ , CN e por 63 reações, apresentadas na Tabela 1. O sub-meio “C+H+O” (parte energética) por 26 reações e 15 espécies e o sub-meio “nitrogênico” por 37 reações e 16 espécies. Como é visível a redução ocorreu em  $(209/63) \approx 3$  vezes em relação às reações e em  $(43/31) \approx 1,3$  vezes em relação às espécies.

A verificação do GS-mecanismo foi realizada através da comparação dos dados obtidos por este mecanismo e pelo C-mecanismo nos pontos  $[\alpha_{ox,m}, P_j]$  onde  $m = 1, \dots, 4$  e  $j = 1 \dots 3$ . Alguns resultados desta comparação estão apresentados nas Fig. 5 e 6.

Tabela 1. GS – mecanismo do meio reagente “C+H+O+N” com  $\zeta = 0,4$

R1	H+O <sub>2</sub> =O+OH	R22	CH+H=C+H <sub>2</sub>	R43	NO <sub>2</sub> +H=NO+OH
R2	H <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+H	R23	CH+O <sub>2</sub> =HCO+O	R44	HNO+M=H+NO+M
R3	OH+OH=H <sub>2</sub> O+O	R24	CH+CO <sub>2</sub> =HCO+CO	R45	HNO+OH=NO+H <sub>2</sub> O
R4	H+O <sub>2</sub> +M=HO <sub>2</sub> +M	R25	C+OH=CO+H	R46	HCN+O=NCO+H
R5	HO <sub>2</sub> +H=OH+OH	R26	C+O <sub>2</sub> =CO+O	R47	HCN+OH=CN+H <sub>2</sub> O
R6	HO <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	R27	N <sub>2</sub> H+M=N <sub>2</sub> +H+M	R48	HCN+OH=HOCN+H
R7	CO+OH=CO <sub>2</sub> +H	R28	N <sub>2</sub> H+H=N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	R49	CN+OH=NCO+H
R8	CH <sub>4</sub> +H=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	R29	NH <sub>3</sub> +M=NH <sub>2</sub> +H+M	R50	CN+H <sub>2</sub> =HCN+H
R9	CH <sub>4</sub> +OH=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	R30	NH <sub>3</sub> +H=NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	R51	CN+O <sub>2</sub> =NCO+O
R10	CH <sub>3</sub> +H=CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	R31	NH <sub>3</sub> +OH=NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	R52	NCO+H=NH+CO
R11	CH <sub>3</sub> +O=CH <sub>2</sub> +OH	R32	NH <sub>2</sub> +H=NH+H <sub>2</sub>	R53	NCO+O=NO+CO
R12	CH <sub>3</sub> +O=CH <sub>2</sub> +OH	R33	NH <sub>2</sub> +OH=NH+H <sub>2</sub> O	R54	NCO+OH=NO+HCO
R13	CH <sub>3</sub> +OH=CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	R34	NH+H=N+H <sub>2</sub>	R55	HOCN+H=HNCO+H
R14	CH <sub>3</sub> +OH=CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	R35	NH+OH=HNO+H	R56	HNCO+H=NH <sub>2</sub> +CO
R15	CH <sub>2</sub> O+H=HCO+H <sub>2</sub>	R36	NH+OH=N+H <sub>2</sub> O	R57	C+NO=CN+O
R16	CH <sub>2</sub> O+OH=HCO+H <sub>2</sub> O	R37	N+O <sub>2</sub> =NO+O	R58	CH+NO=HCN+O
R17	HCO+M=CO+H+M	R38	N+OH=NO+H	R59	CH <sub>2</sub> +NO=HNCO+H
R18	CH <sub>2</sub> +H=CH+H <sub>2</sub>	R39	N+NO=N <sub>2</sub> +O	R60	CH+N <sub>2</sub> =HCN+N
R19	CH <sub>2</sub> +O=CO+H+H	R40	N+CO <sub>2</sub> =NO+CO	R61	NH+NO=N <sub>2</sub> O+H
R20	CH <sub>2</sub> +OH=CH <sub>2</sub> O+H	R41	NO+HO <sub>2</sub> =NO <sub>2</sub> +OH	R62	N <sub>2</sub> O+M=N <sub>2</sub> +O+M
R21	CH <sub>2</sub> +OH=CH+H <sub>2</sub> O	R42	NO <sub>2</sub> +M=NO+O+M	R63	N <sub>2</sub> O+H=N <sub>2</sub> +OH

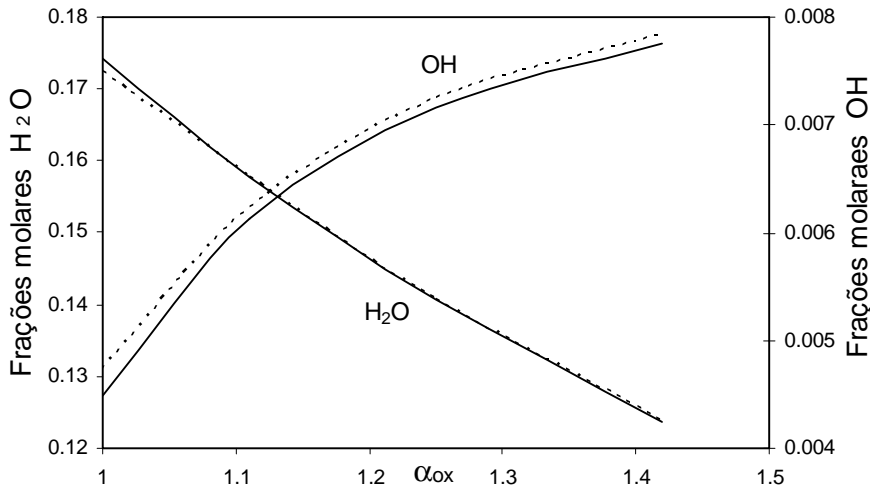


Figura 5. Alteração de  $r_{H_2O}$ ,  $r_{OH}$  em função de  $\alpha_{ox}$ ;  $T_o = 1600K$ ;  $P = 16atm$ .

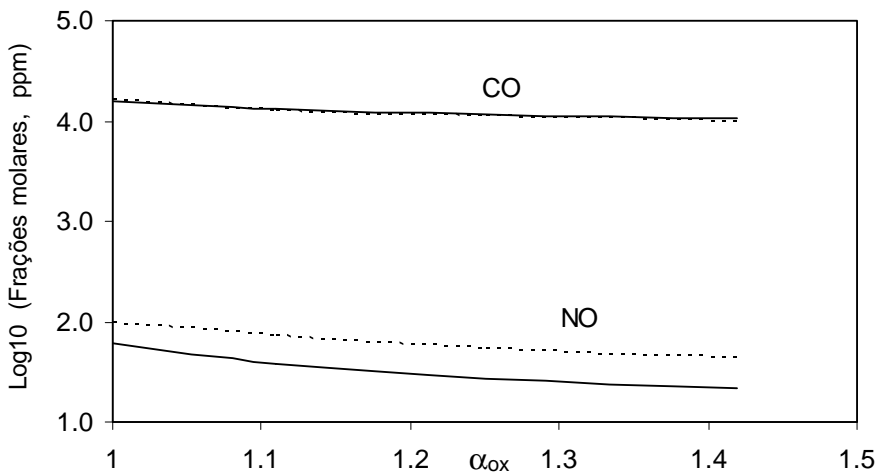


Figura 6. Alteração de  $r_{NO}$ ,  $r_{CO}$  em função de  $\alpha_{ox}$ ;  $T_o = 2000K$ ;  $P = 1atm$ .

Observa-se que o *GS*-mecanismo possui pequenos erros para as espécies do sub-meio “C+H+O” o que se confirma pela alteração das concentrações de H<sub>2</sub>O, OH e CO. Mas para as espécies “nitrogenadas” com concentrações pequenas apresentadas pela espécie NO (Fig. 6) a comparação mostra erros consideráveis. Para reduzi-los é necessário (de acordo com [8]) diminuir o indicador de redução até  $\zeta = 0,2 \dots 0,3$  e gerar um novo *GS*-mecanismo. Neste caso é necessário considerar que com a diminuição do indicador  $\zeta$ , o volume do *GS*-mecanismo cresce. Mas o mecanismo *GS*( $\zeta = 0,4$ ) já é bastante grande (Tabela 1) e assim recomenda-se a utilização do valor  $\zeta = 0,4$ .

#### 4. Conclusões

1. O método de engajamento [8] para reduzir mecanismos complexos de reações químicas foi aplicado para gerar mecanismos reduzidos no meio reagente “C+H+O+N”, em ampla área de variação dos parâmetros  $\alpha_{ox}$ , P e T<sub>0</sub>.
2. As simulações numéricas foram realizadas para o bipropelente “CH<sub>4</sub> + ar” na região  $\alpha_{ox} = 1 \dots 1,5$ ; P = 1 atm, ..., 16 atm; T<sub>0</sub> = 1400 K, ..., 2000 K com o indicador de redução  $\zeta = 0,4$ . Foi gerado o *GS*-mecanismo reduzido: em relação às reações houve redução em 4 vezes e em relação às espécies em 1,5 vezes.
3. Este mecanismo permite computar (em comparação com o C-mecanismo) as principais características de combustão (temperatura, concentrações CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO) com erros insignificantes. Mas na previsão do poluente NO observam-se erros consideráveis.

#### Referências

1. Blom J. G., Verwer J. G., A comparison of integration methods for atmospheric transport-chemistry problems, *Journal of Computational and Applied Mathematics*. N° 126, pp. 381-396, (2000).
2. Eggels R. L., Goey L. P. H., Mathematically reduced reaction mechanisms applied to adiabatic flat hydrogen/air flames, *Combustion and Flame*, vol. 100, pp. 559- 609 (1995).
3. Glarborg P., Miller J. A., Kee R. J., Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors, *Combustion and Flame*, vol. 65, pp. 177-202, (1986).
4. Jones W. P., Lindstedt R. P., Global reaction schemes for hydrocarbon combustion, *Combustion and Flame*, vol.73, pp. 233-242,(1988).
5. LEEDS - Reaction Kinetics Database. School of Chemistry, University of Leeds, 2004.
6. Oran E. S., Boris J. P., “Numerical Simulation of Reactive Flow”, Elsevier, New York, 1987.
7. Peters N., Kee R. J., The computation of stretched laminar methane-air diffusion flames using a reduced four-step mechanism, *Combustion and Flame*, vol.68, pp. 17-29 (1987).
8. Spilimbergo. A. P., Veloso G. O., Krioukov V. G., Iskhakova R. L., Aplicação do método de “engajamento” numa região de alteração dos parâmetros do meio reagente, em Anais do XXX Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 2007.
9. Spilimbergo. A. P., Veloso G. O., Krioukov V. G., Iskhakova R. L., Redução do mecanismo de reações para meio reagente “C+H+O+N”, em Anais do XXXI Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 2008
10. Tianfeeng L., Yiguang J., Chuung K. L., Complex CSP for chemistry reduction and analysis, *Combustion and Flame*, vol. 126, pp. 1445-1455 (2001).