

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA APLICADA

Método dos Splines para a Integração das Equações da Cinética Química

por

Ailton Durigon

Tese submetida como requisito parcial
para a obtenção do grau de
DOUTOR em MATEMÁTICA APLICADA

Prof. Dr. Julio Cesar Ruiz Claeysen
Orientador

Prof. Dr. Viktor Georgievich Krioukov
Co-Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2008.

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Durigon, Ailton

Método dos Splines para a Integração das Equações da Cinética Química / Ailton Durigon.—Porto Alegre: PPGMAP da UFRGS, 2008. 114 p.

Tese de Doutorado —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2008.

Orientador: Ruiz Claeysen, Julio Cesar

Co-Orientador: Krioukov, Viktor Georgievich

Tese: Matemática Aplicada

Palavras chave: Cinética química, splines, autovalores

Método dos Splines para a Integração das Equações da Cinética Química

por

Ailton Durigon

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de

DOCTOR em MATEMÁTICA APLICADA

Linha de Pesquisa: Métodos Analíticos e Numéricos em Dinâmica de Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Ruiz Claeysen

Co-Orientador: Prof. Dr. Viktor Georgievich Krioukov

Banca examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli
UFRGS/PPGMAp-RS

Prof. Dr. Adriane Prisco Petry
PROMEC/UFRGS-RS

Prof. Dr. José Alberto Cuminato
ICMC/USP-SP

Prof. Dr. Valdeci José Costa(Suplente)
UNIPLAC-SC

Tese apresentada e aprovada em
dezembro de 2008.

Profa. Dra. Maria Cristina Varriale
Coordenadora

AGRADECIMENTOS

À Uniplac, pela bolsa de estudos concedida, investindo na formação de seu quadro docente, demonstrando a capacidade de consolidar-se como Universidade.

À minha esposa Rita, pelo auxílio e compreensão, tendo acompanhado sempre e compartilhado comigo esta conquista.

Aos meus filhos Rodrigo e Sofia que hoje representam o motivo principal da minha existência, sendo meu par ordenado preferido.

Ao professor Julio C. R. Claeysen pela disponibilidade, apoio, confiança, ensinamentos e orientação, seremos eternamente gratos.

Aos professores Viktor Krioukov e Raísa Iskhakova, que nos acompanharam, apoiaram, incentivaram e direcionaram neste trabalho com muita serenidade e capacidade, o nosso reconhecimento e estima; seus ensinamentos vão muito além do conhecimento técnico.

Aos amigos Anderesen, Darcy e Ivone pelo apoio, incentivo e companheirismo de sempre.

Ao Valdeci pelo incentivo, apoio, sugestões e companheirismo demonstrados ao longo deste trabalho.

Aos colegas de Curso, especialmente ao Vitor e Paulo Sérgio pelos momentos de estudo, companheirismo e pela amizade cultivada.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e incentivaram, em especial a minha mãe que me “introduziu nas letras”, ao meu pai por nos permitir a continuidade nos estudos e ao mano Sérgio pela ajuda, incentivo e disponibilidade de sempre, mesmo estando fisicamente distante.

Conteúdo

AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS ESPECIAIS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Escopo do trabalho	3
2 MODELOS DE TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NOS PRO- CESSOS DE COMBUSTÃO	5
2.1 Preliminares	5
2.2 Modelo de equilíbrio químico	15
2.3 Modelo da cinética química total	18
2.4 Modelo da cinética química detalhada	21
3 EQUAÇÕES DA CINÉTICA QUÍMICA	27
3.1 Dedução das equações do modelo cinético num reator adiabático	27
3.2 Equação da energia para o reator adiabático	31
3.3 O modelo matemático num reator adiabático	35
3.4 Determinação das constantes das reações inversas	37
3.5 Forma exponencial	40
4 MÉTODOS DE INTEGRAÇÃO DE EQUAÇÕES DIFERENCI- AIS ORDINÁRIAS	44

4.1	Métodos Numéricos sem o uso do Jacobiano	48
4.1.1	Métodos assintóticos	49
4.1.2	Métodos exponenciais	52
4.2	Métodos numéricos com o uso do Jacobiano	53
4.2.1	O método de Gear	54
4.2.2	Método no CHEMKIN	55
4.2.3	Método de Rosenbrock	56
5	INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DA CINÉTICA QUÍMICA	58
5.1	O método θ como esquema numérico de integração	58
5.2	O algoritmo de cálculo	60
5.3	Método de integração com splines quadráticos	63
5.3.1	Spline-integração sem correção (SK)	64
5.3.2	Spline-integração com correção (CK)	65
5.4	Comparação das condições de convergência entre o método θ e o método de spline-integração	67
5.5	Algoritmo de cálculo dos autovalores	70
5.6	Descrição resumida do aplicativo	73
6	SIMULAÇÕES NUMÉRICAS	75
6.1	Meios envolvidos e indicadores de precisão e volume computacional	75
6.1.1	Pesquisa do meio reagente $H_2 + O_2$	78
6.1.2	Pesquisa do meio reagente $H+C+O+N$	82
6.2	Pesquisa dos autovalores das equações da cinética química	86
6.2.1	Autovalores para o meio reagente $H_2 + O_2$	86
6.2.2	Autovalores para o meio reagente $H+C+O+N$	97

7 CONCLUSÃO	102
BIBLIOGRAFIA	105

Lista de Figuras

Figura 2.1	Esquema da combustão em zona homogênea	11
Figura 2.2	Esquema da combustão em reator de mistura ideal	12
Figura 2.3	Frente de chama premista	12
Figura 2.4	Esquema de combustão difusiva	13
Figura 2.5	Combustão de uma gota de combustível (oxidante e gás)	14
Figura 3.1	Linearização da função $H_q = f_q(T)$	34
Figura 4.1	Solução y_1 muito perto do início (fase rígida) e próximo do equilíbrio (fase não rígida).	45
Figura 4.2	Solução y_2 muito perto do início e próximo do equilíbrio (fase não rígida).	46
Figura 5.1	Esquema do método spline-integração sem correção	64
Figura 5.2	Esquema do método de spline-integração com correção	66
Figura 5.3	Fluxogramas dos códigos: a - código principal; b - código de cálculo dos autovalores. $C1$ - precisa recalcular o Jacobiano? $C2$ - foi alcançado o fim de intervalo de integração? $C3$ - precisa tratar mais um Jacobiano?	72
Figura 5.4	Evolução das espécies H_2 , O_2 , H_2O , N_2 e da temperatura no ERD (—) e $CHEMKIN$ (●)	74
Figura 6.1	Alterações das substâncias (O_2 , N_2 , NH_3 , C_2H_2 , CH_4) e da temperatura no tempo.	76
Figura 6.2	Volume computacional em função da precisão (— SK , CK ; - - - θ).	78
Figura 6.3	Alteração do volume computacional em função de Δ_x (· · · SK , — CK ; - - - θ).	80
Figura 6.4	Alteração do volume computacional em função de τ_f (· · · SK , — CK ; - - - θ).	81
Figura 6.5	Alteração da variável c_i com a consecução do equilíbrio químico.	82
Figura 6.6	Volume computacional em função da precisão ϵ_N (— CK , - - - θ).	83

Figura 6.7	Volume computacional em função de Δ_x (— CK , - - - θ). . . .	84
Figura 6.8	Variação de δr_N e δr_H em função de Δ_x (— CK , - - - θ). . . .	85
Figura 6.9	Volume Computacional em função de τ_f (— CK , - - - θ). . . .	85
Figura 6.10	Alteração do passo h , das concentrações H , O , OH em função do número do passo corrente n_p , etapas $S1$ e $S2$	89
Figura 6.11	Evolução dos autovalores: $\lambda_{\max}(\times)$; $\lambda_{\min}(\square)$; $\lambda^+(-)$ em função de n_p , para as etapas $S1$, $S2$	89
Figura 6.12	Alteração do passo h , das concentrações H , O , OH em função do número do passo corrente n_p , para as etapas $S1$ e $S2$	90
Figura 6.13	Evolução dos autovalores: $\lambda_{\max}(\times)$; $\lambda_{\min}(\square)$; $\lambda^+(-)$; $Re(\lambda_c)(-+)$; $Im(\lambda_c)(-\bullet)$ em função de n_p , para as etapas $S1$, $S2$	90
Figura 6.14	Alteração da temperatura pelo tempo relativo para diferentes P e k_m , meio “ $H_2 + O_2$ ”. Nas linhas não marcadas com k_m o valor de $k_m = 16$	92
Figura 6.15	Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\dots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $ Re(\lambda_c) (-)$; $ Im(\lambda_c) (\blacktriangle \dots)$ para o regime $P = 1atm$, $k_m = 16$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.	93
Figura 6.16	Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\dots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $ Re(\lambda_c) (-)$; $ Im(\lambda_c) (\blacktriangle \dots)$ para o regime $P = 0, 1atm$, $k_m = 16$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.	94
Figura 6.17	Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\dots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $ Re(\lambda_c) (-)$; $ Im(\lambda_c) (\blacktriangle \dots)$ para o regime $P = 10atm$, $k_m = 16$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.	95
Figura 6.18	Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\dots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $ Re(\lambda_c) (-)$; $ Im(\lambda_c) (\blacktriangle \dots)$ para o regime $P = 1atm$, $k_m = 100$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.	96
Figura 6.19	Alteração da temperatura e das frações molares do combustível no tempo para o meio “ $H + O + C + N$ ”.	98
Figura 6.20	Alteração das frações molares CO , OH , NO , NO_2 , H_2O , CO_2 pelo tempo para o meio “ $H + O + C + N$ ”.	99
Figura 6.21	Alteração das frações molares H_2 , CH_3 , H , O , H_2CO , HO_2 pelo tempo para o meio “ $H + O + C + N$ ”.	100

Figura 6.22 Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\dots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $|Re(\lambda_c)|(-)$; $|Re(\lambda_c)|(\blacktriangle \dots)$ para $P = 1atm$ e o meio “ $H + O + C + N$ ” 101

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Coordenações de reações químicas por coeficientes ν'_{ij} e ν''_{ij} . . .	22
Tabela 3.1	Coeficientes para a aproximação da entalpia em função da temperatura	32
Tabela 3.2	Coeficientes para a aproximação da entalpia em função da temperatura	33
Tabela 6.1	Influência da precisão ϵ_N nos erros δ_m para os três esquemas numéricos.	79
Tabela 6.2	Influência do parâmetro Δ_x nos erros δ_m para os três esquemas numéricos.	80
Tabela 6.3	Influência da precisão ϵ_N nos erros δ_{r_Σ} para os dois esquemas numéricos.	83
Tabela 6.4	Jacobiano $\partial f_{\gamma_i}/\partial \gamma_k$ e seus autovalores para $\tau = 0.507E - 12(s)$	87
Tabela 6.5	Jacobiano $\partial f_{\gamma_i}/\partial \gamma_k$ e seus autovalores para $\tau = 0.527E - 04(s)$	88

LISTA DE SÍMBOLOS

A_j^+	coeficiente pré-exponencial para a reação “ j ” no sentido direto
A_j^-	coeficiente pré-exponencial para a reação “ j ” no sentido inverso
a_{ki}	número do k -ésimo tipo de átomo na i -ésima substância
b_{i_c}	concentração do elemento “ i ” na fórmula condicional do combustível
$b_{i_{ox}}$	concentração do elemento “ i ” na fórmula condicional do oxidante
b_{i_p}	concentração do elemento “ i ” na fórmula condicional do bipropelente
C	concentração total ($kgmol/m^3$)
C_i	concentração parcial da substância “ i ” ($kgmol/m^3$)
C_{pq}^*	calor específico molar da espécie q no ponto de referência
E_j^+	energia de ativação para a reação “ j ” no sentido direto ($cal/kgmol$)
E_j^-	energia de ativação para a reação “ j ” no sentido inverso ($cal/kgmol$)
g_q	fração mássica
H	entalpia completa molar ($J/kgmol$)
H_i	entalpia da substância molar i ($kJ/kgmol$)
H_q^*	entalpia molar da substância q no ponto de referência ($J/kgmol$)
h	passo de integração
I_c, I_{ox}	entalpia do combustível e do oxidante, respectivamente (kJ/kg)
I_J	número de passos sem o recálculo do Jacobiano
h_p	entalpia do bipropelente ($kJ/kgmol$)
J_2	número mínimo admissível no índice I_J para aumentar o passo
K_{j_c}	constante de dissociação pelas concentrações da substância “ j ”
K_{c_j}	constante de equilíbrio químico da reação “ j ” pelas concentrações
K_j	constante de equilíbrio da reação “ j ”
K_{j_p}	constante de dissociação por pressão
K_m^0	coeficiente estequiométrico mássico (kg_{ox}/kg_c)
k_m	coeficiente mássico entre combustível e oxidante (kg_{ox}/kg_c)

k_0	coeficiente estequiométrico molar (mol_{ox}/mol_c)
k_j^+	constante de vel. da reação j no sentido direto ($cm^3/(gmol.s)$)
k_j^-	constante de vel. da reação j no sentido inverso ($cm^3/(gmol.s)$)
M	símbolo da partícula catalítica
m_a	número de iterações admissíveis para conservar o Jacobiano
m_c	número total de reações
m_j	índice de participação na reação “ j ” da partícula catalítica M
m_n	número de iterações no n -ésimo passo
m_p	número máximo admissível de iterações
N	número total de moles de todas as substâncias
N_J	número total de recálculos do Jacobiano
N_p	número total de iterações com o número de passos
n	número de passos de integração; número de substâncias reagentes
n_i	número de moles do átomo “ i ”
n_j	número de moles da molécula “ j ”
n_q	número de moles da q -ésima espécie
N_s	número de espécies
n_j^+, n_j^-	fatores de temperatura na fórmula de Arrhenius
P	pressão total (N/m^2)
P_q	pressão parcial (N/m^2)
R	constante do gás ($J/(kg.K)$)
R_0	constante universal do gás ($J/(kgmol.K)$)
r_q	fração molar da q -ésima substância
S	Entropia ($J/(kgmol.K)$)
S_q	entropia molar da substância “ q ” ($J/(kgmol.K)$)
T	temperatura da mistura (K)
T^*	temperatura dos produtos de combustão no ponto de referência
V	volume da mistura reagente
W_{ij}^+	velocidade de alteração da espécie “ i ” na reação “ j ”, direção direta
W_{ij}^-	velocidade de alteração da espécie “ i ” na reação “ j ”, direção inversa

LISTA DE SÍMBOLOS ESPECIAIS

α_{ox}	coeficiente de excesso de oxidante
Δ_x	alteração admissível no passo de integração
δ_m	taxa de desvio do estado quimicamente equilibrado (erro de cálculo)
δr_i	erro na conservação do i -ésimo átomo
δr_Σ	indicador somatório dos erros pelos átomos
ϵ_N	precisão de cálculo
ϵ/k	parâmetro do potencial Lennard-Jonson
μ_c	massa molecular condicional do combustível
μ_i	massa molecular da substância “ i ”
μ_m	massa molecular média
μ_{ox}	massa molecular condicional do oxidante
ν_i	valência do átomo “ i ”
ν'_{ij}, ν''_{ij}	coeficientes estequiométricos para a substância “ i ” na reação “ j ”
ν_{ij}	diferença entre os coeficientes estequiométricos ν'_{ij}, ν''_{ij}
ρ	densidade (kg/m^3)
r_q	densidade parcial da substância “ q ” (kg/m^3)
τ	tempo (s)
τ_f	intervalo de integração (s)

RESUMO

Este trabalho destina-se à investigação do método de spline-integração para resolver as equações rígidas e complexas da cinética química na forma exponencial e sua comparação com o tradicional método θ . A integração pelo método de spline-integração é realizada sem correção (*SK*) e com correção (*CK*). Foram criados indicadores para avaliar o volume de cálculo e os erros que permitem comparar os três esquemas numéricos. As simulações numéricas foram realizadas para os meios reagentes: simples (“ H_2+O_2 ”) e complexo (ar enriquecido + “ $C_2H_2+CH_4+NH_3$ ”). O esquema *CK* mostrou-se estável, duas vezes mais econômico que o método θ e com menores erros na conservação dos átomos. O nível de rigidez e escolha dos métodos numéricos depende do comportamento dos autovalores do jacobiano e de sua evolução para os meios reagentes pesquisados. Dentre os resultados obtidos, pode-se destacar: o autovalor máximo cresce com aumento de pressão e temperatura; existe correspondência, no intervalo de “explosão térmica”, entre a existência de autovalor positivo e o surgimento de autovalores complexos.

ABSTRACT

This work is destined to the investigation of the spline-integration method for solving the stiff and complex equations of the chemical kinetics in the exponential form and its comparison with the method θ . The spline-integration method is performed without correction (*SK*) and with correction (*CK*). Indicators were created for both volume of computations and numerical errors; they allow to compare the three numerical methods. Numerical simulations were performed for reactants: simple (“ $H_2 + O_2$ ”) and complex (enriched air + “ $C_2H_2 + CH_4 + NH_3$ ”). The scheme *CK* was shown to be stable, twice more economic than the method θ and with less errors in the conservation of the atoms. The stiffness level and the choice of numerical methods depend upon the evolutionary behavior of the eigenvalues of the Jacobian matrix, for each reactant being considered. Among the results we obtained, it can be highlighted: the maximum eigenvalue increases with both pressure and temperature; there exists a correspondence, in the “thermal explosion” interval, between the existence of positive eigenvalue and the appearance of complex eigenvalues.

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia gerada pela combustão de combustíveis em instalações móveis (frota automotiva, turbo motores) e estacionárias (alto forno, fornalha, combustor), tem apresentado um aumento significativo ao longo dos anos. Estas instalações consomem diariamente uma quantidade considerável de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

Parte deste combustível não é queimado durante o processo de combustão, originando substâncias que provocam sérios problemas ambientais, sendo motivação para a origem de muitos trabalhos [4], [10], [31], [43]. Dentre os produtos de combustão gerados em instalações energéticas, podemos citar CO_2 (gás carbônico), H_2O (água), NO_x (nitratos), SO_x (sulfatos), CO (monóxido de carbono), N_2 (nitrogênio), fuligem, dentre outros.

O aumento do consumo de energia, agrava-se devido ao fato que a matriz energética está baseada em combustíveis fósseis que são recursos não renováveis, além das dificuldades naturais de extração, sendo portanto necessário o consumo racional, estabelecendo-se condições ideais para o funcionamento dos combustores, permitindo que os prejuízos e problemas, inclusive ambientais, sejam minimizados.

A extração e refino de petróleo é uma das principais fontes atuais de energia. O principal produto químico obtido pelo refinamento do óleo cru é o nafta, sendo a fonte principal de petroquímicos como etano (C_2H_6), hexano (C_6H_{14}), propano (C_3H_8), benzeno (C_6H_6), entre outros [35]. Contamos hoje com uma enorme e diversificada indústria química, sustentada a partir destes produtos petroquímicos. Estes compostos são produzidos por reações térmicas de hidrocarbonetos [35].

Ainda como combustíveis, além do óleo e gás natural, podemos citar o carvão e seus derivados, cujo consumo e pesquisas estão em notável expansão [11], [17], [91].

A combustão envolve, em geral, uma considerável e complexa seqüência de fenômenos físico-químicos que transformam os reagentes em produtos de combustão, donde resulta geração de calor, transferência de massa, difusão, turbulência, convecção [15].

Objetivando-se conhecer e controlar estes fenômenos, tem-se desenvolvido e aprimorado modelos matemáticos capazes de descrever o processo. Estes modelos ainda estão longe de estabelecer um regime ideal para o funcionamento das instalações energéticas. A diversidade e variedade destas instalações, bem como dos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, consumidos em processos de combustão, tem tornado este processo mais complexo ainda.

Para fazer uma investigação experimental e computacional da difusão em chamas de propano/ar para 1 a 5 *atm*, o modelo consiste de 92 espécies químicas e 619 reações para predizer as características de combustão [79].

Um modelo para prever a formação de fuligem em um escoamento com chama difusiva de etileno utiliza mecanismos da cinética química detalhada, possuindo 45 espécies e 233 reações elementares. Emprega a formulação velocidade-vorticidade nas quais as equações de conservação e transporte são resolvidas para determinar temperatura, fração de massa das espécies e campos de velocidade em duas dimensões [60].

Dentro deste contexto, citamos ainda o trabalho de Lindstedt [57], que utilizou um mecanismo da cinética química detalhada para a combustão da querosene e do n-decano com estado complexo de sua pirólise, consistindo de 193 substâncias e 1.085 reações.

A necessidade de prever a emissão de substâncias, especialmente as tóxicas e poluentes em instalações energéticas nos conduz a buscar formas de descrever os processos envolvidos.

Neste sentido, o uso de modelos matemáticos tem sido fortemente aplicados. As simulações numéricas destes processos exigem o uso de recursos computacionais pesados e nem sempre disponíveis. Com o objetivo de reduzir o volume computacional muitos trabalhos tem surgido [41], [68], [70].

Para prever as características acima, aplicam-se vários modelos de combustão, de acordo com os esquemas de transformação do oxidante e combustível em produtos de combustão.

1.1 Escopo do trabalho

No capítulo 2, apresentamos a revisão bibliográfica. São apresentadas as definições relacionadas a combustão, tipos de combustores, características gerais de combustão e os modelos matemáticos do equilíbrio químico, da cinética química total e da cinética química detalhada.

No capítulo 3, é feita a dedução das equações da cinética química detalhada na forma exponencial cujas vantagens principais, em relação a forma tradicional, destacam-se a previsão de pequenas concentrações e evita-se o surgimento de concentrações negativas que não tem sentido físico. A equação da energia para um reator adiabático é apresentada na forma algébrica. Apresenta-se também a forma de cálculo para as constantes das reações inversas.

No capítulo 4, apresenta-se uma abordagem dos métodos numéricos implícitos e explícitos adotados na integração das equações da cinética química. Inicialmente são descritos os métodos de Runge-Kutta, no qual se observa que, nas suas versões explícitas, estes métodos possuem aplicação limitada às equações rígidas. Os métodos de Adams explícitos e implícitos aplicam-se à estas equações quando a taxa de rigidez não é alta. Também são apresentados os métodos de integração das equações com

alto nível de rigidez como: métodos assintóticos, métodos exponenciais, método de Gear, método de Rosenbrock e o método usado no software Chemkin.

No capítulo 5, descreve-se esquema numérico básico (método θ) com o seu algoritmo de solução. É apresentado o método de splines-integração por polinômios quadráticos em duas versões: sem correção (SK) e com correção (CK). É descrito o esquema para determinar o comportamento dos autovalores do Jacobiano. O capítulo é concluído com uma descrição resumida do algoritmo computacional, que é validado pela comparação com os cálculos obtidos pelo software comercial Chemkin.

No capítulo 6, apresentamos e discutimos os resultados numéricos encontrados. Para a comparação do método θ com métodos de spline-integração foram escolhidos os meios reagentes “ $H_2 + O_2$ ” e “Ar enriquecido + ($C_2H_2 + CH_4 + NH_3$)”. Para cada meio reagente foi realizada uma análise comparativa entre os esquemas numéricos. Na análise foram envolvidos os indicadores: δ_m - taxa de desvio do estado de equilíbrio e δ_{r_i} - erros na conservação de átomos e, de volume computacional - N_p - número total de iterações com o número de passos de integração e N_J - número de recálculos do Jacobiano. Foi mostrado que a versão *SK* gera oscilações na resolução em grandes intervalos de integração, mas a versão *CK* é pelo menos duas vezes mais econômica do que o método θ . Uma análise completa do comportamento dos autovalores do Jacobiano é discutida, sendo dividido o intervalo de integração em 4 sub-intervalos que nos permitiram obter importantes considerações com relação ao comportamento do meio reagente.

2 MODELOS DE TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NOS PROCESSOS DE COMBUSTÃO

2.1 Preliminares

A combustão é um processo complexo de transformação química que ocorre entre o combustível (madeira, carvão, petróleo, querosene, gás natural, ...) e o oxidante (ar, O_2 , ...) originando os produtos de combustão, ocorrendo assim: intensa liberação de calor, transferência de massa, difusão e turbulência. As substâncias que facilmente entram em combustão são, por exemplo, os hidrocarbonetos com o oxigênio do ar. O fenômeno da combustão permite a obtenção de energia em forma de calor (térmica) e usa-se em inúmeras atividades humanas, tais como na indústria, no transporte, no setor agrícola, dentre outros.

Os combustíveis gasosos, além de apresentarem um alto poder calorífico, possuem também uma vantagem adicional em relação aos combustíveis líquidos e sólidos, pois não produzem impurezas como a cinza. Para um gás ideal clássico sujeito a baixas pressões e altas temperaturas, será considerada a relação constitutiva da lei de um gás ideal

$$PV = nR_oT \quad (2.1)$$

que relaciona as variáveis de estado termodinâmico (P pressão, T temperatura absoluta) para uma determinada grandeza de substância (n quantidade de moles do gás). Aqui R_o é a constante universal de um gás ideal cujo valor é $R_o = 8.314472[J/K.mol]$.

Na modelagem são utilizados algumas definições químicas e conceitos básicos relativos à combustão que a seguir serão introduzidos.

Numa substância formada por moléculas (agrupamento de partículas independentes formadas por um número inteiro de átomos), o padrão de pesagem é a unidade de massa atômica (*u.m.a*) que equivale a 1/12 da massa de um átomo do isótopo de carbono-12 (C^{12}), aproximadamente 1.66×10^{-24} gramas.

Devido ao interesse químico na proporcionalidade ou relação entre massas, em contraponto à física, é indiferente o uso de massa ou de peso atômico. Como uma molécula é um agrupamento de átomos, sua massa em *u.m.a* seria a soma das massas atômicas dos átomos formadores da molécula. Pelo seu caráter comparativo, os valores das massas atômicas e moleculares são expressos em gramas e recebem o nome de átomo-grama ou molécula-grama (*mol*).

O número de átomos (ou de moléculas) existente em um átomo-grama (ou molécula-grama ou *mol*) de qualquer elemento químico (ou substância química) é dado pelo número de Avogadro 6.02×10^{23} . Hoje a palavra *mol* é utilizada para representar esse número (1 *mol* de moléculas = 6.02×10^{23} moléculas, 1 *mol* de elétrons = 1 elétron-grama = 6.02×10^{23} elétrons, etc).

Assim, o número de moles $n = m/M$ numa substância vem a ser a massa m dada em gramas dividida pela massa M da molécula-grama. Por exemplo, uma molécula de dióxido de carbono (CO_2) possui a massa molecular $12 + 2 \times 16 = 44$. Então, 88 gramas de CO_2 correspondem a 2 *moles*.

Definição 2.1. Frações molares (r_q) e mássicas (g_q)

A fração molar r_q da substância q é definida como o quociente entre seu número de moles n_q e o número total N de moles na mistura

$$r_q = \frac{n_q}{N} \quad (2.2)$$

A fração mássica g_q é definida por

$$g_q = \frac{\rho_q}{\rho} \quad (2.3)$$

onde ρ_q é a densidade parcial da componente q e ρ é a densidade da mistura.

Pela definição, a soma das frações molares de todas as substâncias é igual a um, uma propriedade de normalização.

$$\sum_{i=1}^{N_s} r_i = 1 \quad (2.4)$$

onde N_s indica o número de substâncias no sistema reagente.

Definição 2.2. Concentrações total e parcial

A concentração C de um produto de combustão num volume V , chamada de total, e a concentração C_q de uma substância q no produto são definidas como a quantidade de seus moles dividida pelo volume

$$C = \frac{N}{V}; \quad C_q = \frac{n_q}{V} \quad (2.5)$$

onde: $N = \sum n_q$; n_q - número de moles da substância q no volume V .

Numa mistura gasosa com N moles, a pressão parcial P_q de um gás q é a pressão que ele iria exercer isoladamente, ocupando o volume total da mistura e na mesma temperatura em que a mistura se encontra. A lei de Dalton diz que a pressão total P exercida por uma mistura gasosa é igual a soma das pressões parciais P_q de cada componente individual na mistura gaseosa. Da lei dos gases ideais, tem-se para as s componentes

$$P = \frac{NR_oT}{V} = (n_1 + n_2 + \dots + N_s) \frac{R_oT}{V} = P_1 + P_2 + \dots + P_s \quad (2.6)$$

onde

$$P_q = n_q RT/V$$

é a pressão parcial da componente q .

As frações e concentrações estão relacionadas à pressão mediante a lei dos gases ideais e da lei de Dalton. Assim, numa mistura de gases ideais, segue que

$$r_q = \frac{n_q}{N} = \frac{P_q}{P} = \frac{C_q}{C}; \quad g_q = \frac{\rho_q}{\rho} \quad (2.7)$$

e

$$C = \frac{N}{V} = \frac{P}{R_0 T}; \quad C_q = \frac{n_q}{V} = \frac{P_q}{R_0 T} \quad (2.8)$$

onde P - pressão; R_0 - constante universal de gás; T - temperatura; P_q - pressão parcial.

Definição 2.3. *Massa molecular média* (μ_m) *e a constante de gás* (R)

Determina-se por

$$\mu_m = \sum_{q=1}^{N_s} r_q \mu_q; \quad R = \frac{R_0}{\mu_m} \quad (2.9)$$

onde μ_q é a massa molecular da substância reagente q .

Com o uso da massa molecular média e da massa molecular do reagente, tem-se ainda uma relação entre a fração mássica e molar

$$\frac{g_q}{\mu_q} = \frac{r_q}{\mu_m} \quad (2.10)$$

Definição 2.4. *Entalpia*

A entalpia h de uma substância é uma variável de estado termodinâmico cuja variação é a quantidade de calor liberado ou absorvido quando uma reação química ocorre à pressão constante. Ela é definida como a soma da energia interna do sistema e da pressão vezes o volume ($h = u + pV$). Tem-se a entalpia específica quando dividida pela massa da substância $I = h/m$ [kJ/kg] e a entalpia molar de combustão $H = \mu I$ [$kJ/kmol$] que corresponde a conversão de entalpia por *mol* de substância.

Para calcular as características de combustão, é necessário que as entalpias (I_i, H_i) de todas as substâncias e dos reagentes estejam em uma mesma escala. Para um gás ideal, a entalpia é uma função contínua da temperatura, enquanto que

as substâncias condensadas possuem saltos com relação à temperatura. Os pontos de descontinuidade da entalpia correspondem as mudanças de fase.

De acordo com Alemassov, 1971 [2], as substâncias puras, ou seja, com um só tipo de átomo, no seu estado mais estável para as condições normais ($T = 298 K$ e $P = 1 atm$), possuem entalpias iguais a zero. Assim, para o alumínio ou oxigênio: $I_{Al} = 0$; $I_{O_2} = 0$. Entretanto, para o monóxido de carbono $I_{CO} \neq 0$.

A entalpia dos produtos de combustão é dada por

$$I_{pc} = \sum_{q=1}^{N_s} I_q g_q = \frac{\sum_{q=1}^{N_s} (H_q \cdot r_q)}{\sum_{q=1}^{N_s} (\mu_q \cdot r_q)} \quad (2.11)$$

Definição 2.5. *Combustível*

É um componente que possui, basicamente, espécies com valência positiva que, ao reagir com o oxigênio, libera uma grande quantidade de calor. Sua fórmula condicional é $[b_{1c}, b_{2c}, \dots, b_{ic}, \dots, b_{kc}]$, que caracteriza o número relativo de cada átomo no combustível e por uma entalpia (I_c). Um exemplo de fórmula condicional de combustível é C_3H_8 (propano).

Definição 2.6. *Oxidante*

É o componente que oxida o combustível e contém, principalmente, espécies com valências negativas. Sua fórmula condicional é $[b_{1ox}, b_{2ox}, \dots, b_{iox}, \dots, b_{kox}]$ e possui uma entalpia I_{ox} . Um exemplo de fórmula condicional do oxidante é o HNO_3 (ácido nitrogênico).

Definição 2.7. *Bipropelente*

É uma mistura virtual formada pela união do combustível e do oxidante, antes das interações químicas. Possui fórmula condicional $[b_{1p}, b_{2p}, \dots, b_{ip}, \dots, b_{kp}]$ e uma

entalpia (I_p):

$$b_{1_p} = b_{1_c} + \alpha_{ox} \cdot k_0 \cdot b_{i_{ox}}; \quad I_p = \frac{I_c + I_{ox} \cdot \alpha_{ox} \cdot k_m^0}{1 + \alpha_{ox} \cdot k_m^0} \quad (2.12)$$

Definição 2.8. Coeficiente de excesso de oxidante

Se a combustão é realizada com falta de oxidante, nem todo o calor do combustível é liberado. Caso seja realizada com excesso de oxidante, a temperatura diminui, dessa forma os gases queimados podem ser elevados pelo calor desenvolvido na combustão.

Porém, quando a quantidade de oxigênio consumido é necessária e suficiente para queimar completamente uma unidade de combustível, tem-se, então, uma combustão completa. Essa relação entre oxidante e combustível se chama relação estequiométrica, que se caracteriza pela grandeza k_0 , (coeficiente estequiométrico molar) ou pelo valor k_m^0 (coeficiente estequiométrico mássico), determinados por

$$k_0 = -\frac{\sum_{i=1}^m b_{i_c} \cdot \nu_i}{\sum_{i=1}^m b_{i_{ox}} \cdot \nu_i}; \quad k_m^0 = k_0 \cdot \frac{\mu_{ox}}{\mu_c} \quad (2.13)$$

onde: m - quantidade total dos tipos de átomos no bipropelente; b_{i_c} e $b_{i_{ox}}$ - são os índices do elemento tipo “ i ” nas fórmulas condicionais do combustível e do oxidante; ν_i - é a valência do átomo tipo “ i ”. μ_{ox} e μ_c - são as massas moleculares condicionais do oxidante e do combustível, respectivamente. São determinadas pelas fórmulas

$$\mu_{ox} = \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot b_{i_{ox}}; \quad \mu_c = \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot b_{i_c} \quad (2.14)$$

As relações entre o combustível e o oxidante, na combustão em instalações (k e k_m), distinguem-se da relação estequiométrica. A razão entre k_m e k_m^0 (ou entre k e k_0) chama-se coeficiente de excesso do oxidante determinada pela expressão $\alpha_{ox} = \frac{k_m}{k_m^0}$ ou $\alpha_{ox} = \frac{k}{k_0}$.

Através deste coeficiente podemos dividir as condições que podem ocorrer durante a combustão.

- $\alpha_{ox} = 1$ - condições estequiométricas;
- $\alpha_{ox} > 1$ - excesso de oxidante (mistura pobre);
- $\alpha_{ox} < 1$ - excesso de combustível (mistura rica).

Conforme as condições e características iniciais do meio reagente, a combustão pode ocorrer em várias formas [48]:

a) **Combustão em zona homogênea** (Figura 2.1)

Inicialmente os reagentes são perfeitamente misturados, possuindo pressão (P) e temperatura (T) uniformes pelo espaço do reator. A combustão é desenvolvida ao mesmo tempo por todo o espaço. Os valores de T e P podem alterar-se pelo tempo.

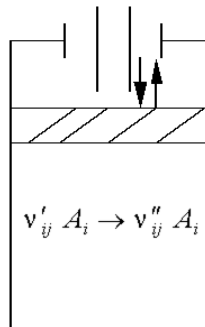


Figura 2.1: Esquema da combustão em zona homogênea

b) **Combustão em reator de mistura ideal** (Figura 2.2)

É semelhante ao caso anterior, porém, durante o seu desenvolvimento ocorre a admissão ou o escape de algumas substâncias e misturam-se perfeitamente com o meio reagente antes de contatar quimicamente.

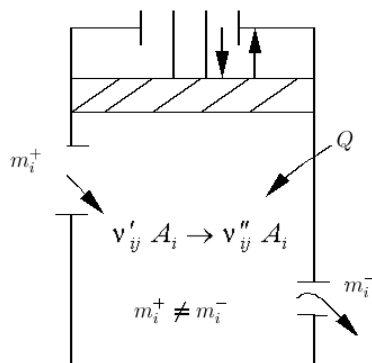


Figura 2.2: Esquema da combustão em reator de mistura ideal

c) *Combustão em frente de chama premista* (Figura 2.3)

Mesmo que a mistura do combustível com o oxidante seja homogênea a combustão pode começar e desenvolver-se numa região da mistura e, depois propagar-se pelas regiões vizinhas formando uma zona fina de combustão, chamada “frente de chama”. Pode-se destacar 6 regiões: de aquecimento(1); de combustão(2); reagentes(3); substâncias intermediárias(4); produtos de combustão(5) e transferência de calor e difusão(6).

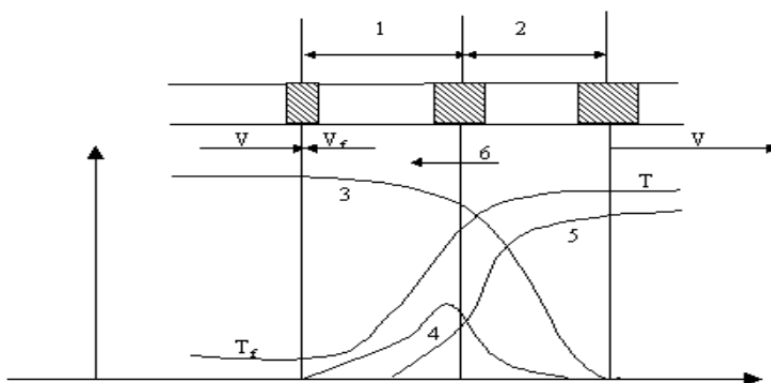


Figura 2.3: Frente de chama premista

d) *Combustão difusiva* (Figura 2.4)

Neste caso, quando os reagentes são injetados separadamente na zona de queima (Figura 2.4), a combustão ocorre na medida da mescla do oxidante e do combustível, sendo determinada por dois processos: difusão e reações químicas. Pode-se destacar cinco regiões: do combustível (1); do oxidante (2); a zona de combustão (3); da mistura (não-homogênea) do oxidante e dos produtos de combustão (4); e da mistura dos produtos de combustão e do combustível (5).

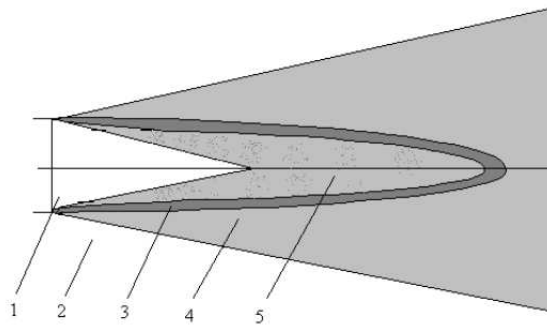


Figura 2.4: Esquema de combustão difusiva

e) Combustão quando o oxidante e combustível estão em fases diferentes (Figura 2.5)

Ocorre se, por exemplo, o oxidante é gás e o combustível se apresenta como gotas líquidas (Figura 2.5). A combustão ocorre em uma pequena faixa ao redor da gota. Para esta, faixa difundem-se o oxidante e o combustível da gota. O calor gerado na faixa de combustão transfere-se para ambos os lados aquecendo o oxidante e o combustível, contribuindo, assim, para a evaporação e aquecimento da gota.

Neste caso temos: gota(1); difusão do vapor de combustível à zona de combustão(2); difusão do oxidante à zona de combustão(3); zona de combustão(4); difusão dos produtos de combustão ao meio ambiente(5).

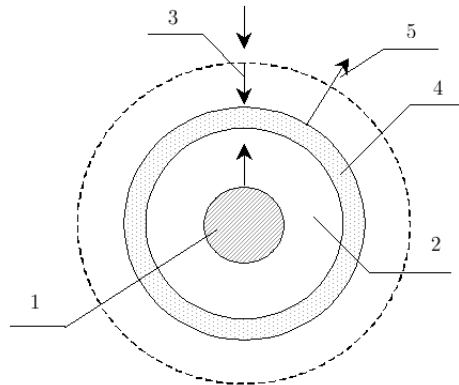


Figura 2.5: Combustão de uma gota de combustível (oxidante e gás)

Existem também, além dos processos de combustão mencionados, outras formas de combustão, tais como: combustão da carga de propulsão; a detonação; a recombinação; a combustão oscilante, dentre outras [3], [25] e [58].

Os problemas práticos da modelagem matemática dos processos de combustão em uma instalação são: determinar a capacidade de trabalho; prever a composição dos produtos de combustão incluindo a fase condensada; escolher a distribuição do componente excessivo entre as duas zonas de combustão; determinar o campo de temperatura.

Na previsão das características dos processos de combustão, com transformação do oxidante e do combustível em produtos de combustão, aplicam-se vários modelos de combustão. Nesta secção, far-se-á uma abordagem dos modelos: de equilíbrio químico, da cinética química detalhada e da cinética química total [15], [35], [50], [74], [76].

Com relação a estes modelos, tem-se o modelo de *equilíbrio químico* que trata de uma questão particular, ou seja, a combustão como a dissociação de seus produtos, não sendo necessário o conhecimento sobre os mecanismos de combustão; o modelo da *cinética química total* que resolve problemas que não são necessariamente um mecanismo detalhado de reações químicas e o modelo de *cinética química de-*

talhada que é mais complexo e o mais adequado para situações reais de combustão pois nos fornece características detalhadas, incluindo o conteúdo de poluentes em instalações.

Passaremos a apresentar os modelos que descrevem as transformações químicas nos processos de combustão.

2.2 Modelo de equilíbrio químico

Os modelos de equilíbrio químico [3], [31], [74] podem determinar características da combustão de quaisquer combustíveis: sólidos, líquidos e gasosos. Estes modelos estão baseados na idéia de que as reações químicas são reversíveis e as suas velocidades na direção direta e inversa são infinitas e iguais. Por isso durante a alteração dos parâmetros de estado P e T a composição dos produtos de combustão altera-se, mas continua sendo quimicamente equilibrada.

São conhecidos vários modelos [3], [31], [74] para calcular estados quimicamente equilibrados de produtos de combustão, os quais utilizam as próprias técnicas da criação do algoritmo e do aplicativo com o objetivo de fazer cálculos mais estáveis e econômicos.

A seguir será apresentado o modelo de Alemassov (1989) [3], cujo esquema físico baseia-se nas seguintes suposições:

a) existe um meio reagente com várias substâncias (gasosas ou condensadas) em um volume V com parâmetros T e P ;

b) todas as substâncias estão em equilíbrio químico entre si, inclusive com T e P ;

c) é prescrito o conjunto das substâncias reagentes, que inclui m tipos de moléculas e n tipos de átomos. No caso do sistema reagente $C - O - H$, o conjunto

das substâncias reagentes pode ser prescrito por CO , CO_2 , H_2 , O_2 , OH , H_2O e, sendo obrigatoriamente incluídos os átomos C , O e H . Pode-se omitir as substâncias com concentrações muito pequenas, como: COH , HO_2 ,...

d) para cada substância q são conhecidas a sua entalpia e sua entropia como funções da temperatura e os parâmetros do potencial de Lennard-Jonson (ϵ/k ; τ):

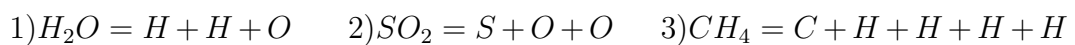
$$H_q = f(T) \quad \text{e} \quad S_q^0 = f(T)$$

e) para cada substância e meio reagente total, são válidas as equações de estado de gás ideal:

$$\rho_q = \frac{P \cdot r_q \cdot \mu_q}{R_0 \cdot T}; \quad \rho = \frac{P \cdot \mu_q}{R_0 \cdot T} \quad (2.15)$$

Na variante mais simples, determina-se a composição do meio reagente quando são conhecidos: o coeficiente de excesso do oxidante (α_{ox}), a temperatura dos produtos de combustão (T), a pressão (P) e as fórmulas condicionais do oxidante ($b_{i_{ox}}$) e do combustível (b_{i_c}).

O modelo admite apenas reações básicas que se identificam como as reações de decomposição de qualquer molécula ou radical nos átomos, por exemplo:



De acordo com as leis da cinética química nas condições de equilíbrio, por exemplo, para a reação 1, tem-se:

$$k^+ \cdot C_{H_2O} = k^- \cdot C_O \cdot (C_H)^2$$

e como resultado obtém-se

$$\frac{C_O \cdot (C_H)^2}{C_{H_2O}} = \frac{k^+}{k^-} = K_{H_2O}^c = f(T) \quad (2.16)$$

onde k^+ e k^- são as constantes de velocidade, sendo estas funções da temperatura; $K_{H_2O}^c$ é a constante de equilíbrio pela concentração que se chama constante de dissociação.

Dessa forma, para cada reação básica tem-se a constante de dissociação da substância “ j ”, dada por:

$$K_{jc} = \frac{\prod_{i=1}^{N_s} C_i^{a_{ij}}}{C_j} \quad (2.17)$$

onde C_i é a concentração do i -ésimo átomo; C_j é a concentração da i -ésima molécula ou radical; a_{ij} é o número de átomos do tipo “ i ” numa molécula tipo “ j ”.

Substituindo as concentrações C_i e C_j para pressões parciais P_i e P_j , utilizando o esquema anterior, obtém-se

$$\frac{\prod_{i=1}^{N_s} P_i^{a_{ij}}}{P_j} = K_{jp} = K_{cj} \cdot (R_0T)^{\sum_{i=1}^{N_s} a_{ij} - 1} \quad j = 1, \dots, m_c \quad (2.18)$$

onde m_c - número dos tipos de moléculas; K_{jp} - constante de dissociação por pressão.

Neste modelo, são válidas as equações de conservação da quantidade de átomos. Para cada tipo de átomo, tem-se a seguinte relação

$$\sum_{i=1}^{N_s} a_{ij} \cdot n_j + n_i = b_{i_p} \quad (2.19)$$

onde n_i e n_j são quantidades de moles do átomo “ i ” e das moléculas “ j ” no volume reagente.

Partindo da correlação $P_j \propto n_j$ e $P_i \propto n_i$, temos

$$\sum_{i=1}^{N_s} a_{ij} \cdot P_j + P_i = M_c \cdot b_{i_p} \quad (2.20)$$

A equação de Dalton também é incluída no modelo

$$\sum_{q=1}^k P_q = P; \quad k = m_c + N_s. \quad (2.21)$$

Os valores de K_{jp} podem ser determinados por

$$\ln K_{jp} = \frac{\sum_{i=1}^k a_{ij} \cdot S_i^0 - S_j^0}{R_0} - \frac{\sum_{i=1}^k a_{ij} \cdot H_i - H_j}{R_0 T} \quad (2.22)$$

onde: S_i^0 e S_j^0 são as entropias molares da substância i ou j (quando $P = 1 \text{ atm}$); H_i e H_j suas entalpias.

2.3 Modelo da cinética química total

A cinética química é a parte da química que estuda quantitativamente as taxas de reação química [50]. No caso de um processo de combustão, um conjunto de reações químicas ocorre simultaneamente. Este conjunto de reações que descrevem as transformações químicas com características detalhadas oriundas das colisões entre as partículas é chamado de reações elementares [8], [28], [50]. Este tipo de transformação será discutido na próxima seção.

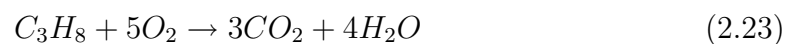
Uma abordagem quando um grande conjunto de reações elementares reflete-se na forma de uma ou algumas reações é chamada cinética química total. O modelo de cinética total é usado amplamente para a modelagem matemática dos processos de combustão em motores de combustores, de fornalhas.

Admite-se que as transformações químicas passam por um caminho bastante simples, desprezando a complexibilidade do mecanismo real da combustão e as leis da cinética química.

A abordagem mais simples é realizada quando na modelagem é envolvida a reação



Por exemplo:



Como regra, na cinética total as constantes de velocidade (k) são apresentadas na forma de Arrhenius [48]. Exemplificando, podemos descrever a combustão da carga de um propulsor, na seguinte forma

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{E}{R_0 T}\right) \quad (2.24)$$

A velocidade de reação é expressa por

$$W = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{E}{R_0 T}\right) \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots \quad (2.25)$$

onde A , n , E , α e β são parâmetros conhecidos utilizando dados experimentais ou resultados obtidos de modelos computacionais da cinética detalhada.

A única reação total foi estabelecida na forma



onde os símbolos F , O , P identificam combustível, oxidante e os produtos de combustão e ν o coeficiente de proporção de moléculas que participam da reação.

Freqüentemente, com base em dados experimentais e em função dos parâmetros de estado (P , T , etc.), é possível estabelecer algumas reações totais com os parâmetros necessários para calcular as suas velocidades. Isso ocorre em situações de modelagem na combustão em superfícies sólidas. Quando os processos de combustão são identificados por



com as constantes de velocidade na forma de *Arrhenius*.

Por exemplo, o modelo de devolatização do carvão [51] pode ser descrito pelas reações e fórmulas:

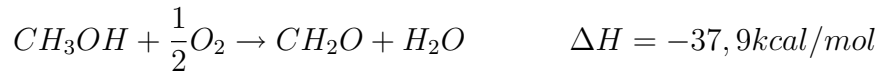


$$\text{onde:} \quad R = (1 - \alpha_1) \cdot k_1 + (1 - \alpha_2) \cdot k_2; \quad V = \alpha_1 \cdot k_1 + \alpha_2 \cdot k_2;$$

$$k_1 = 2.10^5 .exp\left(\frac{-104,6.10^6}{R_0T}\right) \quad \alpha_1 = 0,4$$

$$k_2 = 1,3.10^7 .exp\left(\frac{-167,4.10^6}{R_0T}\right) \quad \alpha_2 = 0,8$$

Como uma aplicação da cinética química total, temos a oxidação parcial do metanol a formaldeído [85], usando a reação:



que ocorre na presença de um catalisador: 80% de Fe_2O_3 e 20% de MoO_3 com pressão total próxima a atmosfera e temperaturas entre 500 K e 600 K.

A velocidade da reação determina-se pela expressão

$$R_M = \frac{k_1 \cdot P_M^{1/2}}{1 + k_A \cdot P_M^{1/2}} \quad (2.28)$$

com: $k_1 = 6,25.10^9 .exp(-1900/R_0T) \quad (mol_{metanol}/s.m_{cat}^3.atm^{-1/2})$ e

$$k_A = 27.exp(-200/R_0T) \quad atm^{-1/2}$$

onde k_1 e k_A são as constantes de velocidade, P_M é a pressão atmosférica. Considera-se o sistema reagente como isotérmico.

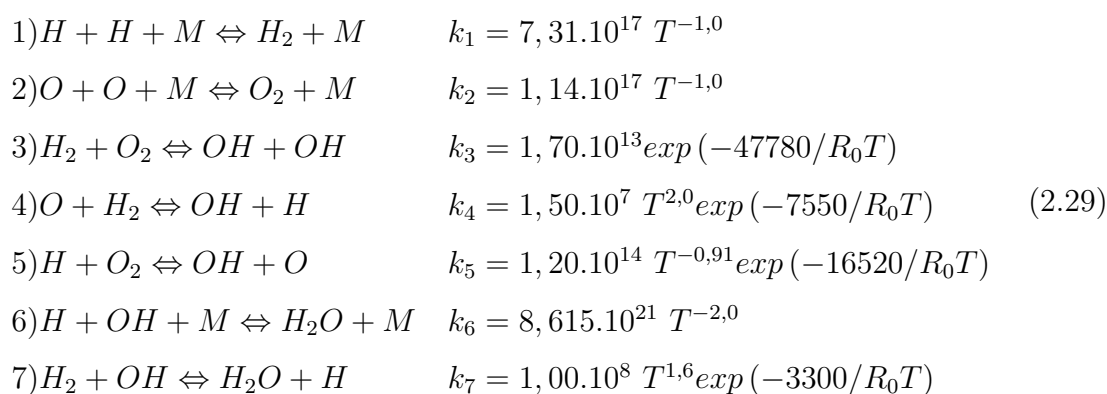
Na bibliografia, encontram-se numerosos trabalhos ([9], [51], [64], [65], [92], dentre outros) baseados no modelo de cinética química total, pois possui várias vantagens (comparando com a cinética detalhada) quando é necessário prever características integrais (T , concentração de substâncias principais, massa molecular,...).

Porém se forem necessárias características mais “refinadas” (a concentração de poluentes, condições de início da combustão, etc.) então, o modelo mais adequado e que tem sido utilizado ([32], [57] [59], [60], [73], [90], dentre outros) é a cinética química detalhada.

2.4 Modelo da cinética química detalhada

Como já citamos na seção anterior, num processo de combustão ocorre um conjunto de reações químicas que descrevem as transformações químicas com características detalhadas das espécies envolvidas, podendo envolver centenas de reações elementares. Quando um processo é descrito por reações elementares, tem-se a *cinética química detalhada*.

Para que possamos compreender e melhor assimilar os seus princípios, apresentamos a seguir um exemplo de um mecanismo para um meio reagente com suas constantes de velocidade.



As transformações químicas deste meio reagente são descritas para um conjunto de reações elementares, na qual estão expressas as suas respectivas constantes de velocidade.

O meio reagente é composto por sete reações químicas elementares, envolvendo as substâncias: H , O , H_2 , O_2 , OH , H_2O . Para facilitar o exemplo, enumeraremos cada uma das substâncias por (1), (2), (3), (4), (5) e (6), respectivamente. Para as substâncias, indicamos o índice “ i ” e para reações, o índice “ j ”.

Considerando o mecanismo (2.29) podemos descrever as principais propriedades e características dos meios reagentes.

i) Reações químicas elementares ocorrem em sentido direto e também inverso. Por exemplo, para reação 3, temos no sentido direto e inverso, respectivamente, as reações

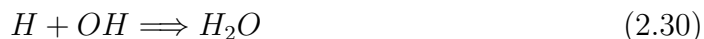


ii) A participação da substância “*i*” na reação “*j*” caracteriza-se por coeficientes estequiométricos, onde ν'_{ij} - no sentido direto e ν''_{ij} - no sentido inverso. Apresentamos na tabela 2.1 os coeficientes ν'_{ij} e ν''_{ij} para o conjunto das reações (2.29).

Tabela 2.1: Coordenações de reações químicas por coeficientes ν'_{ij} e ν''_{ij}

REAÇÕES	ν'_{ij}						ν''_{ij}					
	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>H</i> ₂	<i>O</i> ₂	<i>OH</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>H</i> ₂	<i>O</i> ₂	<i>OH</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1)	2	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
2)	-	2	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
3)	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	2	-
4)	-	1	1	-	-	-	1	-	-	-	1	-
5)	1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	1	-
6)	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1
7)	-	-	1	-	1	-	1	-	-	-	-	1

iii) Observamos que, em algumas reações, aparece a partícula catalítica *M*, cujas reações têm sua particularidade. Admitimos que a reação 6 ocorre sem a partícula *M*, ou seja, a reação está na seguinte forma:



Como os átomos *H* e *OH* têm ligações livres, eles possuem uma grande energia. Se, na reação (2.30) não participe a partícula *M* (qualquer substância para absorver a energia excessiva) a molécula *H*₂*O* torna-se muito agitada e rapidamente transforma-se de novo nos átomos *H* e *OH* e, por isso a reação (2.30) não ocorre.

iv) Reações químicas podem ser de primeira, segunda e terceira ordem, o que se determina pelo número das partículas participantes de uma colisão. Esta ordem

numa reação pode variar, no sentido direto para o sentido inverso. Por exemplo, na reação 1 observamos que no sentido direto tem ordem três e, no sentido inverso, a ordem é dois.

v) Cada reação elementar tem uma velocidade que caracteriza a mudança da substância i nesta reação j

$$W_{ij} = \left(\frac{dC_i}{d\tau} \right)_j \quad (2.31)$$

Em particular, a velocidade da alteração da substância O_2 na reação 5 é escrita na forma

$$W_{45} = \left(\frac{dC_{O_2}}{d\tau} \right)_5$$

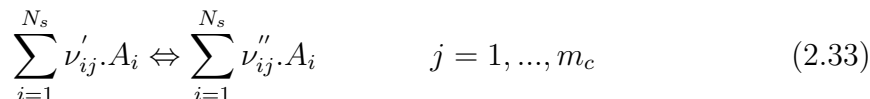
onde W_{ij} tradicionalmente possui dimensão $\left[\frac{g.mol}{cm^3.s} \right]$

vi) Em cada direção, numa reação elementar, existe o conceito de constante de velocidade (grandeza fundamental) que depende da temperatura do meio reagente e é descrita pela forma generalizada de *Arrhenius*

$$k = A.T^n.exp\left(-\frac{E}{R_0T}\right) \quad (2.32)$$

onde A , n e E são parâmetros constantes que correspondem aos coeficientes pré-exponencial, fator de temperatura e energia de ativação, respectivamente; $R_0 = 8314,34 J.(mol.K)^{-1}$; T em K e E em $J.(kmol)^{-1}$.

Em geral, um meio reagente contém as substâncias A_i entre as quais ocorrem as reações



onde os ν_{ij} são os por coeficientes estequiométricos. Diferente da cinética química total, na cinética química detalha as reações químicas se submetem às seguintes leis:

a) **Lei de ação de massa:** Em uma reação química elementar, o desaparecimento dos reagentes é proporcional às suas concentrações por uma potência

igual aos coeficientes estequiométricos. Então a velocidade de reação da substância “ i ” na reação “ j ” é escrita no sentido direto e inverso respectivamente por:

$$W_{ij}^+ = \left(\nu_{ij}'' - \nu_{ij}' \right) k_j^+ \prod_{q=1}^{N_s} C_q^{\nu_{qj}'} \quad \text{e}$$

$$W_{ij}^- = \left(\nu_{ij}' - \nu_{ij}'' \right) k_j^- \prod_{q=1}^{N_s} C_q^{\nu_{qj}''} \quad i = 1, \dots, N_s; \quad j = 1, \dots, m_c \quad (2.34)$$

onde ν_{ij}' , ν_{ij}'' são os coeficientes estequiométricos (direto e inverso), k_j^+ e k_j^- são as constantes de velocidade (direta e inversa) da reação “ j ”, escritas na forma de *Arrhenius*.

Em particular, a velocidade do consumo de oxigênio O_2 (4) na reação 3 é:

$$W_{43} = (0 - 1) 1,70 \cdot 10^{13} \exp(-47780/R_0T) C_3 \cdot C_4.$$

b) Princípio de independência das reações químicas: A velocidade total de alteração de uma substância do meio reagente em um mecanismo de reações químicas elementares consiste da soma de todas as velocidades de alteração da substância no sentido direto e inverso em cada reação elementar que ela participa, ou seja

$$W_i = \sum_{j=1}^{m_c} W_{ij} \quad (2.35)$$

Assim, a velocidade de alteração da substância (3), ou seja H_2 , para o nosso exemplo, é dada pela equação diferencial [42]:

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = k_1^+ C_H^2 C - k_1^- C_{H_2} C - k_3^+ C_{H_2} C_{O_2} + k_3^- C_{OH}^2 - k_4^+ C_O C_{H_2} + k_4^- C_{OH} C_H - k_7^+ C_{H_2} C_{OH} + k_7^- C_{H_2} O C_H$$

onde C é a concentração de toda a mistura.

Ou ainda (usando 2.35), pela correlação

$$W_3 = W_{31}^+ + W_{31}^- + W_{33}^+ + W_{33}^- + W_{34}^+ + W_{34}^- + W_{37}^+ + W_{37}^-.$$

c) **Interdependência entre as constantes de velocidade:** As constantes de velocidade de j -ésima reação elementar k_j^+ e k_j^- (no sentido direto e inverso, respectivamente) estão interligadas por uma correlação:

$$K_{cj} = \frac{k_j^+}{k_j^-} \quad (2.36)$$

onde: $K_{cj} = f(T)$ é a constante de equilíbrio químico da reação “ j ” pelas concentrações.

Em estado de equilíbrio químico, as velocidades das reações direta e inversa são exatamente iguais. Então, para qualquer reação temos

$$\left| \nu_{ij}'' - \nu_{ij}' \right| k_j^+ \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}'} = \left| \nu_{ij}' - \nu_{ij}'' \right| k_j^- \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}''} \quad (2.37)$$

o que nos permite escrever

$$K_{cj} = \frac{k_j^+}{k_j^-} = \frac{\prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}''}}{\prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}'}} = \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}'' - \nu_{ij}'} \quad (2.38)$$

O valor de K_{cj} é calculado pelas fórmulas da termodinâmica química (2.22), e conhecendo-se uma das constantes, por exemplo (k_j^+), facilmente é encontrada a outra constante (k_j^-), pela correlação (2.36). Quando for mantida a correlação do regime transitório, ocorrerá concordância entre o modelo de equilíbrio químico e o modelo da cinética química detalhada.

De acordo com as leis da cinética química, é possível escrever a equação da taxa de reação da i -ésima substância no conjunto de reações elementares com P e T constantes como

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{m_c} W_{ij}^+ + \sum_{j=1}^{m_c} W_{ij}^- \quad (2.39)$$

Exemplificando o sistema reagente (2.29) com a P, T constantes, temos:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_H}{d\tau} &= -2k_1^+ C_H^2 C + 2k_1^- C_{H_2} C + k_4^+ C_O C_{H_2} - k_4^- C_{OH} C_H - k_5^+ C_H C_{O_2} + \\
&\quad k_5^- C_{OH} C_O - k_6^+ C_H C_{OH} C + k_6^- C_{H_2O} C - k_7^+ C_{H_2} C_{OH} + k_7^- C_{H_2O} C_H \\
\frac{dC_O}{d\tau} &= -2k_2^+ C_O^2 C + 2k_2^- C_{O_2} C - k_4^+ C_O C_{H_2} - k_4^- C_{OH} C_H + k_5^+ C_H C_{O_2} - \\
&\quad k_5^- C_{OH} C_O \\
\frac{dC_{H_2}}{d\tau} &= k_1^+ C_H^2 C - k_1^- C_{H_2} C - k_3^+ C_{H_2} C_{O_2} + k_3^- C_{OH}^2 - k_4^+ C_O C_{H_2} + \\
&\quad k_4^- C_{OH} C_H - k_7^+ C_{H_2} C_{OH} + k_7^- C_{H_2O} C_H \\
\frac{dC_{O_2}}{d\tau} &= k_2^+ C_O C - k_2^- C_{O_2} C - k_3^+ C_{H_2} C_{O_2} + k_3^- C_{OH} - k_5^+ C_H C_{O_2} + k_5^- C_{OH} C_O \\
\frac{dC_{OH}}{d\tau} &= 2k_3^+ C_{H_2} C_{O_2} - 2k_3^- C_{OH}^2 + k_4^+ C_O C_{H_2} - k_4^- C_{OH} C_H + k_5^+ C_H C_{O_2} - \\
&\quad k_5^- C_{OH} C_O - k_6^+ C_H C_{OH} C + k_6^- C_{H_2O} C - k_7^+ C_{H_2} C_{OH} + k_7^- C_{H_2O} C_H \\
\frac{dC_{H_2O}}{d\tau} &= k_6^+ C_H C_{OH} - k_6^- C_{H_2O} C + k_7^+ C_{H_2} C_{OH} - k_7^- C_{H_2O} C_H
\end{aligned}$$

onde C é a concentração total do meio reagente.

Para a descrição do processo químico com volume V , pressão P e temperatura T variáveis no tempo, a alteração da concentração do reagente ou produto por unidade de tempo

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t} \left[\frac{n_i(t + \Delta t)}{V(t + \Delta t)} - \frac{n_i(t)}{V(t)} \right] &= \frac{1}{V(t)} \frac{1}{\Delta t} \left[\frac{n_i(t + \Delta t)}{1 + O(\Delta t)/V(t)} - n_i(t) \right] \\
&\approx \frac{1}{V(t)} \frac{1}{\Delta t} [n_i(t + \Delta t) - n_i(t)]
\end{aligned}$$

conduz às equações na forma:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{m_c} (\nu_{ij}'' - \nu_{ij}') k_j^+ \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}'} + \sum_{j=1}^{m_c} (\nu_{ij}' - \nu_{ij}'') k_j^- \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}''} \quad (2.40)$$

onde n_i é o número de moles da substância “ i ” do volume V e m_c o número total de reações.

As reações químicas, em sua maioria, processam-se tanto mais rapidamente quanto maior for a temperatura [42], sendo, portanto, muito influenciadas por ela.

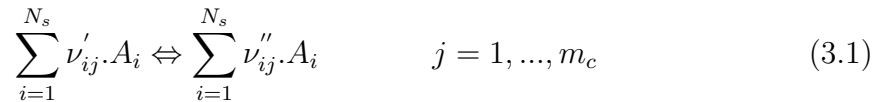
3 EQUAÇÕES DA CINÉTICA QUÍMICA

Na modelagem dos processos de combustão, um papel central pertence às equações da cinética química detalhada que descrevem as transformações de todas as substâncias envolvidas no meio reagente. Como regra, estes meios são complexos e incluem muitas espécies entre as quais ocorrem centenas de reações químicas. Por isso estas equações (do tipo EDOs) são bastante complicadas.

O uso das equações da cinética química na forma exponencial [48] é, em alguns aspectos, mais vantajosa em comparação com a forma tradicional (2.40), pois o seu uso permite acompanhar a evolução das espécies com concentrações muito pequenas, bem como evitar o aparecimento de concentrações negativas que não possuem sentido físico. Para deduzir as equações da cinética química na forma exponencial consideramos o reator adiabático.

3.1 Dedução das equações do modelo cinético num reator adiabático

Consideremos um sistema reagente constituído por N_s substâncias e m_c reações químicas elementares reversíveis



Conforme já foi discutido, de acordo com as equações (2.34) a (2.39), obtivemos, o sistema (2.40) que representa as alterações de um meio reagente na sua forma tradicional, ou seja, temos que

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{m_c} \left(\nu''_{ij} - \nu'_{ij} \right) k_j^+ \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu'_{ij}} + \sum_{j=1}^{m_c} \left(\nu'_{ij} - \nu''_{ij} \right) k_j^- \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu''_{ij}} \quad (3.2)$$

onde n_i é o número de moles da substância “ i ” do volume V e m_c o número total de reações.

Para simplificar deduções posteriores, consideremos cada reação reversível (3.1) como um par de reações unilaterais através das quais definimos os coeficientes

$$\begin{aligned} \nu_{ij} &= \nu''_{is} - \nu'_{is}; & n_{ij} &= \nu'_{is}; & j &= s; & s &= 1, \dots, m_c; \\ \nu_{ij} &= \nu'_{is} - \nu''_{is}; & n_{ij} &= \nu''_{is}; & j &= s + m_c; & s &= 1, \dots, m_c. \end{aligned} \quad (3.3)$$

De acordo com estas designações, tem-se: direções diretas $j = 1, \dots, m_c$; direções inversas $j = (m_c + 1), \dots, 2m_c$. Após estas simplificações podemos escrever as equações (3.2) na forma

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\prod_{p=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j}; \quad i = 1, \dots, N_s \quad (3.4)$$

onde m_j é o índice de participação na reação “ j ” da partícula catalítica M .

Se em alguma reação $m_j = 1$, então nela participa a partícula M , caso $m_j = 0$ então a reação ocorre sem esta partícula.

Considerando-se que $n_i = r_i \cdot N$, temos

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{N}{V} \cdot \frac{dr_i}{d\tau} + \frac{r_i}{V} \cdot \frac{dN}{d\tau} = \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\prod_{p=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} \quad (3.5)$$

onde N é o número total de moles em $g \cdot mol$ no volume V ; r_i é a fração molar da substância “ i ”.

Adicionando todas as equações (3.5) obtém-se

$$\frac{N}{V} \cdot \sum_{i=1}^{N_s} \frac{dr_i}{d\tau} + \sum_{i=1}^{N_s} \left(\frac{r_i}{V} \right) \cdot \frac{dN}{d\tau} = \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} k_j \left(\prod_{p=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} \quad (3.6)$$

Derivando a propriedade de normalização

$$\sum_{i=1}^{N_s} r_i = 1;$$

segue

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{d\tau} = \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} k_j \left(\prod_{p=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} \quad (3.7)$$

Substituindo (3.7) em (3.5) recebemos

$$\frac{N}{V} \cdot \frac{dr_i}{d\tau} = -r_i \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} k_j \left(\prod_{p=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} + \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\prod_{i=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} \quad (3.8)$$

Lembrando que $C = N/V$, e simplificando chegamos a:

$$\frac{dr_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\prod_{p=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{(m_j-1)} - r_i \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} k_j \left(\prod_{p=1}^{N_s} C_p^{n_{pj}} \right) C^{(m_j-1)} \quad (3.9)$$

Utilizando as concentrações total e parciais e suas relações com as frações molares

$$C = \frac{P}{R_0 T}; \quad e \quad C_p = r_p C = \frac{r_p P}{R_0 T};$$

escrevemos

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{d\tau} &= \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{(m_j-1)} \prod_{p=1}^{N_s} \left(\frac{r_p P}{R_0 T} \right)^{n_{pj}} - \\ & r_i \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{(m_j-1)} \prod_{p=1}^{N_s} \left(\frac{r_p P}{R_0 T} \right)^{n_{pj}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{d\tau} &= \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{(m_j-1)} \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{\sum_{j=1}^{2m_c} n_{pj}} \prod_{p=1}^{N_s} r_p^{n_{pj}} - \\ & r_i \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{(m_j-1)} \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{\sum_{j=1}^{2m_c} n_{pj}} \prod_{p=1}^{N_s} r_p^{n_{pj}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

E, finalmente

$$\frac{dr_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_{p=1}^{N_s} r_p^{n_{pj}} - r_i \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_{p=1}^{N_s} r_p^{n_{pj}} \quad (3.12)$$

onde $\bar{m}_j = \sum_{l=1}^{2m_c} n_{jl} + m_j - 1$, $i = 1, \dots, N_s$.

De maneira abreviada, tem-se N_s equações diferenciais ordinárias para as frações molares r_i

$$F_i = \frac{dr_i}{d\tau} - f_i(r_1, \dots, r_{N_s}, T) = 0, \quad i = 1, \dots, N_s \quad (3.13)$$

$$f_i = (a_i - r_i \sum_{q=1}^{N_s} a_q) \quad (3.14)$$

$$a_i = \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_{p=1}^{N_s} r_p^{n_{pj}}, \quad (3.15)$$

onde $\bar{m}_j = \sum_{k=1}^{2m_c} n_{jk} + m_j - 1$, os coeficientes ν_{ij} definidos em (3.3)

Definindo

$$f = (f_1, f_2, \dots, f_{N_s}), \quad r = (r_1, r_2, \dots, r_{N_s}), \quad (3.16)$$

tem-se um sistema de equações de primeira ordem com N_s incógnitas

$$F = \frac{dr}{dt} - f(r, T) = 0 \quad (3.17)$$

$$(3.18)$$

Para determinar completamente a dinâmica da cinética, é necessário incluir uma equação para a temperatura T . Isto será realizado na próxima seção.

Em princípio, utilizando a normalização das frações molares, dada pela correlação

$$1 - \sum_{i=1}^{N_s} r_i = 0,$$

a integração das equações da cinética química pode ser realizada eliminando uma de suas equações. Supondo, por simplicidade de notação, que se elimine a última

equação, decorre um sistema de $N_s - 1$ equações diferenciais ordinárias

$$F_i = \frac{dr_i}{d\tau} - f_i(r_1, \dots, r_{N_s-1}, 1 - \sum_{i \neq N_s} r_i, T) = 0, \quad i = 1, \dots, N_s - 1 \quad (3.19)$$

$$f_i = (a_i - r_i \sum_{q=1}^{N_s} a_q) \quad (3.20)$$

$$a_i = \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_{p=1}^{N_s-1} r_p^{n_{pj}} (1 - \sum_{i \neq N_s} r_i)^{n_{N_s j}} \quad (3.21)$$

que tendo uma variável a menos, resulta um sistema com equações de maior complexidade de cálculos.

Por outro lado, devido a erros computacionais no andamento da integração do sistema, pode surgir a diferença:

$$\sum_{i=1}^{N_s} r_i - 1 \neq 0$$

e aumentar conforme aumenta o número de passos de integração. Logo, perde-se o sentido físico e também a estabilidade de cálculo.

Para eliminar esse efeito, é conveniente incluir a relação de normalização (2.4) como uma equação do sistema (3.19), tomando como critério a eliminação da equação diferencial $F_i = 0$ em (3.13) que corresponde a substância com maior fração molar no meio reagente.

3.2 Equação da energia para o reator adiabático

Dentre as propriedades termodinâmicas importantes no processo de combustão destacam-se a entalpia (I , H_q) e a entropia (S), que desempenham um papel fundamental para obtermos a constante de dissociação da espécie “ j ” pela pressão (2.22).

As grandezas H_q (onde q é o número de substância) e S_q são funções de temperatura e a apresentação $H_q = f_q(T)$, $S_q = f_q(T)$ depende da base dos dados concretos. No modelo apresentado por Kee et al, (2003) [39] é utilizada a configuração:

$$H_q(T) = RT_q \left(a_{1q} + \frac{a_{2q}}{2} T_q + \frac{a_{3q}}{3} T_q^2 + \frac{a_{4q}}{4} T_q^3 + \frac{a_{5q}}{5} T_q^4 + \frac{a_{6q}}{T_q} \right) \quad (3.22)$$

$$S_q(T) = R \left(a_{1q} \ln T_q + a_{2q} T_q + \frac{a_{3q}}{2} T_q^2 + \frac{a_{4q}}{3} T_q^3 + \frac{a_{5q}}{4} T_q^4 + a_{7q} \right) \quad (3.23)$$

Os coeficientes de aproximação usados pelos autores têm como referência à base de dados de Gordon e McBride, (1971) [31]. Como exemplo apresentamos os coeficientes de OH , considerando a temperatura comum de 1000 K . Para a menor temperatura (300 K) e a maior temperatura (5000 K), tem-se, respectivamente, os coeficientes

Tabela 3.1: Coeficientes para a aproximação da entalpia em função da temperatura

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
2.8827	1.01397E-02	2.8827	2.1746E-11	5.1263E-16	3.8869E+03	5.5957
3.6373	1.8909E-04	-1.6762E-06	2.3872E-09	-8.4361E-13	3.6068E+03	1.35886

Porém, no modelo Alemassov et al, (1971) [2] aplica-se as seguintes correlações para as substâncias gasosas:

$$H_q(T) = A_H + \sum_{i=1}^7 a_i^q \cdot x^i; \quad (3.24)$$

$$S_q^0(T) = A_S + 10^{-3} \cdot a_i^q \cdot \ln(x) + 10^{-3} \cdot \sum_{i=2}^7 \frac{i}{i+1} a_i^q \cdot x^{i-1} \quad (3.25)$$

onde $x = T/1000$

Os coeficientes A_{Iq} , A_{Sq} , a_{1q} , ..., a_{7q} para cada substância ficam armazenados na base dos dados. Por exemplo, mostramos estes coeficientes para a substância H_2O :

Tabela 3.2: Coeficientes para a aproximação da entalpia em função da temperatura

A_H	A_S	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
-60006,5	53,6297	7369,73	504,145	1003,77	-481,747	102,474	-10,692	0,4447

Na transformação da composição do meio reagente ocorre a liberação de uma grande quantidade de calor que provoca nas condições ($I, P = \text{constante}$) a alteração da temperatura. Ao mesmo tempo a mudança de temperatura influi na velocidade das reações químicas. Assim, é necessário incluir no modelo matemático uma correlação que relaciona as entalpias (I, H_q), a composição (r_i) e T , que é a equação da energia.

Kee et al, 2003 [39] apresentam a equação da conservação da energia na forma diferencial, para um ambiente com pressão constante, como segue

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{\rho \bar{c}_p} \sum_{k=1}^K H_k \omega_k \quad (3.26)$$

onde ρ é a massa específica, \bar{c}_p o calor específico médio, H_k a entalpia molar da espécie “ k ” e ω_k a taxa molar de produção da espécie “ k ”.

Para o modelo, devido a sua forma específica, a equação da energia inicialmente apresenta-se na forma:

$$I_p = \frac{\sum_{q=1}^{N_s} H_q(T) r_q}{\sum_{q=1}^{N_s} \mu_q r_q} \quad (3.27)$$

onde μ_q é a massa molecular da q -ésima substância; I_p é a entalpia do bipropelente.

Mas a aplicação das dependências (3.22) e (3.24) na resolução de (3.27) provoca um grande volume de cálculos. Para reduzi-lo, pode-se linearizar (Figura 3.1) a função $H_q(T)$ em alguns intervalos de temperatura (por exemplo $\Delta T \approx 100K$).

Nesta situação, as entalpias de referência (H_q^*) são calculadas pela fórmula (3.24) e as entalpias nas partes intermediárias são determinadas pelas correlações

$$H_q = H_q^* + C_{p,q}^* (T - T^*) \quad (3.28)$$

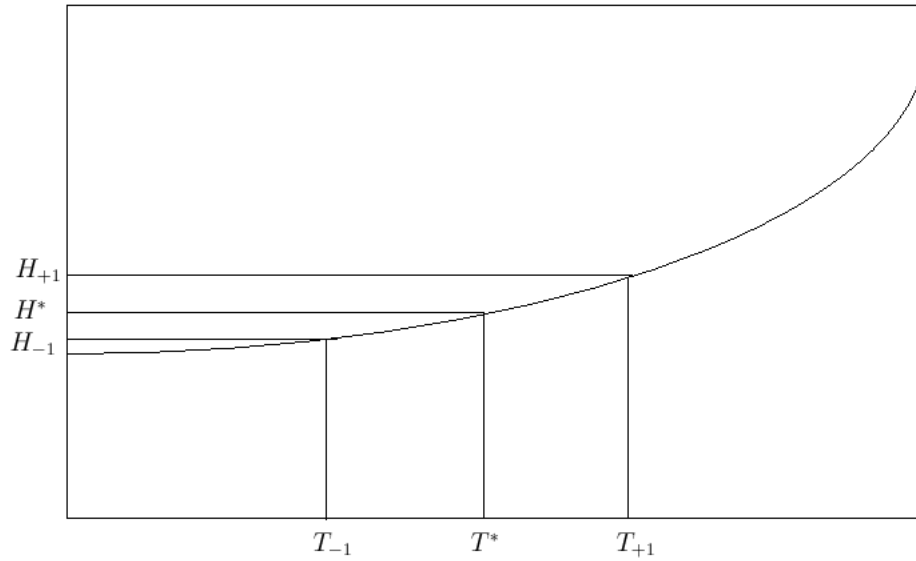


Figura 3.1: Linearização da função $H_q = f_q(T)$

onde T^* é a temperatura de referência e C_{pq}^* é o calor específico molar entre os pontos de referência, determinado por

$$C_{pq}^* = \frac{H_{q(i+1)} - H_{qi}}{\Delta T} \quad (3.29)$$

Durante a evolução dos cálculos, a temperatura pode sair do intervalo ($T^* - \Delta T$ ou $T^* + \Delta T$), por isso é necessário transferir o ponto de referência, seguindo a alteração da temperatura e aplicando a fórmula (3.28); porém com novos valores para cada H_q^* , C_{pq}^* e T^* .

Substituindo (3.28) em (3.27), obtemos:

$$I_p = \frac{\sum_{q=1}^{N_s} (H_q^* + C_{pq}^* (T - T^*)) r_q}{\sum_{q=1}^{N_s} \mu_q r_q} \quad (3.30)$$

Realizando algumas transformações simples, obtemos:

$$I_p \left(\sum_{q=1}^{N_s} \mu_q r_q \right) = \sum_{q=1}^{N_s} H_q^* r_q + (T - T^*) \sum_{q=1}^{N_s} C_{pq}^* r_q$$

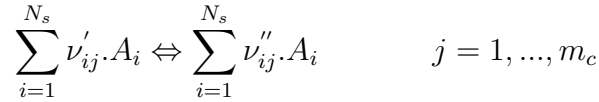
$$(T - T^*) \sum_{q=1}^{N_s} C_{pq}^* r_q = \sum_{q=1}^{N_s} (I_p \mu_q - H_q^*) r_q \quad (3.31)$$

E, finalizando temos a *equação da temperatura* [49]:

$$F_T \equiv (T - T^*) - \frac{\sum_{q=1}^{N_s} (I_p \mu_q - H_q^*) r_q}{\sum_{q=1}^{N_s} C_{pq}^* r_q} = 0 \quad (3.32)$$

3.3 O modelo matemático num reator adiabático

De maneira resumida, o modelo matemático para as “ m_c ” reações químicas elementares que descrevem as transformações das N_s espécies químicas distintas



onde ν'_{ij} e ν''_{ij} são os coeficientes estequiométricos da espécie i na reação j , constituindo de N_s equações diferenciais ordinárias para as frações molares r_i

$$F_i = \frac{dr_i}{d\tau} - f_i(r_1, \dots, r_{N_s}, T) = 0, \quad i = 1, \dots, N_s \quad (3.33)$$

$$f_i = (a_i - r_i \sum_{q=1}^{N_s} a_q) \quad (3.34)$$

$$a_i = \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_{p=1}^{N_s} r_p^{n_{pj}}, \quad (3.35)$$

onde $\bar{m}_j = \sum_{k=1}^{2m_c} n_{jk} + m_j - 1$, os coeficientes ν_{ij} definidos em (3.3) e uma equação algébrica para a temperatura

$$F_T = T - T^* - g(r_1, r_2, \dots, r_{N_s}) = 0$$

onde T^* é a temperatura de referência e

$$g = \frac{\sum_{q=1}^{N_s} (I_p \mu_q - H_q^*) r_q}{\sum_{q=1}^{N_s} C_{pq}^* r_q} \quad (3.36)$$

Para a integração do modelo, consideram-se dados o número inicial de moles $n_i(0)$ da espécie i , a temperatura inicial $T(0)$, a pressão P e o mecanismo de reação.

Para incluir a relação de normalização no sistema de maneira explícita, dada pela correlação

$$F_z = 1 - \sum_{i=1}^{N_s} r_i = 0. \quad (3.37)$$

e ter um sistema bem determinado¹, pode ser eliminada a equação diferencial da fração molar com maior concentração no meio reagente. Por simplicidade, suponha-se que é a espécie N_s . Com isto, o modelo é descrito por um sistema de equações diferenciais-algébricas

$$F_i = \frac{dr_i}{d\tau} - f_i(r_1, \dots, r_{N_s}, T) = 0, \quad i = 1, \dots, N_s - 1 \quad (3.38)$$

$$F_T = T - T^* - g(r_1, r_2, \dots, r_{N_s}) = 0 \quad (3.39)$$

$$F_z = 1 - \sum_{i=1}^{N_s} r_i = 0. \quad (3.40)$$

onde f_i é dado em (3.12) e g em (3.36). De maneira compacta

$$F = \frac{d\bar{r}}{dt} - f(r, T) = 0 \quad (3.41)$$

$$F_T(r, T) = 0, \quad F_z(r) = 0 \quad (3.42)$$

onde

$$f = (f_1, f_2, \dots, f_{N_s-1}), \quad \bar{r} = (r_1, r_2, \dots, r_{N_s-1}), \quad r = (\bar{r}, r_{N_s}). \quad (3.43)$$

Do ponto de vista numérico, este sistema seria integrado em cada passo no tempo com a eliminação da equação diferencial da fração r_i que resultou com maior concentração no passo anterior.

¹Número de equações igual ao número de variáveis.

Devido ao fato que os métodos de integração das equações da cinética química são de natureza implícita [68], [69] sua resolução envolveria métodos do tipo Newton que requerem o cálculo de jacobianos do sistema.

3.4 Determinação das constantes das reações inversas

Com o objetivo de reduzir o volume de cálculos, determinam-se as constantes da velocidade no sentido inverso pela correlação (2.38).

É conhecida a maneira padronizada da dependência $k_j^+ = f_j^+(T)$ na forma *Arrhenius*

$$k_j^+ = A_j^+ T^{n_j^+} \exp\left(-\frac{E_j^+}{R_0 T}\right) \quad (3.44)$$

Com o objetivo de simplificar o algoritmo e fazer o aplicativo ser mais econômico, consideramos a dependência $k_j^- = f_j^-(T)$ no mesmo estilo

$$k_j^- = A_j^- T^{n_j^-} \exp\left(-\frac{E_j^-}{R_0 T}\right) \quad (3.45)$$

É evidente que neste caso a constante K_{cj} deve ser apresentada também na forma de *Arrhenius*. É conhecido [4] que para qualquer reação (2.33) a constante K_{cj} se expressa pela fórmula

$$K_{cj} = \frac{\prod_{i=1}^{N_s} (K_{ip}^D)^{\nu'_{ij}}}{\left((R_0 T)^{\sum_{i=1}^{N_s} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})}\right) \prod_{i=1}^{N_s} (K_{ip}^D)^{\nu''_{ij}}} \quad j = 1, \dots, m_c \quad (3.46)$$

onde K_{ip}^D é a constante de dissociação da i -ésima substância nos átomos (2.18).

Por exemplo, para a reação A) $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ temos:

$$K_A = \frac{K_{H_2}^D \cdot K_{CO_2}^D}{(K_{H_2O}^D \cdot K_{CO}^D)} \quad (3.47)$$

De acordo com a fórmula (2.22) qualquer K_{ip}^D é função das entalpias e entropias das substâncias participantes nas reações básicas. As entalpias e entropias são determinadas pelas fórmulas (3.24) e (3.25).

É evidente que, nesta situação, a grandeza K_{cj} sendo função da temperatura não se apresente na forma de *Arrhenius*. Mas a constante K_i^D pode ser aproximada na mesma forma em pequenos intervalos de temperatura (por exemplo $\Delta T = 200K$) com os coeficientes A_i^D , n_i^D e E_i^D .

Generalizando escreve-se:

$$K_{ip}^D = A_j^D T^{n_j^D} \exp(-E_j^D / (R_0 T)) \quad (3.48)$$

Substituindo (3.48) em (3.46), encontramos:

$$\begin{aligned} K_{cj} &= \frac{\prod_{i=1}^{N_s} (K_i^D)^{\nu'_{ij}}}{\left((R_0 T)^{\sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{ij} - \nu'_{ij}} \right) \prod_{i=1}^{N_s} (K_i^D)^{\nu''_{ij}}} \\ &= \frac{\prod_{i=1}^{N_s} \left(A_i^D T^{n_i^D} \exp(-E_i^D / (R_0 T)) \right)^{\nu'_{ij}}}{(R_0 T)^{\sum_{i=1}^{N_s} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})} \prod_{i=1}^{N_s} \left(A_i^D T^{n_i^D} \exp(-E_i^D / (R_0 T)) \right)^{\nu''_{ij}}} \\ &= \frac{\left(\prod_{i=1}^{N_s} (A_i^D)^{\nu'_{ij}} \right) T^{\sum_{i=1}^{N_s} n_i^D \nu'_{ij}} \exp\left(-\sum_{i=1}^{N_s} \nu'_{ij} E_i^D / (R_0 T)\right)}{(R_0 T)^{\sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{ij} - \nu'_{ij}} \left(\prod_{i=1}^{N_s} (A_i^D)^{\nu''_{ij}} \right) T^{\sum_{i=1}^{N_s} n_i^D \nu''_{ij}} \exp\left(-\sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{ij} E_i^D / (R_0 T)\right)} \\ &= A_j T^{n_j} \exp(-E_j / (R_0 T)) \quad (3.49) \end{aligned}$$

onde os coeficientes de aproximação A_j , n_j e E_j da constante de equilíbrio da reação “ j ” são determinados pelas expressões

$$A_j = \frac{\prod_{i=1}^{N_s} (A_i^D)^{\nu'_{ij}}}{R_0 \left(\sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{ij} - \nu'_{ij} \right) \prod_{i=1}^{N_s} (A_i^D)^{\nu''_{ij}}} \quad (3.50)$$

$$n_j = \sum_{i=1}^{N_s} n_i^D (\nu'_{ij} - \nu''_{ij}) - \sum_{i=1}^{N_s} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}); \quad (3.51)$$

$$E_j = \sum_{i=1}^{N_s} \nu'_{ij} E_i^D - \sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{ij} E_i^D \quad (3.52)$$

Para encontrarmos os coeficientes A_j^- ; n_j^- e E_j^- , da constante de velocidade na direção inversa da reação “j” usamos

$$k_j^- = \frac{A_j^+ T^{n_j^+} \exp(-E_j^+ / (R_0 T))}{A_j T^{n_j} \exp(-E_j / (R_0 T))} = A_j^- T^{n_j^-} \exp(-E_j^- / (R_0 T)) \quad (3.53)$$

onde

$$A_j^- = \frac{A_j^+}{A_j}; \quad n_j^- = n_j^+ - n_j; \quad E_j^- = E_j^+ - E_j \quad (3.54)$$

Sob esta ótica, a constante de velocidade k_j^- pode ser calculada (sem informação complementar) usando somente:

- os coeficientes de aproximação da tabela 3.2 para os polinômios (3.24) e (3.25);
- a notação simbólica de reações;
- os coeficientes A_j^+ , n_j^+ e E_j^+ da constante k_j^+ na forma de *Arrhenius* (2.32).

3.5 Forma exponencial

As equações diferenciais ordinárias de acordo com sistema (3.33) são fortemente não lineares e, exceto em casos simples, não é possível uma solução analítica. Sua integração deve ser realizada com métodos perturbativos ou assintóticos para sistemas aproximados ao resolver o sistema numericamente.

Além da complexidade computacional dos cálculos envolvidos e determinação das características de combustão, pode-se também prever o comportamento das espécies com concentrações pequenas (até $r_i = 10^{-10}$) como átomos ou radicais que são determinantes nas reações em cadeias, bem como prever a evolução de substâncias poluentes.

Como as frações molares podem possuir valores pequenos, na integração numérica pode ocorrer, devido a erros de arredondamento ou de aproximação com diferenças finitas, o aparecimento de valores r_i negativos, que não possuem sentido físico. Para evitar este inconveniente, realizamos uma mudança de variáveis no sistema (3.33), fazendo

$$\gamma_i = -\ln r_i \quad (3.55)$$

Assim, obtemos

$$\frac{dr_i}{d\tau} = -e^{-\gamma_i} \left(\frac{d\gamma_i}{d\tau} \right) \quad e \quad \prod_{p=1}^{N_s} r_p^{n_{pj}} = \exp \left(- \sum_{p=1}^{N_s} n_{pj} \gamma_p \right) \quad (3.56)$$

Fazendo-se a substituição de (3.55) e (3.56) em (3.12),

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} \Omega_j + \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} \Omega_j \equiv f_{\gamma_i} \quad (3.57)$$

onde

$$\Omega_j = k_j (P/R_o T)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_{p=1}^{N_s} n_{pj} \gamma_p \right) \quad (3.58)$$

Na forma exponencial, resulta de (3.38), (3.39), (3.40) que o modelo matemático a ser integrado numericamente é da forma

$$F_i = \frac{d\gamma_i}{d\tau} - f_i(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{N_s}, T) = 0, \quad i = 1, \dots, N_s - 1 \quad (3.59)$$

$$F_z = 1 - \sum_{i=1}^{N_s} e^{-\gamma_i} = 0 \quad (3.60)$$

$$F_T = T - T^* - \sum_{q=1}^{N_s} g_q(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{N_s}) = 0 \quad (3.61)$$

onde

$$f_i = -e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} \Omega_j + \sum_{q=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{qj} \Omega_j, \quad (3.62)$$

$$\Omega_j = k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_{p=1}^{N_s} n_{pj} \gamma_p \right) \quad (3.63)$$

$$g_q = \frac{(I_p \mu_q - H_q^*) e^{-\gamma_q}}{\sum_{q=1}^{N_s} C_{pq}^* e^{-\gamma_q}}.$$

De maneira compacta

$$F = \frac{d\bar{\gamma}}{dt} - f(\bar{\gamma}, T) \quad (3.64)$$

$$F_1(\bar{\gamma}, T) = 0, \quad F_2(\bar{\gamma}) = 0 \quad (3.65)$$

onde

$$f = (f_1, f_2, \dots, f_{N_s-1}), \quad \bar{\gamma} = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{N_s-1}), \quad \gamma = (\bar{\gamma}, \gamma_{N_s}) \quad (3.66)$$

Observe-se que, no caso exponencial, é a equação diferencial da variável γ_i de menor valor que deve ser eliminada em cada passo da integração.

Uma primeira análise induz ao fato que a forma exponencial (3.57) é mais complexa e exige maior volume de cálculos do que a forma tradicional (2.40) ou (3.2).

No entanto, na realidade ocorre o contrário e isto pode ser verificado considerando os seguintes fatos:

i) O volume de cálculos das partes diretas das equações (3.2) e (3.57) é determinado pelos termos sob as somas. O termo detalhado da equação (3.2) é

$$A_j T^{n_j} \exp\left(-\frac{E_j}{R_0 T}\right) \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu''_{ij}}$$

que, com o objetivo de diminuir o volume computacional, pode ser apresentado na seguinte forma

$$\Phi_j = \exp\left(\ln A_j + n_j \ln T - \frac{E_j}{R_0 T}\right) \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu''_{ij}} \quad (3.67)$$

onde os valores $\ln A_j$ e $n_j \ln T$ podem ser calculados antecipadamente ou são comuns para todos os termos, logo não influenciam no volume de cálculo. O termo de (3.57) desenvolvido é

$$\Omega_j = \exp\left(\ln A_j + n_j \ln T - \frac{E_j}{R_0 T} + \bar{m}_j \ln\left(\frac{P}{R_0 T}\right) - \sum_{p=1}^{N_s} n_{pj} \gamma_p\right) \quad (3.68)$$

Comparando as expressões (3.67) e (3.68) evidenciamos que o termo Ω_j exige menor volume de cômputo.

ii) Quando a integração numérica das equações é realizada com métodos implícitos que envolvem o cálculo de Jacobianos, exige-se um volume computacional bastante grande (até 50% do total [52]) que se determina pelas derivadas dos termos: $\partial\Phi_j/\partial r_i$ ou $\partial\Omega_j/\partial\gamma_i$. Verifica-se que o termo da forma exponencial gera menor volume de cálculos com a taxa linear $\partial\Omega_j/\partial\gamma_i = -n_{ki}\Omega_j$, e a derivada para $\partial\Phi_j/\partial r_i$ é mais complexa.

OBSERVAÇÃO

Comumente, a cinética química dos meios gasosos utiliza o sistema das unidades não padronizadas: $[C] = g \cdot mol/cm^3$; $[P] = atm$; $[W_i] = g \cdot mol/(cm^3 \cdot s)$; $[E] = cal/(g \cdot mol)$ e $[R_0] = 1,987 cal/(g \cdot mol \cdot K)$. Ao mesmo tempo em que

as equações dos processos concomitantes (estado do gás, energia, etc.) utiliza-se o sistema internacional (SI). Então, devemos considerar esta dualidade na alteração do algoritmo de cálculo e no aplicativo.

4 MÉTODOS DE INTEGRAÇÃO DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS

A maior dificuldade associada à integração das equações da cinética química na combustão é que frequentemente se tem reativos intermediários, cuja vida útil é 10^{12} vezes mais curta que as substâncias iniciais relativamente inertes. Por exemplo, na combustão hidrogênio-ar o tempo de indução é da ordem de microssegundos, entretanto o tempo de formação de óxido nítrico é da ordem de milissegundos.

Estas constantes de tempo bastante diferentes fazem com que para assegurar a estabilidade numérica, o passo do tempo em métodos explícitos tipo Runge-Kutta seja extremamente pequeno, de modo que um número muito grande de passos de tempo (e correspondente tempo de CPU muito grande) são requeridos antes de que as substâncias iniciais sejam consumidas significativamente e são determinados pela menor constante de tempo.

Por outro lado, o tempo para todas as espécies químicas atingirem um estado próximo do equilíbrio é determinado pela maior constante de tempo. Quando as escalas de tempo são bastante grandes, o sistema de equações diferenciais é dito rígido (*stiff*). Esta rigidez das equações introduz muitos problemas numéricos, ainda para aplicativos implícitos. Vários artifícios algorítmicos devem ser utilizados simultaneamente para resolver sistemas rígidos sem introduzir enormes erros numéricos. A idéia chave é a do passo de tempo adaptativo, onde o aplicativo decide se aumenta ou diminui o passo seguinte.

O primeiro algoritmo que podia resolver corretamente equações rígidas foi introduzido por Gear ([26]) na década de 1970. Hoje em dia um aplicativo muito utilizado em processos químicos complexos como combustão e em microeletrônica é o CHEMKIN ([39]) que foi desenvolvido no Laboratório Americano Sandia.

Este aplicativo consiste de uma coleção de pacotes e bibliotecas de subrotinas que trabalham em conjunto para resolver problemas que envolvem cinética química de fase gasosa. A versão atual do CHEMKIN envolve os pacotes DASSL/DASPK para a solução de sistemas de equações diferenciais-algébricas de grande porte e DAEPACK para equações diferenciais-algébricas em que as equações algébricas ou variáveis algébricas são especificadas de maneira explícita.

Em geral, um sistema de equações é considerado operacionalmente rígido se sua solução numérica, por certos métodos, requer (talvez numa porção do intervalo de resolução) uma significativa redução do passo de integração para evitar instabilidade [36] ,[54]. Por exemplo, o sistema de equações:

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{d\tau} &= -1001y_1 + 999y_2 + 2 \\ \frac{dy_2}{d\tau} &= 999y_1 - 1001y_2 + 2\end{aligned}\quad (4.1)$$

com dados iniciais: $y_1(0) = 3$ e $y_2(0) = 1$, possui a solução exata dada por

$$y_1 = e^{-2000\tau} + e^{-2\tau} + 1; \quad y_2 = -e^{-2000\tau} + e^{-2\tau} + 1 \quad (4.2)$$

com autovalores: $\lambda_1 = -2000$, $\lambda_2 = -2$ e $|\lambda_{max}| = 2000$.

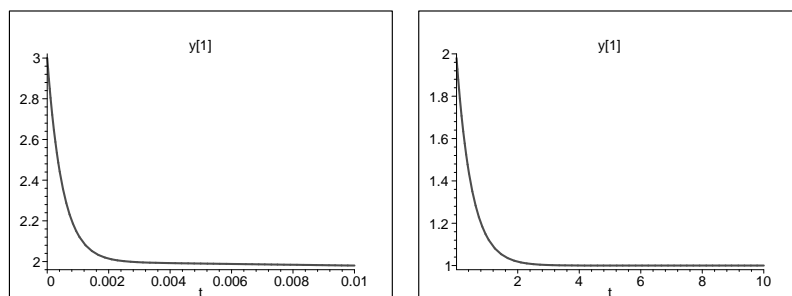


Figura 4.1: Solução y_1 muito perto do início (fase rígida) e próximo do equilíbrio (fase não rígida).

A solução possui dois componentes que dependem do tempo. Um deles dado pela exponencial $exp(-2000\tau)$, que se extingue durante um tempo muito pequeno

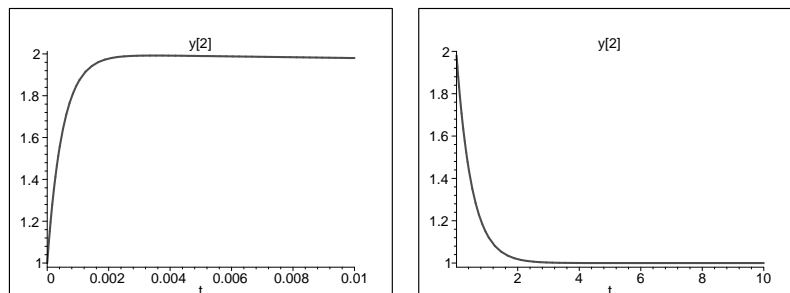


Figura 4.2: Solução y_2 muito perto do início e próximo do equilíbrio (fase não rígida).

$\tau = 0,01s$. O outro componente altera-se lentamente e apresenta-se na forma $exp(-2\tau)$, sendo que em 10 segundos, chega no ponto de equilíbrio ($y_1 = y_2 = 1$).

Isto ocorre na cinética química, quando o processo de combustão evolui até o equilíbrio químico e quando o mecanismo de transformações inclui reações com velocidades rápidas e lentas.

Para a resolução numérica bastante próxima à exata, é necessário utilizar um passo pequeno no intervalo de $\tau < 0,01s$, pois as transformações neste intervalo ocorrem rapidamente. Ao final deste intervalo seria interessante escolhermos um passo maior.

Este comportamento numérico sugere um passo de tempo adaptativo. Porém, os métodos explícitos aplicados ao sistema (4.1) obrigam a utilização de um passo pequeno em todo intervalo de integração ($h = 5 \times 10^{-4}s$). Portanto, é inevitável fazer 200 mil passos de integração o que pode ocasionar ineficiência no cálculo ou aumento sem controle do erro de arredondamento.

O conceito de método A -estável [36], [54], [78], relativo ao andamento numérico do comportamento assintótico de um sistema evolutivo linear assintoticamente estável, $y' = Ly$, $Re(\sigma(L)) < 0^1$, é um conveniente ponto de partida para o estudo de equações não lineares.

¹O conjunto de autovalores λ_j da matriz L é chamado de espectro e denotado por $\sigma(L)$.

Um método é A -estável quando o semi-plano complexo negativo ($Re(z) < 0$) está contido no domínio \mathcal{D} de estabilidade linear do método: ou seja, para $h = \Delta\tau$, $h\lambda_1, h\lambda_2, \dots, h\lambda_N$ estão em \mathcal{D} . Para uma equação não linear

$$y' = f(t, y), \quad \tau \geq \tau_o, \quad y(\tau_o) = y_o$$

onde f é diferenciável em relação a y , ambos vetores $N \times 1$, é usual requerer que no n -ésimo passo

$$h\lambda_1, h\lambda_2, \dots, h\lambda_N \in \mathcal{D}$$

onde $\lambda_1, \dots, \lambda_N$ são os autovalores da *matriz jacobiana*

$$J_n = \frac{\partial f(\tau_n, y_n)}{\partial y} = \left[\frac{\partial f_i(\tau_n, y_n)}{\partial y_j} \right].$$

Isto tem como embasamento supor que o comportamento local da equação diferencial é modelada pela sua equação variacional [6],

$$y' = y_n + J_n(y - y_n)$$

Segundo Lambert [54], um sistema de equações diferenciais é do tipo rígido se:

$$Re(\lambda_i) < 0 \quad \text{e um indicador} \quad T_v = \frac{\max |Re(\lambda_i)|}{\min |Re(\lambda_i)|} \gg 1.$$

Para o exemplo anterior, $T_v = 1000$. Este sistema tem propriedade de rigidez média. Para as equações de cinética química o valor de T_v poderá chegar a 1 milhão ou mais (rigidez grande). As equações rígidas podem ser resolvidas somente por métodos implícitos [26], [52], [54]. Um dos mais utilizados na integração numérica de equações rígidas é o *Método de Gear* [54].

O modelo cinético de combustão é dado por equações na forma $F = 0$ e a sua resolução por métodos tipo Newton requer o cálculo de jacobianos. Segue que uma importante ferramenta para a medição da rigidez e cálculo de valores por esquemas iterativos será a matriz jacobiana.

A seguir, uma breve descrição de métodos numéricos encontrados na literatura de combustão.

4.1 Métodos Numéricos sem o uso do Jacobiano

Os métodos numéricos para obter uma aproximação da solução do problema de valor inicial

$$y' = f(t, y), \quad y(a) = y_0, \quad a \leq t \leq b$$

são classificados em métodos de um passo, passo múltiplo, explícitos e implícitos [30], [54], [55]. Os métodos explícitos atualizam o valor da solução por simples substituição no esquema de integração do valor da solução no passo anterior (um passo) ou de mais de um valor anterior (passo múltiplo).

Já os métodos implícitos, além da substituição de valores do passo anterior, é necessário obter o valor atualizado resolvendo uma equação algébrica. Esta resolução é usualmente realizada através de métodos iterativos do tipo Newton que requerem o cálculo das derivadas (ou matriz jacobiana se f for vetor) como nos métodos de aproximação de Taylor de ordem n .

A implementação prática desses métodos força a integração numérica a proceder com passos que, em geral, devem variar de ponto a ponto se uma cota do erro previsto deve ser mantida. Pois, o trabalho computacional depende do tamanho do passo. Valores grandes do passo tornam o método eficiente ou instável e valores pequenos tornam o método ineficiente e instável devido aos erros de arredondamento. Daí que os métodos eficientes para controlar o tamanho de passo ótimo (nem muito grande nem muito pequeno) sejam do maior interesse.

Dentre os métodos numéricos explícitos usados para a integração numérica de equações diferenciais, têm-se os métodos de *Runge-Kutta* [13] e de *Adams-Basforth* [77]. No geral, observa-se que os métodos de Runge-Kutta explícitos aplicam-se raramente às equações da cinética química (somente para temperatura e pressões baixas) quando estas equações não são rígidas [62].

Os métodos de Runge-Kutta implícitos, apesar da possibilidade de serem aplicados na resolução dos problemas da cinética química, ainda não se encontram na bibliografia especializada de combustão.

Com relação aos métodos de Runge-Kutta, os métodos Adams exigem quase o mesmo volume de cálculo, sendo como regra mais precisos, porém exigem maior volume de memória. Além disso, nos métodos de Adams, é mais difícil alterar o passo durante o processo, enquanto que nos métodos de Runge-Kutta, ele pode ser alterado facilmente.

De acordo como número de passo do método, inicialmente são usados outros métodos para obter um número de valores iniciais para executar o procedimento de multipasso completo. Na prática, os métodos implícitos de Adams-Moulton são utilizados para melhorar (corrigir) aproximações obtidas por métodos explícitos (previsão), e, neste contexto, um método preditor-corretor não envolve o uso de jacobianos, uma vez que não é realizada inversão para obter o valor atualizado.

Considerando-se o fato de que os Métodos de Runge-Kutta e Adams são bastante conhecidos e discutidos na bibliografia, não faremos aqui uma descrição mais detalhada.

4.1.1 Métodos assintóticos

Na forma geral, uma equação da cinética química pode ser apresentada na seguinte forma

$$\frac{dy_i}{dt} = Q_i - l_i^{-1}y_i = f_i(y) \quad i = 1, \dots, N_s \quad (4.3)$$

onde: y_i denota a concentração da i -ésima espécie; N_s - número de espécies; Q_i a produção de espécie e l_i é uma grandeza inversa em relação à taxa de diminuição da i -ésima espécie e reflete o tempo de relaxação que mostra quão rapidamente a variável y_i consegue o estado de equilíbrio.

Por exemplo, a terceira equação do sistema apresentado após a equação (2.39) pode ser re-escrita na forma

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k_1^+ C_H C + k_3^- C_{OH} + k_4^- C_{OH} C_H + k_7^- C_{H_2O} C_H - C_{H_2} (k_1^- C + k_3^+ C_{O_2} + k_4^+ C_O + k_7^+ C_{OH}) \quad (4.4)$$

onde: $Q_{H_2} = k_1^+ C_H C + k_3^- C_{OH} + k_4^- C_{OH} C_H + k_7^- C_{H_2O} C_H$ e

$$l_{H_2} = (k_1^- C + k_3^+ C_{O_2} + k_4^+ C_O + k_7^+ C_{OH})^{-1}.$$

Ou seja, a equação (4.3) transforma-se em:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = Q_{H_2} - C_{H_2} l_{H_2}^{-1} \quad (4.5)$$

Se em (4.4), Q_i e l_i são constantes, então o sistema linear

$$y' = Q - Ly \quad (4.6)$$

com y é o vetor coluna de componentes y_i e Q , L as matrizes diagonais

$$Q = \text{diag}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{N_s}), \quad L = \text{diag}(l_1^{-1}, l_2^{-1}, \dots, l_{N_s}^{-1})$$

então, num passo $t + \Delta t$, a solução explícita, calculada pela fórmula de variação de parâmetros [33], vem dada em termos da matriz exponencial da matriz L

$$y(t + \Delta t) = e^{-L\Delta t} y(t) + (I - e^{-\Delta t L}) L^{-1} Q, \quad (4.7)$$

Isto sugere considerar o esquema

$$y^{n+1} = R(-L^n \Delta t) y^n + \delta t (I - R(-L^n \Delta t)) (-\delta t L^n)^{-1} Q^n \quad (4.8)$$

onde y^n é a aproximação de $y(t_n)$, $L^n = L(t^n)$, $Q^n = Q(t^n)$, e $R(z) = e^z$ ou uma aproximação apropriada de Padé como $R(z) = \frac{2+z}{2-z}$. A matriz L é um indicativo de quão rápido a espécie atinge o valor de equilíbrio. Se $Q_i \gg y_i/l_i$, é razoável supor que Q_i , l_i permanecem constantes para grandes mudanças em y_i .

Na abordagem assintótica [62], [87] as equações (4.3), caracterizadas por pequenos valores de l_i , são discretizadas por

$$\frac{y_{n+1} - y_n}{h} = \frac{Q_{n+1} + Q_n}{2} - \frac{y_{n+1} + y_n}{l_{n+1} + l_n} \quad (4.9)$$

onde: n - número do passo de integração; h - passo de integração.

Isolando-se y_{n+1} , segue

$$y_{n+1} = \frac{y_n (l_{n+1} + l_n - h) + \frac{h}{2} (Q_{n+1} + Q_n) (l_{n+1} + l_n)}{l_{n+1} + l_n + h}. \quad (4.10)$$

Esta fórmula é usada como corretor e como preditor é usada a expressão que decorre de congelar em (4.9) os valores de Q e l no passo n , ou seja

$$y_{n+1} = \frac{y_n (2l_n - h) + 2hQ_n l_n}{2l_n + h} \quad (4.11)$$

O método assintótico resulta estável e tende a aniquilar pequenas oscilações provocadas por pequenas grandezas de tempo.

Um dos problemas deste método é que ele não é conservativo em relação a y . A conservação não pode ser garantida em todo o intervalo de integração, por isso é que o desvio dessa conservação torna-se um bom critério de precisão. Foram desenvolvidas diferentes técnicas para garantir a conservação, que ainda não são satisfatórias. Para problemas em que é necessário a resolução com alta precisão, este método não é recomendado.

As suas vantagens são: não exigem cálculo e uso do Jacobiano ou qualquer operação matricial; são auto-inicializáveis, ou seja, para começar o cálculo não é necessário outros métodos, mas somente valores iniciais num passo pelo tempo; podendo ser aplicados juntamente com técnicas de estimação do tamanho do passo.

O método assintótico foi utilizado no software CHEMEQ [94], na modelagem de fluxos reagentes bidimensionais, onde as reações de cinética química são tratadas de forma simbólica para o cálculo das derivadas das equações (4.3).

4.1.2 Métodos exponenciais

Para a resolução de equações rígidas, são usados também métodos de ajustamento de funções [62]. Neste método, escolhe-se uma forma de função interpoladora com parâmetros livres. Estes parâmetros são determinados por algumas condições que se exigem para a solução da equação diferencial num passo de integração. Por exemplo, para a solução da equação $I' = f(t, I)$, escolhe-se como solução aproximada no intervalo $[t_n, t_{n+1}]$, a reta

$$I(\tau) = A + B\tau, \quad \tau = t - t_n \quad (4.12)$$

então, para determinar os dois parâmetros da reta de aproximação, exige-se, por exemplo, que $I(\tau)$ satisfaça as condições:

$$I(0) = y_n, \quad I(h) = y_{n+1}, \quad I'(0) = f_n = f(0, y_n), \quad (4.13)$$

Com este critério, obtém-se o *método de Euler* [54]:

$$y_{n+1} = y_n + hf_n \quad (4.14)$$

No trabalho [41] foi proposto o uso de funções exponenciais para a aproximação da solução de equações diferenciais ordinárias rígidas. Esta abordagem usa a idéia de que as soluções das equações da cinética química numa aritmética exata, envolvem o comportamento de funções exponenciais decrescentes até atingir o equilíbrio (veja-se o exemplo no início deste capítulo).

Como a aproximação de funções exponenciais através de funções polinomiais gera dificuldades de aproximação para grandes tempos, é conveniente considerar uma função de ajuste na forma exponencial com três parâmetros

$$I(\tau) = A + Be^{Z\tau} \quad (4.15)$$

onde os valores de A , B e Z precisam ser determinados. Com as condições (4.13) determinam-se A e B como função de Z , pelas fórmulas

$$A = y_n - \frac{f_n}{Z}; \quad B = \frac{f_n}{Z} \quad (4.16)$$

que conduz a

$$y_{n+1} = y_n + hf_n \left[\frac{e^{Zh} - 1}{Zh} \right] \quad (4.17)$$

O parâmetro Z pode ser escolhido como sendo:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{f'_n}{f_n}; && \text{método explícito} \\ Z &= \frac{1}{h_{n-1}} \ln \left(\frac{f_n}{f_{n-1}} \right); && \text{método explícito} \\ Z &= \frac{1}{h} \ln \left(\frac{f_{n+1}}{f_n} \right); && \text{método implícito} \\ Z &= \frac{1}{2} \left(\frac{f'_n}{f_n} + \frac{f'_{n+1}}{f_{n+1}} \right); && \text{método implícito} \end{aligned} \quad (4.18)$$

onde $f' \equiv \frac{d^2y}{dt^2}$

Outra abordagem para a resolução implícita das equações é a interpolação exponencial no método trapezoidal [5]:

$$y_{n+1} = y_n + h [\theta \cdot f_{n+1} + (1 - \theta) f_n] \quad (4.19)$$

onde o parâmetro θ depende de Z através da fórmula

$$\theta = \frac{1}{Zh} + \frac{1}{1 - \exp(Zh)} \quad (4.20)$$

De acordo com Radhakrishnan [68], os métodos exponenciais são, no mínimo, equivalentes pelo volume de cálculo e precisão ao método de Gear, que será discutido neste capítulo.

4.2 Métodos numéricos com o uso do Jacobiano

Na integração numérica das equações da cinética química, os métodos implícitos proporcionam uma simples correção na parte não rígida da integração e para a parte

rígida, a correção mais adequada é realizada como uso de métodos iterativos que envolvem o cálculo de jacobianos. Variados aplicativos como o CHEMKIN (a ser descrito na seguinte seção) tem como base o método de Gear [26], [62].

4.2.1 O método de Gear

Nos métodos de passo múltiplo, a mudança do passo de integração requer recalcular os dados de partida $(t_k, y_k, f_k, k = m : m - k)$ ou intrincados processos de interpolação, os quais reduzem a eficiência desses métodos de integração.

Para monitorar o erro local, a integração automática de Gear [26] também auxilia na escolha da melhor fórmula de passo múltiplo de um determinado alcance (um algoritmo com k passos no método de Gear é da ordem $O(h^{k+1})$).

O método de Gear é um método preditor-corretor de passo múltiplo, resolve as equações da cinética química detalhada basicamente de duas maneiras. Se as equações em alguma etapa de integração não são rígidas, então usam-se as fórmulas de Adams-Basforth-Moulton com iteração funcional. No corretor Adams-Moulton,

$$y_n = y_{n-1} + h \sum_{l=0}^{k-1} \beta_l f(t_{n-l}, y_{n-l}); \quad 1 \leq k \leq 12 \quad (4.21)$$

onde k é a ordem de precisão, $\sum_{l=0}^{k-1} \beta_l = 1$, $\beta_0 > 0$; o valor y_n é obtido iterando m vezes essa relação.

O valor inicial y_n^o é calculado por uma fórmula explícita de Adams-Bashforth. Observe-se que, nesta fase, o processo iterativo acima descrito, não requer o uso de operações matriciais com o jacobiano.

No caso de equações rígidas, a iteração acima pode perder as propriedades fortes de estabilidade dos métodos implícitos. Por isso, a iteração de Newton é usualmente parte essencial dos aplicativos para equações rígidas com métodos de múltiplo passo.

Neste caso, o valor de y no fim do passo de integração é determinado pelo processo iterativo de Newton

$$P \cdot [y_n^{(m+1)} - y_n^{(m)}] = y_n^{(m)} - a_n - h\beta_0 f(t_n, y_n^{(m)}) \quad (4.22)$$

onde P é a matriz que aproxima o Jacobiano:

$$P \approx I - h\beta_0 J \quad (4.23)$$

O esquema (4.22) distingue-se do processo tradicional iterativo de Newton. O jacobiano é calculado somente no início e nos passos onde é necessário realizar o seu recálculo. Este recálculo é realizado se a velocidade de convergência piora. Por isso a mesma matriz P é usada em todas as iterações de cada passo de integração e durante alguns passos.

Uma breve descrição mais analítica do método de Gear, pode ser encontrada em [89]. Nesta tese, o processo de interpolação em cada passo será realizado com splines.

4.2.2 Método no CHEMKIN

Para a integração do sistema de EDOs, o CHEMKIN [39] utiliza o método de Newton modificado, conforme descrito na seção anterior. O método de Newton determina uma seqüência de iterações ou soluções aproximadas que aproxima a verdadeira solução.

Denomina-se ϕ o vetor de soluções aproximadas, que, quando substituído nas equações governantes, geralmente não se anula, a menos que ϕ seja a solução. Em geral, as equações igualam-se a um vetor residual F . A meta é encontrar ϕ de modo que

$$F(\phi) = 0 \quad (4.24)$$

Os componentes do vetor ϕ são: temperatura do gás e do elétron; fração de massa das espécies gasosas; frações de superfície local em cada fase; frações molares das espécies na fase bulk e densidade da superfície local. O correspondente vetor F é composto pelos resíduos da equação da energia dos gases; da equação da energia do elétron e da equação da continuidade para as densidades de superfície local.

Sendo a estimativa inicial $\phi^{(0)}$ da solução suficientemente boa, o Método de Newton produz uma seqüência de iterações $\{\phi^{(n)}\}$ que converge para a solução das equações não lineares $F(\phi^{(n)}) = 0$. O algoritmo de Newton, na sua forma original, é dado por

$$\phi^{(n+1)} = \phi^{(n)} - \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{\phi^{(n)}}^{-1} F(\phi^{(n)}) \quad (4.25)$$

onde $\left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)$ é a matriz Jacobiana.

No CHEMKIN, o Método de Newton é amortecido por um fator $\lambda^{(n)}$, quando se avança um passo, ou seja,

$$\phi^{(n+1)} = \phi^{(n)} - \lambda^{(n)} (J^{(n)})^{-1} F(\phi^{(n)}) \quad (4.26)$$

$$\text{onde } 0 < \lambda^{(n)} < 1 \text{ e } J^{(n)} = \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{\phi^{(n)}}, \quad 1 < m \leq n.$$

4.2.3 Método de Rosenbrock

O tempo de integração de sistemas rígidos que descrevem o transporte e a química na atmosfera para modelos de poluição do ar é apresentado por Blom e Verwer, (2000) [7]. De acordo com os autores, estes sistemas são do tipo

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (uc) = \nabla \cdot (K\nabla c) + R(c), \quad c = c(x, t), c \in \mathbb{R}^m, x \in \Omega \subset \mathbb{R}^3 \quad (4.27)$$

onde: u é o termo de difusão que representa a turbulência atmosférica parametrizada; u e K são dados de maneira que o problema seja linear com relação a parte de transporte; c é um vetor de m concentrações dos “rastros” dos gases; R é o termo

de reação que introduz rigidez ao problema, pois o alcance do tempo de reações características na atmosfera é enorme.

O sistema (4.27) é discretizado no espaço em uma grade Euleriana, originando um grande sistema de EDOs que precisa ser integrado no tempo.

Denotando o sistema semi-discreto obtido pela discretização espacial de (4.27) por

$$\dot{w} = F(w) \equiv F_A(w) + F_D(w) + F_R(w) \quad (4.28)$$

onde a função F é particionada em $F_A(w)$, $F_D(w)$ e $F_R(w)$ tal que $\dot{w} = F_A(w)$ contém todos os termos de advecção estendido com termos de difusão horizontal. $F_A(w)$ desacopla em m subsistemas, um para cada espécie; $\dot{w} = F_D(w)$ contém somente termos de difusão vertical; $\dot{w} = F_R(w)$ contém todas as reações químicas com emissão e deposição.

O método de Rosenbrock para resolver sistemas completos do tipo (4.28) é dado por

$$\begin{aligned} w_{n+1} &= w_n + \frac{1}{2}k_1 + \frac{1}{2}k_2, \\ (I - \gamma\tau A)k_1 &= \tau F(w_n), \\ (I - \gamma\tau A)k_2 &= \tau F(w_n + k_1) - 2\gamma\tau A k_1 \end{aligned} \quad (4.29)$$

onde : A é a matriz Jacobiano e $(I - \gamma\tau A) = (I - \gamma\tau F'_D(w_n))(I - \gamma\tau F'_R(w_n))$.

O tratamento de $(I - \gamma\tau A)$ é feito pela fatorização aproximada; a advecção explicitamente e difusão vertical e a linearidade química implicitamente. Este método é de segunda ordem consistente e evita o problema da rigidez transiente na solução química.

5 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DA CINÉTICA QUÍMICA

5.1 O método θ como esquema numérico de integração

As equações (3.57) são rígidas (*stiff*) [39] e para sua integração numérica são usados métodos implícitos [54], [62]. O mais popular entre eles é o método de Gear [26] que é semelhante ao método de Pirumov ou método θ [36], [66], em relação à integração das equações rígidas.

Para o problema de valor inicial

$$\frac{d\gamma}{dt} = f(\gamma) \quad (5.1)$$

$$\gamma(t_o) = \gamma_o \quad (5.2)$$

com $\gamma = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{N_s})$, $f = (f_1, f_2, \dots, f_{N_s})$ o método θ (*theta-method*), que é conhecido como o método ponderado, é dado por

$$\frac{\gamma^{n+1} - \gamma^n}{h} = \theta f(\gamma^n) + (1 - \theta) f(\gamma^{n+1}) \quad (5.3)$$

onde: n é o número do passo; $\theta \in [0, 1]$ é o parâmetro de relaxação e γ^n, γ^{n+1} são os valores de γ no começo e no fim do passo de integração $h = \Delta t$.

Geometricamente, a inclinação da solução é dada por uma combinação linear das derivadas nos pontos extremos de cada intervalo de integração. O método é explícito somente para $\theta = 1$. Para outros valores do parâmetro: $0 \leq \theta < 1$ o método é implícito. Em particular, para $\theta = \frac{1}{2}$ tem-se o método do trapézio.

O método θ é um exemplo de uma abordagem geral para o desenho de algoritmos em que a intuição geométrica é substituída pela expansão de Taylor e, segundo o parâmetro θ , o monitoramento da ordem do erro local. A diferença entre a solução

exata e a fornecida pelo método θ em $t = t_n$ é dada por

$$\begin{aligned} \gamma(t_{n+1}) - \gamma(t_n) - h [\theta f(\gamma(t_n)) + (1 - \theta) f(\gamma(t_{n+1}))] = \\ \left(\theta - \frac{1}{2}\right) h^2 \gamma''(t_n) + \left(\frac{1}{2}\theta - \frac{1}{3}\right) h^3 \gamma'''(t_n) + O(h^4) \end{aligned}$$

Então, o erro numérico, $e_n = \gamma(t_n) - \gamma^n$, é dado por

$$e_{n+1} = e_n + \theta[f(\gamma(t_n) + e_n) - f(\gamma(t_n))] + (1 - \theta)f(\gamma(t_{n+1}) + e_{n+1})$$

Sendo

$$J = \left[I - (1 - \theta) \frac{\partial(f(\gamma(t_{n+1})))}{\partial \gamma} \right] \quad (5.4)$$

uma matriz não singular para $h > 0$ suficientemente pequeno, segue do teorema da função implícita que

$$e_{n+1} = e_n + \left(\theta - \frac{1}{2}\right) h^2 \gamma''(t_n) - \frac{1}{12} h^3 \gamma'''(t_n) + O(h^4).$$

O método é de segunda ordem para o trapézio ($\theta = \frac{1}{2}$) e de primeira ordem nos outros casos ($\theta \neq \frac{1}{2}$). A escolha do θ diferente de 1 e de 1/2 obedece ao fato que, como o erro numérico é concentrado no termo principal de sua expansão de Taylor e o passo h nunca atinge no computador o valor 0, pode-se controlar a contribuição dos termos.

Por exemplo, para $\theta = 2/3$ eliminam-se termos de ordem $O(h^3)$ e mantêm-se os de $O(h^2)$. Pirumov [66] utilizou $\theta = 0,4$, o que permitiu reduzir passo a passo, no andamento da integração, a influência dos erros nos dados iniciais (o que freqüentemente ocorre nos problemas da cinética química) e, nesse caso, a ordem do método é quase h^2 . Na prática, existe uma troca entre estabilidade e a exatidão de segunda ordem do método.

A função de estabilidade R é obtida aplicando o método θ ao sistema linear $\gamma' = A\gamma$, A assintoticamente estável. Decorre $u_j = R(\lambda\Delta t)\gamma_o$ onde

$$R(z, A) = (I + (1 - \theta)A)(I - \theta A)^{-1} \quad (5.5)$$

A condição $|R(z, V)| < 1$, $A = V\Lambda V^{-1}$, Λ diagonal¹ determina o domínio de estabilidade linear \mathcal{D} . Pode ser estabelecido que o método θ é A -estável se, e somente se $0 \leq \theta \leq \frac{1}{2}$. Neste intervalo de θ , pode-se escolher o passo h (ao menos para sistemas lineares) sobre considerações de precisão somente, sem prestar atenção a restrições de estabilidade.

Para o método Euler retrasado, dado pela relação

$$\gamma_{n+1} = \gamma_n + hf(\gamma_{n+1})$$

a solução pode ser obtida de maneira aproximada por iteração. Fazendo $\gamma^{n+1}[0] = \gamma_o$, podemos utilizar

- Iteração direta

$$\gamma^{n+1}[j+1] = \gamma_n + hf(\gamma^{n+1}[j])$$

- Newton–Raphson

$$\gamma^{n+1}[j+1] = \gamma^n[j+1] - h [I - J(\gamma^{n+1}[j])]^{-1} (\gamma^{n+1}[j] - \gamma^n - hf(\gamma^{n+1}[j]))$$

- Newton–Raphson modificado

$$\gamma^{n+1}[j+1] = \gamma^n[j+1] - h [I - J(\gamma^n)]^{-1} (\gamma^{n+1}[j] - \gamma^n - hf(\gamma^{n+1}[j]))$$

onde $J = \left(\frac{\partial f_j}{\partial \gamma_i} \right)$ denota a matriz jacobiana da função f .

5.2 O algoritmo de cálculo

As equações (3.60) e (3.61) já estão prontas para aplicar o método de Newton. De (5.3), em cada passo, têm-se as equações

$$F_{\gamma_i}^{n+1} = \gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n - h [\theta f_i(\gamma^n) + (1 - \theta) f_i(\gamma^{n+1})] = 0 \quad (5.6)$$

¹A forma de Jordan pode ser utilizada no caso de matrizes defetivas.

para a atualização de cada componente γ_i do vetor γ .

Com o uso do método de Newton, segue que as grandezas γ_i^{n+1} e T^{n+1} são incógnitas determinadas, em cada passo de integração, com alguma aproximação inicial nula de $\gamma_i^{n+1,0}$, $T^{n+1,0}$, pelas equações

$$\left[\frac{\partial F_\eta}{\partial x_i} \right] \Delta x_i^{m+1} = -F_\eta^m; \quad i = 1, \dots, (N_s + 1) \quad (5.7)$$

onde m é o número de iterações; $F_\eta = F_{\gamma_j}, F_z, F_T$ e $x_i = \gamma_i, T$.

De maneira compacta

$$J \Delta x^{m+1} = -F^m, \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} F &= (F_{\gamma_1}, \dots, F_{\gamma_{N_s-1}}, F_z, F_T), \\ J &= \frac{\partial F}{\partial x}, \quad x = (\gamma_1, \dots, \gamma_{N_s}, T) \end{aligned} \quad (5.9)$$

As derivadas parciais do sistema (3.59), (3.60) e (3.61) com relação à γ_k e T são:

$$\frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} = \delta_i^k + h(1 - \theta) \left[e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{kj} \Omega_j \right]; \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial T} &= h(1 - \theta) \left[e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. \sum_{p=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) \right]; \quad (5.11) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F_z}{\partial \gamma_k} = e^{-\gamma_k}; \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial F_z}{\partial T} = 0 \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial T} = 1; \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} = \frac{(I_p \mu_k - H_k^*) r_k - C_{pq}^* r_k (T - T^*)}{\sum_{q=1}^{N_s} C_{pq}^* r_q}; \quad r_k = e^{-\gamma_k} \quad (5.15)$$

onde δ_i^k é o símbolo de Kronecker.

Habitualmente durante a integração, o Jacobiano J , com suas linhas,

$$J_i = \left(\frac{\partial F_{\gamma_1}}{\partial \gamma_i}, \dots, \frac{\partial F_{\gamma_{N_s-1}}}{\partial \gamma_i}, \frac{\partial F_z}{\partial \gamma_i}, \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_i} \right), i = 1, \dots, N_s - 1$$

$$J_T = \left(\frac{\partial F_{\gamma_1}}{\partial T}, \dots, \frac{\partial F_{\gamma_{N_s-1}}}{\partial T}, \frac{\partial F_z}{\partial T}, \frac{\partial F_T}{\partial T} \right),$$

uma vez calculado, é usado em alguns passos (esquema “congelado”) reduzindo o volume computacional.

No nosso modelo de combustão em um reator adiabático, no algoritmo, são usados os indicadores de cálculo e valores dos parâmetros de controle apresentados em Krioukov, et al (2003) [46].

- o número de iterações (m_n) no n -ésimo passo;
- a diferença máxima $\max |\Delta x_i^{m+1}/x_i^n|$ entre as iterações no método de Newton;
- a alteração máxima $\max |(x_i^{n+1} - x_i^n)/x_i^n|$ de x_i num passo de integração;
- o número de passos (I_J) sem o recálculo do Jacobiano.

Os parâmetros de controle do passo de integração e também do volume e da precisão dos cálculos são:

- a alteração admissível (Δx) das incógnitas para aumentar o passo;
- o erro admissível (ϵ_N) para terminar as iterações num passo;
- o número máximo admissível de iterações (m_p);
- o número mínimo admissível (J_2) do índice I_J para aumentar o passo;
- o número de iterações admissíveis (m_a) para conservar o Jacobiano.

O processo iterativo num passo termina se $m_n > m_p$ ou $\max |\Delta x_i^{m+1}/x_i^n| < \epsilon_N$.

O Jacobiano é recalculado no n -ésimo passo se $m_n > m_a$.

O passo de integração aumenta se $m_n \leq m_a$; $\max |\Delta x_i^{m+1}/x_i^n| < \epsilon_N$; $I_J > J_2$ e $\max |(x_i^{m+1} - x_i^n)/x_i^n| \leq \Delta_x$.

O passo de integração diminui sempre que $\max |(x_i^{m+1} - x_i^n)/x_i^n| > 3\Delta_x$ ou $\max |\Delta x_i^{m+1}/x_i^n| > 3\epsilon_N$.

Nos demais casos, o passo de integração conserva-se.

Para calcular o incremento (Δx_i^{m+1}) no sistema de equações algébricas lineares (5.8) é utilizado a decomposição LU, [18], [19], [29], [54], [77].

5.3 Método de integração com splines quadráticos

Com o objetivo de reduzir o volume computacional, foi testado junto com o esquema (5.6) o método de integração com splines quadráticos [70].

As variáveis γ_i em cada passo de integração (τ_n, τ_{n+1}) nos $(n + 1)$ passos, são obtidos, por colocação nos pontos extremos, com a expressão

$$\gamma_i^{n+1}(\tau) = \tilde{a}_i^{n+1} + \tilde{b}_i^{n+1}\tau + \tilde{c}_i^{n+1}\tau^2 \quad (5.16)$$

ou normalizando:

$$\gamma_i^{n+1}(\bar{\tau}) = a_i^{n+1} + b_i^{n+1}\bar{\tau} + c_i^{n+1}\bar{\tau}^2 \quad (5.17)$$

onde: $\bar{\tau} = (\tau - \tau_n)/h_{n+1}$; $0 \leq \bar{\tau} \leq 1$ e $\gamma_i^{n+1}(0) = \gamma_i^n$; $\gamma_i^{n+1}(1) = \gamma_i^{n+1}$ são valores de γ_i no início e no fim do passo $h_{n+1} = (\tau_{n+1} - \tau_n)$; a_i^{n+1} ; b_i^{n+1} ; c_i^{n+1} são coeficientes polinomiais que é necessário determinar.

Duas versões para este método são aqui analisadas, ou seja, o método de spline-integração sem correção (*SK*) e o método de spline-integração com correção (*CK*) [21].

5.3.1 Spline-integração sem correção (SK)

Admitimos que nos limites entre os passos, as variáveis γ_i e suas primeiras derivadas são iguais, conforme figura 5.1, ou seja,

$$\gamma_i^n(1) = \gamma_i^{n+1}(0) \quad \text{e} \quad \frac{\partial \gamma_i^n(1)}{\partial \tau} = \frac{\partial \gamma_i^{n+1}(0)}{\partial \tau} \quad (5.18)$$

donde obtemos

$$a_i^{n+1} = a_i^n + b_i^n + c_i^n \quad \text{e} \quad b_i^{n+1} = (b_i^n + 2c_i^n) \cdot \frac{h_{n+1}}{h_n} \quad (5.19)$$

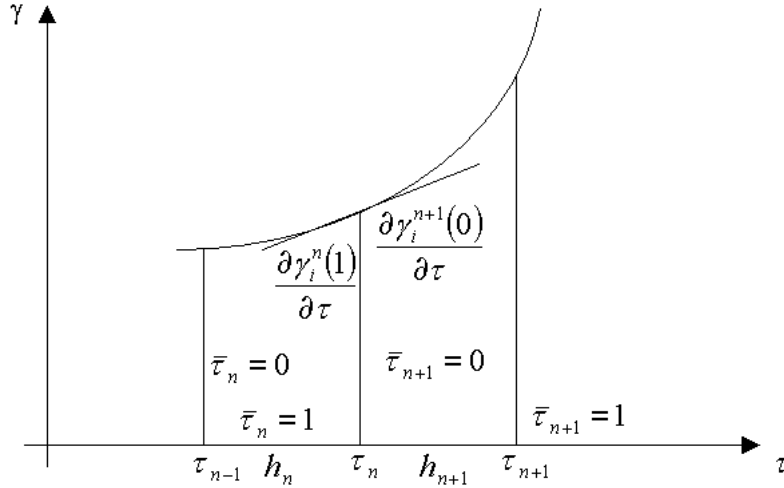


Figura 5.1: Esquema do método spline-integração sem correção

Assim, no início da integração os valores a_i^{n+1} , b_i^{n+1} são conhecidos. Então na resolução das equações, somente o coeficiente c_i^{n+1} é incógnita e as equações (3.59) podem ser reescritas, com relação à normalização $\bar{\tau} = (\tau - \tau_n) / h_{n+1}$, na forma

$$\frac{d\gamma_i^{n+1}(\bar{\tau})}{d\bar{\tau}} = h_{n+1} f_i(\gamma^{n+1}(\bar{\tau})) \quad (5.20)$$

onde $\gamma^{n+1} = (\gamma_1^{n+1}, \dots, \gamma_{N_s}^{n+1})$. Impondo que a equação (5.20) é satisfeita nos pontos τ_{n+1} (ou seja, $\bar{\tau}_{n+1} = 1$), e derivando os seus termos à esquerda e reduzindo os termos à direita, obtemos o sistema:

$$F_{c_i}^{n+1} \equiv b_i^{n+1} + 2c_i^{n+1} - h_{n+1} f_i(c^{n+1}) = 0 \quad (5.21)$$

onde $c^{n+1} = (c_1^{n+1}, c_2^{n+1}, \dots, c_{N_s}^{n+1})$

O sistema (5.21) é resolvido em cada passo junto com as equações (3.60) e (3.61).

Na resolução do sistema (5.21) também é usado o método de Newton-Raphson e para calcular o Jacobiano, obtêm-se as derivadas parciais

$$\frac{\partial F_{c_i}}{\partial c_k} = 2\delta_i^k + h_{n+1} \left[e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{kj} \Omega_j \right]; \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{c_i}}{\partial T} = h \left[e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) - \right. \\ \left. \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) \right] \quad (5.23) \end{aligned}$$

As outras derivadas não se alteram porque $\partial \gamma_i / \partial c_k = \delta_i^k$. Os valores iniciais $c_{i,0}^{n+1}$ para começar a integração no passo $(n+1)$ podem ser determinadas por

$$c_{i,0}^{n+1} = c_i^n \left(\frac{h_{n+1}}{h_n} \right)^2 \quad (5.24)$$

extrapolando a segunda derivada do intervalo (τ_{n-1}, τ_n) para o intervalo (τ_n, τ_{n+1}) .

5.3.2 Spline-integração com correção (CK)

Nesta versão, propõe-se que depois da resolução do sistema (3.59), (3.60) e (3.61) pelo procedimento *SK* e determinação dos valores b_i^{n+1} , c_i^{n+1} , γ_i^{n+1} realiza-se a correção dos coeficientes b_i^{n+2} ao considerar que entre os passos as variáveis γ_i e suas derivadas variam, ou seja, a condição (5.18) não é satisfeita. Ao invés da fórmula (5.19), usam-se os coeficientes b_{ic}^{n+2} que se calculam executando a interpolação através do polinômio quadrático:

$$\gamma_i = p_i + q_i (\tau - \tau_{n-1}) + s_i (\tau - \tau_{n-1})^2 \quad (5.25)$$

pelos pontos $(\tau_i^{n-1}, \gamma_i^{n-1})$, (τ_i^n, γ_i^n) , $(\tau_i^{n+1}, \gamma_i^{n+1})$. Esta correção é realizada desde o início do processo, sendo que para a interpolação inicial, introduzimos um ponto fictício ($n = -1$), considerando $\gamma_{-1} = \gamma_0$ e $h_{-1} = h_0$.

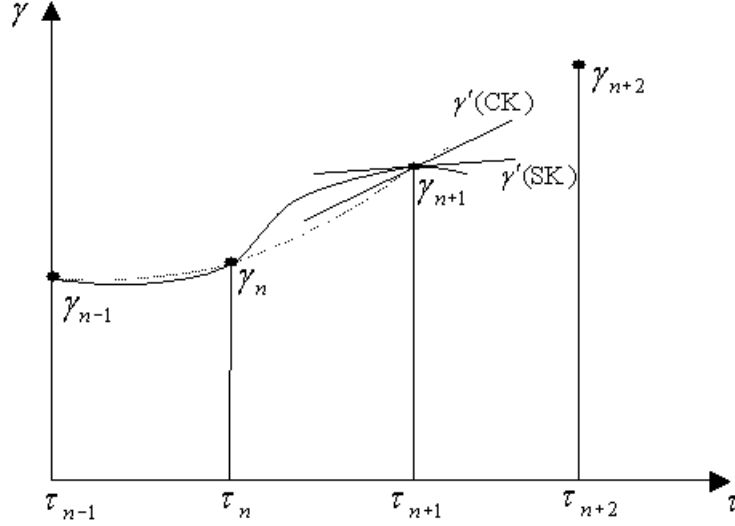


Figura 5.2: Esquema do método de spline-integração com correção

Para estes pontos temos as equações

$$p_i = \gamma_i^{n-1} \quad (5.26)$$

$$p_i + q_i h_n + s_i h_n^2 = \gamma_i^n \quad (5.27)$$

$$p_i + q_i (h_n + h_{n+1}) + s_i (h_n + h_{n+1})^2 = \gamma_i^{n+1} \quad (5.28)$$

onde p_i , q_i e s_i são necessários determinar.

Daqui obtemos

$$s_i = \frac{\left(\frac{h_n}{h_{n+1}} (\gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n) - \gamma_i^n + \gamma_i^{n-1} \right)}{(h_n^2 + h_{n+1} h_n)} \quad (5.29)$$

$$q_i = \frac{(\gamma_i^n - \gamma_i^{n-1} - s_i h_n^2)}{h_n} \quad (5.30)$$

Sendo

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial \tau} = q_i + 2s_i (h_n + h_{n+1}) \quad (5.31)$$

resulta

$$b_{ic}^{n+2} = (q_i + 2s_i (h_n + h_{n+1})) / h_{n+2} \quad (5.32)$$

O valor $c_{i,0}^{n+2}$ para a primeira iteração no passo h_{n+2} determina-se pela fórmula (5.24) substituindo n por $(n + 1)$.

5.4 Comparação das condições de convergência entre o método θ e o método de spline-integração

Para a integração, as equações (3.57) consideram-se em cada passo as formas algébricas, a saber:

- na equação (5.6) para método θ ;

- na equação (5.21) para o método de spline-integração, com a aplicação posterior do esquema de Newton-Raphson.

O método de Newton para achar as raízes de $F(x) = 0$, $F = [F_i]$ e $x = [x_i]$ vetores $N \times 1$, é um esquema iterativo

$$x_{k+1} = \Phi(x_k), \quad (5.33)$$

$$\Phi(\xi) = \xi - J^{-1}(\xi)F(\xi), \quad (5.34)$$

$$J = \frac{\partial F}{\partial \xi} = \left[\frac{\partial F_i}{\partial \xi_j} \right] \quad (5.35)$$

em que o ponto fixo $x = \Phi(x)$ é a solução da equação, ou seja, $F(x) = 0$. O esquema será sempre convergente quando Φ for uma contração [16], [63], [77]. Este é o caso quando para alguma norma matricial subordinada [23] se tiver $\left\| \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right\| < 1$. Por outro lado,

$$\Phi(\xi + h) - \Phi(\xi) = \nabla(\xi - J^{-1}(\xi)F(\xi))h + o(\|h\|^2) = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} h + o(\|h\|^2) \quad (5.36)$$

com $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$ tendo a k -ésima coluna

$$J^{-1} \frac{\partial J}{\partial \xi_k} J^{-1} F = J^{-1} \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial \xi_k \partial \xi_j} \right) J^{-1} F.$$

De maneira compacta

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)^{-1} \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)^{-1} F.$$

Para o nosso modelo de um reator adiabático, em termos das componentes, a condição suficiente de convergência é

$$\left\| F_{\eta_q} (F_{\eta_i})_{x_p, x_q} \left[\left\{ \frac{\partial F_{\eta p}}{\partial x_k} \right\}^{-1} \right]^2 \right\| = M < 1; \quad (5.37)$$

onde $x_k = \{\gamma_k, T\}$ no método θ e $x_k = \{c_k, T\}$ no método spline CK ; $\eta = \{\gamma, z, T\}$ para método θ ; $\eta = \{c, z, T\}$ para método spline CK .

A convergência ocorre mais rapidamente quanto menor for o valor de M . Se M_θ denota a norma para método θ e M_{CK} a norma para o método spline CK , então, se for válida a relação $M_{CK} < M_\theta$, o método de spline-integração em princípio exige um menor número de iterações em cada passo de integração. Então, é necessário avaliar e comparar os termos nas normas M_{CK} e M_θ . Primeiramente observamos que F_z , F_T e as derivadas:

$$\frac{\partial F_z}{\partial x_k}, \quad \frac{\partial F_T}{\partial x_k}, \quad \frac{\partial^2 F_z}{\partial x_p \partial x_k}, \quad \frac{\partial^2 F_T}{\partial x_p \partial x_k} \quad (5.38)$$

são iguais para ambos os métodos.

Por exemplo, das equações (5.12) obtemos:

$$\frac{\partial^2 F_z}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k} = \frac{\partial^2 F_z}{\partial c_q \partial c_k} = -\delta_k^q e^{-\gamma_k}, \quad \frac{\partial^2 F_T}{\partial T \partial \gamma_k} = \frac{\partial^2 F_T}{\partial T \partial c_k} = 0 \quad (5.39)$$

e das equações (5.11) e (5.23) deduzimos

$$\frac{\partial^2 F_{\gamma_i}}{\partial T \partial \gamma_k} = h(1-\theta) \left[e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (\delta_i^k - n_{ij}) \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) - \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) \right] \quad (5.40)$$

$$\frac{\partial^2 F_{c_i}}{\partial T \partial c_k} = h \left[e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (\delta_k^i - n_{ij}) \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) - \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_0 T^2} \right) \right] \quad (5.41)$$

Em seguida, determinamos as derivadas $\frac{\partial^2 F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k}$. Usando as equações (5.10) obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k} &= \frac{\partial}{\partial \gamma_q} \left\{ \delta_i^k + h(1-\theta) \left[e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{kj} \Omega_j \right] \right\} \\ &= h(1-\theta) \frac{\partial}{\partial \gamma_q} \left\{ \delta_i^k e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} \Omega_j - e_i^\gamma \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} n_{kj} \Omega_j - \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{kj} \Omega_j \right\} \\ &= h(1-\theta) \left\{ \delta_i^k \delta_i^q e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} \Omega_j + \delta_i^k e_i^\gamma \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (-n_{kj}) \Omega_j - \right. \\ &\quad \left. \delta_i^q e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} n_{kj} \Omega_j + e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} n_{kj} n_{qj} \Omega_j + \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{kj} n_{qj} \Omega_j \right\} \\ \frac{\partial^2 F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k} &= h(1-\theta) \left\{ e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (\delta_i^k \delta_i^q - \delta_i^k n_{qj} - \delta_i^q n_{kj} + n_{kj} n_{qj}) \Omega_j + \right. \\ &\quad \left. \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{kj} n_{qj} \Omega_j \right\} \quad (5.42) \end{aligned}$$

Por analogia, usando as equações (5.22) e considerando que $\frac{\partial \gamma_i}{\partial c_k} = \delta_i^k$ é que as derivadas $\frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k}$ distinguem-se de $\frac{\partial F_{c_i}}{\partial c_k}$ pelos termos δ_i^k , $2\delta_i^k$ e $h(1-s)$, h concluímos que $\frac{\partial^2 F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k} = (1-\theta) \frac{\partial^2 F_{c_i}}{\partial c_q \partial c_k}$.

Notemos que $c_i < \gamma_i$, de fato, em uma zona de extrapolação curta (para h pequeno) uma função γ_i aproxima-se bem de forma linear, com termo não-linear ($c\bar{\tau}^2$) insignificante, já para h grande, o termo $c\bar{\tau}^2$ (no final de cada passo $\bar{\tau} = 1$ e $c\bar{\tau}^2 = c$) seria grande, mas para garantir a estabilidade do cálculo o passo de integração (h) é sempre pequeno.

Considerando que as matrizes $\left| \frac{\partial F_\eta}{\partial \gamma_i} \right| \approx \left| \frac{\partial F_\eta}{\partial c_i} \right|$ e $\Delta c_i < \Delta \gamma_i$ (pois $c_i < \gamma_i$), a partir da equação (5.7) podemos concluir que, para passos de integração pequenos, $F_{c_i} \leq F_{\gamma_i}$ [46].

Mas, pelas equações (5.10), pode-se constatar que $\frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} < \frac{\partial F_{c_i}}{\partial c_k}$. No resultado, considerando as aplicações acima apresentadas, pode-se constatar que $M_\theta > M_{CK}$ até para $h \rightarrow 0$ obtemos $M_\theta = 4(1 - \theta) M_{CK}$, ou seja, o método de spline-integração converge mais rápido do que o método θ .

5.5 Algoritmo de cálculo dos autovalores

Os autovalores do Jacobiano $\partial f_\gamma / \partial \gamma$ das equações da cinética química na forma exponencial (3.57) são usados amplamente na análise de estabilidade de um esquema numérico, na determinação da taxa de rigidez (*stiffness*), na redução dos mecanismos das reações [38], [53], [80] e também para avaliar a velocidade de convergência do método de integração [26], [54].

A matriz jacobiana

$$J_{en} = \delta_i^k - h(1 - \theta) \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k}, \quad (5.43)$$

que provém do método de Newton (veja-se (5.4)), na integração das equações de cinética pelo método θ [66], e cujos autovalores caracterizam as propriedades do processo de combustão, inclui a parcela obtida derivando o lado direito das equações

$$(3.57) \quad \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} = J_{de}^{\gamma} = e^{\gamma_i} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_{p=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{2m_c} \nu_{pj} n_{kj} \Omega_j \quad (5.44)$$

$$i, k = 1 \dots, N_s.$$

Por isso não é preciso fazer os cálculos complementares para determinar J_{de}^{γ} . Ademais, de acordo com o método θ , a matriz J_{en} , é calculada somente em alguns passos de integração (e não em cada passo). Conseqüentemente, não se exige grande memória computacional para gravar todas as matrizes J_{de}^{γ} num arquivo separado. Este arquivo forma os dados iniciais para um código que trata cada matriz J_{de}^{γ} e calcula os seus autovalores λ_i .

A figura (5.3) apresenta o fluxograma de determinação dos autovalores das equações de cinética química.

Na determinação dos autovalores, é suficiente conhecer os mais importantes do ponto de vista do aplicativo, conforme segue:

- autovalor negativo de módulo máximo - $\lambda_{max} = Max |\lambda_i|$.
- autovalor negativo de módulo mínimo - $\lambda_{min} = Min |\lambda_i|$.
- autovalor máximo entre os autovalores positivos λ^+ .
- módulo máximo da parte real dos autovalores complexos $Re(\lambda_c)$.
- módulo máximo da parte imaginária dos autovalores complexos $Im(\lambda_c)$.

Os algoritmos para o cálculo de autovalores são usualmente divididos em métodos diretos e métodos iterativos. Os métodos diretos são usualmente utilizados para matrizes densas. A técnica principal, utilizada na prática, é a iteração QR e suas variantes que envolvem translações, apesar de estar em aberto o problema de criar um algoritmo numericamente estável, globalmente convergente e rápido.

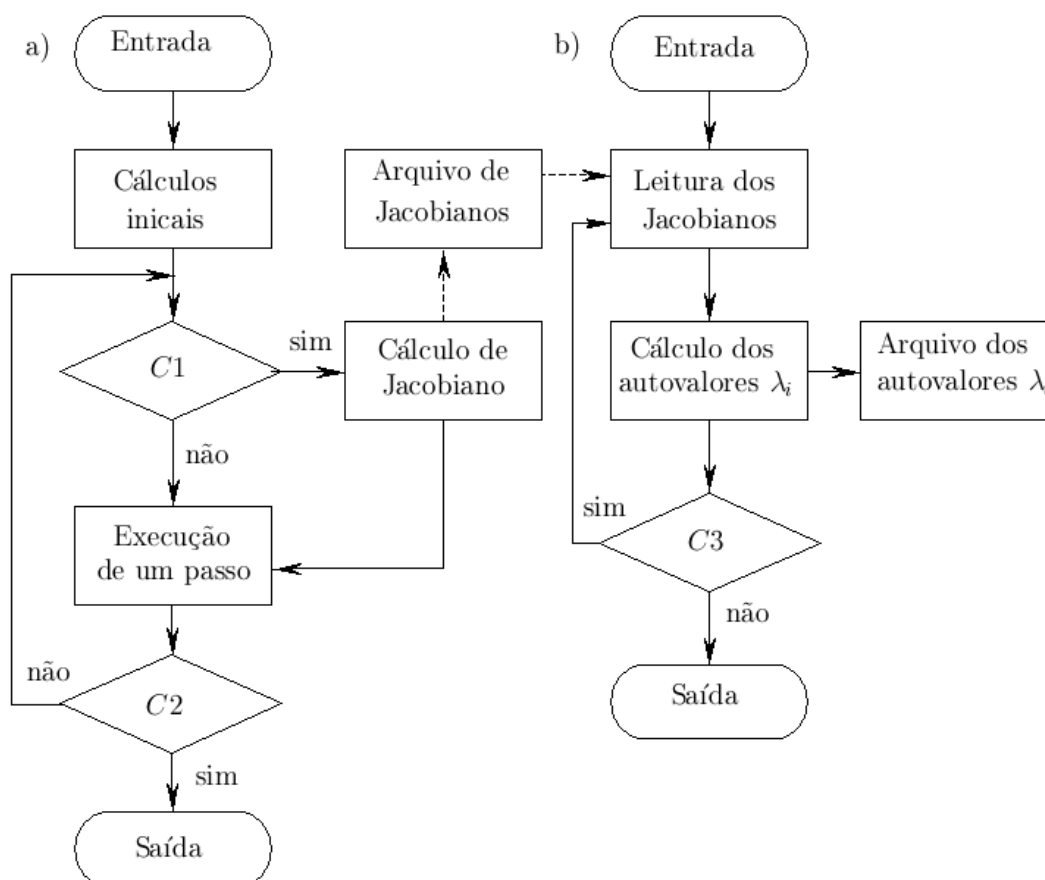


Figura 5.3: Fluxogramas dos códigos: a - código principal; b - código de cálculo dos autovalores. $C1$ - precisa recalcular o Jacobiano? $C2$ - foi alcançado o fim de intervalo de integração? $C3$ - precisa tratar mais um Jacobiano?

Já os métodos iterativos são usualmente utilizados com matrizes esparsas e proporcionam somente um subconjunto de autovalores. Sua convergência depende fortemente sobre a natureza das componentes da matriz.

Das equações da cinética química, os jacobianos envolvidos são matrizes reais cheias e não simétricas. Nesta tese, a ordem das matrizes envolvidas nas simulações é 10(meio reagente simples) e 30(meio reagente complexo), sendo que a ordem da matriz depende do número de substâncias envolvidas. Por isso, consideramos o algoritmo QR como sendo o mais apropriado para o nosso trabalho. Ele utiliza a redução de Hessemberg com matrizes refletoras de Householder e translações [19], [29], [67]. Outros métodos, tipo Krylov e Arnoldi, podem ser encontrados em [75].

5.6 Descrição resumida do aplicativo

Nesta tese, a integração do sistema de EDOs é realizada através de um aplicativo escrito em linguagem Fortran, desenvolvido inicialmente por Krioukov, 1997 [49] para o método θ . Este aplicativo denominado *ERD* é universal em relação às reações e às substâncias reagente e contém como integradores o método dos splines e o método θ . As propriedades termodinâmicas, mecanismos de reações químicas e constantes da equação de *Arrhenius* são obtidos a partir de uma base de dados externa.

Dessa forma, o aplicativo realiza inicialmente os cálculos do estado de equilíbrio químico, seguida da alteração da composição do meio reagente pelo método da cinética química detalhada.

É importante destacar que o modelo matemático básico e o código computacional possibilitam a prescrição de pequenas concentrações dos componentes (até $r_{i_{min}} = 10^{-28}$), independente da quantidade e espécie dos componentes e mecanismos químicos. Os reagentes iniciais, bem como os produtos de combustão, podem ser compostos por combustíveis e oxidantes gasosos, líquidos ou sólidos, sendo possível simular sistemas de reações com variados graus de complexidade.

Assim como o software comercial *CHEMKIN* [39], o aplicativo *ERD* é invariante com relação ao meio reagente e usa as equações da cinética química detalhada para calcular a composição química das espécies envolvidas no processo reagente. No entanto, pode-se estabelecer as seguintes diferenças entre os softwares:

- *ERD* usa a base de dados das propriedades termodinâmicas propostas por Aleksov et al, 1973 [2] e o *CHEMKIN* usa a base de dados proposta por Gordon e McBride, 1971 [31].
- *CHEMKIN* usa a forma tradicional das equações da cinética química, e *ERD* usa a forma exponencial [48].

- O método de integração de Gear é usado no *CHEMKIN*, enquanto que no *ERD* utiliza-se originalmente o método θ , bem como o método de spline-integração.

Dessa forma, é importante comparar os resultados dos cálculos executados pelos softwares *ERD* e *CHEMKIN*. Esta comparação foi realizada para um reator adiabático [39], consistindo de um meio reagente composto por 11 espécies (H , O , N , H_2 , O_2 , OH , HO_2 , HO , H_2O , N_2 , NO) e 23 reações químicas.

A validação dos resultados é apresentado na figura 5.4, em que apresentamos a evolução de algumas espécies e da temperatura, com a seguinte composição inicial: $r_{H_2} = 0,244$; $r_{O_2} = 0,732$; $r_{N_2} = 0,0244$; pressão $P = 1atm$ e temperatura inicial $T_{in} = 1000K$. Os indicadores de cálculo e de controle do passo de integração foram descritos na secção 5.2 deste capítulo.

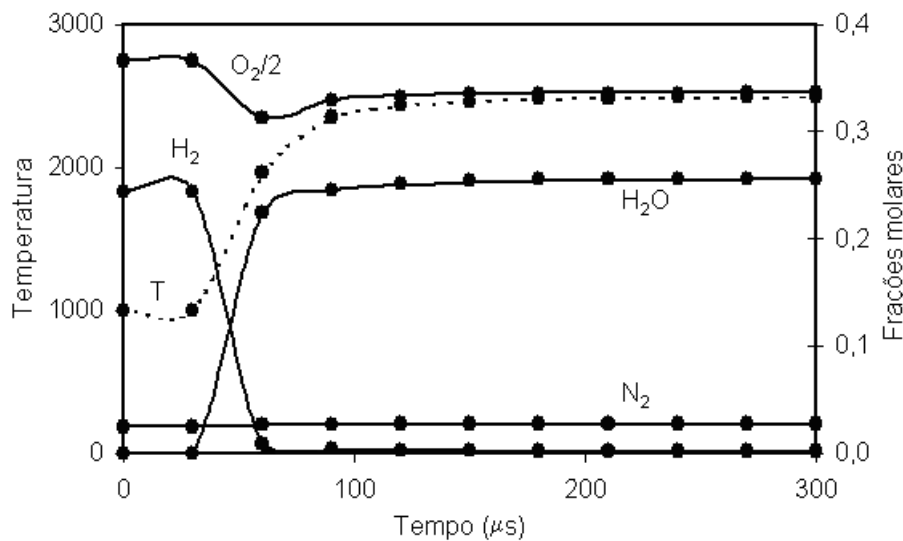


Figura 5.4: Evolução das espécies H_2 , O_2 , H_2O , N_2 e da temperatura no *ERD* (—) e *CHEMKIN* (●)

Os resultados obtidos demonstram uma boa concordância entre os softwares. Dessa forma, passaremos a apresentar as simulações numéricas obtidas para dois meios reagentes, um simples e um complexo.

6 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

6.1 Meios envolvidos e indicadores de precisão e volume computacional

Para comparar o método de spline-integração e método θ , foram estabelecidos os dois meios reagentes a seguir [21]:

- a) “ O_2 e H_2 ” com as substâncias H , H_2 , O , O_2 , H_2O , OH , HO_2 e 10 reações elementares [56] ocorrentes entre elas, com as condições: coeficiente de excesso do oxidante $\alpha_{ox} = 2,016$; $P = 1atm$ e $T_o = 1000K$;
- b) ar enriquecido (60% de O_2 e 40% de N_2) e a mistura C_2H_2 (10%) + CH_4 (80%) + NH_3 (10%) com 30 substâncias: N , N_2 , NO , NO_2 , NH , NH_2 , NH_3 , HNO , H , H_2 , O , O_2 , H_2O , CO , OH , HCO , H_2CO , HO_2 , CO_2 entre outras e 121 reações elementares [56] com as condições: $\alpha_{ox} = 1$; $P = 1atm$ e $T_o = 1400K$.

Na figura 6.1, para o meio reagente (b), são mostradas as alterações da temperatura e dos reagentes O_2 , N_2 , C_2H_2 , CH_4 e NH_3 para as condições de um reator adiabático. Inicialmente, esgota-se o acetileno (C_2H_2) que não é estável. No resultado (até $\tau = 0,2ms$), diminui um pouco a concentração de O_2 e aumenta T (inferior a $1700K$) formando-se assim as substâncias intermediárias H_2 , O , H , CH_3 , CH_2 , etc. (como produtos da pirólise do C_2H_2).

Com o acréscimo da temperatura, o metano (CH_4) começa a reagir com O_2 formando H_2O , CO e H_2 ($\tau = 0,2...0,45ms$). No instante em que a temperatura atinge aproximadamente $2100K$, o mecanismo de reações em cadeia é acionado num estreito intervalo de tempo ($\tau = 0,45...0,55ms$) e a temperatura atinge seu valor de equilíbrio ($T \approx 3000K$).

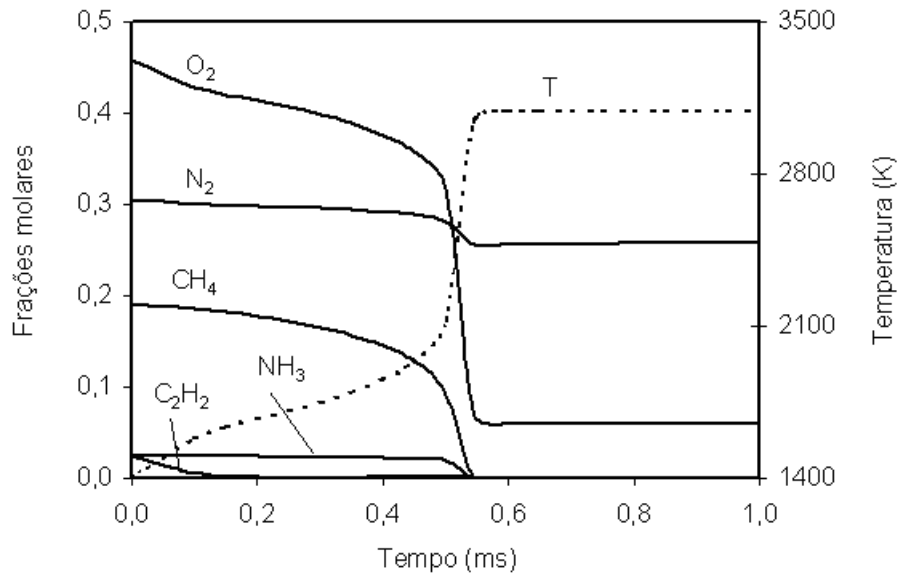


Figura 6.1: Alterações das substâncias (O_2 , N_2 , NH_3 , C_2H_2 , CH_4) e da temperatura no tempo.

Nas simulações preliminares para os esquemas SK e CK , foram escolhidos os melhores limitadores inteiros: $m_p = 16$; $J_2 = 3$; $m_a = 9$. Em comparação com o método θ , os valores m_a e m_p foram aumentados devido às grandezas c_i serem muito menores do que valores γ_i e será necessário determiná-las com maior precisão.

Também, para as simulações comparativas, foram tomados dois indicadores de precisão de cálculos: a taxa de desvio do estado de equilíbrio (δ_m) e os erros na conservação de átomos ($\delta r_i, \delta r_\Sigma$). A taxa de desvio é determinada pela fórmula:

$$\delta_m = \frac{1}{N_s + 1} \left[\sum_i |r_i^d - r_i^e| + |T_d - T_e| \right] \quad (6.1)$$

onde os índices significam: e - equilíbrio químico e d - cálculo cinético.

Este indicador é aplicável quando é conhecido *a priori* que o sistema reagente vai atingir o estado de equilíbrio químico até o tempo final - τ_f , (o que é correto para o meio " $O_2 + H_2$ "). Os indicadores de conservação dos átomos são mais "universais", eles são aplicáveis para quaisquer sistemas reagentes fechados, pois nas reações químicas os átomos não se transformam. Neste sentido, pode-se elaborar

um conjunto de indicadores de conservação de cada tipo de átomos que é expressa pela fórmula:

$$\delta r_i = \frac{|(\sum a_{ki} r_i^d + r_i^d) - (\sum a_{ki} r_i^e + r_i^e)|}{(\sum a_{ki} r_i^e + r_i^e)} \quad (6.2)$$

onde a_{ki} é o número do k -ésimo tipo de átomo nas i -ésimas substâncias.

Também é útil introduzir um indicador somatório de erros dos átomos, dado por: $\delta r_\Sigma = \sum \gamma_{r_i}$. Em geral, o volume computacional inclui todas as operações lógicas e aritméticas realizadas durante a execução de uma variante de cálculo. Mas em nosso software são incluídos muitos operadores e subrotinas que não são ligados com o esquema numérico e o uso de indicadores de tipo “tempo total de cálculo” não reflete a eficácia do método numérico. Por isso foram escolhidos indicadores mais adequados aos esquemas pesquisados e que correspondem aos dois fragmentos:

- cálculo das partes diretas das equações da cinética química (3.57);
- recálculo do Jacobiano.

O cálculo das partes diretas é realizado uma vez em cada passo de integração e uma vez em cada iteração do método de Newton. Observa-se que para sistemas reagentes simples do tipo (a) o volume computacional do recálculo do Jacobiano (V_J) é pequeno em comparação com o volume necessário para uma iteração (V_I). Mas, para sistemas reagentes complexos, o valor V_J pode ser maior do que V_I . Por isso vamos avaliar nas simulações numéricas o volume de cálculo por dois indicadores relativos aos volumes V_I e V_J , a saber:

- a soma do número total de iterações com o número de passos de integração (N_p);
- a quantidade de recálculo do Jacobiano (N_J).

6.1.1 Pesquisa do meio reagente $H_2 + O_2$

Para este meio reagente, foram analisados os métodos de spline-integração nas versões: com correção (CK) e sem correção (SK) e o método θ . A precisão dos cálculos foi avaliada pela taxa de desvio δ_m pois é evidente o equilíbrio químico no final do processo de combustão.

Nas simulações, foram determinadas as influências: da precisão de cálculos (ϵ_N); da alteração admissível (Δ_x) e do intervalo de integração (τ_f) nos valores δ_m , N_p e N_J (sendo $\tau_f = 10^{-4}s$, $\Delta_x(SK, CK) = 0,01$, $\Delta_x(\theta) = 0,005$). Na figura 6.2 são apresentadas as dependências $N_p = f(\epsilon_N)$, $N_J = f(\epsilon_N)$ para os três esquemas numéricos. Para o método θ , foi escolhido $\Delta_x(\theta) = 0,005$ porque para $\Delta_x(\theta)$ maiores, o erro médio $\delta_m(\theta)$ se tornou inadmissível. A tabela 6.1 mostra que para quase todos os valores de ϵ_N os erros δ_m foram constantes.

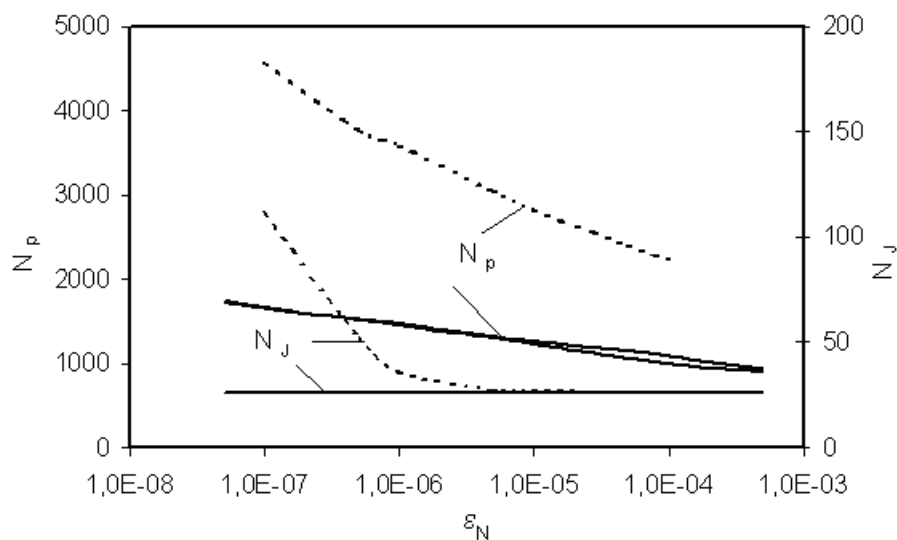


Figura 6.2: Volume computacional em função da precisão (— SK , CK ; - - - θ).

O esquema CK possui os erros minimais: $\delta_m(CK) \approx \delta_m(SK)/4 \approx \delta_m(\theta)/15$. Porém, para a precisão menos refinada ($\epsilon_N = 10^{-4}$), observa-se $\delta_m(CK) \approx \delta_m(SK)$. Os esquemas SK e CK são pelo menos duas vezes mais econômicos (Figura 6.2) do

Tabela 6.1: Influência da precisão ϵ_N nos erros δ_m para os três esquemas numéricos.

Precisão(ϵ_N)	10^{-7}	5.10^{-7}	10^{-6}	5.10^{-6}	10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}
$\delta_m(SK).10^4$	9,06	9,13	9,13	9,13	8,75	8,75	8,75
$\delta_m(CK).10^4$	2,69	2,69	2,69	2,69	2,74	4,04	7,92
$\delta_m(\theta).10^4$	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5

que o método θ . Os indicadores N_J são iguais para os esquemas SK e CK , mas na região de alta precisão para o método θ observa-se um aumento notável deste indicador. Este efeito é provocado pela necessidade de realizar um maior número de iterações em um passo de integração (com o recálculo posterior do Jacobiano) do que nos esquemas SK e CK .

As incógnitas $c_i \approx (0,001, \dots, 0,01)\gamma_i$ e comparando a fórmula (5.10) com (5.22) observa-se que os Jacobianos são quase iguais. Por isso os valores de $c_{i,0}^{n+1}$ adotados permitem atingir a solução com um menor número de iterações. Considerando a relação $c_i \ll \gamma_i$ escolhemos para as simulações a seguir os valores:

- $\epsilon_N(\theta) = \max_i |(\gamma_i^{n+1,m+1} - \gamma_i^{n+1,m}) / \gamma_i^n| = 10^{-5}$; para método θ e
- $\epsilon_N(SK, CK) = \max_i |(c_i^{n+1,m+1} - c_i^{n+1,m}) / c_i^n| = 0,5.10^{-5}$; para os esquemas spline-integração

As simulações para determinar a influência do parâmetro Δ_x nos erros δ_m foram executados com $\tau_f = 10^{-4}s$ variando Δ_x no intervalo $0,001, \dots, 0,08$. Na tabela 6.2, apresentam-se os erros δ_m e na figura 6.3 estão os dados sobre os volumes computacionais para os três esquemas.

Para os valores Δ_x iguais todos os esquemas apresentam os mesmos volumes computacionais (para o método θ , os indicadores N_p e N_J são um pouco maiores). Para pequenos valores de Δ_x de acordo com a figura 6.3, tem-se volumes computacionais elevados e com o aumento de Δ_x eles diminuem drasticamente.

Tabela 6.2: Influência do parâmetro Δ_x nos erros δ_m para os três esquemas numéricos.

Δ_x	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04	0,08
$\delta_m(SK).10^4$	3,25	3,44	4,63	9,13	28,7	73,7	137
$\delta_m(CK).10^4$	3,04	3,01	2,71	2,69	6,89	10,88	82,2
$\delta_m(\theta).10^4$	10,6	18,7	46,2	94,9	210	446	604

Na tabela 6.2, observa-se que os mesmos valores de Δ_x geram os erros δ_m muito menores (aproximadamente em 10 vezes) para os esquemas spline-integração. No método θ , o valor admissível do ponto de vista prático ($\delta_m = 0,5\%$) corresponde a $\Delta_x = 0,005$. Para os esquemas SK e CK , o mesmo valor δ_m corresponde a $0,04 < \Delta_x < 0,08$. Considerando $\Delta_x(SK, CK) = 0,04$ e $\Delta_x(\theta) = 0,005$ concluímos que para os esquemas spline-integração, os volumes computacionais são: $N_p \approx 1000$; $N_J = 30$ e para o método θ : $N_p \approx 2800$, $N_J = 27$, ou seja, neste caso os métodos de spline-integração são em 2,5 vezes mais econômicos.

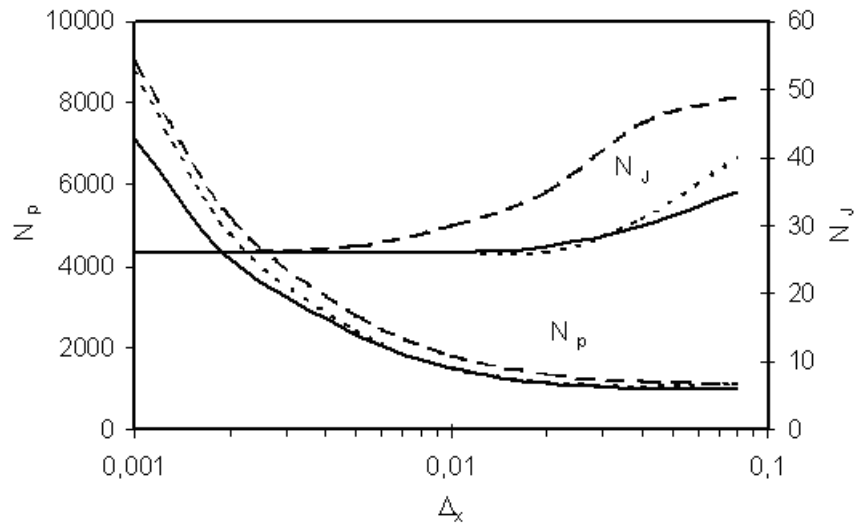


Figura 6.3: Alteração do volume computacional em função de Δ_x (\cdots SK , $—$ CK ; $---$ θ).

Do ponto de vista prático, é interessante avaliar a influência do aumento do intervalo de integração no volume computacional após o alcance do equilíbrio químico. Os resultados dessas simulações alterando τ_f de $10^{-4}s$ a $10^{-2}s$ com $\epsilon_N(\theta) = 10^{-5}$,

$\epsilon_N(SK, CK) = 0,5 \cdot 10^{-6}$, $\Delta_x(\theta) = 0,005$ e $\Delta_x(SK, CK) = 0,01$ estão apresentados na figura 6.4. O esquema SK apresentou resultados inesperados, quando iniciamos com $\tau_f = 10^{-3}s$ observamos um aumento essencial do indicador $N_p(SK)$ que para $\tau_f = 10^{-2}$ tornou-se maior que $N_p(\theta)$ e além disso, aumentou em 10 vezes o valor N_J (de 28 a 270).

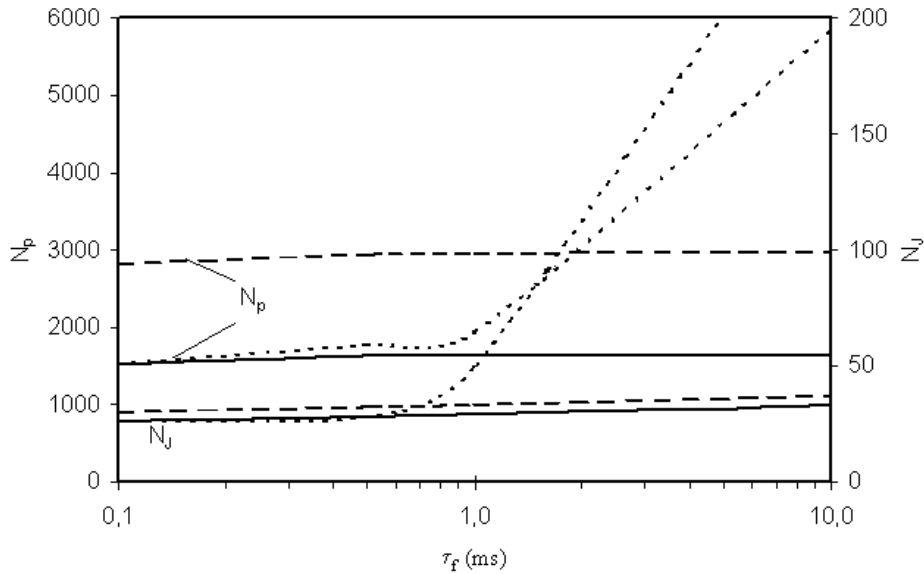


Figura 6.4: Alteração do volume computacional em função de τ_f (\cdots SK , $—$ CK ; $---$ θ).

A causa deste efeito são oscilações que surgem no esquema SK devido ao erro no coeficiente b_i quando o sistema reagente atingiu o estado de equilíbrio químico. Neste caso, o valor $b_i^{n+1} \neq 0$ mesmo que a composição do meio reagente deva manter-se inalterada. Então o valor c_i^{n+1} tem que “compensar” a tendência de mudar a composição do meio reagente atribuindo o sinal contrário ao sinal do coeficiente b_i^{n+1} .

Como resultado no fim do passo, a derivada $d\gamma_i/d\tau$, ou seja b_i^{n+2} , muda o seu sinal e então no passo $(n+2)$ o valor c_i^{n+2} também altera o sinal gerando a sequência $c_i^{n+3} \approx -c_i^{n+2}$; $c_i^{n+4} \approx -c_i^{n+3}$ e assim por diante, conforme mostra a figura 6.5. Estas

oscilações atrapalham o aumento do passo de integração no esquema SK que conduz ao aumento do volume computacional.

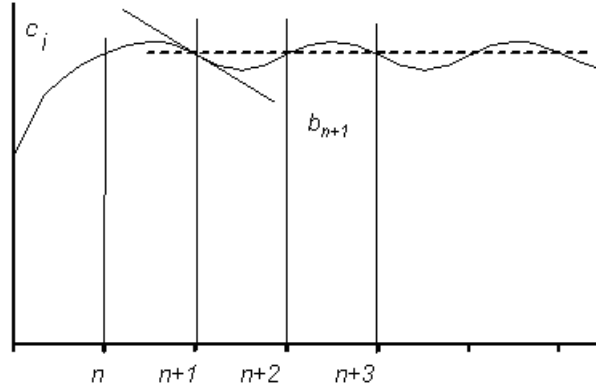


Figura 6.5: Alteração da variável c_i com a consecução do equilíbrio químico.

Os erros médios δ_m permanecem constantes com a alteração τ_f tendo $\delta_m(SK) = 9.10^{-4}$; $\delta_m(CK) = 2,7.10^{-4}$ e $\delta_m(\theta) = 46.10^{-4}$. Na figura 6.4, evidencia-se que a relação entre os volumes computacionais dos esquemas CK e método θ é quase constante, sendo que $N_p(CK) \approx N_p(\theta)/2$.

6.1.2 Pesquisa do meio reagente $H+C+O+N$

As simulações numéricas para este meio foram realizadas apenas para o método θ e o esquema com correção (CK), pois o método SK mostrou-se ineficiente devido as oscilações na solução. A precisão de cálculo foi testada através dos erros na conservação de átomos $(\delta_{r_i}, \delta_{r_\Sigma})$, pois para meios complexos, a taxa de desvio de equilíbrio químico (δ_m) não serve como indicador de precisão. Foram realizadas três séries de simulações em função de: precisão (ϵ_N); alteração admissível (Δ_x) e intervalo de integração (τ_f).

Na figura 6.6, são apresentadas as dependências $N_p = f(\epsilon_N)$, $N_J = f(\epsilon_N)$ (sendo $\tau_f = 10^{-4}s$, $\Delta_x(CK) = 0,01$, $\Delta_x(\theta) = 0,005$) no intervalo $\epsilon_N = 10^{-7}, \dots, 10^{-4}$.

Verificou-se que o indicador $N_J(\theta)$ é muito maior do que $N_J(CK)$ quando a precisão $\epsilon_N \approx 10^{-7}$ e com o aumento do valor de ϵ_N essa diferença diminui.

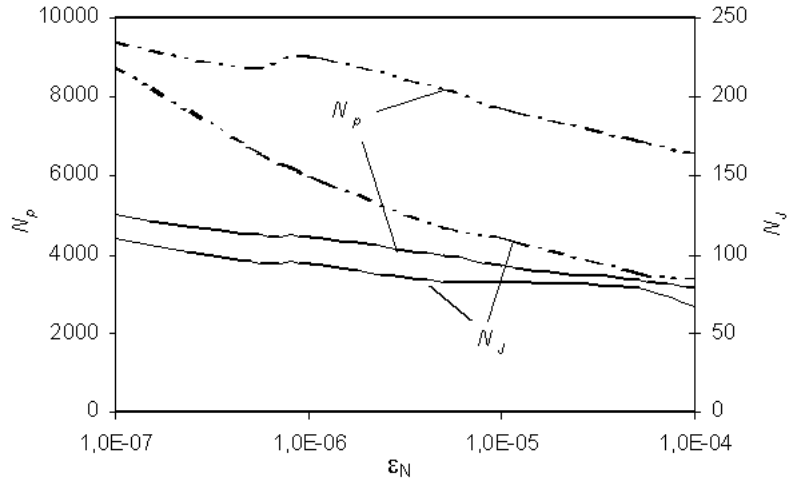


Figura 6.6: Volume computacional em função da precisão ϵ_N (— CK , - - - θ).

Quanto ao indicador N_p , observa-se que com o crescimento de ϵ_N este indicador diminui quase linearmente em ambos os esquemas numéricos, deixando a relação $N_p(\theta)/N_p(CK) \approx 2$ vezes. Observa-se (tabela 6.3) que as razões $\delta_{r_\Sigma}(\theta)/\delta_{r_\Sigma}(CK) \approx 3$ quase não depende da precisão.

Tabela 6.3: Influência da precisão ϵ_N nos erros δ_{r_Σ} para os dois esquemas numéricos.

Precisão	10^{-7}	5.10^{-7}	10^{-6}	5.10^{-6}	10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}
$\delta_{r_\Sigma}(\theta).10^3$	15,15	15,93	15,88	15,49	15,74	15,73	15,75
$\delta_{r_\Sigma}(CK).10^3$	5,69	6,07	5,89	6,00	5,44	6,28	5,49

As simulações para determinar a influência do parâmetro Δ_x nos erros de cálculo e no volume computacional foram realizadas com $\tau_f = 10^{-4}$, $\epsilon_N(\theta) = 10^{-5}$ e $\epsilon_N(CK) = 0,5.10^{-6}$ variando Δ_x no intervalo 0,001,...,0,08. Na figura 6.7, são apresentados os dados relacionados ao volume computacional para os dois esquemas. Percebe-se que para pequenos valores ($\Delta_x < 0,01$) os dois esquemas exigem um grande número de iterações (N_p) que diminui rapidamente com o aumento do indicador Δ_x , sendo que $N_p(CK)$ é sempre menor do que $N_p(\theta)$.

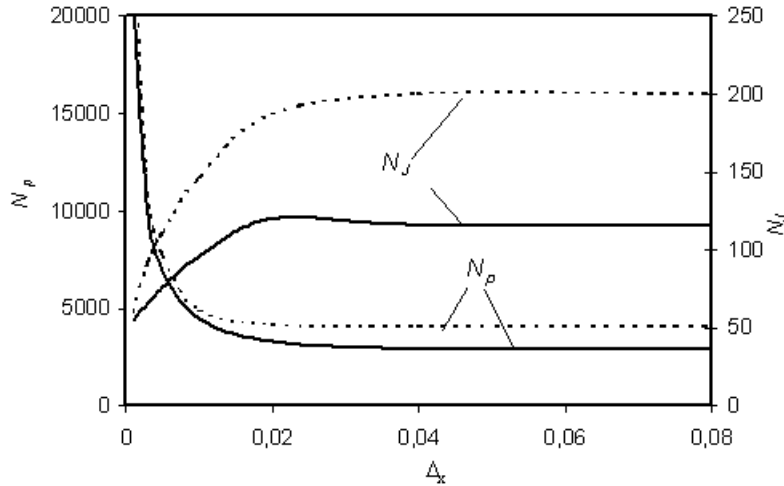


Figura 6.7: Volume computacional em função de Δ_x (— CK , - - - θ).

Para os valores $\Delta_x > 0,01$ nota-se que N_p é quase constante. Em relação ao número de recálculo do Jacobiano (N_J) observa-se que $N_J(\theta)$ é quase duas vezes maior do que $N_J(CK)$ e, em ambos os esquemas o N_J cresce até $\Delta_x \approx 0,02$ e depois permanece constante.

Na figura 6.8, visualiza-se as alterações dos erros na conservação dos átomos δr_N e δr_H em função de Δ_x . Para valores pequenos de Δ_x (até $\Delta_x < 0,005$), a diferença entre $\delta r_N(\theta)$, $\delta r_H(\theta)$ e $\delta r_N(CK)$, $\delta r_H(CK)$ é surpreendente. Por exemplo, para $\Delta_x = 0,005$, $\delta r_N(\theta)/\delta r_N(CK) \approx 40$, o que mostra a grande vantagem do método de spline-integração nesta região.

Mas, com o aumento de Δ_x essa vantagem diminui. Os mesmos comportamentos são caracterizados para os erros δr_O e δr_C e, também para o erro somatório δr_Σ . Como regra para as necessidades científicas e práticas, exige-se manter o valor de δr_Σ em torno de 0,005. Neste aspecto, podemos destacar que para obter a relação: $\delta r_\Sigma(\theta) \approx \delta r_\Sigma(CK) \approx 0,005$ os cálculos têm que ser realizados com $\Delta_x \approx 0,003$ (pelo método θ) e com $\Delta_x \approx 0,01$ (pelo esquema CK). Neste caso, os volumes computacionais são: $N_p = 10000$, $N_J = 90$ (método θ); $N_p = 4500$, $N_J = 90$ (esquema CK), conforme a figura 6.7.

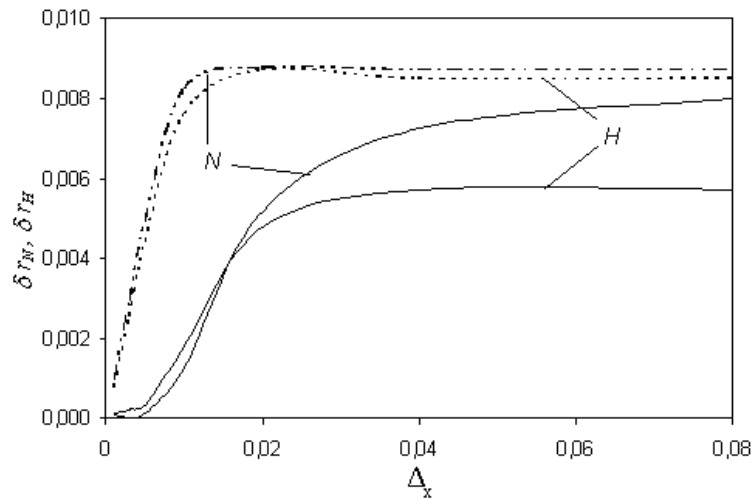


Figura 6.8: Variação de δr_N e δr_H em função de Δ_x (— CK , - - - θ).

Também foi pesquisada a influência do aumento do intervalo de integração no volume computacional e nos erros pelos átomos. Os resultados destas simulações alterando τ_f de 10^{-4} a 10^{-1} (com $\epsilon_N(\theta) = 10^{-5}$, $\epsilon_N(CK) = 0,5 \cdot 10^{-6}$, $\Delta_x(\theta) = 0,005$ e $\Delta_x(CK) = 0,01$) estão apresentados na figura 6.9.

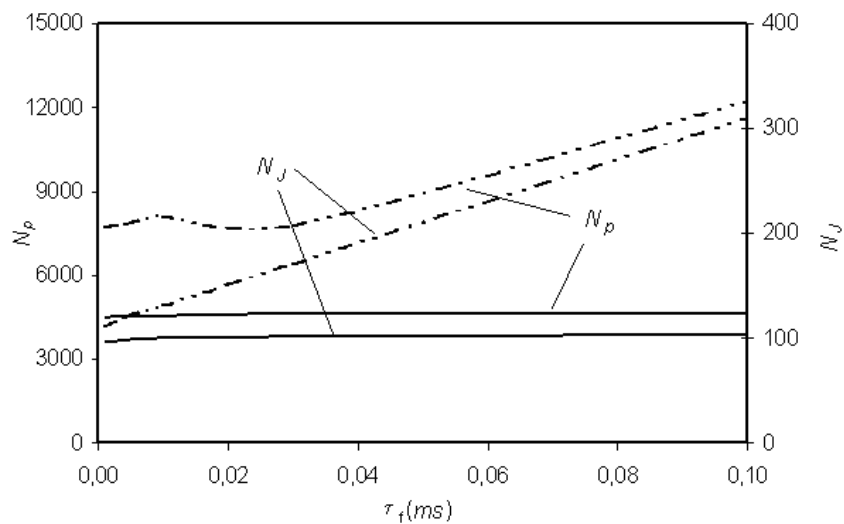


Figura 6.9: Volume Computacional em função de τ_f (— CK , - - - θ).

Verifica-se que para o esquema CK o número total de iterações (N_p) e o recálculo do Jacobiano (N_J) se mantêm quase constante em todo o intervalo τ_f .

Porém, para o método θ N_p e N_J crescem linearmente, mostrando assim a vantagem do esquema CK . A diferença entre $N_p(\theta)$ e $N_p(CK)$ aumenta de 2 até 4 vezes. Para todos os intervalos de integração, os erros por átomos mantêm-se constantes com razões $\delta r_i(\theta)/\delta r_i(CK) \approx 2$ até 4.

6.2 Pesquisa dos autovalores das equações da cinética química

6.2.1 Autovalores para o meio reagente $H_2 + O_2$

Os primeiros resultados e a análise da evolução dos autovalores das equações (3.57) para o meio “ $H_2 + O_2$ ” foram apresentados em [20] para as condições de um reator adiabático com a temperatura inicial do meio $T_0 = 1000K$, $P = 1atm$, a relação mássica entre oxidante e combustível $k_m = 16kg_{ox}/kg_{comb}$ (regime básico). Este meio reagente inclui as espécies: $H, O, OH, H_2, O_2, H_2O, HO_2$ e 10 reações químicas elementares [44], [56].

Os autovalores (λ_i) do Jacobiano $\partial f_{\gamma_i}/\partial \gamma_k$ das equações da cinética química (3.57) são usados amplamente: na análise de estabilidade de um esquema numérico, na determinação da taxa de rigidez (*stiff*-propriedade), na redução dos mecanismos das reações [38], [53], [80] e também para avaliar a velocidade de convergência do método de integração [26], [54].

Considerando estas possibilidades concomitantemente à evolução das simulações para o meio reagente em tela, realizamos o cálculo dos autovalores da matriz $\partial f_{\gamma_i}/\partial \gamma_k$ para cada Jacobiano recalculado.

No resultado, foi acompanhada a evolução dos autovalores e consequentemente da superfície de resolução. Observa-se que os autovalores λ_i não dependem do método numérico ou do passo de integração caracterizando somente esta superfície,

pois são o reflexo da evolução das transformações químicas devido as propriedades das equações da cinética química. As tabelas 6.4 e 6.5 mostram as matrizes $\partial f_{\gamma_i}/\partial \gamma_k$ ($i, k = 1 \dots 7$) e seus autovalores λ_i para diferentes momentos, $\tau = 0.507E - 12(s)$ e $\tau = 0.527E - 04(s)$. Analisando estas tabelas pode-se concluir:

- as equações (3.57) possuem um grande nível de rigidez, por exemplo, no instante $\tau = 0.507E - 12(s)$ temos $Jt = \frac{\lambda_i (i = 1, \max)}{\lambda_k (k = 7, \min)} \approx 10^{18}$, onde Jt é a rigidez;
- estas equações também têm um alto grau de não-linearidade, ou seja, os autovalores λ_i variam amplamente no tempo, por exemplo, λ_1 altera-se de $-1.7E + 12$ até $-4.07E + 07$;
- a maioria dos autovalores λ_i são negativos, o que indica a evolução do sistema reagente a um estado de estabilidade (equilíbrio químico), mas encontram-se os valores positivos e complexos que diminuem (ou tornam-se nulos) aproximando ao equilíbrio.

Tabela 6.4: Jacobiano $\partial f_{\gamma_i}/\partial \gamma_k$ e seus autovalores para $\tau = 0.507E - 12(s)$

	$k = 1 \rightarrow 7$						
i	-3.68E 05	3.68E 05	3.12E 05	-2.70E 05	-4.86E-11	5.59E 04	0
=	1.31E-16	-1.34E-12	-3.12E-06	-4.56E-02	4.86E-22	-5.59E-07	0
1	2.67E 05	-3.10E 05	-2.67E 05	2.67E 05	-3.47E-10	-3.35E-06	0
↓	-2.67E-06	-4.53E-02	1.265E-16	-3.27E-15	-8.15E-22	3.49E-17	9.58E-21
7	6.89E-04	2.78E 08	-1.74E-06	-4.09E-07	-2.78E 08	2.78E 08	4.81E-06
	5.08E 07	1.72E 12	5.89E 07	1.72E 12	1.56E-07	-1.72E 12	-1.82E-07
	7.91E-17	-1.34E-12	6.56E-17	4.09E-07	4.09E-07	-4.81E-06	-4.09E-07
$Re(\lambda_i)$	-1.72E 12	-2.78E 08	-6.11E 05	-2.44E 04	-1.33E 00	5.24E-02	-4.09E-07
$Im(\lambda_i)$	0	0	0	0	0	0	0

$H \approx k = 1$; $H_2 \approx k = 2$; $O \approx k = 3$; $O_2 \approx k = 4$; $H_2O \approx k = 5$; $OH \approx k = 6$; $HO_2 \approx k = 7$

Considerando os resultados da simulação junto com os autovalores, é útil dividir todo o intervalo de integração (no sentido matemático) nos 4 sub-intervalos (etapas):

S1 - do início até a recuperação do passo inicial ($P1= 30$ passos);

S2 - do ponto $P1$ até o surgimento dos autovalores complexos ($P2= 120$ passos);

S3 - do ponto ($P2$) até o desaparecimento dos autovalores complexos ($P3= 290$ passos);

S4 - do ponto ($P3$) até o fim da integração.

Tabela 6.5: Jacobiano $\partial f_{\gamma_i}/\partial \gamma_k$ e seus autovalores para $\tau = 0.527E - 04(s)$

	$k = 1 \rightarrow 7$						
i	-6.57E 06	1.71E 06	4.92E 06	-4.96E 06	-1.52E 06	6.42E 06	0
	3.07E 06	-3.02E 06	-2.16E 05	-2.41E 02	2.78E 06	-2.69E 06	0
=	5.82E 06	-1.41E 05	-1.05E 07	5.73E 06	-4.70E 06	3.77E 06	0
1	-2.16E 06	-5.81E 01	2.15E 06	-2.14E 06	-1.71E 01	-2.15E 06	1.41E 01
↓	-4.33E 05	5.08E 05	-1.29E 06	-1.23E 01	-1.81E 06	3.10E 06	1.02E 01
7	1.01E 07	-2.35E 06	5.53E 06	7.92E 06	1.54E 07	-3.63E 07	-5.10E 01
	2.12E 04	-2.92E-02	7.16E 03	1.12E 07	1.12E 07	-9.26E 06	-1.12E 07
$Re(\lambda_i)$	-4.70E 07	-3.56E 06	-1.60E 07	-2.71E 04	-2.71E 04	5.59E 04	-1.12E 07
$Im(\lambda_i)$	0	0	0	-3.14E 04	-3.14E 04	0	0

$$H \approx k = 1; H_2 \approx k = 2; O \approx k = 3; O_2 \approx k = 4; H_2O \approx k = 5; OH \approx k = 6; HO_2 \approx k = 7$$

As figuras 6.10 a 6.13 mostram evoluções de algumas importantes características físicas (O , H , OH , T) e matemáticas (h , λ_{\max} , λ_{\min} , λ^+ , $Re(\lambda_c)$, $Im(\lambda_c)$).

O primeiro sub-intervalo é introduzido por causa de uma propriedade da forma exponencial das equações (3.57) que se provoca devido a sua sensibilidade às concentrações invisíveis. A saber, usando as grandezas $\gamma_i = \ln(r_i)$ não podemos atribuir a algumas espécies (por exemplo, H , O) os valores iniciais nulos.

É necessário neste caso escolhermos alguns valores bem pequenos, por exemplo, $r_H = 10^{-10}$, ou $r_{OH} = 10^{-15}$. Nesta etapa, ocorrem 30 passos apesar de que as transformações reais não acontecem, o que é uma pequena desvantagem das equações na forma exponencial.

É evidente que estes valores podem se distinguir bastante dos valores que correspondem à situação inicial no meio reagente. Por exemplo, o valor inicial de r_H para o meio pesquisado tem que corresponder a $r_H = 10^{-14}$. Esta diferença não

influi absolutamente no desenvolvimento das transformações químicas, mas influi no tamanho do passo de integração que pode ser dividido muitas vezes no aplicativo antes de começar a integração. Então, na etapa $S1$ ($n_p = 0$ até 30), o passo depois das divisões começa a recuperar-se durante a integração até o seu valor inicial ($h_{in} = 10^{-11}$).

Nesta etapa, os reagentes H_2 e O_2 não se alteram, pois têm altas concentrações (por exemplo, $r_{H_2} = 0,502$). Mas os radicais alteram-se consideravelmente, em particular, r_{OH} cresce de $1.0E-15$ até $1.79E-12$ adaptando às condições do meio reagente. O autovalor máximo também se altera de $\lambda_{\max}(\tau = 0) = 4.54E+13$ até $\lambda_{\max}(\tau = 4.0E-11) = 2.53E+10$; o autovalor $\lambda_{\min} = 4.09E-7$ quase não se altera.

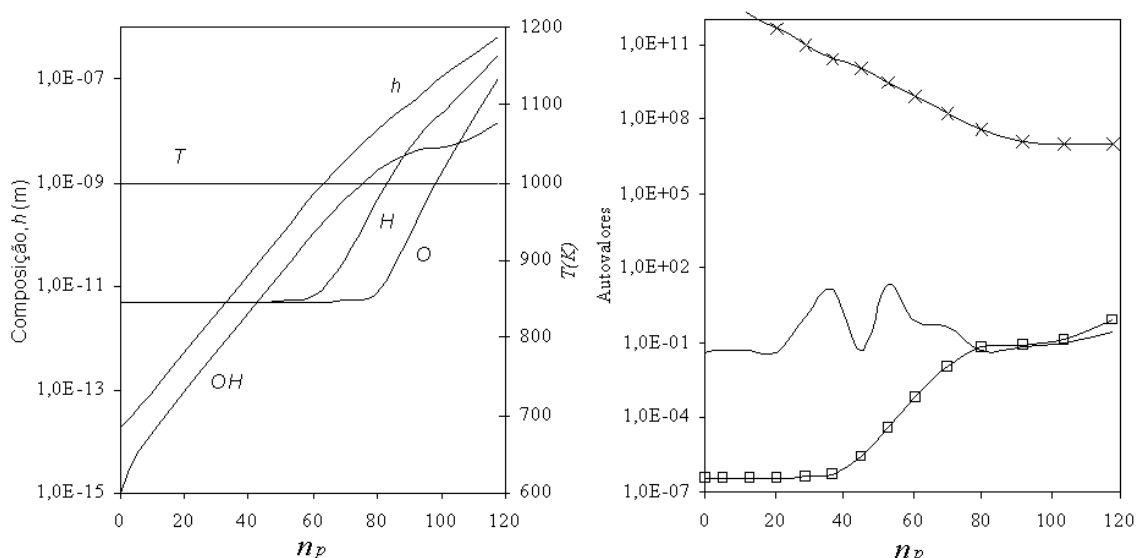


Figura 6.10: Alteração do passo h , das concentrações H , O , OH em função do número do passo corrente n_p , etapas $S1$ e $S2$

Figura 6.11: Evolução dos autovalores: $\lambda_{\max}(\times)$; $\lambda_{\min}(\square)$; $\lambda^+(-)$ em função de n_p , para as etapas $S1$, $S2$

Na etapa $S2$ que ocupa 90 passos ($n_p = 30$ até 120), o tamanho do passo de integração começa a aumentar (Figura 6.10) depois de cada 4 passos (uma limitação do esquema numérico) de $1.0E-11(s)$ até $6.5E-7(s)$, sendo constante até o fim da etapa. Os critérios que definem se o tamanho do passo deve ser mantido ou aumentado foram apresentados na seção 5.1. Observamos que este tamanho do passo

é normal para o meio reagente pesquisado. Os radicais H , O , OH continuam a crescer, mas os reagentes começam a alterar-se somente no fim da etapa.

A rigidez, sendo no início da etapa $S2$ ($Jt = 5.0E+15$) diminui até $Jt \approx 1.0E+07$ devido à diminuição de λ_{\max} e do aumento de λ_{\min} . Estas alterações também mostram uma grande não-linearidade das equações (3.57) na etapa $S2$. Se λ_i não se alterassem o problema seria linear. O autovalor positivo neste sub-intervalo varia de uma ordem de magnitude, $\lambda^+ = 0.04, \dots, 0.4$. Os autovalores complexos não aparecem nesta etapa. O segundo intervalo corresponde ao período de indução que antecipa o início da combustão principal.

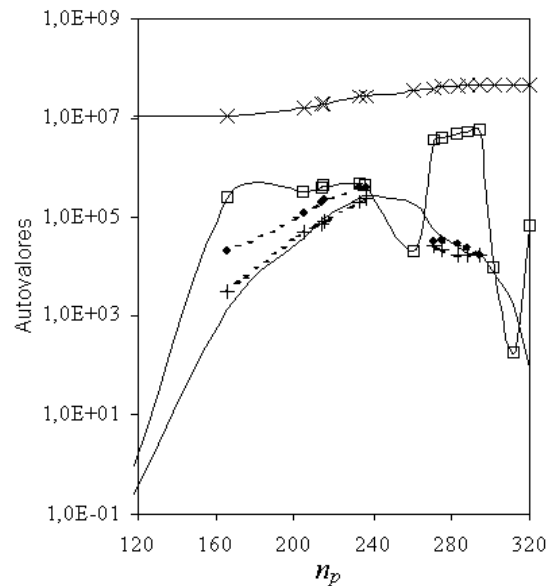
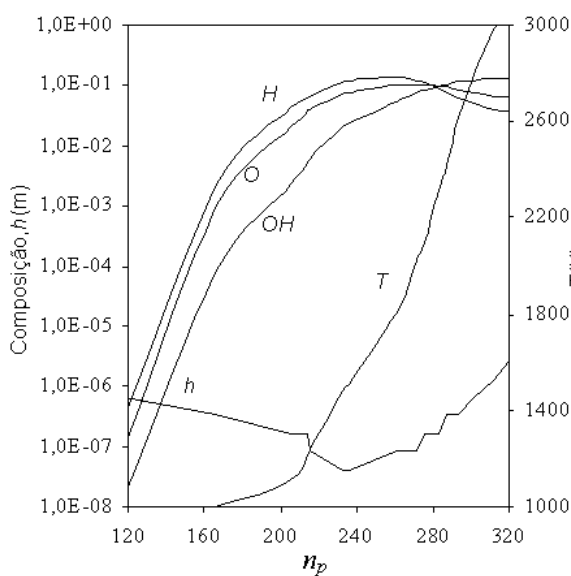


Figura 6.12: Alteração do passo h , das concentrações H , O , OH em função do número do passo corrente n_p , para as etapas $S1$ e $S2$

Figura 6.13: Evolução dos autovalores: λ_{\max} (\times); λ_{\min} (\square); λ^+ ($-$); $Re(\lambda_c)$ ($-+$); $Im(\lambda_c)$ ($-●$) em função de n_p , para as etapas $S1$, $S2$

É muito interessante observar que em determinado instante aparecem os autovalores complexos e começa a etapa $S3$ que ocupa 170 passos ($n_p = 120$ até 290, figuras 6.12 e 6.13). Nesta etapa, os reagentes decrescem e crescem rapidamente a temperatura e a concentração de H_2O , também aparecem em quantias notáveis

os radicais O , H (em concentrações super-equilibradas) que se reduzem no fim da etapa $S3$.

Devido às rápidas alterações das grandezas principais, já no início de $S3$, o tamanho do passo reduz-se em 8 vezes e depois à medida que ocorre a redução das velocidades de alterações, o tamanho do passo recupera-se.

Na figura 6.13, são mostradas as evoluções dos módulos dos autovalores λ_{\max} ; λ_{\min} ; λ^+ ; $|Re(\lambda_c)|$; $|Im(\lambda_c)|$. O autovalor λ_{\max} altera-se pouco (aumenta em 3 vezes), mas o valor λ_{\min} cresce fortemente até $4.2E+5$, ou seja, em $4.0E+5$, vezes diminuindo o grau de rigidez até $Jt = 10$ (se não considerar os valores λ^+ , λ_c). Dessa forma, o problema continua sendo fortemente não linear.

O autovalor positivo evolui muito na etapa $S3$ de 0,25 com máximo $2.5E+5$ até $1.22E+4$ no fim da etapa. Os valores λ_c aparecem somente na etapa $S3$ e mostram alterações interessantes com 2 máximos e valores nulos na metade do intervalo. $|Im(\lambda_c)|$ é sempre maior do que $|Re(\lambda_c)|$. O valor $Re(\lambda_c)$ é negativo nesta etapa.

Na etapa $S4$ (30 passos), o meio reagente está evoluindo para o equilíbrio químico. O passo de integração aumenta na medida em que as alterações da temperatura e da composição diminuem. São interessantes as evoluções dos autovalores, a saber:

- o valor λ_{\max} quase não se altera;
- o valor λ_{\min} diminui em 1000 vezes;
- o valor λ^+ também decresce em 100 vezes.

Quando próximo do equilíbrio o sistema de equações (3.57) aumenta o grau de rigidez de $Jt = 2000$ até $Jt = 1.0E+6$. Além disso, o sub-intervalo $S4$ toma quase a metade de todo o tempo de integração (pelo tempo e não pelo número de passos). Esta situação torna evidente que devido a etapa $S4$ é mais difícil o uso dos

métodos explícitos ou métodos implícitos sem o uso do Jacobiano para a integração das equações da cinética química.

Passaremos a apresentar os resultados para diferentes valores de P e k_m . Nesta situação, os tempos de alcance do equilíbrio químico distinguem-se bastante. Por isso, para comparar as características de combustão, é razoável introduzir a escala do tempo relativo, a saber:

$$\tau_s = \frac{\tau}{\tau_{dm}} \quad (6.3)$$

onde τ_{dm} é o momento de tempo que corresponde à derivada máxima $dT/d\tau$ (na região de explosão térmica).

A primeira série de cálculos foi realizada para $P = 0, 1atm, \dots, 10atm$ com os demais valores fixados conforme definidos no regime básico. Os resultados principais para: $P = 0, 1atm$ ($\tau = 550\mu s$); $P = 1atm$ ($\tau = 51,6\mu s$); $P = 10atm$ ($\tau = 4,96\mu s$) são mostrados nas figuras 6.14 a 6.17.

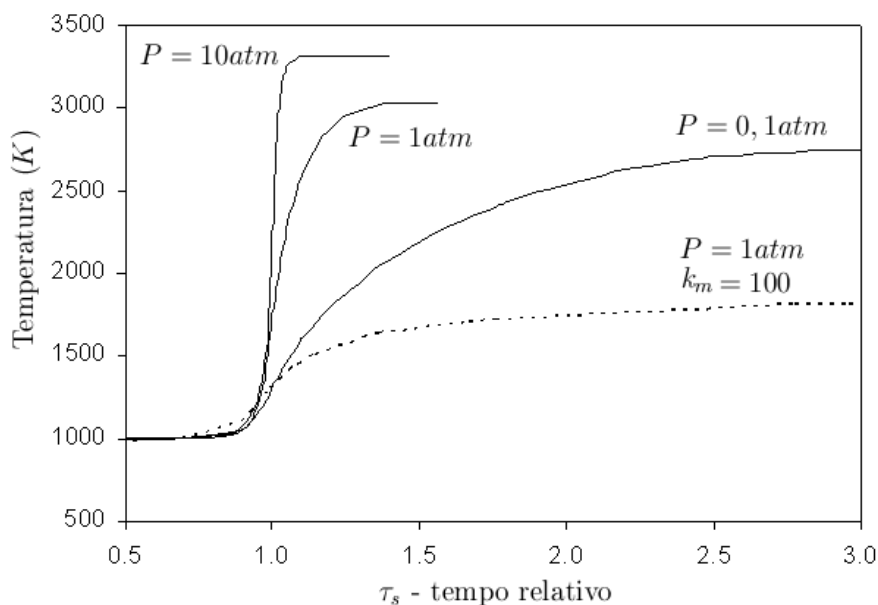


Figura 6.14: Alteração da temperatura pelo tempo relativo para diferentes P e k_m , meio “ $H_2 + O_2$ ”. Nas linhas não marcadas com k_m o valor de $k_m = 16$

A alteração da temperatura (Figura 6.14) começa próximo de $\tau_s = 1$. Para $P = 0,1atm$ a temperatura visivelmente está crescendo até $\tau_s = 2,5$. Mas, para $P > 1atm$, as temperaturas alteram-se bruscamente e com o aumento da pressão a explosão térmica se intensifica. Note que para $P = 1atm$, por exemplo, a temperatura atinge um patamar quando $\tau_s = 1,4$.

Na figura 6.15 são mostradas as evoluções dos autovalores principais: $\lambda_{ip} = \{\lambda_{\max}, \lambda_{\min}, \lambda^+, |Re(\lambda_c)|, |Im(\lambda_c)|\}$ como funções de τ_s para o regime $P = 1atm$.

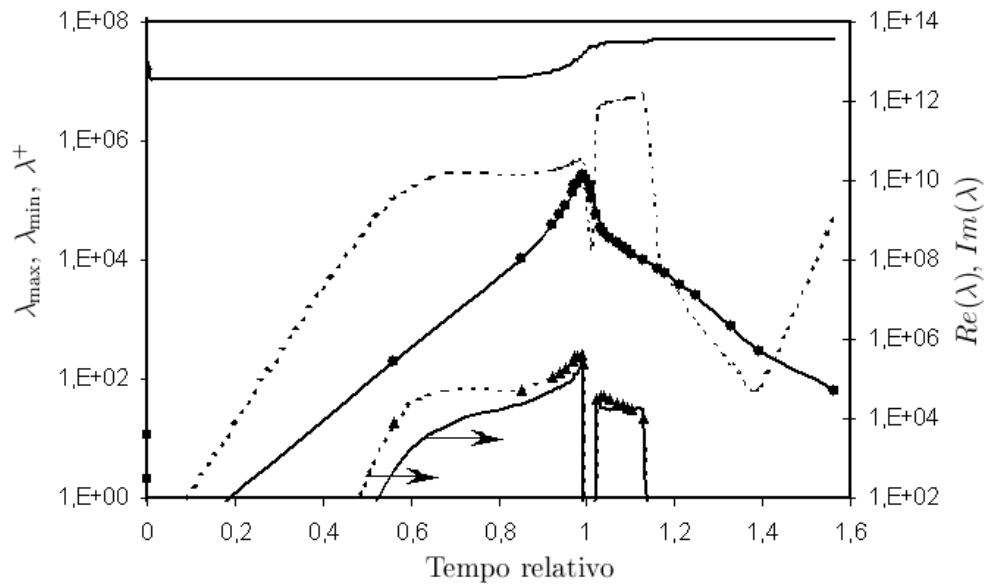


Figura 6.15: Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\dots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $|Re(\lambda_c)|(-)$; $|Im(\lambda_c)|(\blacktriangle \dots)$ para o regime $P = 1atm$, $k_m = 16$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.

Nas Figuras 6.16 e 6.17 são mostradas as evoluções dos autovalores λ_{ip} para $P = 0,1atm$ e $P = 10atm$ de onde se pode fazer algumas considerações comuns:

- em princípio, as evoluções de λ_{ip} para diferentes pressões (P) não são muito distintas e pode-se destacar as 4 etapas (como para $P = 1atm$): estabelecimento de rigidez; acumulação de espécies intermediárias; explosão térmica; estabelecimento de equilíbrio químico;

- com o aumento de pressão, quase todos os autovalores λ_{ip} crescem proporcionalmente;
- na zona de explosão térmica, momento em que ocorrem grandes mudanças no meio reagente, os autovalores positivos λ^+ possuem valores máximos;
- com o aumento da pressão, a zona dos autovalores complexos torna-se mais estreita.

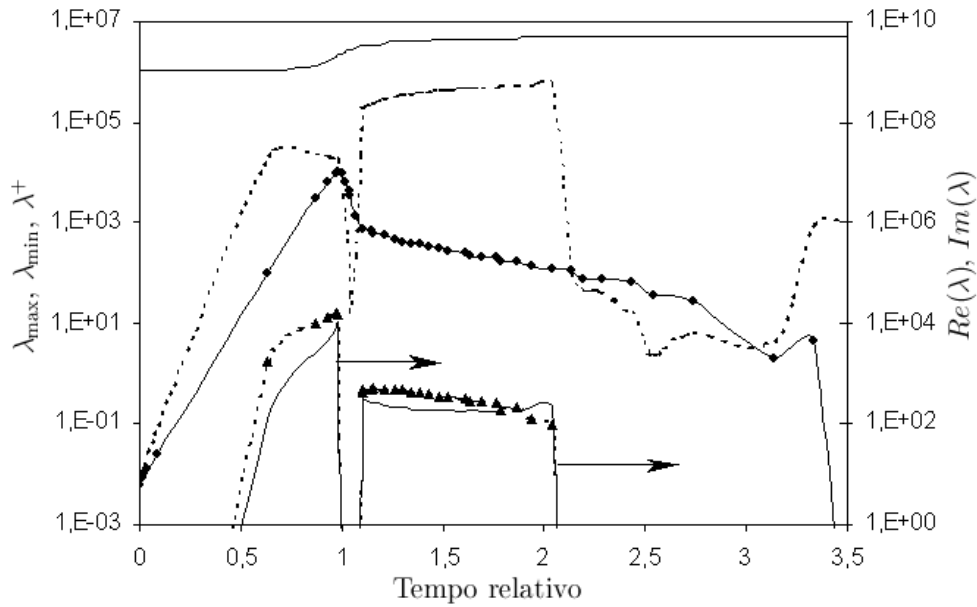
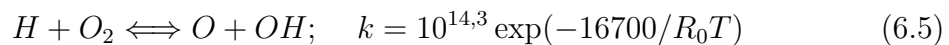
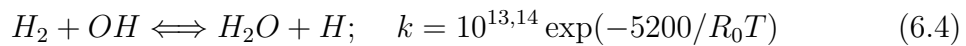


Figura 6.16: Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\cdots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $|Re(\lambda_c)|(-)$; $|Im(\lambda_c)|(\blacktriangle\cdots)$ para o regime $P = 0,1 atm$, $k_m = 16$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.

Os valores de λ_{\max} no processo de integração determinam-se pelas reações com as velocidades máximas. No mecanismo usado para o meio “ $H_2 + O_2$ ”, tem-se as reações:



com as velocidades quase iguais. Por isso o valor de λ_{\max} evolui com monotonia, mas o valor de λ_{\min} determina-se pelas reações com velocidades mínimas e quase

todas as reações restantes podem ter velocidades mínimas (em alguns subintervalos) durante a evolução da composição de meio reagente. Dessa forma, a “trajetória” de λ_{\min} possui alguns mínimos e máximos.

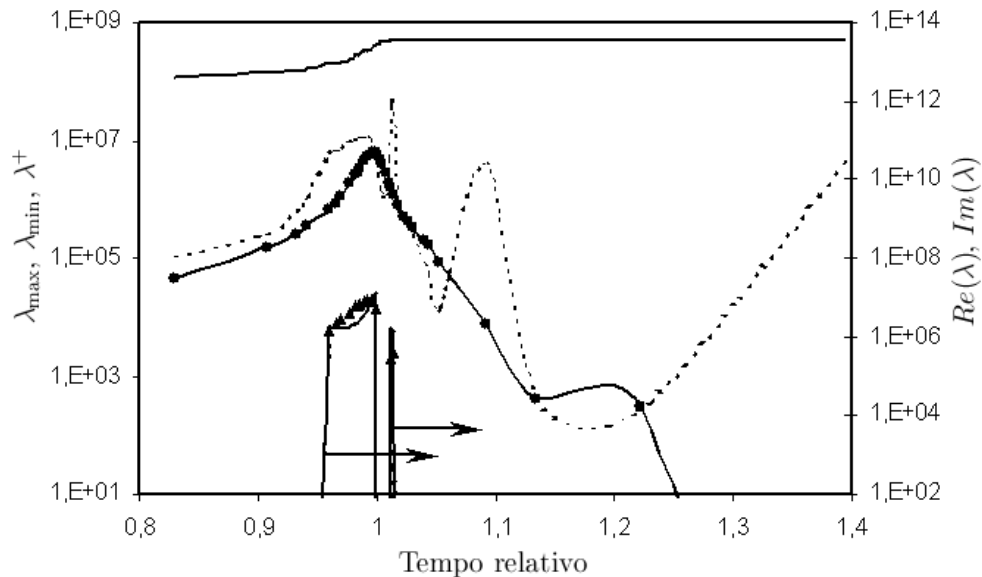


Figura 6.17: Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\dots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $|Re(\lambda_c)|(-)$; $|Im(\lambda_c)|(\blacktriangle \dots)$ para o regime $P = 10atm$, $k_m = 16$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.

Também foram realizados cálculos para diferentes k_m (neste caso altera-se a temperatura do meio) com os mesmos parâmetros restantes do regime básico. Na figura 6.14, é mostrada a evolução da temperatura para $k_m = 100$. Observa-se o crescimento lento da temperatura ($\tau_{dm} = 74,3\mu s$) até o estado de equilíbrio químico ($T_e = 1920K$). As evoluções dos autovalores λ_{ip} são mostradas na figura 6.18. Em comparação com o regime básico ($k_m = 16$; $T_e \approx 3000K$), pode-se observar:

- os autovalores λ_{\max} possuem as trajetórias parecidas, mas: $\lambda_{\max}(k_m = 100) = 1,43 \cdot 10^7 < \lambda_{\max}(k_m = 16) = 4,92 \cdot 10^7$
- o autovalor λ_{\min} altera-se somente com um máximo. Este fato significa que no meio reagente tem só uma ou duas reações ocorrentes com as velocidades mínimas durante a combustão;

- como nos outros regimes o autovalor λ^+ possui um máximo no momento $\tau_s = 1$ (uma propriedade comum para o meio “ $H_2 + O_2$ ”);
- existe somente uma zona de autovalores complexos diferentemente dos regimes mostrados nas figuras 6.15, 6.16 e 6.17.

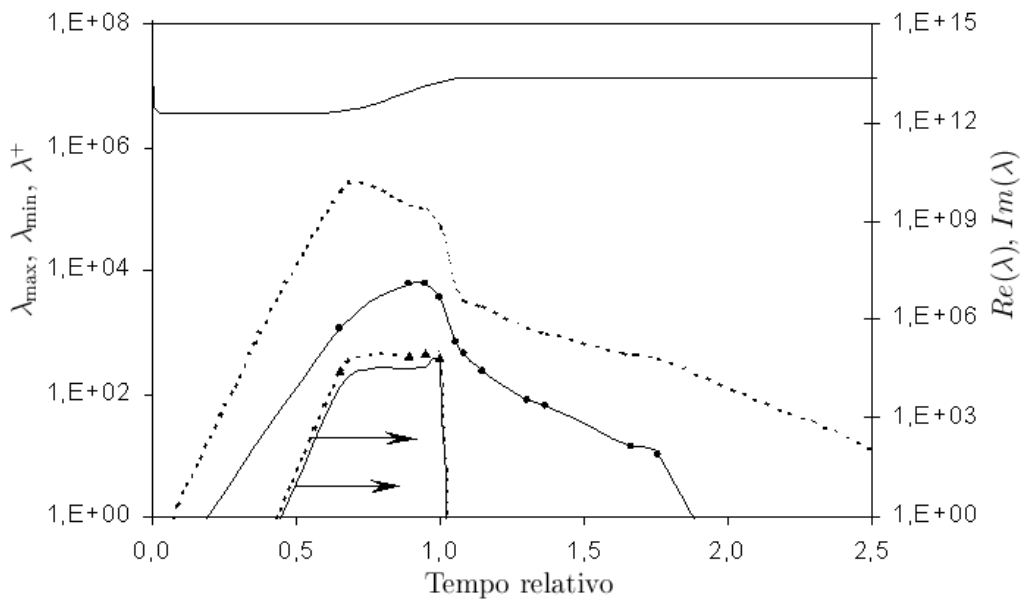


Figura 6.18: Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\cdots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $|Re(\lambda_c)|(-)$; $|Im(\lambda_c)|(\blacktriangle \cdots)$ para o regime $P = 1 \text{ atm}$, $k_m = 100$, meio “ $H_2 + O_2$ ”.

Um argumento principal para aplicar os métodos implícitos (ao invés dos métodos explícitos) de solução das equações da cinética química é a sua grande rigidez determinada pela fórmula [54]:

$$Jt = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \quad (6.6)$$

Baseando nela, pode-se avaliar de acordo com Oran et al., (2001) [62] o número de passos de integração (no caso de uso dos métodos explícitos) pela relação:

$$N_{ex} = \frac{10\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \quad (6.7)$$

É evidente que a fórmula (6.7) é correta para as equações diferenciais lineares. Mas pela figura 6.15 observa-se um grande grau de não-linearidade das equações (3.57), pois os valores de λ_{ip} alteram-se significativamente. Por isso, considerando as limitações pelo passo de integração $h < 2,8/\lambda_{\max}$ (usando o método de Runge-Kutta), propomos avaliar o número de passos (N_{ex}) pela fórmula:

$$N_{ex} \approx \frac{C\tau_{dm}\lambda_{\max}}{2,8} \quad (6.8)$$

admitindo $C = 4$ o que é suficiente para alcançar o equilíbrio químico.

Então para $P = 1atm$ obtemos: $N_{ex} \approx 4,51,6 \cdot 10^{-6} \cdot 4,92 \cdot 10^7 / 2,8 \approx 3600$ passos, ou seja, para este regime pode-se usar os métodos explícitos que exigem um volume de cálculo muito menor do que os métodos implícitos.

Para as pressões no intervalo de $P = 0,1, \dots, 10atm$ também pode-se aplicar os métodos explícitos pois pela fórmula (6.8) obtemos:

- a) para $P = 0,1atm$ ($\tau_{dm} = 550\mu s$; $\lambda_{\max} = 4,86 \cdot 10^6$): temos que $N_{ex} \approx 4,550 \cdot 10^{-6} \cdot 4,86 \cdot 10^6 / 2,8 \approx 3800$;
- b) para $P = 10atm$ ($\tau_{dm} = 4,96\mu s$; $\lambda_{\max} = 4,9 \cdot 10^8$): temos que $N_{ex} \approx 4,4,96 \cdot 10^{-6} \cdot 4,9 \cdot 10^8 / 2,8 \approx 3500$;

Pela fórmula (6.8) tem-se que $N_{ex} \approx 4,74,3 \cdot 10^{-6} \cdot 1,43 \cdot 10^7 / 2,8 \approx 1500$ passos, ou seja, a aplicação dos métodos explícitos de acordo com a teoria de estabilidade é admissível. Mas provavelmente o uso destes métodos é possível se na etapa $S1$ escolhermos as concentrações corretas para as espécies intermediárias. Caso contrário, os autovalores λ_{\max} nesta etapa serão muito altos ($\lambda_{\max} \approx 10^{11}$ a 10^{13}).

6.2.2 Autovalores para o meio reagente $H+C+O+N$

O comportamento dos autovalores λ_{ip} foi determinado também para o meio reagente relativamente complexo que inclui 31 espécies: $H, O, N, C, N_2, NO, NO_2,$

NH , NH_2 , NH_3 , HNO , N_2O , H_2O_2 , H_2 , HO_2 , O_2 , H_2O , CO , OH , CH_4 , CH_2 , CH_3 , HCO , H_2CO , C_2H , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 entre as quais ocorrem 125 reações [44], [56]. Os reagentes foram: oxidante $O_2(60\%) + N_2(40\%)$; combustível $C_2H_2(10\%) + CH_4(80\%) + NH_3(10\%)$.

A simulação numérica foi realizada em condições de reator adiabático (P , H constantes) com os seguintes parâmetros: $P = 1atm$, $T_{in} = 1400K$, $k_m = 5,7$. Nas figuras 6.19 a 6.21, são mostradas alterações das composições e da temperatura pelo tempo. Observa-se (Figura 6.19) que já no início da combustão o acetileno desagrega-se e está começando a formação das espécies intermediárias H_2 , CH_3 , H_2CO (Figura 6.21) e substâncias mais estáveis, por exemplo, CO , NO , etc. (Figura 6.20).

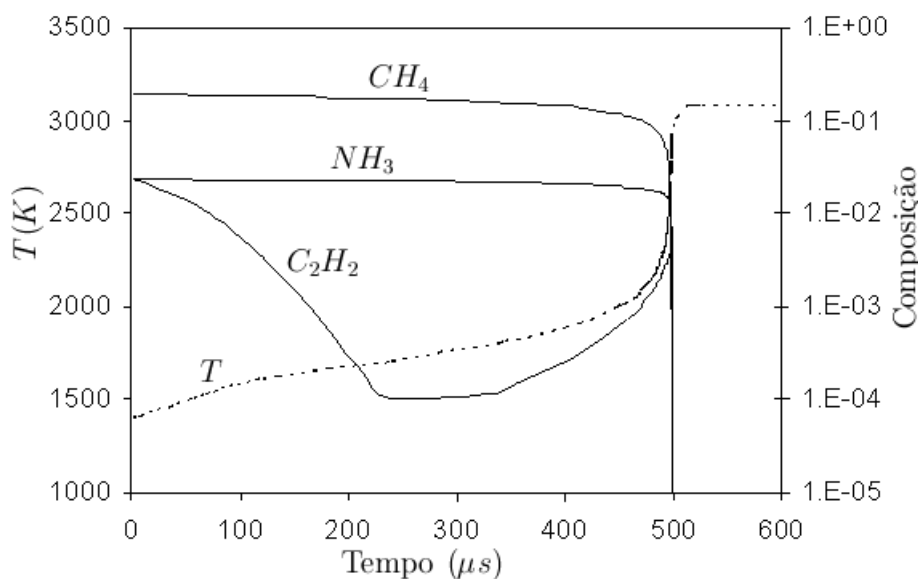


Figura 6.19: Alteração da temperatura e das frações molares do combustível no tempo para o meio “ $H + O + C + N$ ”.

Devido a isso, a temperatura cresce até $1600K$ ($\tau \approx 100\mu s$). Depois da pirólise de C_2H_2 começam a formação de água (o que contribui para o aumento de temperatura) e o pirólise de metano com velocidade pequena. No intervalo de

$\tau \approx 100\mu s \dots 450\mu s$, a temperatura e as espécies intermediárias crescem com monotonia o que conduz o sistema reagente à explosão térmica.

No instante $\tau \approx 450\mu s$, esta explosão ocorre e o metano restante queima-se numa zona estreita. A temperatura passa por um salto de $2000K$ até $3000K$. A alta temperatura na zona de salto faz com que se desagregue também o amoníaco NH_3 , e este efeito acelera o salto. No resultado, ocorrem grandes e bruscas alterações na composição (Figuras 6.20 e 6.21) com o aparecimento em quantias notáveis dos produtos de combustão CO , H_2O e CO_2 .

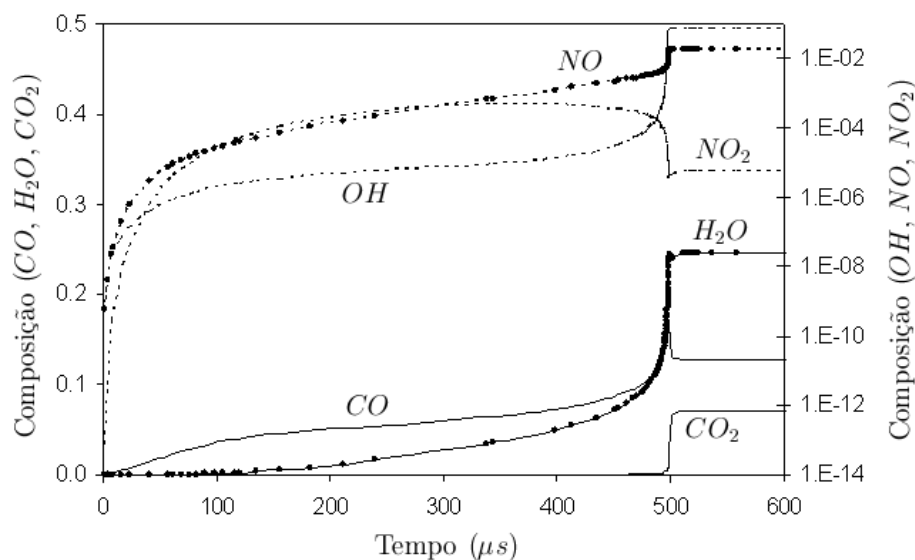


Figura 6.20: Alteração das frações molares CO , OH , NO , NO_2 , H_2O , CO_2 pelo tempo para o meio “ $H + O + C + N$ ”.

A evolução dos autovalores principais para este meio reagente é mostrada na figura 6.22. O quadro da evolução é mais complicado e distingue-se bastante da alteração dos autovalores do meio “ $H_2 + O_2$ ”. Pode-se destacar:

- na etapa 1, (estabelecimento de rigidez) o comportamento é equivalente ao do meio reagente “ $H_2 + O_2$ ”;
- na etapa 2, além da acumulação das substâncias intermediárias, ocorre a pirólise e a combustão de C_2H_2 (com o crescimento de temperatura).

- Por isso, para tempos até $450\mu s$, observa-se: aumento de λ_{\max} , existência de autovalores complexos em quase toda esta etapa, um patamar de λ^+ , um mínimo para o valor de λ_{\min} no instante $\tau = 50\mu s$;
- as etapas 3 (explosão térmica) e 4 (estabelecimento de equilíbrio químico), são parecidas com as mesmas etapas do meio “ $H_2 + O_2$ ”.

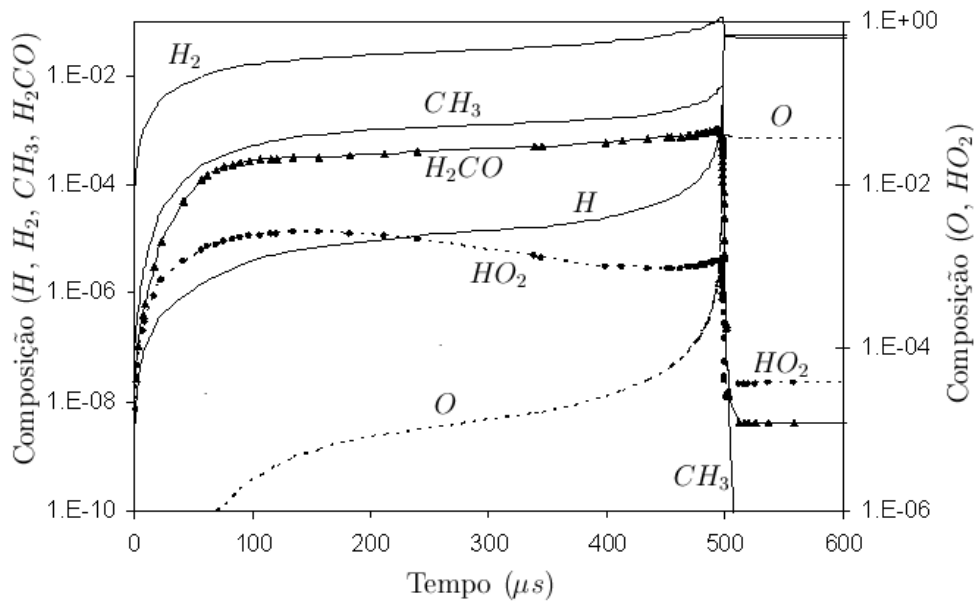


Figura 6.21: Alteração das frações molares H_2 , CH_3 , H , O , H_2CO , HO_2 pelo tempo para o meio “ $H + O + C + N$ ”.

Observa-se que para o meio “ $H + O + C + N$ ” não é razoável introduzir o conceito de τ_{dm} , conforme (5.3), pois o combustível inclui 3 componentes e existe possibilidade de 3 máximos para $dT/d\tau$ durante a combustão. Os autovalores λ_{\max} , para este meio, são aproximadamente 100 vezes mais altos do que os valores de λ_{\max} para o meio reagente “ $H_2 + O_2$ ”.

Devido a este fato, aplicar os métodos explícitos para simular o sistema reagente “ $H + O + C + N$ ” é problemático. De fato, (considerando que $\lambda_{\max} = 3,7 \cdot 10^9$ e o tempo de combustão $\tau_f = 540\mu s$) obtemos pela fórmula análoga a (6.8):

$$N_{ex} = \frac{\tau_f \lambda_{\max}}{2,8} \approx \frac{540 \cdot 10^6 \cdot 3,7 \cdot 10^9}{2,8} \approx 714000 \text{ passos} \quad (6.9)$$

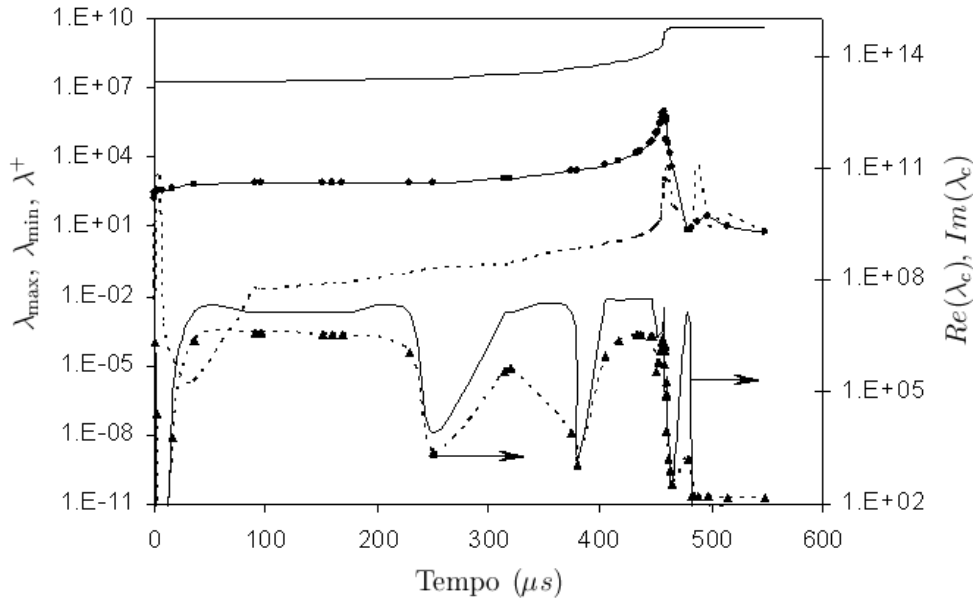


Figura 6.22: Evolução dos autovalores principais $\lambda_{\max}(-)$; $\lambda_{\min}(\cdots)$; $\lambda^+(\bullet-)$; $|Re(\lambda_c)|(-)$; $|Re(\lambda_c)|(\blacktriangle\cdots)$ para $P = 1atm$ e o meio “ $H+O+C+N$ ”.

A realização desta quantidade de passos exige um volume computacional superior do que em métodos implícitos com o uso do Jacobiano quando o número de passos $n \approx 400$. Além disso, a grande quantidade de passos ($n > 10^5$) pode gerar erros consideráveis nos resultados finais de cálculo (devido aos erros de arredondamento).

Os cálculos apresentados para os meios “ $H+O$ ” e “ $C+H+O+N$ ” mostram que antes de aplicar os métodos explícitos (a implantação destes métodos é mais fácil do que os métodos implícitos) é necessário determinar os autovalores para a zona de combustão pesquisada. Sem esta verificação preliminar, a aplicação dos métodos explícitos não é aconselhável.

7 CONCLUSÃO

Uma visão ampliada dos fenômenos que envolvem os processos de combustão foi desenvolvida através do uso de métodos numéricos aplicados às equações da cinética química. Como conclusões, que se constituem em contribuições, pode-se enumerar:

1. Em contraponto ao método θ desenvolvido na década de 60 e que ainda é amplamente utilizado, foi considerado o método dos splines por polinômios quadráticos para resolver as equações da cinética química.
2. As duas versões do método de integração com splines, sem correção (*SK*) e com correção (*CK*) foram implementados em um software invariante ERD objetivando comparar com o método θ que é tradicionalmente usado nos códigos deste tipo. Os testes dos três métodos foram realizados em condições do reator adiabático para os meios reagentes “ $H_2 + O_2$ ” e “Ar enriquecido + ($C_2H_2 + CH_4 + NH_3$)” em intervalos amplos: de precisão ϵ_N ; de alteração admissível Δ_x ; de tempo de permanência τ_f . As simulações numéricas realizadas para os dois meios reagentes mostraram que:
 - (a) o esquema *CK* exige o volume computacional pelo menos duas vezes menor, e com maior precisão, do que o método θ . Com o uso das segundas derivadas, foi mostrado que o método spline-integração possui a convergência das iterações mais rápida do que o método θ , sendo, portanto, mais eficiente. Estes resultados são apoiados pelas deduções realizadas com o uso das segundas derivadas;
 - (b) o esquema *SK*, em todos os casos estudados aqui, foi melhor do que o método θ , mas apresenta oscilações significantes para valores

grandes de τ_f que conduz a um crescimento drástico do volume computacional.

3. Para o meio reagente simples “ $H_2 + O_2$ ” com diferentes valores de P e k_m foram obtidos os seguintes resultados:
 - (a) na escala de tempo relativo (τ_s) o autovalor positivo tem um máximo quando $(\tau_s) = 1$;
 - (b) os autovalores complexos surgem e concentram-se principalmente na zona de explosão térmica;
 - (c) diferentemente dos outros autovalores principais, os autovalores máximos λ_{max} alteram-se no intervalo de explosão térmica (≈ 10 vezes) e são constantes nos demais intervalos.

4. Foi simulado o regime do meio reagente “ $H + O + C + N$ ” com a determinação dos autovalores. Dentre os resultados, pode-se destacar:
 - (a) este meio possui uma rigidez maior (cerca de 100 vezes) do que o meio “ $H_2 + O_2$ ”;
 - (b) a evolução de λ_{max} é semelhante àquela do meio “ $H_2 + O_2$ ”;
 - (c) o comportamento de λ^+ , λ_{min} e λ_c é bastante diverso: a grandeza λ_{min} tem somente um mínimo; os λ_c são distribuídos por todo intervalo de integração; já os λ^+ , sendo quase constante, anulam-se no fim da combustão.

5. Foi confirmado que o sistema formado pelas equações (3.57) é essencialmente rígido até $J_t = 10^{+18}$ e não linear. Este sistema pode ter autovalores positivos (em todo intervalo) e complexos (no intervalo da explosão térmica, onde se realizam as alterações principais do meio reagente).

6. Para pesquisa futura, este trabalho pode ser continuado nos seguintes sentidos:

- (a) realizar simulações comparativas (entre o método θ e o método spline CK) para meios reagentes mais complexos e com outros valores para T e P ;
- (b) pesquisar e aplicar outros métodos numéricos para a resolução dos sistemas rígidos das equações da cinética química (por exemplo os métodos: assintóticos, exponenciais ou spline-integração por polinômios de outras ordens).

Bibliografia

- [1] Allaire, G., Kaber, S.M. *Numerical Linear Algebra*. Series: Texts in Applied Mathematics, Vol. 55. Springer, 2008.
- [2] Alemassov, V.E., Dregalin, A.F., Tishin, A.P., Khudiakov, V.A., Kostin, V.I. *Propriedades termodinâmicas e termofísicas dos produtos de combustão*. Guia, Vol. 3. VINITI Moscou, 1973.
- [3] Alemassov, V.E., Dregalin, A.F., Tishin, A.P. *Teoria de Propulsores*, Mashinostroenie, Moscou, 1980.
- [4] Alemassov, V.E., Krioukov, V.G., A.F., Naumomov, V.L. *Modelagem Matemática dos Processos de Alta Temperatura em Instalações Energéticas*. Nauca, Moscou, 1989.
- [5] Babcock, P.D., Stutzman, L.F., Brandon Junior, D.M. *Improvements in a Single-Step Integration Algorithm*. Simulation, 1-10p., 1979.
- [6] Birkhoff, G., Rota G.C. *Ordinary Differential Equations*, 4th ed. John Wiley, 1989.
- [7] Blom, J.C., Verwer, J.G. *A comparison of integration methods for atmospheric transport-chemistry problems*. Journal of Computational and Applied Mathematics 126. Elsevier. 381-396p., 2000
- [8] Borman, G., Ragland, K. *Combustion Enginnering*. New York: McGraw-Hill, 1998.
- [9] Bortoli, A. L. *Mixing and Chemical Reacting Flow Simulation Inside Square Cavities*. Applied Numerical Mathematics, v. 47, n.3. 295-303p., 2003.

- [10] Byrne, G.D., Dean, A.M. *The Numerical Solution of some Kinetics Models with VODE and CHEMKIN II*. Computers&Chemistry. Vol. 17, No. 3. 297-302p., 1993.
- [11] Bradley, D., Lawes, M., Scott, M.J. and Usta, N. *The Structure of Coal-Air-CH₄ Laminar Flames in a Low-Pressure Burner: CARS Measurements and Modeling Studies*. Combustion and Flame, 124. 82-105p., 2001.
- [12] Butcher, J.C. *Coeficients for the Study of Runge-Kutta Integration Processes*. J. Austral. Math. Soc. 3. 185-201p., 1963.
- [13] Butcher, J.C. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations in the 20th Century*. Journal of Computacional and Applied Mathematics 125. Elsevier. 1-29p., 2000.
- [14] Burin, C.L., Iskhakova, R., Krioukov, V., Durigon, A. *Aplicação do Método de Integração-spline para Resolver Equações da Cinética Química*. TEMA - Tendências em Matemática Aplicada e Computacional. Vol. 4, No. 3. 313-322p., 2003.
- [15] Carvalho Jr, J.A. e McQuay, M.Q. *Princípios de Combustão Aplicada*. Florianópolis-SC: Ed. da UFSC, 2007.
- [16] Cheney, W. *Analysis for Applied Mathematics*. New York: Springer-Verlag, 2001.
- [17] Costa, V.J., Krioukov, V.G., Maliska, C.R. *Pulverized coal combustion and its interaction with moisture*. Proceedings of 35th NHTC, Anaheim, California. 853-860p., 2001.
- [18] Davis, Mark E., *Numerical methods and modeling for chemical engineers*. John Wiley & Sons. New York, 1984
- [19] Demmel, J.W. *Applied Numerical Linear Algebra*, SIAM, 1997.

- [20] Durigon A., Krioukov V.G., Claeysen J.C.R. *Análise da integração das equações da cinética química com o uso dos autovalores do Jacobiano*. Proceedings of 25th Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, Recife-PE, 2004.
- [21] Durigon, A., Abdulline, A.L., Krioukov, V.G. and Iskhakova, R.L. *Method of Spline-integration: Application in Chemical Kinetic Equations*, Proceedings of the 17th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Vol.1, São Paulo, Brazil, 2003.
- [22] Durigon, A., Krioukov, V., Iskhakova, R, Claeysen, J.C.R. *Pesquisa dos autovalores das equações da cinética química para os meios reagentes “ $H_2 + O_2$ ” e “ $H+O+C+N$ ”*, Proceedings of the XXVI Iberan Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, Guarapari-ES, Brazil, 2005.
- [23] Faddeev, D.K., Faddeeva, V.N. *Computational of Linear Algebra*. W.H. Freeman&Company, San Francisco, 1963.
- [24] Francis, J.G.F. *The QR transformation-Part1*. Computer J., 4. 265-271p., 1961.
- [25] Frank-Kamenetskii, D.A. *Difusão e transferência de calor em cinética química*. Nauka. Moscou, 1988.
- [26] Gear C.W. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs New Jersey, 1971.
- [27] Gear, C.W. *DIFSUB for Solution of Ordinary Differential Equations Communication of ACM*. Volume 14, N° 3. 185-190p., 1971.
- [28] Glassmann, I. *Combustion*. New York: Academic Press, 1977.
- [29] Golub, G.H. and Van Loan, C.F. *Matrix computations*. 3rd ed. Baltimore: Johns Hopkins University Press, 1996.

- [30] Golub, G.H., Ortega, J.M. *Scientific Computing and Differential Equations: An Introduction to Numerical Methods*, Academic Press, 1992.
- [31] Gordon, S. and McBride, B. J. *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions. Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Reflected Shocks, and Chapman Jouguet Detonations*. Cleveland, Ohio: Report NASA SP-273, NASA Lewis Research Center, 1971.
- [32] Evatt, R.H., Chen, J.H. *Direct numerical simulation of hydrogen-enriched lean premixed methane-air flames*. Combustion and Flame, Vol. 138. 242-258p., 2004.
- [33] Hale, J. *Ordinary Differential Equations*. New York: John Wiley, 1970.
- [34] Heun, K. *Neue Methoden Zur Approximativen Integration der Differentialgleichungen Einer Unabhängigen Veränderlichen*. Z. Math. Phys. 45. 1900. 23-38p.
- [35] Hucknall, D.J. *Chemistry of hydrocarbon combustion*. New York, USA. Chapman and Hall, 1985.
- [36] Iserles, A. *A First Course in the Numerical Analysis of Differential Equations*, Cambridge Texts in Applied Mathematics, 1998.
- [37] Jackson, K.R. *The numerical solution of large systems of stiff IVPs for ODEs*. Applied Numerical Mathematics. 20. 5-20p., 1996.
- [38] Kalamatoianos, S., Park, Y.K., Vlachos, D.G. *Two-Parameter Continuation Algorithms for Sensitivity Analysis, Parametric Dependence, Reduced Mechanisms, and Stability Criteria of Ignition and Exinction*. Combustion and Flame, Vol. 112. 45-61p., 1998.
- [39] Kee, R.J., Rupley, F.M., Meeks, E. and Miller, J.A. *Chemkin: A Software Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics*.

- CHEMKIN Collection, Release 3.6, Reaction Design, Inc., San Diego, CA., 2003.
- [40] Keener, J.P. *Principles of Applied Mathematical: Transformation and Approximation*. 2nd ed. Massachusetts: Perseus Books, 2000.
- [41] Keneshea, T.J. *A Technique for Solving the General Reaction-Rate Equations in the Atmosphere*. AFCRL-67-0221, Air Force Combridge Research Laboratories, Hanscom Field, MA. [AD 654010], 1967.
- [42] King, E.I. *Como se processam as reações químicas*. São Paulo: Edart, 1968.
- [43] Knöbig, T., Werther, J., Amand, L. and Leckner, B. *Comparasion of large and small scale circulating fluidized bed combustors with respect to pollutant formation and reduction for different fuels*. Fuel, Vol. 77, No. 14. 1635-1642p., 1998.
- [44] Kondratiev, V.N. *Constantes de velocidade de reações em fase gasosa*. Moscou, Ed. "Ciência", 1974.
- [45] Krioukov, V.G. et al. *Modelagem matemática para emissão de poluentes*. Anais do COBEM-CIDIM/95. Belo Horizonte, 1995.
- [46] Krioukov, V.G., Iskhakova, R.L., Durigon, A., and Claeysen, J.C.R. *Application of the Method of Spline-Integration for the Modeling of Combustion Processes*. Proceedings of the 24th Iberan Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, Ouro Preto - MG, Brazil, 2003.
- [47] Krioukov, V.G. *Modelagem Matemática para a Emissão de Poluentes*. Anais do COBEM-CIDIM/95. Belo Horizonte, 1995.
- [48] Krioukov, V.G., Naoumov, V.I., Demin, A.V. *Modelagem Matemática dos Processos da Combustão em Motores Aeroespaciais*. Anais do 52° Seminário Brasileiro de Análise, São José dos Campos, 2000.

- [49] Krioukov, V.G., Naoumov, V.I., Demin, A.V., Trinos, T.V. *Combustion and flow in propulsion and power generation systems: modeling, energy, ecology*. Yanus, Moscow, 1997.
- [50] Kuo, K.K. *Principles of combustion*. Singapore. John Wiley & Sons, 1986.
- [51] Kobayashi, H., Howard, J.B., Sarofin A.F. *Coal Devolatilization at High Temperatures*. XVII Simposium Internacional on Combustion, 411-425p., 1976.
- [52] Kolmogorov, V.F. *Resolução Numérica do Problema Inverso da Teoria de Tubeira de Laval Aplicando ao Escoamento Desequilibrados Bidimensionais*. Mecânica dos líquidos e gases. N° 02. 126-132p., 1974.
- [53] Lam, S.H. *The CSP method for simplifying kinetics*. International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 26. 461p., 1994.
- [54] Lambert, J.D. *Numerical Methods for Ordinary Differential Systems*. New York. John Wiley&Sons, 1993.
- [55] Lapidus, L. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, Academic Press, 1971.
- [56] Leeds Reaction Kinetics Database, School of Chemistry, University of Leeds, 2000.
- [57] Lindstedt, R.P. and Maurice, L.Q. *Detailed Chemical-Kinetic Model for Aviation Fuels*. Journal of Propulsion and Power, Vol. 16, No 2, 187-195p., 2000.
- [58] Locava, P.T., Carvalho J.A., Mcquay M.Q. *Influência de parâmetros de atomização na combustão de sprays em combustores tipo tubo de Rijke*. em Proceeding of the Brazilian Congress of Engineering and Thermal Sciences, V.1, p.219, Florianópolis - SC, Brasil, 1996.

- [59] Manley, O.M.M., and Temam. R. *Equations of combustion the presence of complex chemistry*. Ind. Univ. J. 42, 3. 941-967p., 1999.
- [60] McEnally, A.M. et al., *Computational and experimental study of soot formation in a coflow, laminar ethylene diffusion flame*. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion The Combustion Institute. 1497-1505p., 1998.
- [61] Nyström, E.J. *Über Die Numerische Integration Von Differentialgleichungen*. Acta Soc. Sci. Fennicae 50 (13), 1925.
- [62] Oran, E.S., Boris, J.P. *Numerical Simulation of Reactive Flow*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2001.
- [63] Ortega, J.M., Rheinboldt, W.C. *Iterative Solution of Nonlinear Equations in Several Variables*. New York: Academic Press, 1970.
- [64] Park, J., Bo O.C., Lee, C.E. *Numerical investigation of extinction in a counterflow nonpremixed flame perturbed by a vortex*. Combustion and Flame, 138. 225-241p., 2004.
- [65] Pitsch, H. Riesmeier, E. e Peters, N. *Unsteady Flamelet Modeling of Soot Formation in Turbulent Diffusion Flames*. Combustion Sci. and Technology, n.158, 389-406p., 2000.
- [66] Pirumov, U.G., Gamzolov V.N. *Cálculo dos Escoamentos Desequilibrados em Tubeiras*. Mecânica dos líquidos e gases, 1966.
- [67] Press, W.H., *Numerical Recipes in C: the Art of Scientific Computing*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University, 1992.
- [68] Radhakrishnan, K. *A Comparison of the Efficiency of Numerical Methods for Integrating Chemical Kinetic Rate Equations*. Proceedings of the JANAF Propulsion Meeting, New Orleans, 1984.

- [69] Radhakrishnan, K. *Comparison of Numerical Methods for Integration of Stiff Ordinary Differential Equations arising in Combustion Theory*, NASA Tech.Rep.2372, 1984.
- [70] Sallam, S. *Stable Quadratic Spline Integration Method for Solving Stiff Ordinary Differential Equation*. Applied Mathematics, Vol. 116, N° 3. 245-255p., 2000.
- [71] Schwer, D.A. Lu, P. Green Jr, W.H. *An adaptative chemistry approach to modeling complex kinetics in reacting flows*. Combustion and Flame, Vol 133, 451-465p., 2003.
- [72] Shampine, H.A. Watts *Block Implicit One-step Methods*. Math. Comp. 23. 731-740p., 1969.
- [73] Smooke, M.D. et al. *Computational and experimental study of soot formation in a coflow, laminar diffusion flame*. Combustion and Flame. 117. 117-139p., 1999.
- [74] Sonntag, R.E., Borgnakke, C., Van Wylen, G. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*. São Paulo: Edgard Blücher, 1998.
- [75] Sorensen, D.C. *Numerical methods for large eigenvalue problems*. Acta Numerica. 519-584p., 2002.
- [76] Spalding, D.B. *Combustion and Mass Transfer*. Oxford, England: Pergamon Press, 1979.
- [77] Stoer, J. and Bulirsch, R. *Introduction to Numerical Analysis*, New York: Ed. Springer Verlag, 1980.
- [78] Stuart, A.M. and Humphries, A.R. *Dynamical Systems and Numerical Analysis*, Cambridge Press, 1996.

- [79] Sung, C.J., Li, B., Wang, H., Law, C.K. *Structure and sooting limits in counterflow methane/air and propane/air diffusion flames from 1 to 5 atmospheres*. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute. 1523-1529p., 1998.
- [80] Tianfeng Lu, Yiguang Ju, Chung K. Law. *Complex CSP for chemistry reduction and analysis*. Combustion and Flame, Vol. 126. 1445-1455p., 2001.
- [81] Trefethen, L.N. and Bau, D. *Numerical Linear Algebra*. Philadelphia: SIAM Press, 1997.
- [82] Trnka O., Hartman M. and Svoboda K., *An Alternative Semi-Implicit Euler Method for the Integration of Highly Stiff Nonlinear Differential Equations*, Computers Chem. Engng, Vol. 21, No 3. 277-282p., 1997.
- [83] Valorani, M. and Goussisy, D.A. *Explicit Time-Scale Splitting Algorithm for Stiff Problems: Auto-ignition of Gaseous Mixtures behind a Steady Shock*. Journal of Computational Physics. 169. 44-79p., 2001.
- [84] Van der Vorst, H.A. *Computational for Large Eigenvalues Problems*. in Carlet, P.G. and Lions, J.L. *Handbook of Numerical Analysis*. Volume VIII, Nort-Holland(Elsevier), Amsterdam. 3-179p., 2002.
- [85] Veras, C.A.G., Carvalho Jr., J.A., Saastamoinen, J.J. *Effect of Pressure on Single Particle Combustion Rate*, VI LATCYM, 225-230p., 1996.
- [86] Verwer, J.G. *Explicit Runge-Kutta methods for parabolic partial differential equations*. Appl. Numer. Math. 22. 359., 1996.
- [87] Verwer, J.G., Loon, M.V. *An evolution of explicit pseudo steady-state approximation schemes for stiff ordinary differential equations from chemical kinetics*. Journal of Computational Physics. Vol 113. N 2. 347-352p., 1994.
- [88] Vetterling, W.T., et al. *Numerical recipes example book (fortran)*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.

- [89] Wang, Y.X. and Wen, J.M. *Gear Method for Solving Differential Equations of Gear Systems*. Journal of Physics: Conference Series 48. 143-148p. 2006.
- [90] Westbrook, C.K. and Dryer, F.L. *Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion*. Prog. Energy Combust Sci, Vol 10. 1-57p., 1984.
- [91] Williams, A., Pourkashanian, M., Jones, J.M. *Combustion of pulverized coal and biomass*. Prog. Energy and Comb. Sci. 27, 587-610p., 2001.
- [92] Windes, L.C., Schwedock, M.J., Harmon Ray, W. *Steady State and dynamic Modelling of a Packed bed reactor for the Partial Oxidation of Methanol to Formaldehyde I. Model Development*, Chem.Eng.Comm, 1989.
- [93] Wilkinson, J. H., and Reinsch, C. Linear algebra, vol. II of Handbook for Automatic Computation Berlin: Springer-Verlag, 1971.
- [94] Young, T.R. *CHEMEQ - Subroutine for Solving Stiff Ordinary Differential Equations*. NRL Memorandum Report 4091, Naval Research Laboratory, Wash, DC.[AD A083545], 1979.
- [95] Zill, D.Z. *Equações Diferenciais com Aplicação em Modelagem*. São Paulo: Pioneira Thompson Learning, 2003.