

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

**Modelagem e Simulação de Chamas
Difusivas de H₂, Formato de Metila e
Decanoato de Metila Usando o Método
REDIM**

por

Adelaida Otazu Conza

Tese submetida como requisito parcial
para a obtenção do título de
Doutora em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli
Orientador

Porto Alegre, junho de 2022

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Otazu Conza, Adelaida

Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas de H_2 , Formato de Metila e Decanoato de Metila Usando o Método REDIM / Adelaida Otazu Conza.—Porto Alegre: PPGMAp da UFRGS, 2022.

86 p.: il.

Tese (doutorado)— Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2022.

Orientador: de Bortoli, Álvaro Luiz

Tese: Matemática Aplicada: Dinâmica de Fluidos, Decanoato de Metila, Formato de Metila, Hidrogênio, REDIM

**Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas de H_2 , Formato de Metila
e Decanoato de Metila Usando o Método REDIM**

por

Adelaida Otazu Conza

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

Doutora em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sebastião Cícero Pinheiro Gomes
IMEF/FURG

Prof. Dr. Joao Henrique Zimnoch Dos Santos
IQ/UFRGS

Prof. Dr. Paulo Ricardo de Ávila Zíngano
PPGMAp/UFRGS

Tese defendida em
19 de maio de 2022.

Prof. Dr. Lucas da Silva Oliveira
Coordenador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir-me ter alcançado um de meus objetivos, e a todos que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada da UFRGS. Agradeço ao meu orientador Prof. Álvaro Luiz de Bortoli por seu ensinamento, e ter a paciência durante todo este tempo de pesquisa. Ao professor Pedro Konzen agradeço por esclarecer várias dúvidas da pesquisa, a meus professores por seus ensinamentos e aos colegas do grupo de Dinâmica de Fluidos por tudo o que me ajudaram. Com as colegas e amigas Marline, Joice e Silvia eu muito aprendi. Agradeço a minha família por confiar em mim, e por compreenderem a necessidade de ficarem muitos dias longe de mim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xiv
ABSTRACT	1
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 Métodos de redução do mecanismo de reação	5
1.2 Revisão bibliográfica de alguns combustíveis	6
1.2.1 Hidrogênio	7
1.2.2 MF- <i>Methyl formate</i>	8
1.2.3 Substitutos de biodiesel	9
1.3 Objetivos	11
1.3.1 Objetivos específicos	11
1.4 Organização do trabalho	11
2 EQUAÇÕES PARA ESCOAMENTOS REATIVOS	13
2.1 Equações de conservação	13
2.1.1 Equação das espécies químicas	14
2.1.2 Equação de quantidade de movimento	16

2.1.3	Equação de energia	17
2.2	Equações para escoamentos reativos turbulentos	20
2.2.1	Números Adimensionais	21
2.3	Cinética da combustão	23
2.3.1	Termodinâmica química	24
2.3.2	Estequiometria	25
2.4	Modelos para chamas	29
2.4.1	Chamas laminares e turbulentas	30
2.4.2	Chama não pré-misturada	30
3	REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS	36
3.1	Técnica REDIM	37
3.1.1	Variedade invariante	38
4	PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO NUMÉRICA	50
4.1	Método de Diferenças Finitas	50
4.2	Método de Rosenbrock	53
4.3	Método de Runge Kutta Simplificado	55
5	RESULTADOS NUMÉRICOS	57
5.1	Resultados para o Hidrogênio	60
5.2	Resultados para o MF - <i>Methyl formate</i>	63
5.3	Resultados para o MD - <i>Methyl decanoate</i>	66

6 CONCLUSÕES	72
6.1 Contribuições da tese	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

2.1	Chama pré-misturada e difusiva	30
2.2	Chamas laminar e turbulenta	31
2.3	Chama difusiva em uma vela	31
2.4	Estrutura de uma chama difusiva	32
2.5	Solução de Burke-Shumann	33
2.6	Chama difusiva contra-corrente	34
3.1	Escalas de tempo físico e químico	37
4.1	Representação para diferenças finitas (bidimensional)	52
5.1	Chama difusiva laminar em co-fluxo	57
5.2	Malha não uniforme bidimensional	58
5.3	Fração de massa das espécies H_2 e O_2 em $X/D=05$ e $X/D=20$ para uma chama difusiva de hidrogênio. Os quadrados representam o experimento [87] e a linha a simulação numérica.	61
5.4	Fração de massa das espécies H_2O em $X/D=05, 40, 60, 80$ para uma chama difusiva de Hidrogênio. Os quadrados representam o experimento [87] e a linha a simulação numérica.	62
5.5	Comparação da fração de mistura numérica e experimental ao longo da linha central do jato	63

5.6	Resultado do REDIM unidimensional para o MF. Projeção de $3 \times \phi_{CO_2}$ no espaço de estado ϕ_{N_2} . Unidade de $[\phi] = mol/kg$	64
5.7	Comparação da fração de massa de $3 \times CO_2$ (Y_{CO_2}), $3 \times H_2O$ (Y_{H_2O}), $3 \times CO$ (Y_{CO}) e $50 \times H_2$ (Y_{H_2}) ao longo da linha central da chama usando REDIM 1D. Círculo: MB - experimental, linha sólida: MF-surrogate.	65
5.8	Comparação da fração de massa de CO_2 , ao longo da linha central da chama usando REDIM 1D	67
5.9	Comparação da fração de massa de H_2O e H_2 , ao longo da linha central da chama usando REDIM 1D	68
5.10	Comparação da fração de massa de H_2O e H_2 , ao longo da linha central da chama usando REDIM 2D	69
5.11	Erro relativo da H_2O	69
5.12	Erro relativo para H_2O do REDIM-1D e REDIM-2D	70
5.13	Temperatura para o MD ao longo da linha central.	70

LISTA DE TABELAS

2.1	Razão estequiométrica ν^* e a fração de massa estequiométrica	29
4.1	Coefficientes do método Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios	54
5.1	Mecanismo do Hidrogênio/ar (unidades são mol, cm ³ , s, K, e cal/mol)	60
5.2	Conteúdo atômico de MF (<i>methyl formate</i>), MF-substituto e MB (<i>methyl butanoate</i>) [75].	64

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Lista de Siglas

CFD	Computational Fluid Dynamics
CSP	Computational Singular Perturbation
DFC	Dinâmica de Fluidos Computacional
DFS	Depth First Search
DNS	Direct Numerical Simulation
DRG	Directed Relation Graph
DRGEP	Directed Relation Graph with Error Propagation
EDF	Equações de Diferenças Finitas
EDP	Equações Diferenciais Parciais
ILDM	Intrinsic Low-Dimensional Manifold
LES	Large-Eddy Simulation
LNN	Layerless Neural Network
MB	Methyl Butanoate
MD	Methyl Decanoate
MF	Methyl Formate
PFA	Pathway Flux Analysis
QSSA	Quasi Steady State Approximation

RANS	Reynolds-Averaged Navier-Stokes
REDIM	Reaction-Diffusion Mandifold
RNAs	Redes Neurais Artificiais

Lista de Símbolos

g	Força gravitacional [m/s^2]
\dot{A}	Fator de frequência
\mathbf{b}	Força volumétrica
\mathbf{F}_s	Força da superfície
\mathbf{V}	Volume de controle
\mathbf{v}	Velocidade média
A_i	Fator de frequência da espécie i
C_p	Calor específico à pressão constante [$J/(kg \cdot K)$]
D	Coefficiente de difusão
E	Energia de ativação [J/mol]
h	Entalpia [J/kg]
n_s	Número de espécies
p	Pressão
R	Constante universal dos gases [$J/(K \text{ mol})$]
T	Temperatura
W	Massa molar [kg/mol]

X_i	Fração molar da espécie i
Y_F	Fração de massa do combustível
Y_i	Fração de massa da espécie i
Y_{O_2}	Fração de massa do oxigênio
Z	Fração de mistura
Z_{st}	Fração de mistura estequiométrica

RESUMO

Nas últimas décadas o consumo de energia tem aumentado consideravelmente. Uma alternativa energética renovável com benefícios ambientais é o uso de biocombustíveis, a fim de evitar a dependência de combustíveis fósseis. Desta forma, faz-se necessário um melhor entendimento sobre a combustão dos biocombustíveis. A combustão é descrita pelas equações de continuidade, quantidade de movimento, conservação de espécies químicas e de energia, com forte acoplamento entre as equações. Nos sistemas químicos, cujas escalas de tempo variam em várias ordens de magnitude, algumas reações são rápidas comparadas com os processos físicos, tais como a difusão, convecção, turbulência, e outras reações são consideradas lentas. Os sistemas químicos com escalas de tempo rápidas geram sistemas numéricos rígidos (*stiff*). Quando isto acontece, a obtenção da solução das equações diferenciais precisa de várias etapas com passos de tempo pequenos, sendo o custo computacional elevado. Assim, é necessário reduzir o número de reações dos mecanismos cinéticos. Neste trabalho, apresenta-se a modelagem e simulação de chamas difusivas de hidrogênio, do biocombustível *methyl formate* (formato de metila) e *methyl decanoate* (Decanoato de metila). O método *Reaction-Diffusion Manifold (REDIM)* unidimensional foi usado para hidrogênio, *methyl formate* e *methyl decanoate* e REDIM bidimensional foi usado para *methyl decanoate*. As equações diferenciais parciais da continuidade, quantidade de movimento, fração de mistura e a equação de fração de massa para dióxido de carbono (para REDIM 2D), são discretizadas usando o método de diferenças finitas, gerando sistemas de equações que são resolvidos usando o método de Runge-Kutta Simplificado. Na parte química, usa-se o método semi-implícito de Rosenbrock. Os resultados obtidos para o hidrogênio foram comparadas com dados da literatura. Para o *methyl formate* foram obtidos os principais produtos, sendo comparados com os dados experimentais do combustível *methyl butanoate* (butanoato de metila), apresentando concordância razoável. Os principais produtos do decanoato de metila foram comparados com dados da literatura. A principal contribuição deste

trabalho é usar o método REDIM na modelagem e simulação de chamas difusivas para o substituto do biodiesel MD.

ABSTRACT

In recent decades, energy consumption has increased considerably. A renewable energy alternative with environmental benefits is the use of biofuels in order to avoid dependence on fossil fuels. Thus, a better understanding of the combustion of biofuels is needed. Combustion is described by the equations of continuity, momentum, conservation of chemical species and energy, with strong coupling between the equations. In chemical systems, whose time scales vary by several orders of magnitude, some reactions are fast compared to physical processes, such as diffusion, convection, turbulence, while other reactions are slow. Chemical problems with fast time scales generate stiff (rigid) numerical systems. When this happens, the solution of the differential equations requires several steps with small time steps, and the computational cost is high. Thus, it is necessary to reduce the number of reactions of the kinetic mechanisms. In this work, the modeling and simulation of jet diffusion flames of hydrogen, methyl formate and methyl decanoate are presented. One-dimensional Reaction Diffusion Manifold (REDIM) method was used for hydrogen, methyl formate and methyl decanoate and two-dimensional REDIM was used for methyl decanoate. The partial differential equations for continuity, momentum, mixture fraction and for the carbon dioxide mass fraction (for the two-dimensional REDIM) are discretized using the finite difference method, generating systems of equations that are solved using the method of Runge-Kutta Simplified. In the chemical part, Rosenbrock's semi-implicit method is used. The results obtained for hydrogen were compared with data from the literature. For the methyl formate biofuel, the main products were obtained, being compared with the experimental data of the Methyl Butanoate fuel, showing reasonable agreement. For the methyl decanoate, its main products were compared with data from the literature. The main contribution of this work is to use the REDIM method in the modeling and simulation of diffusion flames of the biodiesel substitute MD.

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia vem crescendo devido ao aumento da população e da melhoria da qualidade de vida, levando à escassez da energia. Os combustíveis fósseis (como exemplo petróleo) são uma fonte importante de energia. Uma alternativa é o uso de biocombustível, por ser uma fonte renovável, derivada de plantas recentemente cultivadas, como óleo de soja, ou de gordura de animais. Os biocombustíveis também podem ser obtidos a partir de um tratamento por gaseificação ou pirólise. As fontes desses combustíveis são variadas.

A biomassa é a matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada na produção da energia. São mais usados os resíduos agrícolas, desperdícios de cultivo e da agroindústria [6], como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar, galhos e folhas de árvores. A queima da biomassa libera CO_2 , que pelo processo da fotossíntese é decomposta em hidratos de carbono e oxigênio enquanto as plantas crescem. Assim tem-se a redução do efeito estufa [98]. A biomassa pode ser convertida em biocombustíveis, sendo obtida mediante o processo de transesterificação. Este processo é uma reação química entre um éster (óleo de vegetal), um álcool (etanol, metanol) e catalisadores (ácidos, básicos ou enzimáticos), o que produz ésteres metílicos (biocombustíveis) e glicerol. Na atualidade os biocombustíveis são mais usados no setor de transporte [101]. Os biocombustíveis mais utilizados são o etanol, que é produzido principalmente a partir da cana-de-açúcar, e o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal.

O biodiesel produzido tem viscosidade semelhante ao diesel, e é miscível (misturável) em qualquer proporção. Os principais componentes dos ácidos graxos dos óleos vegetais são: ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), ácido linoléico ($C_{18}H_{32}O_2$), ácido esteárico ($C_{18}H_{38}O_2$), ácido linolênico ($C_{18}H_{30}O_2$), e ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$) [22]. O biodiesel parece ser uma alternativa adequada e economicamente viável ao combustível diesel à base de petróleo para motores de combustão interna. A com-

plexidade molecular e a variabilidade do processo precisa de pesquisa profunda em todos seus compostos representativos.

Os biocombustíveis podem ser classificados em diferentes gerações: na primeira geração o biocombustível é obtido via método convencional usando óleos vegetais, assim como do milho, cana-de-açúcar, soja entre outros. Nesta geração tem-se a produção de combustíveis mais comuns como bioetanol e biodiesel. Na segunda geração o biocombustível é obtido a partir de processos termoquímicos ou fermentação. Assim, tem-se a produção de biohidrogênio e biometanol. Na terceira geração tem-se a produção de álcoois, assim como biopropanol ou biobutanol [1, 29]. Na quarta geração tem-se a produção a partir de algas geneticamente modificadas para aumentar a produção de biocombustíveis [1].

Os biocombustíveis são combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Os biocombustíveis líquidos comumente usados no transporte são o bioetanol, misturado com gasolina, biodiesel puro ou misturas com diesel, sendo menos poluente [59]. Uma das vantagens dos biocombustíveis é que eles têm menor emissão de contaminantes como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), substâncias cancerígenas, e nenhuma emissão de dióxido de enxofre (SO_2) [32, 81]. A desvantagem é a dificuldade de usá-los em climas muito frios, devido ao seu ponto de fluidez relativamente baixo [43], e as emissões de óxido nitroso (NO_x) que são ligeiramente superiores as do diesel.

A combustão de ésteres metílicos e etílicos tem sido estudada, já que uma grande variedade de compostos podem ser usados para simular a combustão do biodiesel, que leva a uma variedade de comportamentos diferentes. Por esta razão, os modelos estão sendo desenvolvidos para moléculas mais simples, como o MB (*methyl butanoate*- $C_5H_{10}O_2$) [10, 30, 36, 83] e MD (*methyl decanoate*- $C_{11}H_{22}O_2$) [88, 109], que são substitutos do biodiesel. O desenvolvimento desses mecanismos cinéticos para a oxidação de ésteres é de fundamental importância para o entendimento das propriedades das componentes do biodiesel quando queimados em motores a diesel.

A pesquisa na combustão de biocombustíveis tem sido impulsionada por estudos de cinética química no desenvolvimento de mecanismos de reação de grande tamanho e, assim, ter uma ideia de como é o comportamento da combustão do biocombustível.

A modelagem da combustão de hidrocarbonetos envolve processos não lineares altamente complexos e um forte acoplamento entre processos químicos, dinâmica de fluidos, termodinâmica e transferência de calor, contendo milhares de reações elementares e centenas de espécies químicas. Assim, tem-se a necessidade, a partir dos mecanismos detalhados, de obter mecanismos reduzidos, mantendo certa precisão do mecanismo detalhado. O primeiro passo é reduzir o tamanho do mecanismo cinético e identificar espécies e reações que não são importantes, levando a mecanismos esqueletos. Isto significa que é gerado um mecanismo que inclui apenas as vias de reações mais importantes.

Os escoamentos de fluidos reativos englobam uma diversidade de fenômenos físicos com escalas de tempo e espaço diferentes, com uma forte interação entre teoria, experimento e computação [55]. A modelagem é feita usando EDPs não lineares, onde se observa fenômenos complicados como ondas acústicas, choques e turbulência. Os fluxos reativos são descritos matematicamente pelas equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas. Nos sistemas químicos as escalas de tempo variam em várias ordens de magnitude, onde as escalas de tempo rápido geram sistemas de equações rígidos, o que dificulta a obtenção da solução usando métodos explícitos, pois o problema precisaria de passos de tempo muito pequenos. Uma boa alternativa seria usar métodos implícitos, com vantagens em termos de estabilidade. Entretanto, a discretização das EDPs não lineares leva a grandes sistemas de equações não lineares que devem ser resolvidos a cada passo de tempo [35, 68]. Assim os métodos implícitos são caros de implementar. Outras alternativas seriam a diminuição da dimensão do sistema, como os métodos *Slow Manifold* em espaços compostos, o método *Intrinsic Low-Dimensional Manifolds* (ILDM) [65], *Computational Singular Perturbation* (CSP) [52, 53]. O método

Reaction Diffusion Mandifold (REDIM) é um método de redução da cinética química aplicado para reduzir a dimensionalidade e a rigidez dos sistemas de EDPs, que decompõe o problema em processos rápidos e lentos. Isto permite o uso de passos de tempo maiores, diminuindo o custo computacional. Na continuação tem-se a revisão de alguns métodos de redução de mecanismos.

1.1 Métodos de redução do mecanismo de reação

1. *Análise de sensibilidade*. A análise de sensibilidade é realizada ao nível local. Por exemplo, dado um intervalo de tempo t_1 a t_2 , escolhem-se as espécies importantes, e as espécies redundantes são identificadas através da análise da matriz Jacobiana do sistema químico. Tem-se como vantagem a identificação das espécies cujas variações contribuem na mudança do conjunto de reações. A desvantagem deste método é que talvez nesse intervalo de tempo a espécie é importante, e em outro intervalo de tempo não seja importante [99, 100].
2. *Análise de componente principal (PCA)*. Às vezes a eliminação das reações uma a uma pode causar mudanças significativas na solução, enquanto a eliminação de pares de reações não tem consequências significativas. O método consiste em fazer a análise global dos parâmetros, onde se soma todas as concentrações, e para todos os intervalos de tempo. Assim tem-se informação da matriz de sensibilidade (informação dos parâmetros individuais), e também a conexão entre os parâmetros. Entretanto, o método é caro computacionalmente devido à necessidade de solucionar a matriz Jacobiana para todos os tempos, e diagonalizar a matriz [19, 100].
3. *Intrinsic Low-Dimensional Manifolds (ILDM)* [64, 65]. É um método que se baseia em sistemas dinâmicos, onde a matriz Jacobiana do campo

vetorial é particionada em qualquer ponto do espaço fase em componentes rápidas e lentas, e os subespaços são gerados por meio da decomposição de Schur [33]; assim pode-se encontrar uma variedade de baixa dimensão. A redução de sistemas químicos mediante atratores na cinética química, onde as reações químicas rápidas são levadas rapidamente para um atrator no espaço de equilíbrio, faz com que as reações rápidas relaxem. [62]. Há um grande número de trabalhos aplicados ao método ILDM na literatura [16, 44, 45, 106].

4. *Computational Singular Perturbation (CSP)* [53, 54]. O método é usado para identificar e eliminar as reações que não são importantes para nenhuma espécie; assim tem-se um mínimo de espécies, mantendo as propriedades físicas e químicas [11, 61]. O método foi aplicado em diferentes trabalhos de combustão [4, 108].
5. *Rede Neural Artificial (RNA)*. Este método constrói redes neurais que mostram a evolução das espécies nas reações [5]. A RNA por meio de exemplos aprende a determinar as principais espécies químicas do mecanismo cinético segundo o peso de cada espécie. Para isso usam-se mecanismos cinéticos de vários trabalhos [8, 75].

1.2 Revisão bibliográfica de alguns combustíveis

Todo material que pode ser queimado para liberar energia térmica é denominado combustível. A queima é a conversão da substância combustível e um oxidante em compostos químicos conhecidos. O processo de combustão é uma reação química exotérmica, isto é, uma reação que libera energia à medida que ocorre. Assim, a combustão pode ser representada simbolicamente por:



Esta relação indica que os reagentes produzem produtos de combustão e energia. A energia química liberada é transferida para o ambiente à medida que é produzida ou permanece nos produtos de combustão na forma de energia interna elevada (temperatura) ou alguma combinação dos mesmos. Nos processos de combustão, o oxidante é geralmente o ar, mas pode ser o oxigênio puro, uma mistura de oxigênio ou uma substância que envolve algum outro elemento oxidante, como o flúor.

Os combustíveis químicos existem na forma gasosa, líquida ou sólida de acordo com seus estados físicos em condições normais. Os componentes representativos dos combustíveis gasosos são o hidrogênio (H_2), o monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos leves (HC). Os combustíveis líquidos são geralmente os hidrocarbonetos e álcoois mais pesados, e os combustíveis sólidos incluem carbono, carvão, madeira, metais e assim por diante.

O consumo total de energia aumentou cerca de 36% nos últimos 15 anos. O consumo de energia deverá aumentar ainda mais no futuro, uma vez que a população mundial deverá crescer 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos. Combustíveis alternativos são o biodiesel, biogás, hidrogênio, etanol, metanol, e éter dimetílico. A seguir são introduzidas informações sobre alguns biocombustíveis.

1.2.1 Hidrogênio

O hidrogênio é um gás incolor, inodoro, insípido e não venenoso em condições normais na Terra. Ele existe como uma molécula diatômica, i.e., que tem dois átomos de hidrogênio; é por isso que o hidrogênio puro é comumente expresso como H_2 . É o elemento mais leve e abundante no universo, representando 75% em massa ou 90% em volume de toda a matéria. Na Terra, é encontrado principalmente em compostos com quase todos os outros elementos. O hidrogênio é um dos candidatos para fornecer energia pelas seguintes vantagens [58]: H_2 é considerado livre de emissão de CO_x e *soot* (fuligem) porque não há carbono contido neste combustível [2]; H_2

pode ser produzido a partir de várias fontes, como a eletrólise da água por energia renovável e nuclear [40], a reforma do combustível a partir de hidrocarbonetos [91] e a gaseificação do carvão e da biomassa [102].

A produção biológica de H_2 é dita de biohidrogênio e tem atraído cada vez mais atenção como biocombustível do futuro porque a tecnologia de biohidrogênio não apenas constitui uma fonte de biocombustível, mas também pode ser aplicada no descarte de vários poluentes ambientais, como lodo de esgoto, resíduos sólidos, resíduos industriais, agrícolas e urbanos [57, 82].

A cadeia de energia do hidrogênio inclui produção, distribuição, varejo e depósito, sistemas de armazenamento a bordo e conversão em energia. Entre as tecnologias para conversão, a tecnologia de célula a combustível é uma das mais promissoras. Uma célula de combustível a hidrogênio e oxigênio combinada produz eletricidade, calor e água. As células de combustível funcionam semelhante a uma bateria. Ambas convertem a energia produzida por uma reação química em energia elétrica utilizável. No entanto, a célula a combustível produzirá eletricidade enquanto o combustível (hidrogênio) for fornecido. No futuro, o hidrogênio também poderia se unir à eletricidade como um importante transportador de energia. Fontes de energia renováveis, como o sol e o vento, não produzem energia todo o tempo. Mas eles poderiam, por exemplo, produzir energia elétrica e hidrogênio, que podem ser armazenados até que seja necessário. O hidrogênio também pode ser transportado (como eletricidade) para os locais onde é necessário.

1.2.2 MF-*Methyl formate*

O MF é o éster metílico mais simples, tendo como principais espécies intermediárias metanol, formaldeído e metano [27]. O MF pode ser considerado como o menor éster metílico [67]. Na literatura tem-se o mecanismo detalhado do MF a baixa temperatura, sobre condições sub-atmosféricas, medido para diferentes pres-

sões [30]. Pesquisadores obtiveram um mecanismo detalhado para quatro pequenos ésteres sendo um deles o MF para uma chama laminar pré-misturada [105]. Outros pesquisadores obtiveram o modelo cinético detalhado do éster MF para uma chama laminar pré-misturada a baixa pressão. Assim, pode-se utilizar MF no estudo de ésteres metílicos maiores [26]. Na modelagem relacionada ao MF, tem-se o trabalho recente sobre a produção do NO_x do MF comparado com o metano, sob certas condições, que resultou em menor quantidade de NO_x do MF para uma chama difusiva [103]. Partindo de um mecanismo detalhado composto por 950 reações e 176 espécies obteve-se, usando o método de DRG (*Directed Relation Graph*), DFS (*Depth First Search*) e ANNs (*Artificial Neural Networks*), um mecanismo de 43 reações e 23 espécies [75]. O Éter dimetílico (DME) foi indicado como o substituto de biodiesel [42], sendo o MF um importante intermediário, tornando-se assim interessante seu estudo. Porém, o MF não pode ser considerado um substituto do biodiesel, devido à sua cadeia de baixo número de carbonos.

1.2.3 Substitutos de biodiesel

O combustível biodiesel é composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, ou seja, com mais de 15 átomos de carbono na cadeia alquílica [36]. Nesta seção faz-se uma breve revisão bibliográfica sobre o MB (*methyl butanoate*) e MD (*methyl decanoate*), que são considerados substitutos do biodiesel.

i) **MB-*Methyl butanoate***: O MB é um substituto de biodiesel para chamas a altas temperaturas apesar de ter baixa massa molar em comparação ao biodiesel, mas possui as qualidades básicas de sua estrutura química. Fisher et al. [30] obtiveram resultados de propriedades termodinâmicas e o mecanismo detalhado para o MB, de 264 espécies e 1219 reações. Este mecanismo foi melhorado pelo mecanismo detalhado de Gaïl et al. [31], que mostrou resultados obtidos experimentalmente e numericamente usando o Chemkin. Os pesquisadores concluíram que o MB não é

um substituto ideal pro biodiesel, mas pode ajudar no entendimento da produção de fuligem dos ésteres metílicos [31].

A redução do mecanismo detalhado para um mecanismo esqueleto para o MB, utilizando a técnica de inteligência artificial para uma chama difusiva foi desenvolvida por De Bortoli e Pereira [10]. Também tem-se a modelagem da ignição de uma chama pré-misturada de MB via um mecanismo esqueleto usando as técnicas *Directed Relation Graph with Error Propagation* (DRGEP) [60], *Computational Singular Perturbation* (CSP) e finalmente a aproximação de regime permanente, *Quasi Steady State*, reduzindo o mecanismo para 53 espécies e 49 reações. Padilha [74] aplicou Redes Neurais Artificiais (RNAs) obtendo um mecanismo de 87 reações e 52 espécies.

iii) MD-*Methyl decanoate*: O MD é considerado um substituto apropriado para o biodiesel por ter longa cadeia de carbonos favorecendo a previsão da ignição (início da combustão de uma mistura ar/combustível). O mecanismo cinético químico detalhado para o MD consiste em 3012 espécies e 8820 reações [37]. O MD não tem ligação dupla, então é uma espécie saturada (possui ligações simples entre carbonos). Por outro lado, a maioria dos ésteres de biodiesel são espécies insaturadas, onde a presença de ligações duplas influencia a formação de espécies insaturadas, que são precursoras da fuligem [38]. O MD é muito mais parecido com o biodiesel real [90], que o biocombustível MB. Em seu estudo experimental e computacional Seshadri et al. [90], para uma chama não uniforme e não pré-misturada, partiram de um mecanismo detalhado de 8555 reações e 3036 espécies, e obtiveram um mecanismo esqueleto para o MD, usando o método DRG, contendo 713 reações e 125 espécies.

Por outro lado, Diévert et al. partiram de um mecanismo detalhado de 2276 espécies e 7086 reações, usando a técnica *Multi-Generation Pathway Flux Analysis* (PFA), e obtiveram um mecanismo de 238 espécies e 1244 reações [25]. Pereira e De Bortoli partiram do mecanismo detalhado de Herbinet et al. [38] e obtiveram um mecanismo reduzido usando o método de DRG e *Layerless Neural Network*

(LNNs), obtendo 43 espécies em 131 reações [76]. Ao invés de resolver EDOs de 2276 equações, podemos resolver apenas 43, reduzindo muito o custo computacional para resolver o problema.

1.3 Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa é a análise e aplicação da técnica *Reaction Diffusion Manifolds* REDIM para o mecanismo cinético do combustível Hidrogênio, do biocombustível MF (*methyl formate*) e do biocombustível MD (*methyl decanoate*).

1.3.1 Objetivos específicos

- Aplicar o método *Reaction Diffusion Manifolds* unidimensional na simulação do combustível hidrogênio, o biocombustível MF (*methyl formate*) e para biocombustível MD (*methyl decanoate*);
- Aplicar o método *Reaction Diffusion Manifolds* bidimensional no biocombustível MD (*methyl decanoate*);
- Validar a simulação comparando os resultados com dados da literatura;
- Publicar os resultados obtidos.

1.4 Organização do trabalho

A seguir mostra-se como o trabalho está organizado.

- No capítulo 2 apresentam-se as equações governantes de fluxos reativos, que são as equações de: conservação de massa, de espécies químicas,

quantidade de movimento, e energia. Também discute-se a cinética da combustão, e as classes das chamas.

- No capítulo 3 apresenta-se o método REDIM
- No capítulo 4 mostram-se os métodos numéricos empregados no trabalho: o método de diferenças finitas, Rosenbrock, Runge Kutta Simplificado.
- No capítulo 5 mostra-se os resultados para o caso do combustível Hidrogênio, o MF (*methyl formate*) e o MD (*methyl decanoate*). Os resultados obtidos são comparados com dados experimentais.
- No capítulo 6 apresenta-se a conclusão deste trabalho.

2 EQUAÇÕES PARA ESCOAMENTOS REATIVOS

No escoamento reativo, sua dinâmica e termodinâmica são governadas pelas leis de conservação de massa, quantidade de movimento, energia, e a concentração para cada espécie química. A seguir, tem-se a dedução das equações governantes.

2.1 Equações de conservação

Considere um volume de controle que está em repouso em relação a um referencial inercial, com volume \mathbf{V} e superfície de controle \mathbf{S} , com um vetor normal unitário \mathbf{n} , no interior do volume de controle. A massa é a resultante das velocidades \mathbf{v}_i das várias espécies, definida por:

$$\sum \rho_i \mathbf{v}_i = \rho \mathbf{v} \quad (2.1)$$

onde ρ é densidade. Considere uma propriedade do fluido Γ cuja magnitude depende do tamanho do volume de controle \mathbf{V} e sua quantidade intensiva correspondente ψ , que é a densidade de Γ por unidade de volume do fluido. A taxa de mudança de Γ é dada pela soma da mudança temporal de Γ dentro de \mathbf{V} e a perda ou ganho de Γ através da superfície de \mathbf{V} , dada por [21, 23, 55],

$$\frac{\delta \Gamma}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbf{V}} \psi d\mathbf{V} + \int_{\mathbf{S}} \psi (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{S}. \quad (2.2)$$

Pelo teorema da divergência, tem-se:

$$\int_{\mathbf{S}} \psi (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{S} = \int_{\mathbf{V}} (\nabla \cdot \psi \mathbf{v}) d\mathbf{V}. \quad (2.3)$$

Substituindo a equação (2.3) em (2.2), obtém-se a equação geral que descreve a taxa de mudança de Γ dada por:

$$\frac{\delta \Gamma}{\delta t} = \int_{\mathbf{V}} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot \psi \mathbf{v} \right) d\mathbf{V} \quad (2.4)$$

A seguir, para obter as equações gerais de conservação para massa, concentração de cada espécie química, quantidade de movimento e energia se aplicará a equação (2.4).

2.1.1 Equação das espécies químicas

Considere que Γ é a massa m_i da i -ésima espécie. Se ρ_i é a densidade parcial de ψ , então na equação (2.4), tem-se:

$$\frac{\delta m_i}{\delta t} = \int_{\mathbf{V}} \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_i \mathbf{v} \right) d\mathbf{V} \quad (2.5)$$

A mudança de m_i é dada pela presença da reação química, representada pela taxa de produção \dot{w}_i , pelo processo na superfície. O transporte difusivo é efetuado através de colisão molecular e sua magnitude é proporcional ao fluxo de massa $\rho_i \mathbf{V}_i$ do movimento aleatório molecular. Portanto:

$$\frac{\delta m_i}{\delta t} = \int_{\mathbf{V}} \dot{w}_i d\mathbf{V} - \int_{\mathbf{S}} (\rho_i \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{S} = \int_{\mathbf{V}} (\dot{w}_i - \nabla \cdot \rho_i \mathbf{V}_i) d\mathbf{V}. \quad (2.6)$$

Logo, das equações (2.5) e (2.6) obtém-se a equação de conservação de massa para escoamentos reativos para a componente i , dada por:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = \dot{w}_i, \quad (2.7)$$

onde $\rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = \rho_i \mathbf{V}_i$, o lado esquerdo da equação (2.7) indica a variação da massa da i -ésima espécie dada no volume de controle assim como pela variação da densidade no tempo, quanto pelo balanço de vazão mássica. \dot{w}_i representa a taxa de produção ou consumo de massa da i -ésima espécie da reação química. Considere n_s espécies na equação de conservação, então a equação (2.7) torna-se:

$$\sum_{i=1}^{n_s} \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) \right) = \sum_{i=1}^{n_s} \dot{w}_i. \quad (2.8)$$

Pela conservação da massa, não acontece a geração ou a destruição da massa total, para misturas químicas reativas:

$$\sum_{i=1}^{n_s} \dot{w}_i = 0, \quad (2.9)$$

e a velocidade média da mistura \mathbf{v} é dada por:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{n_s} \rho_i \mathbf{v}_i. \quad (2.10)$$

Então, a lei de conservação da massa para o escoamento reativo pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (2.11)$$

Se o escoamento for incompressível, ρ é constante, então da equação (2.11) obtém-se:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.12)$$

Considere o fluxo (de massa) de espécies em relação à velocidade média da massa da mistura na equação de conservação de massa. O fluxo difusivo da massa é dado por:

$$\vec{j}_i = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = \rho_i \mathbf{V}_i, \quad (2.13)$$

onde \mathbf{V}_i é a velocidade da difusão. Da definição da velocidade média da massa da mistura, a soma do fluxo da difusão das n_s espécies, resulta em:

$$\sum_{i=1}^{n_s} \vec{j}_i = \sum_{i=1}^{n_s} \rho_i \mathbf{V}_i = 0. \quad (2.14)$$

Substituindo a equação (2.13) em (2.7), tem-se:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + \dot{w}_i. \quad (2.15)$$

Em termos da fração de massa $Y_i = \rho_i/\rho$, tem-se:

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + \dot{w}_i. \quad (2.16)$$

Pela lei de Fick da difusão $\vec{j}_i = -D_i \nabla \cdot (\rho Y_i)$ resulta:

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) = \nabla \cdot (D_i \nabla \cdot (\rho Y_i)) + \dot{w}_i, \quad i = 1, 2, \dots, n_s. \quad (2.17)$$

O efeito Soret, ou efeito de termodifusão onde os solutos são transportados num meio pela ação do gradiente da temperatura, foi desprezado na equação (2.17).

2.1.2 Equação de quantidade de movimento

Se na equação (2.4) Γ é o quantidade de movimento M do fluxo, então ψ é o fluxo de quantidade de movimento $\rho \mathbf{v}$, resultando em:

$$\frac{\delta M}{\delta t} = \int_{\mathbf{V}} \left(\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} \right) d\mathbf{V}. \quad (2.18)$$

A equação da quantidade de movimento é representada pela segunda lei de Newton, que afirma que um pequeno elemento de volume que se move com o fluido é acelerado pelas forças que agem sobre ele. A força pode ser dividida em força de superfície, representada pelo tensor tensão \mathbf{P} , e \mathbf{b} é a força volumétrica, frequentemente chamada de força de corpo, que representa todas as forças externas que atuam na massa unitária das espécies. Portanto,

$$\frac{\delta M}{\delta t} = - \int_{\mathbf{S}} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{S} + \int_{\mathbf{V}} \rho \mathbf{b} d\mathbf{V} = \int_{\mathbf{V}} (\nabla \cdot \mathbf{P} + \rho \mathbf{b}) d\mathbf{V}. \quad (2.19)$$

Das equações (2.18) e (2.19), tem-se:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{P} + \rho \mathbf{b}, \quad (2.20)$$

a equação (2.20), que é a taxa total de mudança de quantidade de movimento [55].

Para fluido Newtoniano tem-se o tensor tensão \mathbf{P} dado por [28]:

$$\mathbf{P} = -p\delta + \lambda\delta\nabla \cdot \mathbf{v} + \mu(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T), \quad (2.21)$$

A equação (2.21) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\mathbf{P}_{i,j} = -p\delta_{i,j} + \delta_{i,j}\lambda\frac{\partial v_k}{\partial x_k} + \mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right), \quad (2.22)$$

onde $\delta_{i,j}$ é a função delta de Kronecker, δ e μ são viscosidades. Considerando a viscosidade k dada por:

$$k = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (2.23)$$

pela hipótese de Stokes tem-se $\lambda = -\frac{2}{3}\mu$ [24, 48]. Então tem-se:

$$\mathbf{P}_{i,j} = -p\delta_{i,j} - \frac{2}{3}\delta_{i,j}\mu\frac{\partial v_k}{\partial x_k} + \mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right). \quad (2.24)$$

Substituindo a equação (2.24) em (2.20), obtém-se a equação de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + v_i\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial x_j} = -\nabla p + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\delta_{i,j}\mu\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\right) + \rho\mathbf{b}. \quad (2.25)$$

Assume-se que o fluido é incompressível, e a viscosidade μ constante na equação (2.25). Se a força de corpo for a força gravitacional, tem-se:

$$\rho\frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_i\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \mu\frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} + \rho g. \quad (2.26)$$

2.1.3 Equação de energia

A primeira lei da termodinâmica é aplicada ao fluido contido no volume de controle para obter a equação de conservação de energia [50, 51]. A energia total é expressa como a soma da energia interna e energia mecânica. A energia interna é a energia que não se pode ver em escala macroscópica.

Seja Γ a energia interna total E do sistema, o qual inclui a energia cinética e sensível do fluxo, então ψ é $(\rho e + \rho v^2/2)$, pois contém a energia sensível e química. Assim a equação (2.4) torna-se:

$$\frac{\delta E}{\delta t} = \int_{\mathbf{V}} \left[\frac{\partial(e + v^2/2)}{\partial t} + \nabla \cdot \rho\mathbf{v}(e + v^2/2) \right] d\mathbf{V}. \quad (2.27)$$

A energia interna do sistema pode ser mudada por três fontes. A primeira se deve ao fluxo que incide no contorno do sistema, Q

$$Q = - \int_{\mathbf{S}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{S} = - \int_{\mathbf{V}} \nabla \cdot \mathbf{q} d\mathbf{V}, \quad (2.28)$$

o segundo termo fonte é o trabalho realizado no sistema pela força da superfície $\mathbf{F}_{\mathbf{S}}$,

$$W_{\mathbf{S}} = \int_{\mathbf{S}} \mathbf{v} \cdot d\mathbf{F}_{\mathbf{S}} = - \int_{\mathbf{S}} \mathbf{v} \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{S}, \quad (2.29)$$

onde o sinal negativo indica que se \mathbf{v} tem a mesma direção da força da superfície $d\mathbf{F}_{\mathbf{S}}$, então o trabalho está sendo feito pelo sistema. Este termo pode ser rearranjado de forma que:

$$W_{\mathbf{S}} = - \int_{\mathbf{S}} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{P}) d\mathbf{S} = - \int_{\mathbf{V}} \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{P}) d\mathbf{V}. \quad (2.30)$$

A terceira fonte é o trabalho feito pelas forças de corpo $\mathbf{F}_{\mathbf{V},k}$ sobre várias espécies que se movem em \mathbf{v}_k , então:

$$W_{\mathbf{V}} = \sum_{k=1}^{n_s} \int_{\mathbf{V}} \mathbf{v}_k \cdot d\mathbf{F}_{\mathbf{V},k} = \sum_{k=1}^{n_s} \int_{\mathbf{V}} \mathbf{v}_k \cdot (\rho_k \mathbf{f}_k) d\mathbf{V} \quad (2.31)$$

$$= \sum_{k=1}^{n_s} \int_{\mathbf{V}} (\mathbf{v} + \mathbf{V}_k) \cdot (\rho_k \mathbf{f}_k) d\mathbf{V}. \quad (2.32)$$

Do balanço resulta:

$$\frac{\delta E}{\delta t} = Q + W_{\mathbf{S}} + W_{\mathbf{V}} \quad (2.33)$$

ou

$$\frac{\partial \rho(e + v^2/2)}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v}(e + v^2/2) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{P}) + \sum_{k=1}^{n_s} (\mathbf{v} + \mathbf{V}_k) \cdot (\rho_k \mathbf{f}_k). \quad (2.34)$$

Na equação (2.20), realizado o produto escalar com \mathbf{v} , tem-se:

$$\frac{\partial \rho(v^2/2)}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v}(v^2/2) = -\mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \rho \mathbf{v} \cdot \sum_{k=1}^{n_s} Y_k \mathbf{f}_k. \quad (2.35)$$

Subtraindo a equação (2.34) de (2.35), tem-se [55]:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} e) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \rho \sum_{k=1}^{n_s} Y_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{V}_k, \quad (2.36)$$

logo,

$$\rho \frac{De}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \rho \sum_{k=1}^{n_s} Y_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{V}_k, \quad (2.37)$$

onde $\nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{P}) = \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v}$. Na continuação tem-se a relação entre a entalpia h e a energia e , dada por:

$$h = e + \frac{p}{\rho}. \quad (2.38)$$

Substituindo a equação (2.38) na equação (2.37,) obtém-se:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} - \nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \rho \sum_{k=1}^{n_s} Y_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{V}_k. \quad (2.39)$$

Também se pode obter a equação para a entalpia sensível h_s , que inclui o termo das espécies químicas, e resulta na seguinte relação com a entalpia:

$$h_s = h - \sum_{i=1}^{n_s} \Delta h_{f,k}^\circ Y_k. \quad (2.40)$$

Por outro lado, tem-se o fluxo de calor, dado por:

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} + \rho \sum_{k=1}^{n_s} h_{s,k} Y_k V_{k,i}, \quad (2.41)$$

onde κ é a condutividade térmica. Substituindo as equações (2.40) e (2.41), na equação (2.39), obtém-se [80]:

$$\rho \frac{Dh_s}{Dt} = \dot{\omega}'_T + \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \sum_{k=1}^{n_s} h_{s,k} Y_k V_{k,i} \right) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \rho \sum_{k=1}^{n_s} Y_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{V}_{k,i} \quad (2.42)$$

onde $\dot{\omega}'_T = -\sum_{k=1}^{n_s} h_{f,k}^\circ \dot{\omega}'_k$. A equação de energia também pode ser expressa em termos da temperatura. Se $h_s = \sum_{k=1}^{n_s} h_{s,k} Y_k$ é a entalpia sensível para uma espécie k , a derivada de h_s , é dada por [80]:

$$\rho \frac{Dh_s}{Dt} = \sum_{k=1}^{n_s} h_{s,k} \frac{DY_k}{Dt} + \rho C_p \frac{DT}{Dt} \quad (2.43)$$

onde C_p o calor específico a pressão constante, e T a temperatura. A equação (2.43), substituída na equação (2.42), torna-se:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = \dot{\omega}_T + \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \left(\rho \sum_{k=1}^{n_s} C_{p,k} Y_k V_{k,i} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \rho \sum_{k=1}^{n_s} Y_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{V}_{k,i} \quad (2.44)$$

onde $\dot{\omega}_T = - \sum_{k=1}^{n_s} h_k \dot{\omega}'_k = - \sum_{k=1}^{n_s} h_{s,k} \dot{\omega}'_k - \sum_{k=1}^{n_s} h_{f,k}^\circ \dot{\omega}'_k = - \sum_{k=1}^{n_s} h_{s,k} \dot{\omega}'_k - \dot{\omega}'_T$ [80]. O efeito Dufour causado pela difusão do calor devido aos gradientes da concentração foi desprezado, pois o mesmo em processos de combustão é insignificante.

2.2 Equações para escoamentos reativos turbulentos

Na combustão têm-se fluxos laminares e turbulentos, onde a maioria dos fluxos são turbulentos. Na literatura há diferentes maneiras de modelar fluxos turbulentos. Com base nas equações governantes de fluxos reativos turbulentos, tem-se como opção a técnica *Direct Numerical Simulation* (DNS), que resolve todas as escalas dos movimentos turbulentos. Nesta técnica obtém-se informação detalhada do campo de fluxo, sendo isto muito caro computacionalmente. Usando *Reynolds-Averaged Navier-Stokes* (RANS), o modelo consiste em realizar a média ao longo do tempo. A desvantagem da técnica RANS é que sua solução é a média estatística, que não é suficiente para captar fenômenos de estrutura detalhada [28]. Simulação em grandes escalas ou *Large-Eddy Simulation* (LES) é a técnica que resolve as grandes escalas de turbulência, enquanto modela os movimentos em pequenas escalas. As variáveis são dependentes do tempo.

Neste trabalho, as equações de conservação de massa (2.50), quantidade de movimento (2.51), energia (2.52) e espécies químicas (2.53), são escritas usando a média de Favre na forma adimensional. A média de Favre decompõe a variável independente num valor médio \tilde{f} e uma flutuação f'' , onde a média ponderada em densidade é dada por:

$$f = \tilde{f} + f'' \quad (2.45)$$

$$\tilde{f} = \frac{\bar{\rho}f}{\bar{\rho}} \quad (2.46)$$

com as seguintes propriedades:

$$\bar{\rho}f = \bar{\rho}\tilde{f} \quad (2.47)$$

$$\rho\tilde{f}'' = 0, \quad (2.48)$$

$$\rho\tilde{f} = \bar{\rho}\tilde{f} \quad (2.49)$$

Mais informações sobre a dedução das equações encontram-se em [9, 3]. A seguir apresentam-se as equações em termos da média de Favre, dadas por:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho}\tilde{v}_j)}{\partial x_j} = 0. \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial (\bar{\rho}\tilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{u}_j)}{\partial x_j} = -\frac{1}{Ma^2} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_T}{Re} \tilde{\tau}_{ij} \right) \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial (\bar{\rho}\tilde{h})}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{h})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_T}{RePr} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} \right) \quad (2.52)$$

$$\frac{\partial (\bar{\rho}\tilde{Y}_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Y}_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_T}{ReSc} \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial x_j} \right) + \tilde{\omega}_i \quad (2.53)$$

onde $\bar{\rho}$ é a densidade média, \tilde{u} a velocidade na média Favre, \bar{p} a pressão, μ_t a viscosidade turbulenta, $\tilde{\tau}$ o tensor tensão. Re é o número de Reynolds, Ma o número de Mach, Sc o de Schmidt e Pr o de Prandtl. Neste trabalho, usou-se as condições de contorno e inicial para o escoamento dadas em [3].

2.2.1 Números Adimensionais

Uma quantidade adimensional é aquela que não possui uma unidade de medida, tais como número de Reynolds, Schmidt, Prandtl, Mach entre outros. A adimensionalização das equações facilita a análise do problema e reduz os parâmetros.

Na sequêncencia têm-se alguns números adimensionais:

- a. **Número de Reynolds (Re)**. O número de Reynolds é a razão entre as forças inerciais e as forças viscosas, dada pela seguinte equação:

$$Re = \frac{\rho V L}{\mu}$$

onde ρ densidade do fluido, V velocidade do fluido, L é comprimento característico do domínio e μ viscosidade dinâmica. O valor de Reynolds indica se o escoamento é laminar ou turbulento, se $Re \leq 2100$ o fluxo é laminar e para $Re > 4000$ o escoamento tende a ser turbulento no interior de um tubo [49].

- b. **Número de Schmidt (Sc)**. O número de Schmidt é razão da difusão da quantidade de movimento e difusão da massa, dada por:

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

onde ν é a viscosidade cinemática e D a difusividade. O Sc é usado para caracterizar escoamentos de fluidos nos quais existem processos simultâneos de convecção de momento e difusão de massa. Valores de Sc baixo indicam que as partículas têm grande difusividade, e se Sc é alto as partículas são maiores, com pequena difusividade. Para os gases considera-se $Sc \cong 1$, para os líquidos varia entre 500 e 1000 [49].

- c. **Número de Prandtl (Pr)**. O número de Prandtl é a razão entre a difusividade da quantidade de movimento (viscosidade) e a difusividade térmica, isto é, a razão entre a camada limite de velocidade e a camada limite térmica, dado por:

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k}$$

onde μ viscosidade dinâmica, C_p a capacidade calorífica específica e k a condutividade. É o número adimensional que caracteriza as propriedades físicas de um fluido com transferências de calor por convecção e difusão. O número de Prandtl para fluidos varia de menos de 0,01 para

metais líquidos e a mais de 100000 para óleos pesados; para a água é da ordem 10.

- d. **Número de Mach (Ma).** O número de Mach é a relação entre a velocidade local e a velocidade local do som, dada por:

$$Ma = \frac{u}{c}$$

onde u é a velocidade do objeto e c é a velocidade do som no meio físico. Se $Ma < 1$ indica que o fluxo é subsônico, para $Ma = 1$ indica fluxo transônico, $Ma > 1$ fluxo supersônico. O escoamento também é classificado como compressível ou incompressível na base do número de Mach. Para número de Mach baixo o escoamento foi considerado como incompressível.

2.3 Cinética da combustão

Na seção 2.1 têm-se as equações governantes para fluxos reativos dadas pelas equações de continuidade, quantidade de movimento, energia, e espécies químicas. O termo fonte químico $\dot{\omega}$, dado na equação (2.17), é encarregado pela produção ou consumo das espécies químicas. Assim, é importante o estudo das velocidades das reações químicas, onde os experimentos cinéticos permitem ter informação dos mecanismos de uma reação e a relação da constante da velocidade que depende da temperatura. Na seção seguinte tem-se mais detalhes sobre a cinética química na combustão.

2.3.1 Termodinâmica química

O número de moles da espécie i é denotado por n_i e a soma é o número total de moles n

$$n = \sum_{i=1}^{n_s} n_i. \quad (2.54)$$

A massa total m é definida por:

$$m = \sum_{i=1}^{n_s} m_i. \quad (2.55)$$

A fração de massa Y_i e a fração molar X_i , descrevem a quantidade relativa de uma espécie, dada por:

$$Y_i = \frac{m_i}{m} \text{ e } X_i = \frac{n_i}{n},$$

onde $i = 1, 2, \dots, n_s$, e por definição temos que:

$$\sum_{i=1}^{n_s} Y_i = 1 \text{ e } \sum_{i=1}^{n_s} X_i = 1.$$

Tem-se $m = W n_k$, e o peso molecular médio W pode ser calculado se as frações molares ou as frações de massa forem conhecidas:

$$W = \sum_{i=1}^{n_s} W_i X_i = \left[\sum_{i=1}^{n_s} \frac{Y_i}{W_i} \right]^{-1}. \quad (2.56)$$

Seja m_j a massa atômica do elemento j para todas as moléculas do sistema. Sendo $a_{i,j}$ o número de átomos dos elementos j , a massa de todos os átomos j do sistema é dada por:

$$m_j = \sum_{i=1}^{n_s} a_{i,j} \frac{W_j}{W_i} m_i.$$

A fração de massa de cada elemento j é:

$$Z_j = \frac{m_j}{m} = \sum_{i=1}^{n_s} a_{i,j} \frac{W_j}{W_i} Y_i = \frac{W_j}{W_i} \sum_{i=1}^{n_s} a_{i,j} X_i, \quad j = 1, 2, \dots, n_e \quad (2.57)$$

onde n_e é o número de elementos do sistema. Como a massa é conservada, tem-se:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n Y_i = 1, \quad \sum_{j=1}^{n_e} Z_j = 1. \quad (2.58)$$

Na equação (2.57) substituindo Z_j na equação (2.17) obtém-se:

$$\frac{\partial(\rho Z_j)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Z_j) = \nabla \cdot (D_i \nabla \cdot (\rho Z_j)), \quad (2.59)$$

onde o termo fonte na equação (2.59) é dado por:

$$\sum_{i=1}^n \frac{a_{ij} W_j}{W_i} \dot{w}_i = 0. \quad (2.60)$$

A fração de mistura Z é a soma das frações de massa contidas na corrente do combustível

$$Z = \frac{\sum_{j=1}^{n_{es}} Z_j}{Y_{f,1}}. \quad (2.61)$$

Somando para todos j na equação (2.59), e substituindo na equação (2.61), obtém-se:

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Z) = \nabla \cdot (D_i \nabla \cdot (\rho Z)). \quad (2.62)$$

A equação (2.62) é a equação da fração de mistura [9]. O termo fonte da fração da mistura é zero, por ser esta uma equação conservativa.

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_T}{ReSc} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \right). \quad (2.63)$$

A equação (2.63) é a da fração de mistura em termos da média de Favre.

2.3.2 Estequiometria

Considere uma reação de n_s espécies, que pode ser representada por:

$$\sum_{i=1}^{n_s} \nu_i' \mathcal{M}_i = \sum_{i=1}^{n_s} \nu_i'' \mathcal{M}_i, \quad (2.64)$$

onde \mathcal{M}_i refere-se à espécie química i , ν_i' e ν_i'' são os coeficientes estequiométricos do reagente e do produto, respectivamente. Seja $\nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$ o coeficiente estequiométrico líquido. Assim as r reações são dadas por:

$$\sum_{i=1}^{n_s} \nu_{ij} \mathcal{M}_i = 0. \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (2.65)$$

A estequiometria define a razão de produção ou consumo das espécies, onde a variação do número de moles da espécie i para a espécie 1 é dada por:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_1}{\nu_1}. \quad (2.66)$$

Em função da fração de massa tem-se:

$$\frac{dY_i}{\nu_i W_i} = \frac{dY_1}{\nu_1 W_1}. \quad (2.67)$$

O termo fonte químico $\dot{\omega}_k$ para cada espécie k é a soma das taxas q_j produzidas por todas as r reações:

$$\dot{\omega}_i = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} q_j, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.68)$$

Logo, q_j pode ser escrita como:

$$q_j = k_{fj} \prod_{i=1}^{n_s} [\mathcal{M}_i]^{\nu_{ij}'} - k_{bj} \prod_{i=1}^{n_s} [\mathcal{M}_i]^{\nu_{ij}''} \quad (2.69)$$

onde k_{fj} e k_{bj} são as constantes de taxas da reação j (conhecida também como constante da velocidade) para frente e para trás. Escrevendo q_j em função da fração da massa Y_i tem-se:

$$q_j = k_{fj} \prod_{i=1}^{n_s} \left(\frac{\rho Y_i}{W_i} \right)^{\nu_{ij}'} - k_{bj} \prod_{i=1}^{n_s} \left(\frac{\rho Y_i}{W_i} \right)^{\nu_{ij}''} \quad (2.70)$$

Pela lei modificada de Arrhenius (empírica) tem-se:

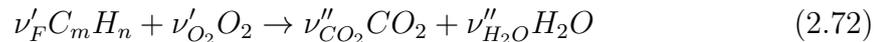
$$k_{fj} = A_{fj} T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (2.71)$$

onde A_{fj} é o fator de frequência ou fator pré-exponencial, β_j é o expoente pré-exponencial, E_j a energia de ativação da j -ésima reação, T a temperatura, R a constante universal dos gases.

A energia de ativação é a energia necessária para que uma molécula de reagente se torne um produto [23]. Esta pode ser calculada com precisão para moléculas e átomos estáveis [79].

A constante de velocidade da reação pode ser estimada experimentalmente somente para reações elementares (que realmente existem fisicamente). No experimento é analisada a dependência da taxa na temperatura. A decomposição de moléculas estáveis, como os reagentes, são gerados artificialmente usando micro-ondas ou feixe laser. A espectrometria de massa, ressonância de spin eletrônico, espectrometria óptica ou cromatografia gasosa são utilizadas para a medição das concentrações do produto. Dessa forma, consegue-se $\ln(k)$ em relação $\frac{1}{T}$ via ajuste a uma linha reta. Dos valores da constante da velocidade e energia de ativação pode-se encontrar o valor do fator pré-exponencial [23].

A mistura de combustível/ar é dita ser estequiométrica, para uma reação global descrita pelo combustível hidrocarboneto C_mH_n (com subscrito F) [78] como:



sendo $\nu'_F = 1$, $\nu'_{O_2} = m + \frac{n}{4}$, $\nu''_{CO_2} = m$, e ν''_{H_2O} . O coeficiente de mistura estequiométrica é dado por:

$$\left(\frac{Y_{O_2,u}}{Y_{F,u}} \right)_{st} = \frac{\nu'_{O_2} W_{O_2}}{\nu'_F W_F} = \nu^*, \quad (2.73)$$

onde ν^* é chamado de razão de massa estequiométrica. Então, o combustível e o oxidante são ambos consumidos quando a combustão é completada.

Integrando a equação (2.67) para $i = O_2, 1 = F$ tem-se:

$$\frac{Y_{O_2} - Y_{O_2,u}}{\nu'_{O_2} W_{O_2}} = \frac{Y_F - Y_{F,u}}{\nu'_F W_F}, \quad (2.74)$$

Assim,

$$\nu^* Y_F - Y_{O_2} = \nu^* Y_{F,u} - Y_{O_2,u}. \quad (2.75)$$

No final da combustão o oxigênio e o combustível são completamente consumidos. Se $Y_F = Y_{O_2} = 0$, na equação (2.75) obtém-se da razão de massa estequiométrica (2.73).

A fração de mistura Z é a fração de massa do combustível, ou o fluxo da massa do combustível \dot{m}_1 misturado com algum oxidante de fluxo de massa \dot{m}_2 . A mistura não queimada em relação à fração de mistura é,

$$Y_{F,u} = Y_{F,1} Z, \quad (2.76)$$

onde $Y_{F,1}$ denota a fração de massa do combustível. Então $1 - Z$ representa a fração de massa do oxidante na mistura. Assim, a fração de massa do oxigênio na mistura não queimada é dada por:

$$Y_{O_2,u} = Y_{O_2,2}(1 - Z), \quad (2.77)$$

onde $Y_{O_2,2}$ representa a fração de massa do oxigênio: $Y_{O_2,2} = 0,232$ para ar. Substituindo as equações (2.76) e (2.77) na equação (2.75), obtém-se a fração de mistura:

$$Z = \frac{\nu^* Y_F - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{\nu^* Y_{F,1} + Y_{O_2,2}}. \quad (2.78)$$

Para $\nu^* Y_F = Y_{O_2}$, a fração de mistura estequiométrica é dada por:

$$Z_{st} = \frac{Y_{O_2,2}}{\nu^* Y_{F,1} + Y_{O_2,2}}. \quad (2.79)$$

A razão de equivalência combustível-ar para o combustível não queimado resulta em:

$$\phi = \frac{Y_{F,u}/Y_{O_2,u}}{(Y_{F,u}/Y_{O_2,u})_{st}} = \frac{\nu^* Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}. \quad (2.80)$$

A razão de equivalência é um parâmetro central para gases pre-misturados. Combustão rica é obtida para $\phi > 1$ (combustível está em excesso) enquanto regimes pobres em combustível são alcançados quando $\phi < 1$ (o oxidante está em excesso).

Em chamas de hidrocarbonetos-ar, os gases contêm combustível, O_2 , e N_2 , (21% de oxigênio e 79 % de nitrogênio). Desta forma tem-se 3,76 moles de nitrogênio para cada 1 mol de oxigênio.

Tabela 2.1: Razão estequiométrica ν^* e a fração de massa estequiométrica

Reação global	ν^*	Z_{st}
$H_2 + 0,5(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow H_2O + 1,72N_2$	8,00	0,028
$CH_4 + 2(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 7,52N_2$	4,00	0,055
$C_3H_8 + 5(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 18,8N_2$	3,63	0,060
$2C_8H_{18} + 25(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O + 94N_2$	3,51	0,062
$C_2H_4O_2 + 2(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 7,52N_2$	1,0667	0,3438
$C_5H_{10}O_2 + 6,5(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O + 24,44N_2$	2,039	0,1024
$C_{11}H_{22}O_2 + 15,5(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow 11CO_2 + 11H_2O + 58,28N_2$	2,667	0,080

Na Tabela 2.1 mostram-se valores da razão estequiométrica e a fração de massa da mistura estequiométrica para alguns combustíveis H_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_8H_{18} , e biocombustíveis $C_2H_4O_2$, $C_5H_{10}O_2$, $C_{11}H_{22}O_2$ com o ar.

2.4 Modelos para chamas

A chama é a parte visual de uma reação de combustão extremamente rápida, formando um sistema auto sustentado que libera calor e luz. As chamas geralmente são classificadas como pré-misturadas e não pré-misturadas. A chama pré-misturada acontece quando o combustível e oxidante são misturados no nível molecular antes de entrar na câmara de combustão. Há vários trabalhos aplicados em chamas pré-misturadas na literatura [20, 56, 96]. A chama não pré-misturada acontece quando o combustível e o oxidante entram separadamente na câmara de combustão como se mostra na Figura 2.1. Neste trabalho, apresenta-se a modelagem das chamas não pré-misturadas. Também tem-se a classificação de chamas laminares e turbulentas.

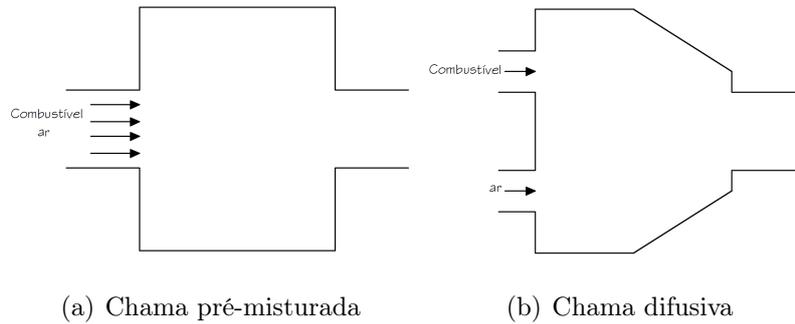


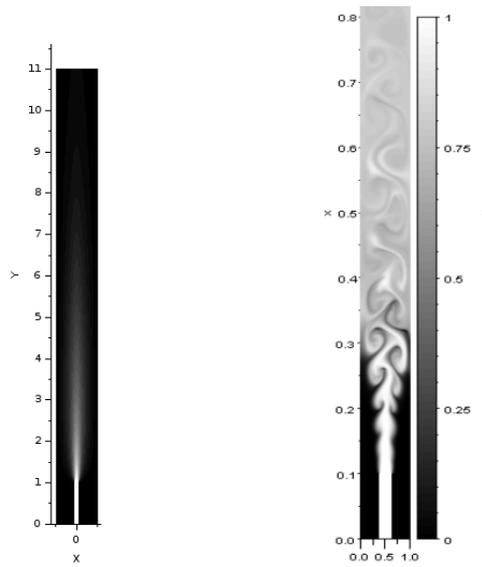
Figura 2.1: Chama pré-misturada e difusiva

2.4.1 Chamas laminares e turbulentas

Na combustão têm-se as chamas laminares e turbulentas. A propagação pela difusão de calor acontece nas chamas laminares. A difusão depende do gradiente de temperatura, que depende das taxas da reação e também dos coeficientes de transporte das espécies. Uma das características das chamas laminares é que a pressão permanece praticamente constante. As chamas turbulentas caracterizam-se pelos fluxos das velocidades que apresentam flutuações rápidas e aleatórias, onde as flutuações se espalham de maneira similar à difusão molecular. As chamas turbulentas têm semelhança com as chamas laminares na transferência de calor, transferência de massa e reação química. A velocidade de propagação da chama turbulenta é maior e mais difícil de definir em comparação com a de uma chama laminar [28, 55].

2.4.2 Chama não pré-misturada

Uma chama não pré-misturada é também dita ser uma chama difusiva, porque na zona da chama esta é governada pela difusão das espécies reagentes. Isto é, a combustão acontece na interface entre o combustível e o oxidante, onde a queima depende mais da difusão dos reagentes (combustível e oxidante) do que das taxas dos processos químicos. Tem-se como exemplo de chamas difusivas: um painel de madeira em chamas, uma vela, entre outros.



(a) Chama laminar (b) Chama turbulenta [3].

Figura 2.2: Chamas laminar e turbulenta

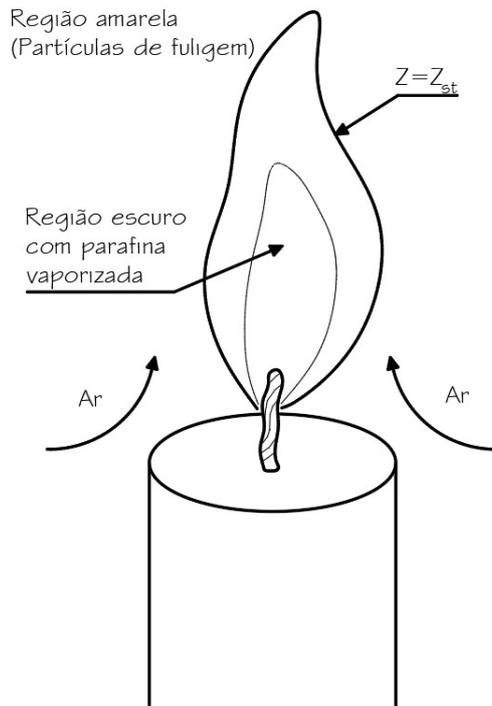


Figura 2.3: Chama difusiva em uma vela

No caso da vela, como mostra a Figura 2.3, a combustão acontece devido ao calor radiativo que derrete a parafina da vela, transforma-a em vapor da parafina, sendo este um combustível gasoso [78]. Como mostra a Figura 2.4, tem-se que o combustível e oxidante difundem-se para a zona da reação onde há queima e geração de calor, isto é quando $Z = Z_{st}$. Nas chamas difusivas, a mistura deve levar os reagentes com rapidez suficiente para continuarem com a combustão. As chamas difusivas podem ser classificadas como co-corrente, contra-corrente e corrente cruzada [84].

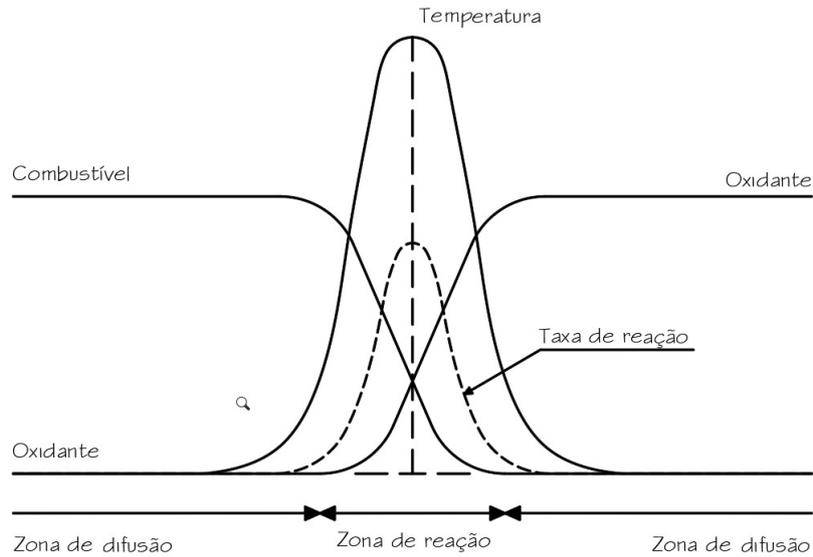


Figura 2.4: Estrutura de uma chama difusiva

i) **Burke-Shumann:** Burke-Schumann foram um dos primeiros a fazer uma análise detalhada para chamas difusivas [13]. Para chama pobre ($Z < Z_{st}$), a combustão termina quando o combustível é consumido. Assim, substituindo $Y_F = 0$ na equação (2.78) e com equação (2.79) tem-se:

$$Y_{O_2} = Y_{O_2,2} \left(1 - \frac{Z}{Z_{st}} \right) \quad (2.81)$$

Para uma chama rica ($Z > Z_{st}$), todo o oxigênio é consumido. Logo, substituindo $Y_{O_2} = 0$ na equação (2.78) e na equação (2.79) obtém-se:

$$Y_F = Y_{F,1} \left(\frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \right) \quad (2.82)$$

Na Figura 2.5 Tem-se também a solução analítica de Burke-Shumann

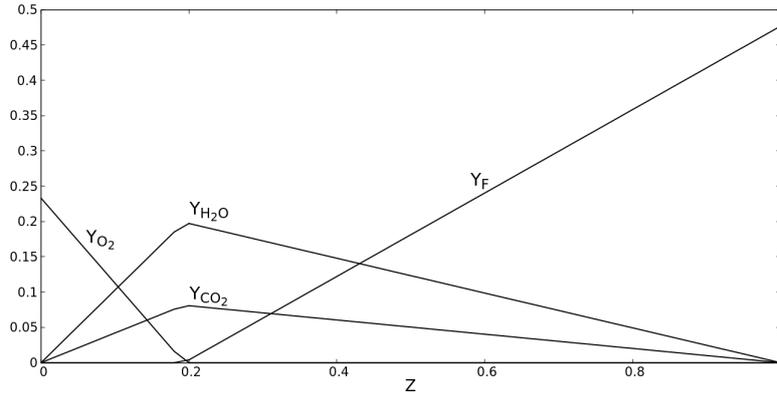


Figura 2.5: Solução de Burke-Shumann

para as espécies H_2O e CO_2 . Obtém-se de maneira similar que para O_2 e F as expressões:

$$Y_{H_2O} = \begin{cases} Y_{H_2O,st} \left(\frac{Z}{Z_{st}} \right); & Z \leq Z_{st} \\ Y_{H_2O,st} \left(\frac{1-Z}{1-Z_{st}} \right); & Z > Z_{st} \end{cases} \quad (2.83)$$

$$Y_{CO_2} = \begin{cases} Y_{CO_2,st} \left(\frac{Z}{Z_{st}} \right); & Z \leq Z_{st} \\ Y_{CO_2,st} \left(\frac{1-Z}{1-Z_{st}} \right); & Z > Z_{st} \end{cases} \quad (2.84)$$

Assim

$$Y_{H_2O,st} = Y_{F,1} Z_{st} \frac{\nu_{H_2O} W_{H_2O}}{\nu_F W_F} \quad (2.85)$$

$$Y_{CO_2,st} = Y_{F,1} Z_{st} \frac{\nu_{CO_2} W_{CO_2}}{\nu_F W_F} \quad (2.86)$$

Tem-se também a solução analítica Burke-Schumann para a temperatura (para mais detalhes consulte a referência [9]). A equação é dada por:

$$T_b = \begin{cases} T_u + \frac{QY_{f,1}}{Cp\nu_f W_f} Z; & Z \leq Z_{st} \\ T_u + \frac{QY_{O_2,2}}{Cp\nu_{O_2} W_{O_2}} (1 - Z); & Z > Z_{st} \end{cases} \quad (2.87)$$

$T_u = T_2 + (T_1 + T_2)Z$ onde T_1 é a temperatura da corrente do combustível, T_2 é a temperatura da corrente do oxidante, Q o calor da combustão, Cp a capacidade calorífica específica [9, 13].

ii) Contra-corrente: A chama difusiva de contra-corrente como se mostra na Figura 2.6 é usada frequentemente em experimentos, porque representa uma chama difusiva uni-dimensional. A chama contra-corrente é obtida entre dois bocais concêntricos um em frente ao outro, onde o fluxo do combustível e oxidante tem direções opostas. A chama contra-corrente tem três características principais. Primeiro, a

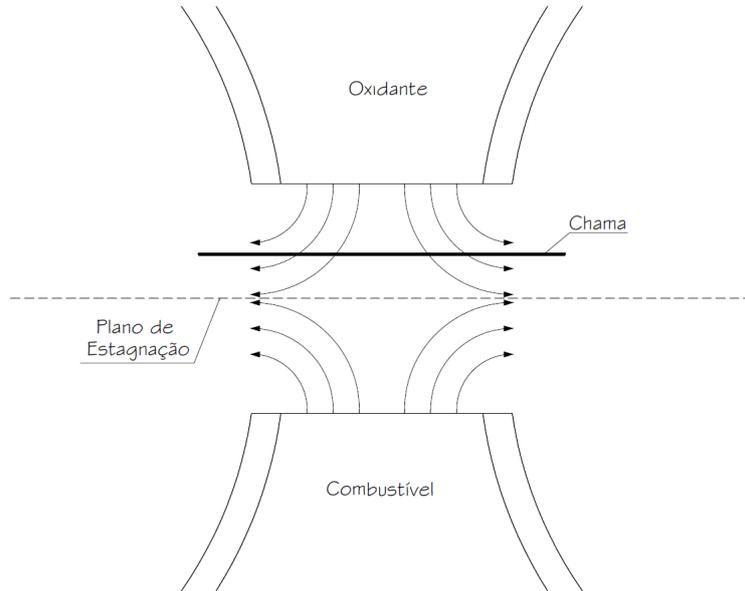


Figura 2.6: Chama difusiva contra-corrente

velocidade do fluxo ao longo da linha central perto da região de estagnação varia linearmente com a distância. Segundo, a chama é plana ou tem curvatura bem defi-

nida, devido à simetria. Terceiro, o inverso do gradiente de velocidade representa o fluxo característico, e $1/a$ representa o número de Damköhler do sistema [39, 51, 55].

3 REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS

Os mecanismos cinéticos para biodiesel são complexos, por conterem centenas de espécies químicas e milhares de reações. Desta forma, utilizam-se combustíveis substitutos que contenham propriedades semelhantes aos combustíveis reais. Os modelos precisam reproduzir comportamentos químicos e físicos complexos, importantes para a combustão em dispositivos práticos, o que induz uma rigidez significativa no sistema de equações governantes. Conseqüentemente, há a necessidade de desenvolver mecanismos reduzidos com menos variáveis e moderada rigidez, mantendo precisão razoável e abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados.

As misturas substitutas devem ser capazes de representar as propriedades físicas, como as características de vaporização do combustível alvo. Isto é particularmente importante para os combustíveis diesel e biodiesel, pois algumas espécies de baixo ponto de ebulição devem evaporar em um *spray* reagente antes de outros compostos de ponto de ebulição mais alto. Incluir todos esses componentes do combustível e representar esses comportamentos complexos em um modelo reduzido é um desafio.

Os biocombustíveis apresentam um desafio adicional porque possuem estruturas moleculares adicionais as dos combustíveis fósseis, que precisam ser incluídas em modelos detalhados e reduzidos. Quando os biocombustíveis são misturados com combustíveis convencionais, os modelos devem incluir as estruturas moleculares necessárias para os hidrocarbonetos, bem como as do biocombustível. Além disso, os biocombustíveis são frequentemente *insaturados* (isto é, incluem ligações duplas). Três dos cinco tipos de ésteres metílicos na maioria dos biodieseis têm ligações duplas na cadeia de carbono [104].

3.1 Técnica REDIM

Métodos baseados em escalas de tempo consideram sistemas químicos cujas escalas variam em várias ordens de magnitude. Algumas reações são rápidas comparadas com os processos físicos, tais como a difusão, convecção, turbulência e outras reações são consideradas lentas, como se mostra na Figura 3.1:

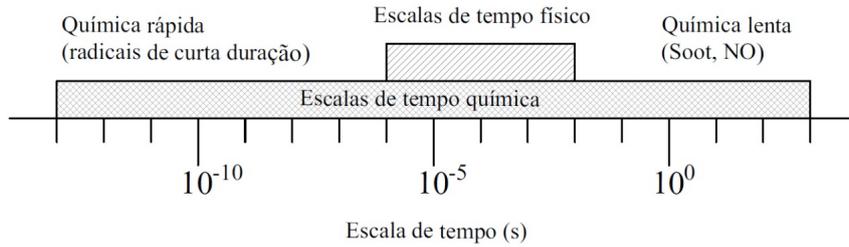


Figura 3.1: Escalas de tempo físico e químico

Os sistemas químicos com escalas de tempo rápidas geram sistemas numéricos rígidos (*stiff*). Quando isto acontece, a obtenção da solução das equações diferenciais precisa de várias etapas com passos de tempo pequenos. Tem-se para isso métodos de separação de escalas de tempo, como o método *Intrinsic Low-Dimensional Manifolds (ILDM)* [65], *Computational Singular Perturbation (CSP)*, entre outros.

O método *Reaction Diffusion Manifold (REDIM)* [15], é um método de redução da cinética química, aplicado para reduzir a dimensionalidade e rigidez (*stiffness*) dos sistemas de EDPs para a integração na simulação numérica. Este decompõe o problema químico em processos rápidos e lentos [46, 107]. No que segue tem-se mais detalhes sobre a técnica REDIM.

Os sistemas de EDPs para escoamentos reativos têm a seguinte forma em notação vectorial [95]:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = F(\Psi) - u \cdot \text{grad}(\Psi) + \frac{1}{\rho} \text{div}(D \cdot \text{grad}(\Psi)) = \Phi(\Psi) \quad (3.1)$$

sendo u o campo de velocidade média, ρ a densidade e D a matriz $n \times n$ -dimensional do coeficiente de transporte. O vetor de estado Ψ é o vetor $(n = n_s + 2)$ -dimensional, sendo $\Psi = (h, p, y_1, y_2, \dots, y_{n_s})^T$, onde n_s é o número de espécies, h a entalpia, p a pressão, y_1, y_2, \dots, y_{n_s} é a fração de massa das espécies. $F(\Psi)$ representa o termo fonte termoquímica e t representa o tempo. As componentes do segundo e terceiro termo são dadas por:

$$(\text{grad}(\Psi))_{ij} = \frac{\partial \Psi_i}{\partial x_j}, \quad (3.2)$$

$$(v \cdot \text{grad}(\Psi))_i = v_{x_k} \frac{\partial \Psi_i}{\partial x_k}, \quad (3.3)$$

$$(\text{div}(D \cdot \text{grad}(\Psi)))_i = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(D_{il} \frac{\partial \Psi_l}{\partial x_k} \right). \quad (3.4)$$

3.1.1 Variedade invariante

Definem-se as variedades como:

- a) Lenta, que com base na decomposição reduz a rigidez do modelo.
- b) Atraente, que garante a estabilidade do modelo em relação a pequenas perturbações.
- c) Invariável, que representa a solução do modelo detalhado, o que garante precisão, consistência e congruência do modelo reduzido.
- d) De Baixa dimensão, que garante a redução da dimensão do modelo.

Assim, estas propriedades garantem a preservação da topologia do mecanismo original da cinética química, como também a informação sobre a rede das reações químicas [14].

A variedade invariante de sistemas de EDPs (3.1) supõe que a solução é fechada, ou pertence a uma variedade m_s -dimensional definida como a função explícita $\Psi(\theta)$. Nas equações de combustão, assim como o termo fonte e o termo

difusivo existe o atrator de baixa-dimensão no sistema de estados, devido às escalas de tempo, o que permite decompor o sistema em processos lentos e rápidos [72]. Considere o seguinte conjunto:

$$M = \{\Psi : \Psi = \Psi(\theta), \theta \in \mathbb{R}^{m_s}, \Psi \in \mathbb{R}^n\}, \quad m_s \ll n \quad (3.5)$$

sendo $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{m_s})^T$ o vetor m_s -dimensional parametrizando a variedade. Se em qualquer ponto $\Psi \in M$ na equação (3.1), $T_\Psi M$ é o espaço tangente a M , então diz-se que M é uma variedade de sistemas invariantes m_s -dimensional. Para qualquer ponto da variedade é válido:

$$(\Psi_\theta^\perp(\theta))^T \cdot \Phi(\Psi) \equiv 0, \quad (3.6)$$

onde Ψ_θ^\perp define o espaço normal da variedade $(\Psi_\theta^\perp)^T \cdot \Psi_\theta \equiv 0$. Em termos do operador projeção no espaço normal $P_{(TM)^\perp} = \mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+$ de M , tem-se a seguinte condição:

$$(\mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \Phi(\Psi) = 0, \quad (3.7)$$

onde Ψ_θ^+ é a pseudo-inversa de Moore-Penrose de Ψ_θ [33]. Dada uma matriz regular $\Psi_\theta^T \cdot S \cdot \Psi_\theta$, define-se

$$\Psi_\theta^+ = (\Psi_\theta^T \cdot S \cdot \Psi_\theta)^{-1} \cdot \Psi_\theta^T \cdot S \quad (3.8)$$

sempre que, as colunas de Ψ_θ são linearmente independentes. S é uma matriz que define a ortogonalidade no espaço de estado [63], onde a pseudo-inversa tem as seguintes propriedades:

$$\Psi_\theta^+ \cdot \Psi_\theta = \mathbf{I}, \quad \Psi_\theta^+ \cdot \Psi_\theta^\perp = 0, \quad (3.9)$$

A equação (3.7) é usada para aproximar a redução da variedade de baixa-dimensão. Reformulando a equação (3.7) em sistemas de EDP para $\Psi = \Psi(\theta, \tau)$ tem-se:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = (\mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \Phi(\Psi(\theta)), \quad (3.10)$$

onde τ é o tempo e θ é a coordenada independente [15, 17, 18]. Assim sendo, os processos químicos mais rápidos são relaxados, semelhante ao que é feito no método ILDM [62, 69, 70].

A solução do sistema (3.10) parte de uma condição inicial para a variabilidade invariante e continua-se a integração até que a solução convirja.

Um fato importante do método é a suposição da dependência da solução estacionária do sistema (3.10) só nas coordenadas locais, $\Psi(\tau, x) = \Psi(\theta(\tau, x))$. Expressando a equação (3.10) com mais detalhe para entender as propriedades do modelo, tem-se:

$$\Phi(\Psi) = F(\Psi) - u \cdot \text{grad}(\Psi) + \frac{1}{\rho} \text{div}(D \cdot \text{grad}(\Psi)), \quad (3.11)$$

Logo, reescrevendo o termo difusivo, tem-se

$$\Phi(\Psi) = F(\Psi) - u \cdot \text{grad}(\Psi) + \frac{1}{\rho} (D \cdot \Psi_\theta \text{div}(\text{grad}(\theta))) + (D \cdot \Psi_\theta)_\theta \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta), \quad (3.12)$$

onde

$$(v \cdot \Psi_\theta \text{grad}(\theta))_i = \frac{\partial \Psi_i}{\partial \theta_k} \frac{\partial \theta_k}{\partial x_l} v_{xl}, \quad (3.13)$$

$$(D \cdot \Psi_\theta \text{div}(\text{grad}(\theta)))_i = D_{ik} \frac{\partial \Psi_k}{\partial \theta_l} \frac{\partial^2 \theta_l}{\partial x_s \partial x_s}, \quad (3.14)$$

$$((D \cdot \Psi_\theta)_\theta \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta))_i = ((D \cdot \Psi_\theta)_\theta)_{kl}^i \frac{\partial \theta_k}{\partial x_j} \frac{\partial \theta_l}{\partial x_j}, \quad (3.15)$$

e $(D \cdot \Psi_\theta)_\theta$

$$((D \cdot \Psi_\theta)_\theta)_{kl}^i = \frac{\partial D_{ij}}{\partial \Psi_\sigma} \frac{\partial \Psi_\sigma}{\partial \theta_k} \frac{\partial \Psi_j}{\partial \theta_l} + D_{ij} \frac{\partial^2 \Psi_j}{\partial \theta_k \partial \theta_l}. \quad (3.16)$$

Por simplicidade, considera-se $D = d \cdot \mathbf{I}$. Aplicando a condição de invariância $\mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+$ na equação (3.12) no segundo termo, resulta em:

$$(\mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+)(v \cdot \Psi_\theta \text{grad}(\theta)) = v \cdot (\Psi_\theta \text{grad}(\theta) - \Psi_\theta (\Psi_\theta^+ \Psi_\theta) \text{grad}(\theta)) \quad (3.17)$$

$$= v \cdot (\Psi_\theta \text{grad}(\theta) - \Psi_\theta \mathbf{I} \text{grad}(\theta)) \equiv 0 \quad (3.18)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = (\mathbf{I} - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left(F(\Psi) + \frac{d}{\rho} \Psi_{\theta\theta} \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta) \right) \\ \Psi^0 = \Psi^*(\theta) \end{cases} \quad (3.19)$$

O sistema de equações (3.19) define a evolução da variedade na forma invariante, onde Ψ^* é a condição inicial, τ é o tempo e θ é a variável independente [15, 18]. Então, M define o espaço de composição de estados, para que os processos químicos mais rápidos sejam relaxados. Os sistemas de EDPs (3.1) podem ser reescritos com base na coordenada local θ , dada por [15]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \Psi_{\theta}^+ \left(F(\Psi) - u \cdot \text{grad}(\Psi) + \frac{d}{\rho} \text{div}(\text{grad}(\Psi)) \right), \quad (3.20)$$

Para aproximar o gradiente, $\text{grad}\theta$, primeiro considera-se $\text{grad}\theta = \text{constante}$, e assim encontra-se Ψ^1 da equação (3.19). Daí resolve-se a equação (3.20), e obtém-se θ^1 que será usado para aproximar o gradiente da variedade $\text{grad}\theta$, onde o gradiente pode ser escrito como $\text{grad}\theta = f_1(\theta)$, determinado no intervalo de θ , considerando a coordenada espacial x_* , que corresponde a algum valor fixo θ_* . Para achar o gradiente de θ_* calcula-se a derivada neste ponto espacial, que é dado por [17]:

$$\theta_* = \theta^1(x_*) \Rightarrow f_1(\theta_*) = \frac{\partial \theta^1(x)}{\partial x} \Big|_{x=x_*} \quad (3.21)$$

A implementação da técnica REDIM segue o seguinte procedimento [17]:

1. Construir a ILDM e usá-la para ter a estimativa inicial de $\Psi^0(\theta)$
2. Considerar $\text{grad}\theta = f_0(\theta) = \text{constante}$
3. Integrar a equação (3.19) para achar a solução estacionária, $\Psi^1(\theta)$
4. Integrar a equação (3.20) e melhorar a dependência do gradiente $\text{grad}\theta = f_1(\theta)$, com base na solução estacionária da equação (3.21)
5. Retornar na etapa (3) e repetir o procedimento até obter a convergência.

Propriedades da técnica REDIM

1. O mecanismo cinético reduzido é construído a partir de uma tabela no espaço de estados.
2. As propriedades de transporte e sua influência no espaço de estados de um sistema reduzido é estendida para modelos de transporte detalhados, reduzindo o custo computacional [63].

O método REDIM foi usado em diferentes trabalhos, como por exemplo para uma chama laminar axisimétrica, onde o combustível é o metano [47]. Para este combustível, Shrotriya [92] trabalhou com uma chama parcialmente pré-misturada turbulenta, assim como outros trabalhos fizeram a análise de chamas turbulentas [107]. Tem-se na literatura estudos para uma chama difusiva em contra-corrente para o Hidrogênio [18, 71]. Minuzzi [66] trabalhou com o combustível etanol, e fez a redução de reações e espécies usando o método DRG e o método REDIM. Há outros trabalhos que usam o método REDIM, mas não foram encontrados trabalhos na literatura para esteres metílicos como o MF, MB, e MD.

Neste trabalho usamos o REDIM 1D e REDIM 2D. Na continuação tem-se a dedução das equações [46].

REDIM-1D

Na equação (3.19), sem perda de generalidade, considera-se três espécies ϕ_1, ϕ_2 e ϕ_3 . Então $\Psi = (h, p, \phi_1, \phi_2, \phi_3)^T$, onde h é a entalpia, p a pressão, $\phi_i = \frac{Y_i}{W_i}$, sendo Y_i a fração de massa e W_i o peso molecular da espécie i , e θ é o parâmetro normalizando:

$$\theta = \frac{\phi_1 - \phi_1^0}{\phi_1^1 - \phi_1^0}. \quad (3.22)$$

A equação (3.22) pode ser escrita na forma: $\phi_1 = \phi_1^0 + (\phi_1^1 - \phi_1^0)\theta$. Logo tem-se:

$$\Psi_\theta = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}, 0, \frac{\partial \phi_1}{\partial \theta}, \frac{\partial \phi_2}{\partial \theta}, \frac{\partial \phi_3}{\partial \theta} \right)^T, \quad (3.23)$$

pois $\frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$. Então,

$$\Psi_\theta = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}, 0, \phi_1^1 - \phi_1^0, \frac{\partial \phi_2}{\partial \theta}, \frac{\partial \phi_3}{\partial \theta} \right)^T. \quad (3.24)$$

Logo, a segunda derivada é dada por:

$$\Psi_{\theta\theta} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \theta^2}, 0, 0, \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \theta^2}, \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \theta^2} \right)^T. \quad (3.25)$$

Se $\Psi_\theta^+ = (\Psi_\theta^T \cdot S \cdot \Psi_\theta)^{-1} \cdot \Psi_\theta^T \cdot S$, sendo $S = \text{diag}(0, 0, 1, 0, 0)$, obtém-se a pseudo-inversa de Ψ_θ :

$$\Psi_\theta^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\phi_1^1 - \phi_1^0} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

Tem-se o operador projeção:

$$I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\frac{1}{\phi_1^1 - \phi_1^0} \frac{\partial h}{\partial \theta} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\phi_1^1 - \phi_1^0} \frac{\partial \phi_2}{\partial \theta} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\phi_1^1 - \phi_1^0} \frac{\partial \phi_3}{\partial \theta} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Assim, na equação (3.19) resulta:

$$\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial t} = \underbrace{(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot F(\Psi)}_{(C)} + \underbrace{(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left(\frac{d}{\rho} \Psi_{\theta\theta} \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta) \right)}_{(D)} \quad (3.28)$$

No termo C tem-se:

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot F(\Psi) = (0, 0, 0, f_2, f_3)^T \quad (3.29)$$

sendo $F(\Psi(\theta)) = (0, 0, 0, f_2, f_3)^T$. No termo D tem-se:

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot (\Psi_{\theta\theta} \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta)) = \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta) \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \theta^2}, 0, 0, \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \theta^2}, \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \theta^2} \right)^T. \quad (3.30)$$

Como consequência, substituindo as equações (3.29) e (3.30) na equação (3.28) tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{d}{\rho}(\text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta)) \frac{\partial^2 h}{\partial \theta^2}, \\ \frac{\partial p}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial \phi_1}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial \phi_2}{\partial t} = f_2 + \frac{d}{\rho}(\text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta)) \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \theta^2}, \\ \frac{\partial \phi_3}{\partial t} = f_3 + \frac{d}{\rho}(\text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta)) \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \theta^2}. \end{array} \right.$$

onde pode-se expressar as espécies da seguinte forma:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = f_i + \frac{d}{\rho}(\text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta)) \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial \theta^2} \quad (3.31)$$

Por outro lado, da equação (3.20) tem-se:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} = F(\Psi) - \vec{u} \cdot \Psi_{\theta} \text{grad}(\theta) + \frac{d}{\rho} [\text{div}(\Psi_{\theta}) \text{grad}(\theta) + \Psi_{\theta} \text{div}(\text{grad}(\theta))] \quad (3.32)$$

Aplicando a pseudo-inversa na equação (3.32), resulta em

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \Psi_{\theta}^+ F(\Psi) - \vec{u} \cdot (\Psi_{\theta}^+ \Psi_{\theta} \text{grad}(\theta)) + \frac{d}{\rho} (\Psi_{\theta}^+ \Psi_{\theta\theta} \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta) + \Psi_{\theta}^+ \Psi_{\theta} \text{div}(\text{grad}(\theta))) \quad (3.33)$$

Logo, tem-se $\Psi_{\theta}^+ F(\Psi) = 0$, $\Psi_{\theta}^+ \Psi_{\theta} = 1$ e $\Psi_{\theta}^+ \Psi_{\theta\theta} = 0$. Substituindo na equação (3.33) resulta

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \text{grad}(\theta) + \frac{d}{\rho} \text{div}(\text{grad}(\theta)). \quad (3.34)$$

Considerando que $\theta = \theta(x, y, z, t)$ e $\vec{u} = (u, v, w)$, então a equação (3.34) é dada por:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -u \frac{\partial \theta}{\partial x} - v \frac{\partial \theta}{\partial y} - w \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{d}{\rho} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) \quad (3.35)$$

Se $\theta = Z$, então teríamos a equação da fração da mistura tridimensional.

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -u \frac{\partial Z}{\partial x} - v \frac{\partial Z}{\partial y} - w \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{d}{\rho} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) \quad (3.36)$$

Encontra-se esta dedução com mais detalhes na referência [46].

REDIM 2D

Seja $\Psi = (h, p, \phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)^T$, considere os parâmetros independentes $\theta = (Z, \phi_4)$, onde Z é dada por:

$$Z = \frac{\phi_1 - \phi_1^0}{\phi_1^1 - \phi_1^0}.$$

A equação REDIM é dada por:

$$\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial t} = (I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left(F(\Psi) + \frac{d}{\rho} \Psi_{\theta\theta} \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta) \right) \quad (3.37)$$

Assim tem-se $\Psi = (Z, \phi_4)$. Logo, encontra-se a primeira derivada:

$$\Psi_\theta = \begin{pmatrix} \frac{\partial h}{\partial Z} & \frac{\partial p}{\partial Z} & \frac{\partial \phi_1}{\partial Z} & \frac{\partial \phi_2}{\partial Z} & \frac{\partial \phi_3}{\partial Z} & \frac{\partial \phi_4}{\partial Z} \\ \frac{\partial h}{\partial \phi_4} & \frac{\partial p}{\partial \phi_4} & \frac{\partial \phi_1}{\partial \phi_4} & \frac{\partial \phi_2}{\partial \phi_4} & \frac{\partial \phi_3}{\partial \phi_4} & \frac{\partial \phi_4}{\partial \phi_4} \end{pmatrix}^T \quad (3.38)$$

Se Z e ϕ_4 são independentes, então a matriz (3.39) torna-se:

$$\Psi_\theta = \begin{pmatrix} \frac{\partial h}{\partial Z} & 0 & \beta_1 & \frac{\partial \phi_2}{\partial Z} & \frac{\partial \phi_3}{\partial Z} & 0 \\ \frac{\partial h}{\partial \phi_4} & 0 & 0 & \frac{\partial \phi_2}{\partial \phi_4} & \frac{\partial \phi_3}{\partial \phi_4} & 1 \end{pmatrix}^T \quad (3.39)$$

onde $\beta_1 = \phi_1^1 - \phi_1^0$. Tem-se a pseudo inversa dada por:

$$\Psi_\theta^+ = (C \Psi_\theta)^{-1} C$$

então, temos Ψ_θ^+ dada por:

$$\Psi_\theta^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \beta_1^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

onde C é dado da seguinte maneira [95]:

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

Continuando, temos a projeção $I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+$, tornando-se:

$$I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\beta_1^{-1} \frac{\partial h}{\partial Z} & 0 & 0 & -\frac{\partial h}{\partial \phi_4} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial \phi_1}{\partial \phi_4} \\ 0 & 0 & -\beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_2}{\partial Z} & 1 & 0 & -\frac{\partial \phi_2}{\partial \phi_4} \\ 0 & 0 & -\beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_3}{\partial Z} & 0 & 1 & -\frac{\partial \phi_3}{\partial \phi_4} \\ 0 & 0 & -\beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_4}{\partial Z} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Assim, lembrando da equação (3.19):

$$\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial t} = (I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left(F(\Psi) + \frac{d}{\rho} \Psi_{\theta\theta} \circ \text{grad}(\theta) \circ \text{grad}(\theta) \right) \quad (3.43)$$

precisa-se do termo fonte:

$$F(\Psi) = (0, 0, 0, f_2, f_3, f_4)^T \quad (3.44)$$

Logo,

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) F(\Psi) = \left(-f_4 \frac{\partial h}{\partial \phi_4}, 0, 0, f_2 - f_4 \frac{\partial \phi_2}{\partial \phi_4}, f_3 - f_4 \frac{\partial \phi_3}{\partial \phi_4}, 0 \right)^T \quad (3.45)$$

tem-se que encontrar a outra parte, se $\theta(\bar{x}) = (Z(\bar{x}), \phi_4(\bar{x}))$, onde $\bar{x} = (x, y, z)$ para o caso tridimensional. Encontra-se a $\Psi_{\theta\theta}$ conforme

$$\Psi_{\theta\theta} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 h}{\partial Z \partial Z} & \frac{\partial^2 h}{\partial Z \partial \phi_4} & \frac{\partial^2 h}{\partial \phi_4 \partial Z} & \frac{\partial^2 h}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \\ \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial Z \partial Z} & \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial Z \partial \phi_4} & \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \phi_4 \partial Z} & \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \\ \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial Z \partial Z} & \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial Z \partial \phi_4} & \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \phi_4 \partial Z} & \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \\ \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

Agora, $\Psi_{\theta\theta} \circ grad(\theta) \circ grad(\theta)$ onde $\theta = (Z, \phi_4)$ então $\theta(\bar{x}) = (Z(\bar{x}), \phi_4(\bar{x}))$. Logo $grad(\theta) = \left(\frac{\partial Z}{\partial \bar{x}}, \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \right)$. Assim temos:

$$\Psi_{\theta\theta} \circ grad(\theta) \circ grad(\theta) = \begin{pmatrix} \sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 h}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} \\ 0 \\ \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \\ \sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} \\ \sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} \\ \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

Portanto $(I - \Psi_{\theta} \Psi_{\theta}^+)(\Psi_{\theta\theta} \circ grad(\theta) \circ grad(\theta)) = A$. Assim, tem-se:

$$A = \begin{pmatrix} \sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 h}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} - \beta_1^{-1} \frac{\partial h}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} - \frac{\partial h}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \\ 0 \\ -\frac{\partial \phi_1}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \\ \sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} - \beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_2}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} - \frac{\partial \phi_2}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \\ \sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} - \beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_3}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} - \frac{\partial \phi_3}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \\ -\beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_4}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

Logo, substituindo as equações (3.48) e (3.45) na equação (3.19), tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial h}{\partial t} = -f_4 \frac{\partial h}{\partial \phi_4} + \frac{d}{\rho} \left(\sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 h}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} - \beta_1^{-1} \frac{\partial h}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \right. \\ \left. - \frac{\partial h}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \right); \\ \frac{\partial p}{\partial t} = 0; \\ \frac{\partial \phi_1}{\partial t} = -\frac{d}{\rho} \frac{\partial \phi_1}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}}; \\ \frac{\partial \phi_2}{\partial t} = f_2 - f_4 \frac{\partial \phi_2}{\partial \phi_4} + \frac{d}{\rho} \left(\sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} - \beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_2}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \right. \\ \left. - \frac{\partial \phi_2}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \right); \\ \frac{\partial \phi_3}{\partial t} = f_3 - f_4 \frac{\partial \phi_3}{\partial \phi_4} + \frac{d}{\rho} \left(\sum_{i=2}^2 \sum_{j=2}^2 \frac{\partial^2 \phi_3}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \frac{\partial \theta_i}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \theta_j}{\partial \bar{x}} - \beta_1^{-1} \frac{\partial \phi_3}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \right. \\ \left. - \frac{\partial \phi_3}{\partial \phi_4} \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial Z \partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \frac{\partial Z}{\partial \bar{x}} \right); \\ \frac{\partial \phi_4}{\partial t} = -\beta_1^{-1} \frac{d}{\rho} \frac{\partial \phi_4}{\partial Z} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \phi_4 \partial \phi_4} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}} \frac{\partial \phi_4}{\partial \bar{x}}; \end{array} \right. \quad (3.49)$$

Na parte de escoamento precisamos dos parâmetros Z e ϕ_4 . Então partimos da equação:

$$\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial t} = F(\Psi) - \vec{u} \cdot \text{grad}(\Psi) + \frac{d}{\rho} \text{div}(\text{grad}(\Psi)) \quad (3.50)$$

logo,

$$\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} = F(\Psi) - \vec{u} \cdot \text{grad}(\Psi) + \frac{d}{\rho} \text{div}(\text{grad}(\Psi)) \quad (3.51)$$

Aplicando a pseudo-inversa Ψ_θ^+ , sendo $\Psi_\theta^+ \Psi_\theta = I$.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \Psi_\theta^+ \cdot F(\Psi) - \vec{u} \cdot (\Psi_\theta^+ \Psi_\theta \text{grad}(\theta)) + \frac{d}{\rho} \Psi_\theta^+ \text{div}(\text{grad}(\Psi)) \quad (3.52)$$

então, obtem-se:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -u \frac{\partial Z}{\partial x} - v \frac{\partial Z}{\partial y} - w \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{d}{\rho} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial \phi_4}{\partial t} = f_4 - u \frac{\partial \phi_4}{\partial x} - v \frac{\partial \phi_4}{\partial y} - w \frac{\partial \phi_4}{\partial z} + \frac{d}{\rho} \left(\frac{\partial^2 \phi_4}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_4}{\partial z^2} \right) \quad (3.54)$$

onde tem-se a equação da fração de mistura (3.53) e a equação da fração de massa (3.54) para a espécie 4, $\phi_4 = \frac{Y_4}{W_4}$.

4 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO NUMÉRICA

Os fenômenos de combustão são descritos por sistemas de equações diferenciais parciais não lineares e rígidas (*stiff*). Este tipo de problema exige métodos implícitos ou semi-implícitos para a sua solução. As EDPs após serem discretizadas (aproximadas numericamente) geram EDOs, que continuam *stiff*. Desta forma, aplica-se o método de Runge Kutta implícito, ou o de Rosenbrock (semi-implícito), ou extrapolações semi-implícitas para a sua solução. No que segue introduz-se o método de diferenças finitas, que é usado para discretizar as EDPs.

4.1 Método de Diferenças Finitas

O esquema de diferenças finitas consiste em considerar uma malha de pontos no plano (t, x) . Seja Δt e Δx números positivos, então os pontos da malha são $(t_n, x_i) = (n\Delta t, i\Delta x)$, onde $n, i \in \mathbb{Z}^+$. Dada uma função $f(t_n, x_i)$, suas derivadas espaciais são encontradas por expansão em séries de Taylor, considerando que existe um número η entre x_{i+1} e x_i , sendo l a ordem do polinômio de Taylor e $\Delta x = x_{i+1} - x_i$ [93, 94, 97].

$$f(t_n, x_{i+1}) = f(t_n, x_i) + \frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i)\Delta x + \cdots + \frac{\partial^l f}{\partial x^l}(t_n, x_i)\frac{\Delta x^l}{l!} + \frac{\partial^{(l+1)} f}{\partial x^{l+1}}(t_n, \eta)\frac{\Delta x^{(l+1)}}{(l+1)!} \quad (4.1)$$

Supondo que f é derivável e de segunda ordem em x , então para $l = 1$ tem-se:

$$f(t_n, x_{i+1}) = f(t_n, x_i) + \frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i)\Delta x + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(t_n, \eta)\frac{\Delta x^2}{2!} \quad (4.2)$$

Logo, a derivada pode ser aproximada pela seguinte expressão:

$$\frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i) \cong \frac{f(t_n, x_{i+1}) - f(t_n, x_i)}{\Delta x} \quad (4.3)$$

A equação (4.3) é dita ser de diferenças finitas progressivas. Considere que existe um número η entre x_i e x_{i-1} , e $\Delta x = x_i - x_{i-1}$, então na expansão de Taylor tem-se:

$$f(t_n, x_{i-1}) = f(t_n, x_i) - \frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i)\Delta x + \dots + \frac{\partial^l f}{\partial x^l}(t_n, x_i)\frac{\Delta x^l}{l!} + \frac{\partial^{(l+1)} f}{\partial x^{l+1}}(t_n, \eta)\frac{\Delta x^{(l+1)}}{(l+1)!}, \quad (4.4)$$

onde f é derivável de segunda ordem em x . Para $l = 1$, tem-se:

$$f(t_n, x_{i-1}) = f(t_n, x_i) - \frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i)\Delta x + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(t_n, \eta)\frac{\Delta x^2}{2!}, \quad (4.5)$$

Assim, a derivada pode ser aproximada por:

$$\frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i) \cong \frac{f(t_n, x_i) - f(t_n, x_{i-1})}{\Delta x}. \quad (4.6)$$

A equação (4.6) é dita ser de diferenças finitas regressivas. Da subtração das equações (4.3) e (4.6) obtém-se para $\frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i)$ a seguinte expressão:

$$\frac{\partial f}{\partial x}(t_n, x_i) \cong \frac{f(t_n, x_{i+1}) - f(t_n, x_{i-1})}{2\Delta x} \quad (4.7)$$

A equação (4.7) é chamada de diferença finita central. O método de diferenças finitas, para o caso tridimensional, é aproximado de maneira similar ao de diferenças finitas unidimensional. Desta forma, aproximam-se as derivadas usando diferenças finitas centrais de segunda ordem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} &\cong \frac{f(t_n, x_{i+1}, y_j, z_k) - f(t_n, x_{i-1}, y_j, z_k)}{2\Delta x}, \\ \frac{\partial f}{\partial y} &\cong \frac{f(t_n, x_i, y_{j+1}, z_k) - f(t_n, x_i, y_{j-1}, z_k)}{2\Delta y}, \\ \frac{\partial f}{\partial z} &\cong \frac{f(t_n, x_i, y_j, z_{k+1}) - f(t_n, x_i, y_j, z_{k-1})}{2\Delta z}, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &\cong \frac{f(t_n, x_{i+1}, y_j, z_k) - 2f(t_n, x_i, y_j, z_k) + f(t_n, x_{i-1}, y_j, z_k)}{(\Delta x)^2}, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &\cong \frac{f(t_n, x_i, y_{j+1}, z_k) - 2f(t_n, x_i, y_j, z_k) + f(t_n, x_i, y_{j-1}, z_k)}{(\Delta y)^2}, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} &\cong \frac{f(t_n, x_i, y_j, z_{k+1}) - 2f(t_n, x_i, y_j, z_k) + f(t_n, x_i, y_j, z_{k-1})}{(\Delta z)^2}. \end{aligned}$$

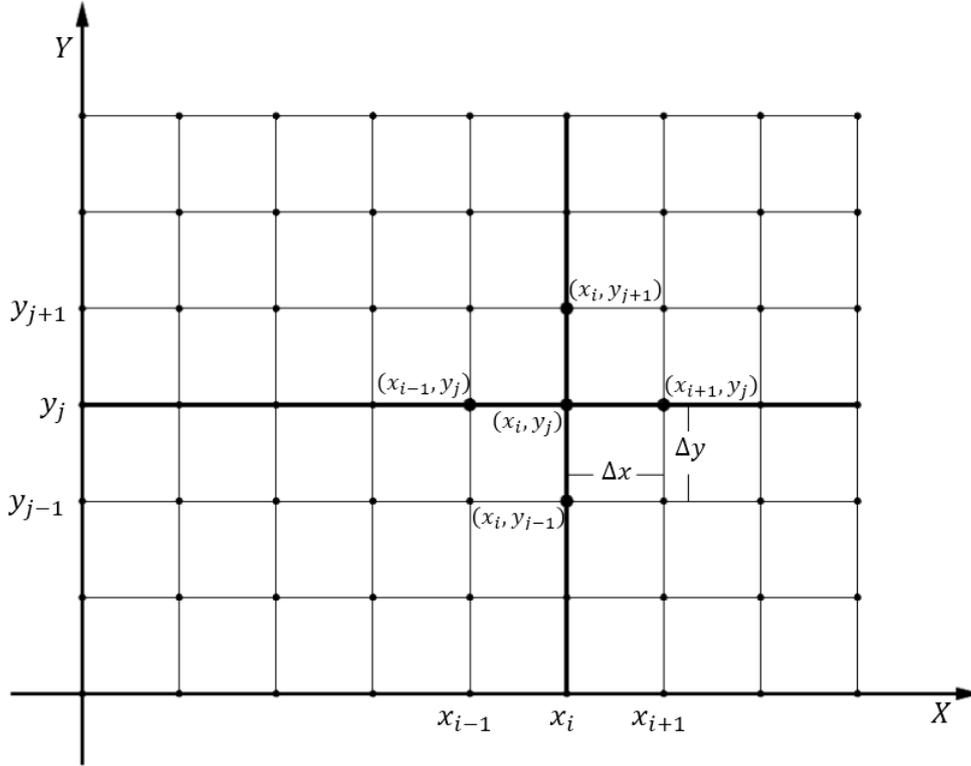


Figura 4.1: Representação para diferenças finitas (bidimensional)

Também se obtém para a derivada mista

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \cong \frac{\left(\frac{\partial}{\partial y} \right) (t_n, x_{i+1}, y_j, z_k) - \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) (t_n, x_{i-1}, y_j, z_k)}{2\Delta x}$$

logo, tem-se:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \cong \frac{1}{2\Delta x} \left(\frac{f(t_n, x_{i+1}, y_{j+1}, z_k) - f(t_n, x_{i+1}, y_{j-1}, z_k)}{2\Delta y} - \frac{f(t_n, x_{i-1}, y_{j+1}, z_k) - f(t_n, x_{i-1}, y_{j-1}, z_k)}{2\Delta y} \right),$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \cong \left(\frac{f(t_n, x_{i+1}, y_{j+1}, z_k) - f(t_n, x_{i+1}, y_{j-1}, z_k) - f(t_n, x_{i-1}, y_{j+1}, z_k) + f(t_n, x_{i-1}, y_{j-1}, z_k)}{4\Delta x \Delta y} \right),$$

onde $\Delta x = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2}$, $\Delta y = \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{2}$ e $\Delta z = \frac{z_{k+1} - z_{k-1}}{2}$.

4.2 Método de Rosenbrock

O método de Rosenbrock, ou de Runge-kutta semi-implícito [86], é usado para resolver sistemas de equações diferenciais *stiff*. O método de Rosenbrock pertence aos métodos que tentam evitar sistemas não-lineares, substituindo-os por uma sequência de sistemas lineares [34].

Definição 4.1. *O método de Rosenbrock para s -estágios é definido por:*

$$\begin{aligned} k_i &= f\left(y_n + \Delta t \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}k_j\right) + \Delta t d J\left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij}k_j\right) k_i, \quad i = 1, \dots, s \\ y_{n+1} &= y_n + \Delta t \sum_{j=1}^s w_j k_j. \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde a_{ij} , b_{ij} , w_j e d são coeficientes determinados, agora ' y ' é a variável que representa a fração de massa das espécies, e $J = f'(y_n)$.

O método consiste em sistemas lineares com k_i variáveis desconhecidas, sendo aproximadas usando a decomposição LU. Não é necessário aproximar a matriz Jacobiana J do sistema em cada iteração, pois a mesma não varia significativamente.

Método de Rosenbrock de segunda ordem de dois-estágios

Na equação (4.8) substituindo os seguintes valores $w_1 = 0$, $w_2 = 1$, $a_{21} = (\sqrt{2}-1)/2$, $b_{21} = 0$ e $d = 1 - \sqrt{2}/2$, obtém-se:

$$\begin{aligned} y_{n+1} &= y_n + \Delta t k_2, \\ k_1 &= f(y_n)/A(y_n), \\ k_2 &= f(y_n + \Delta t a_{21}k_1)/A(y_n), \end{aligned} \quad (4.9)$$

onde $A(y_n) = I - \Delta t d \frac{\partial f(y_n)}{\partial y}$.

Método de Rosenbrock de quarta ordem e quatro-estágios

É dado pelas seguintes fórmulas:

$$\begin{aligned}
y_{n+1} &= y_n + \Delta t \sum_{j=1}^4 w_j k_j \\
k_1 &= f(y_n)/A(y_n), \\
k_2 &= f(y_n + \Delta t a_{21} k_1)/A(y_n), \\
k_3 &= f(y_n + \Delta t (a_{31} k_1 + a_{32} k_2))/A(y_n), \\
k_4 &= f(y_n + \Delta t (a_{41} k_1 + a_{42} k_2 + a_{43} k_3))/A(y_n),
\end{aligned} \tag{4.10}$$

onde os coeficientes são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Coeficientes do método Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios

parâmetros	valor
w_1	0.9451564786
w_2	0.3413231720
w_3	0.5655139575
w_4	-0.8519936081
d	0.5728160625
a_{21}	-0.5000000000
a_{31}	-0.1012236115
a_{32}	0.9762236115
a_{41}	-0.3922096763
a_{42}	0.7151140251
a_{43}	0.1430371625

Neste método o Δt é variável. Assim, pode-se seguir o seguinte critério para determinar o Δt adequado em cada iteração. Estima-se o erro local, dado por:

$$E_{n+1} = \frac{\|y_{n+1}^* - y_{n+1}\|}{2^s - 1} \tag{4.11}$$

sendo s a ordem do método e a norma $\|\cdot\|$ é dada por:

$$\|y\| = \left[\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{y_{n+1}^i}{y_{max}^i} \right)^2 \right]^{1/2}. \tag{4.12}$$

onde y_{n+1}^* é computado usando o passo de tempo Δt , e y_{n+1} é calculado usando o passo de tempo $\Delta t/2$. Outra estimativa de erro pode ser obtida pela diferença dos valores de k_3 e k_4 , reduzindo assim o tempo computacional.

Neste, trabalho usou-se para calcular o passo do tempo adequado o seguinte procedimento [12]:

Primeiro calcula-se y_{n+1} para o passo de tempo Δt e, em seguida, calcula-se y_{n+1}^* em duas iterações de passo de tempo $\Delta t/2$. Então, o erro é calculado pela norma do máximo dada por:

$$erro = \max(|y_{n+1} - y_{n+1}^*|). \quad (4.13)$$

Daí, obtém-se o novo passo de tempo Δt_{novo} conforme:

$$\Delta t_{novo} = \min \left\{ \Delta t_{max}, \Delta t_{min} \left[0, 5; 0, 9 \left(\frac{Tol}{erro} \right)^{\frac{1}{s+1}} \right] \right\}, \quad (4.14)$$

onde Δt_{max} é o passo de tempo máximo, Δt_{min} o passo de tempo mínimo, Tol a tolerância e $s = 4$ é a ordem de integração do método. Se $erro < Tol$, a integração avança para a próxima etapa, então Δt_{novo} é usado. Caso contrário o passo de tempo é reduzido pela metade [77].

4.3 Método de Runge Kutta Simplificado

O método de Runge Kutta simplificado é um método explícito que usa menos memória computacional que o método de Runge-Kutta clássico. Dada uma equação diferencial $\frac{\partial w}{\partial t} = -R(w)$, onde R representa os sistemas de equações, o

método de 3-estágios é dado por [41]:

$$\begin{aligned}w^{(0)} &= w^{(n)}; \\w^{(1)} &= w^{(0)} - \alpha_1 \Delta t R^{(0)}; \\w^{(2)} &= w^{(0)} - \alpha_2 \Delta t R^{(1)}; \\w^{(3)} &= w^{(0)} - \alpha_3 \Delta t R^{(2)}; \\w^{(n+1)} &= w^{(3)};\end{aligned}\tag{4.15}$$

onde o subscrito n denota o nível de tempo, Δt o passo de tempo e $\alpha_3 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Este método apresenta algumas vantagens em relação aos esquemas clássicos de Runge-Kutta, como a redução do custo computacional. Além disso, seus coeficientes podem ser escolhidos para expandir a região de estabilidade.

5 RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste trabalho, apresenta-se a modelagem e simulação de uma chama difusiva. Foi usada a técnica REDIM unidimensional e bidimensional para reduzir o sistema numericamente.

No escoamento foi simulada uma chama difusiva com *coflow* (co-fluxo) que é representada na Figura 5.1. No REDIM 1D foram usadas as equações (2.50), (2.51), e

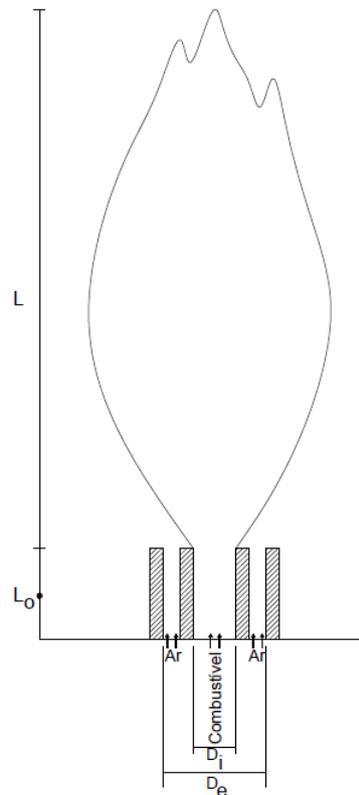


Figura 5.1: Chama difusiva laminar em co-fluxo

(2.63), onde a viscosidade turbulenta usada segue o modelo de Smagorinsky [3]. As equações foram discretizadas usando o método de diferenças finitas numa malha de $53 \times 180 \times 53$ células não uniforme, fazendo o corte no eixo z , como se mostra na

Figura 5.2. Isto forneceu sistemas de EDOs, que foram resolvidos usando o método de Runge Kutta Simplificado.

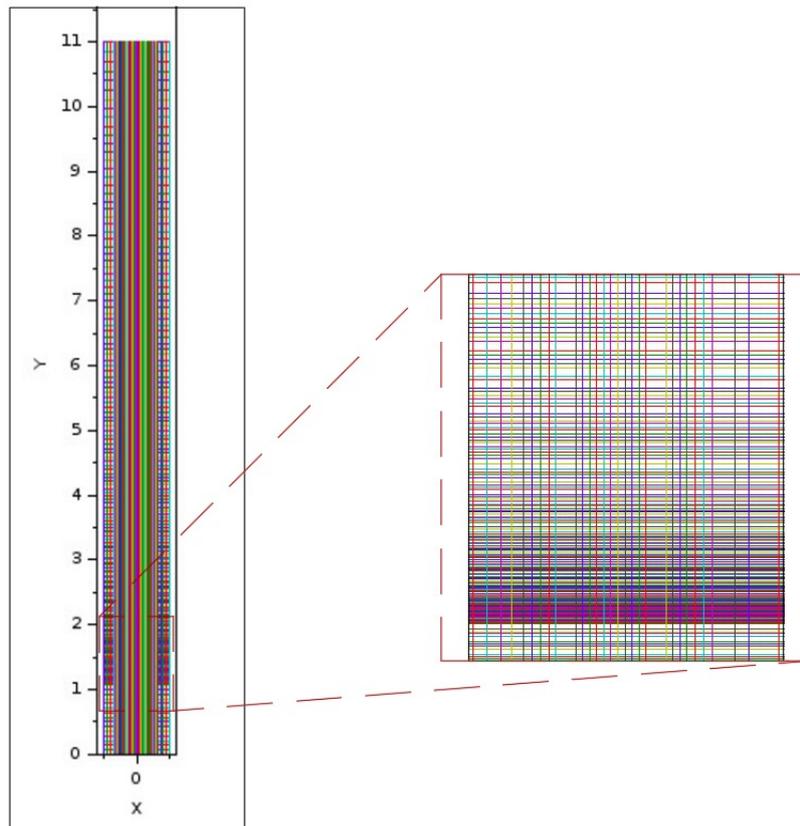


Figura 5.2: Malha não uniforme bidimensional

No REDIM 2D no escoamento foram usadas as mesmas equações do REDIM 1D, (2.50), (2.51), (2.63), e também a equação (3.54). Estas equações foram discretizadas por diferenças finitas, gerando sistemas de EDOs, sendo resolvidas pelo método de Runge Kutta Simplificado.

No mecanismo cinético de combustão do hidrogênio, as ordens de magnitude do tempo das reações varia, por exemplo, de 10^{-10} até 10 segundos, onde o método REDIM baixa a rigidez causada pelas escalas de tempo mais rápidas.

Com as equações do REDIM 1D achou-se a solução dos combustíveis Hidrogênio, MF e MD. Considerou-se a variedade unidimensional, para a espécie química nitrogênio $\theta = \phi_{N_2}$, sendo a fração de mistura expressa da seguinte maneira [7]:

$$Z = \frac{b - b_{ox}}{b_f - b_{ox}} \quad (5.1)$$

onde $b = \phi_{N_2}$ é o parâmetro independente, com $\phi_{N_2} = \frac{Y_{N_2}}{W_{N_2}}$. Então, tem-se:

$$Z = \frac{\phi_{N_2} - \phi_{N_2,ox}}{\phi_{N_2,f} - \phi_{N_2,ox}} \quad (5.2)$$

com

$$\phi_{N_2} = \phi_{N_2,ox} + (\phi_{N_2,f} - \phi_{N_2,ox})Z \quad (5.3)$$

onde $\phi_{N_2,ox}$ é o número de moles de nitrogênio na entrada do oxidante e $\phi_{N_2,f}$ é o número de moles de nitrogênio na entrada do combustível.

Resolveu-se a EDP unidimensional (3.31), discretizada pelo método de diferenças finitas numa malha de 52 pontos, usando o método de Runge Kutta Simplificado e para o termo fonte usou-se o método de Rosenbrock, onde se geram tabelas das espécies que precisamos achar. Finalmente, usou-se interpolação linear para relacionar os dados do escoamento e a parte química resultante do método REDIM.

No REDIM 2D considerou-se a variedade bidimensional (2D) para as espécies químicas nitrogênio e dióxido de carbono $\theta = (\phi_{N_2}, \phi_{CO_2})$. Resolveu as equações (3.49), discretizadas pelo método de diferenças finitas numa malha de 61×25 pontos, gerando EDOs. Usou-se o método de Runge Kutta Simplificado para o escoamento e para o termo fonte utilizou-se o método de Rosenbrock. Usou-se interpolação linear para relacionar os dados do escoamento com a parte química obtida via REDIM. No que segue são fornecidos mais detalhes sobre os dados usados na modelagem e simulação de chamas difusivas de hidrogênio, MF e MD.

5.1 Resultados para o Hidrogênio

A seguir apresenta-se a modelagem e simulação para uma chama difusiva turbulenta, para o combustível hidrogênio. Na parte química considera-se o mecanismo composto por 9 reações e 7 espécies, mostrado na Tabela 5.1. As rea-

Tabela 5.1: Mecanismo do Hidrogênio/ar (unidades são mol, cm³, s, K, e cal/mol)

Número	Reações	A	b	E _a
1	H ₂ +O = H+OH	1.80E+10	1.000	8826.
2	OH + H ₂ = H + H ₂ O	1.20E+09	1.300	3626.
3	2OH = O + H ₂ O	6.00E+08	1.300	0.
4	OH + H = H ₂ O	2.20E+22	-2.000	0.
5	2H = H ₂	1.80E+18	-1.000	0.
6	HO ₂ + H = H ₂ + O ₂	1.70E+13	0.000	823.
7	H ₂ + O ₂ = HO ₂ + H	3.20E+12	0.350	55500.
8	HO ₂ + O = OH + O ₂	0.33E+14	0.000	0.
9	OH + O ₂ = HO ₂ + O	0.32E+13	0.300	53280.

ções químicas geram sistemas de equações diferenciais ordinárias que geralmente são *stiff*. Este mecanismo gera 7 EDOs não lineares que formam um sistema rígido. Na solução dos sistemas de EDOs usou-se o método semi-implícito de Rosenbrock. No método REDIM, considerou-se a difusividade de todas as espécies iguais. O número de Lewis é $Le = 1$, e a pressão $p = 1bar$. A condição inicial empregada seguiu o procedimento indicado por [16]. Na entrada do combustível usou-se a condição de Dirichlet.

Um mecanismo reduzido para o hidrogênio foi desenvolvido, e os resultados da simulação foram comparados com uma chama difusiva da Sandia [87]. O queimador possui bocal com diâmetros $D_i = 4mm$ e $D_e = 7mm$, conforme mostrado na Figura 5.1. O combustível é composto por H₂/N₂ (75/25% em volume) e

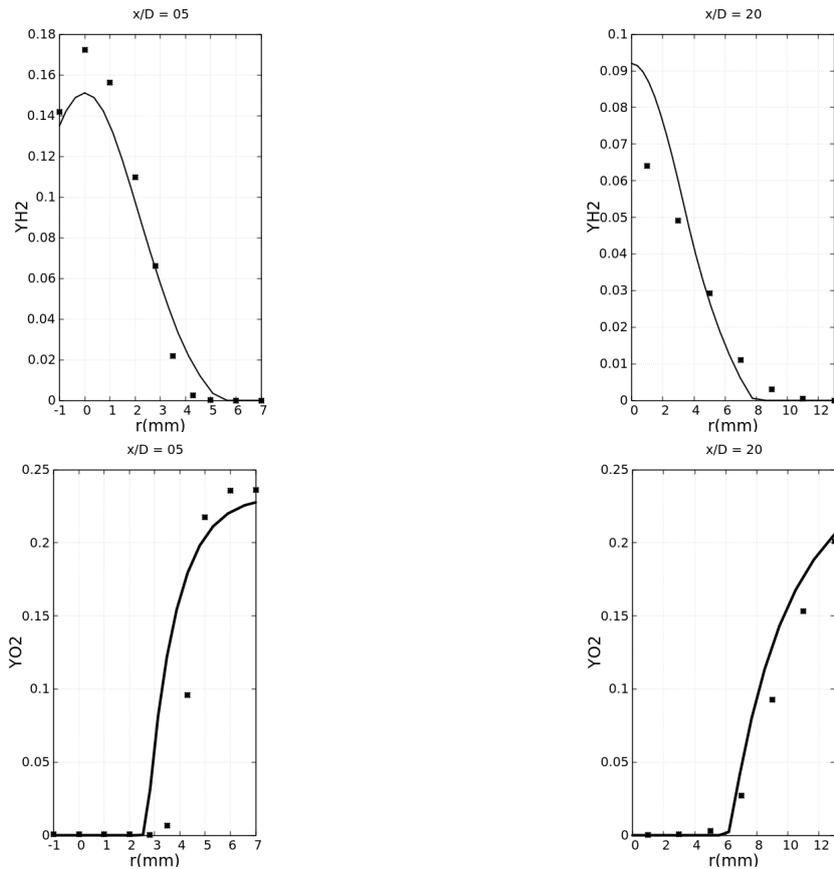


Figura 5.3: Fração de massa das espécies H_2 e O_2 em $X/D=05$ e $X/D=20$ para uma chama difusiva de hidrogênio. Os quadrados representam o experimento [87] e a linha a simulação numérica.

o oxidante é composto por O_2/N_2 (21/79% em volume). O combustível é injetado com velocidade de 94 m/s . O número de Reynolds é 10300 e $Sc = 0,7$; $T_0 = 298 \text{ K}$. A Figura 5.3 mostra perfis de fração de massa do combustível H_2 e oxidante O_2 em $X/D = 05$ e $X/D=20$. Os resultados obtidos concordam razoavelmente com os dados experimentais, para ambas espécies em $X/D= 5$, que fica próximo à saída do jato. Diferenças surgem e são consequência das aproximações utilizadas, conforme mostrado na Figura 5.3. O experimento também apresenta erros, já que os valores médios são fornecidos, pois as chamas tendem a oscilar intermitentemente.

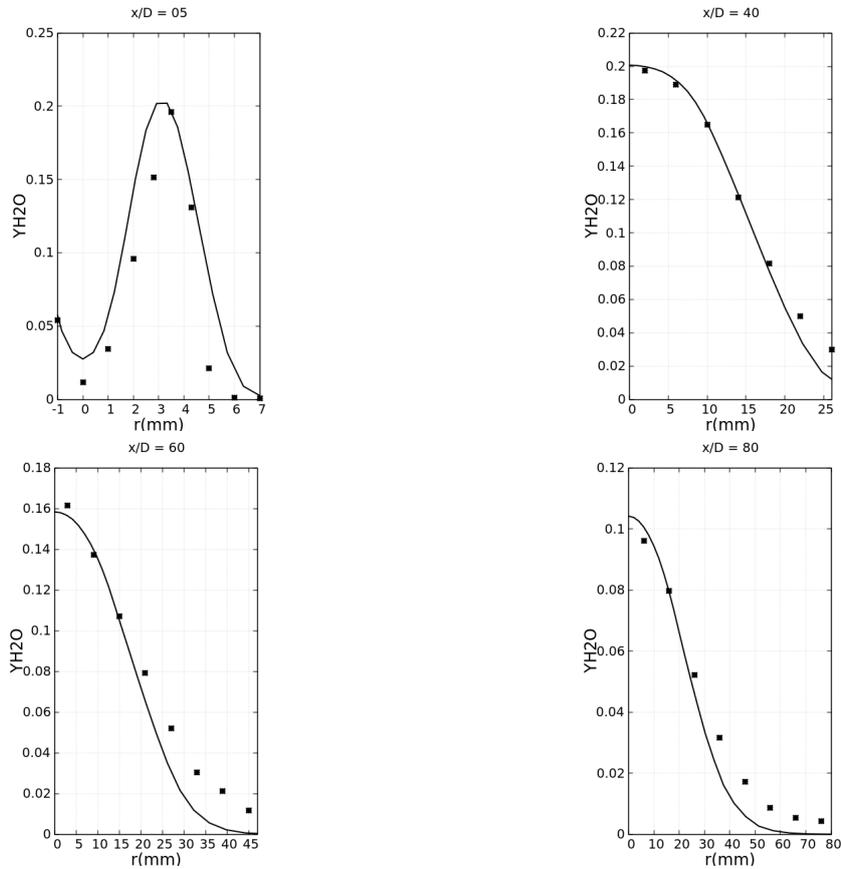


Figura 5.4: Fração de massa das espécies H₂O em X/D=05, 40, 60, 80 para uma chama difusiva de Hidrogênio. Os quadrados representam o experimento [87] e a linha a simulação numérica.

Na Figura 5.4 mostra-se a fração de mistura do H₂O para a chama difusiva, para X/D=05, 40, 60, 80. Para os diferentes perfis tem-se aproximação razoável com os dados experimentais [87].

Na Figura 5.4, em X/D=05, nos perfis obtidos numericamente há alguns pontos que não concordam, mas o resultado segue um padrão parecido ao do experimento. Em X/D=40 o resultado numérico apresenta uma melhor aproximação. Em X/D=60 e X/D=80 o resultado numérico segue o comportamento dos dados experimentais, mas há diferenças em relação a estes.

5.2 Resultados para o MF - *Methyl formate*

Para a simulação da chama difusiva laminar para o biocombustível MF partiu-se do mecanismo fornecido por [74]. No método REDIM, reduziu-se o sistema a uma variedade invariante de reação e difusão. Considerou-se que o número de Mach é baixo e que a difusividade de todas as espécies é igual. Considerou-se ainda que o número de Lewis é $Le = 1$, e a pressão $p = 1bar$. A condição inicial empregada seguiu o procedimento indicado por [16]. A condição de contorno na entrada do combustível é a de Dirichlet. Inicialmente, obteve-se a fração de mistura. Na Figura 5.5 mostra-se a comparação da fração de mistura, obtida numericamente

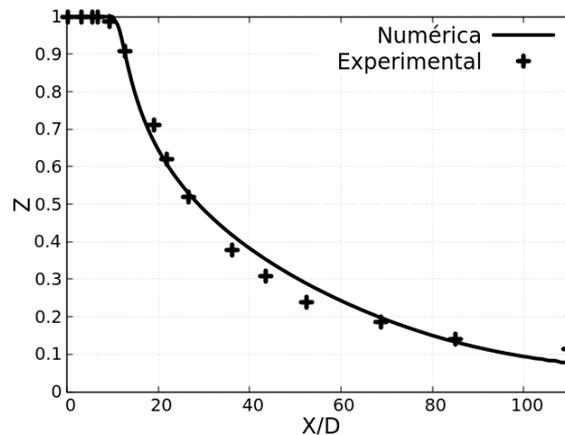


Figura 5.5: Comparação da fração de mistura numérica e experimental ao longo da linha central do jato

para o caso da chama difusiva laminar, com os dados experimentais fornecidos pela Sandia National Laboratories [89], ao longo da linha central do jato. A denominação 'Experimental' se refere aos dados da Sandia e 'Numérica' se refere ao resultado deste trabalho. Obteve-se concordância bem razoável.

Considerou-se o biocombustível MF como um substituto do MB (parecido com o MB). Assim, no nível molecular, tem-se dois moles e meio de MF para ter um mol de MB, conforme mostrado na Tabela 5.2: Na parte experimental fornecida por [73], para o biocombustível MB, utilizou a configuração de contra-corrente, que

Tabela 5.2: Conteúdo atômico de MF (*methyl formate*), MF-substituto e MB (*methyl butanoate*) [75].

Componente	C	H	O
Metanoato de Metila	2	4	2
Metanoato de Metila-substituto	5	10	5
Butanoato de Metila	5	10	2

capturou a intervenção do escoamento nas condições críticas de ignição e extinção da chama. Eles usaram combustível condensado e pré-vaporizado. Neste trabalho

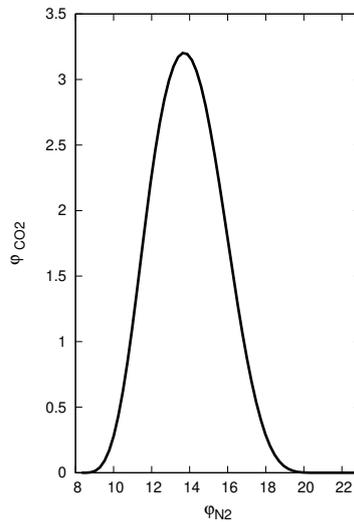


Figura 5.6: Resultado do REDIM unidimensional para o MF. Projeção de $3 \times \phi_{CO_2}$ no espaço de estado ϕ_{N_2} . Unidade de $[\phi] = mol/kg$

é de interesse a condição de combustível pré-evaporado; caso contrário as gotas de combustível teriam que ser modeladas, o que encarece a simulação. As temperaturas $T_1 = 453K$ e $T_2 = 298K$ são para combustível e oxidante, respectivamente. A fração de massa de oxigênio é $Y_{O_2} = 0,233$ e de combustível é $Y_f = 0,5$, com taxa de deformação $a = 200s^{-1}$. $L = 10mm$ é a distância entre as posições de injeção, conforme mostrado Figura 2.6. Considere agora o combustível substituto MF na

modelagem e simulação de uma chama laminar. Empregando o REDIM unidimensional, na Figura 5.7 mostra-se os resultados do biocombustível MF-surrogate ao longo da linha central de uma chama difusiva laminar com *coflow* para os principais produtos: fração de massa de CO_2 , H_2O , CO e H_2 . A comparação é feita com os dados experimentais para uma chama difusiva laminar em contra-corrente para o biocombustível MB [73].

Na Figura 5.6 mostra-se a projeção de CO_2 (ϕ_{CO_2}) no espaço de N_2 (ϕ_{N_2}), usando o método REDIM unidimensional para a solução estacionária. Na Fi-

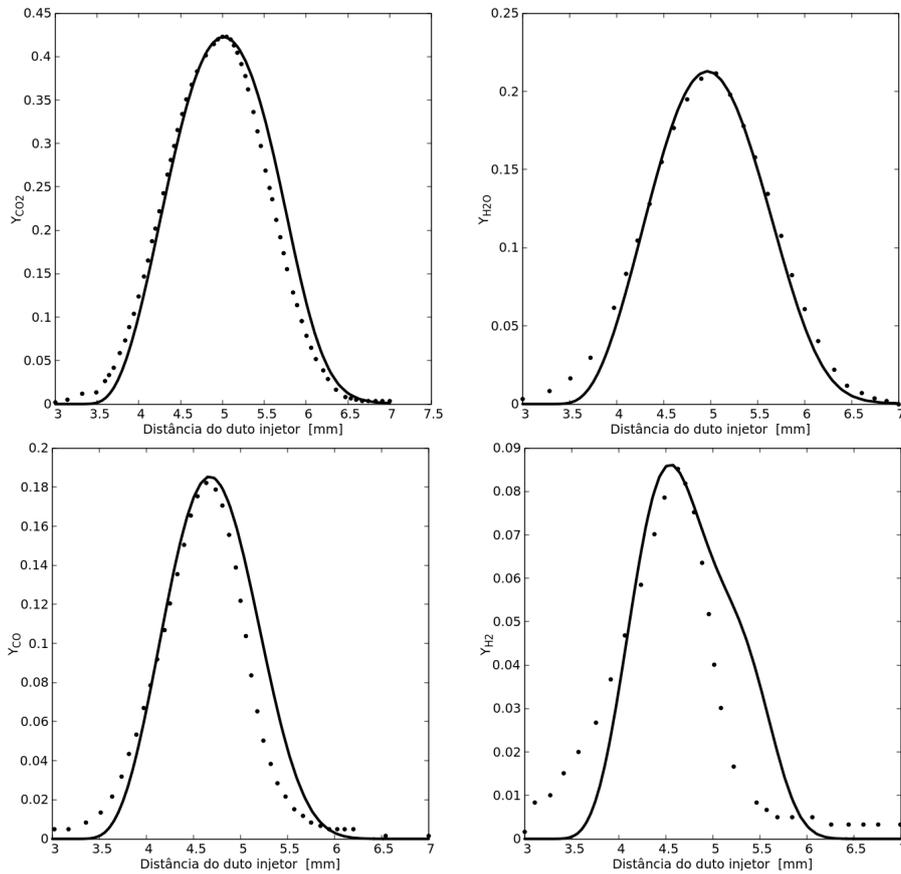


Figura 5.7: Comparação da fração de massa de $3\times\text{CO}_2$ (Y_{CO_2}), $3\times\text{H}_2\text{O}$ ($Y_{\text{H}_2\text{O}}$), $3\times\text{CO}$ (Y_{CO}) e $50\times\text{H}_2$ (Y_{H_2}) ao longo da linha central da chama usando REDIM 1D. Círculo: MB - experimental, linha sólida: MF-surrogate.

gura 5.7 mostra-se a quantidade de $3\times\text{CO}_2$, sendo a fração de massa de $\text{CO}_2 \approx 0,14$.

No ponto de máximo da figura há boa concordância, longe deste surgem discrepâncias. O comportamento dos resultados da simulação segue o padrão dado pelo experimento. Para a fração de massa de H_2O , na Figura 5.7 mostra-se $3 \times Y_{H_2O}$, sendo a fração de massa de $H_2O \approx 0,07$. Tem-se uma boa aproximação comparado com o dado experimental. No ponto de máximo da figura há boa concordância, longe deste surgem discrepâncias. Para a fração de massa de CO , mostra-se $3 \times CO$ na Figura 5.7, sendo a quantidade de $CO \approx 0,06$. Obteve-se um resultado razoável, ficando este bastante próximo do valor máximo comparado com o dado experimental. Finalmente para fração de massa de H_2 , mostra-se $50 \times Y_{H_2}$ na Figura 5.7. Este resultado difere significativamente do valor experimental. Isto acontece pois a quantidade máxima de H_2 é um valor pequeno, onde a fração de massa H_2 é $0,0017$. Assim, torna-se mais difícil ter uma boa aproximação.

5.3 Resultados para o MD - *Methyl decanoate*

Na simulação de uma chama difusiva turbulenta para o biocombustível MD usou-se o método REDIM unidimensional e bidimensional. O bico injetor de combustível tem diâmetro de $7,2mm$ e é envolvido por um tubo de diâmetro interno e externo de $7,7mm$ e $18,2mm$ respectivamente. O comprimento dos tubos de pré-entrada de combustível e do pilot são aproximadamente de $15D_i$. As dimensões do domínio computacional axial e radial são de $76,50D_i$ e $20,83D_i$, respectivamente [85].

Na parte química, o mecanismo reduzido inicial do MD foi fornecido por [76], e contém 131 reações e 43 espécies. Considerou-se o combustível, com a fração de massa $Y_{MD} = 0,156$, a fração de massa para oxigênio é $Y_{O_2} = 0,19$, o combustível é injetado a velocidade $49,6m/s$, com $T_0 = 294K$ [85].

No REDIM 2D considerou-se os parâmetros independentes $\theta = (Y_{N_2}, Y_{CO_2})$, onde a espécie do nitrogênio é obtida usando a equação (5.3). Foi utilizada a fração

de mistura, sendo esta obtida resolvendo o escoamento, e foi obtida a fração da massa de dióxido de carbono CO_2 . O nitrogênio e dióxido de carbono foram considerados por terem maior quantidade nos produtos do MD.

A fração de mistura foi comparada com os dados experimentais da SANDIA ao longo da linha central do jato, como mostra a Figura 5.5.

No REDIM 1D obteve-se os resultados para CO_2 como mostrado na Figura 5.8, comparados com os dados do trabalho [85]. O círculo representa os dados

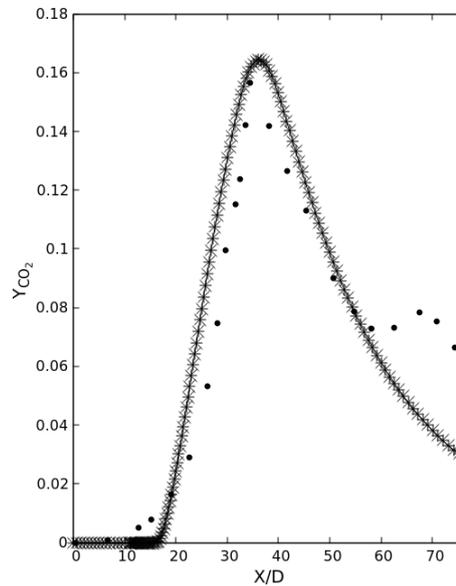


Figura 5.8: Comparação da fração de massa de CO_2 , ao longo da linha central da chama usando REDIM 1D

da referência [85], e asterisco representa o resultado numérico obtido neste trabalho. Em $0 < X/D < 60$ tem-se uma aproximação razoável, mas no final da chama ele decai mais rapidamente até $Y_{CO_2} \cong 0,4$. Isto provavelmente pode ser por causa da malha que é relativamente grossa.

Na Figura 5.9 mostra-se a comparação das frações de massa do H_2O e H_2 ao longo da linha central da chama, onde o sinal "+" representa os dados

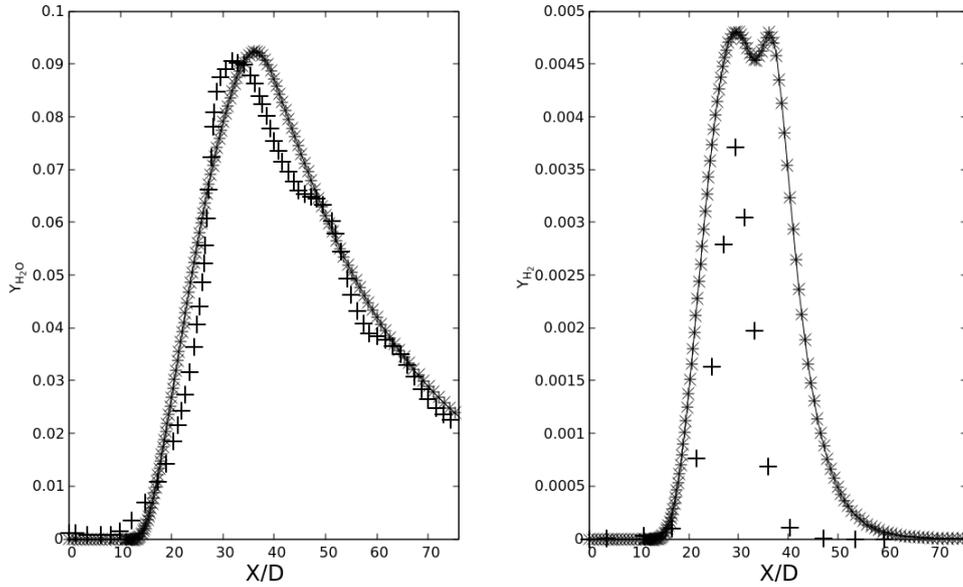


Figura 5.9: Comparação da fração de massa de H_2O e H_2 , ao longo da linha central da chama usando REDIM 1D

da literatura [85] e "*" representa o resultado obtido pelo método REDIM-1D. O H_2O tem aproximação razoável enquanto que para o H_2 a aproximação não é boa. Isto provavelmente se deve ao fato do H_2 ter valor pequeno e a malha utilizada ser relativamente grossa.

Na Figura 5.10 tem-se a comparação do H_2O e H_2 ao longo da linha central, sendo que o círculo mostra os dados da referência e o asterisco o resultado obtido neste trabalho. Observa-se na comparação que a aproximação do H_2O é boa, com valor máximo de $Y_{H_2O} \cong 0,09$. No final de jato também tem-se uma aproximação razoável, mas para fazer uma melhor análise mostra-se o erro na Figura 5.11. Observa-se que o erro relativo máximo em comparação com os dados da literatura é próximo a 9%, na região $30 < X/D < 40$. No resto tem-se erro menor que 2%. Assim tem-se um erro médio aproximado de 2,5% que é razoável comparado a outros resultados encontrados na literatura.

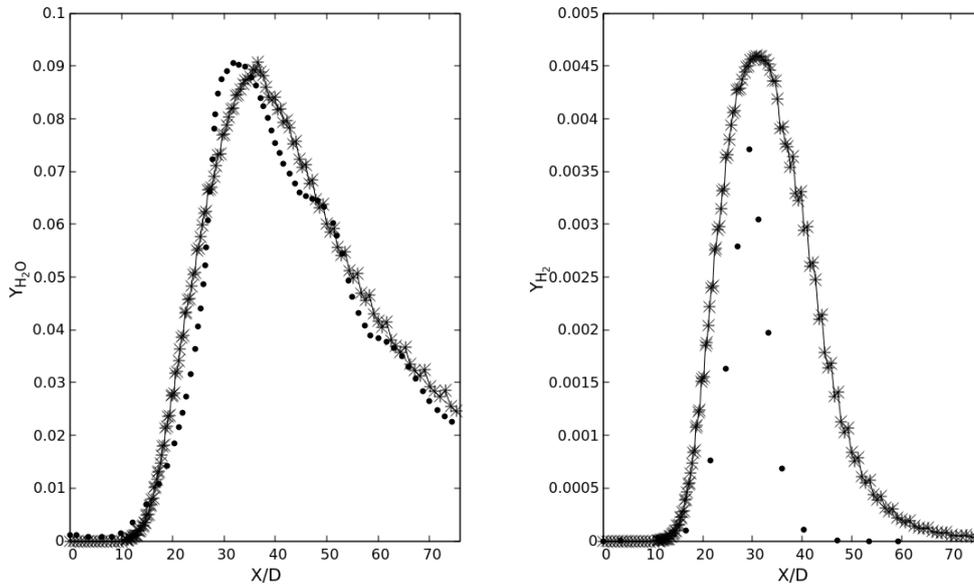


Figura 5.10: Comparação da fração de massa de H_2O e H_2 , ao longo da linha central da chama usando REDIM 2D

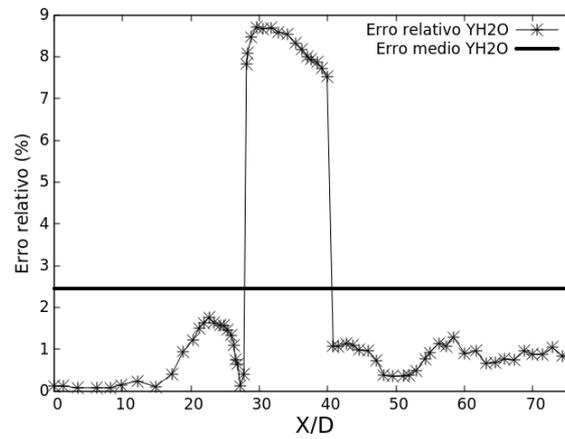


Figura 5.11: Erro relativo da H_2O

Na Figura 5.12 mostra-se o erro relativo da comparação do REDIM 1D e REDIM 2D para a espécie H_2O . Mostra-se que se obtém melhor aproximação no REDIM 2D, em comparação do REDIM 1D.

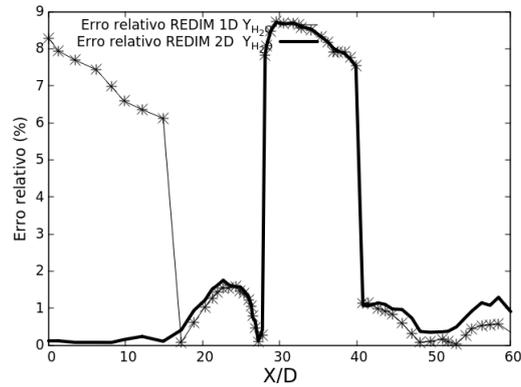


Figura 5.12: Erro relativo para H_2O do REDIM-1D e REDIM-2D

Na Figura 5.13 mostra-se a temperatura do MD em graus Kelvin obtida por Burke-Shumann, "MD-T". A aproximação é razoável ao longo da linha central da chama comparada com os dados da literatura denotada como "Ref-T" [85]. Para

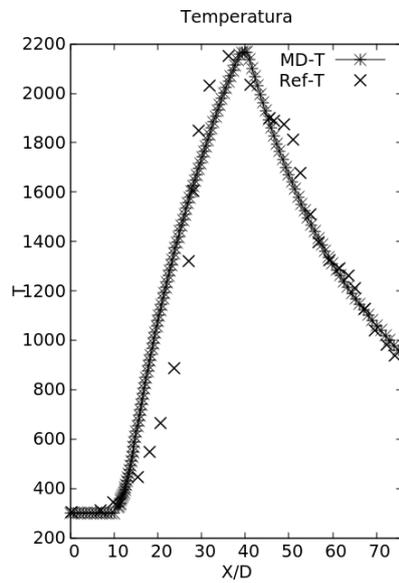


Figura 5.13: Temperatura para o MD ao longo da linha central.

obter os resultados do mecanismo do Decanoato de Metila via Redim 1D o tempo computacional foi de aproximadamente 5 min e no REDIM 2D demorou 15 minutos por teste. O código computacional foi escrito em Fortran 90, e foi usado um com-

putador com as seguintes características: Processador Intel(R) Core(TM) i3-3110M
CPU de 2.40 GHz e 64 GB de memória RAM.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, utilizou-se a técnica REDIM unidimensional para uma chama difusiva turbulenta de Hidrogênio, para uma chama difusiva laminar de MF (methyl formate) e para uma chama difusiva turbulenta de Methyl Decanoate, e usou-se REDIM bidimensional para uma chama difusiva turbulenta de Methyl Decanoate. Observou-se que as escalas de tempo físicas e químicas para chamas difusivas são muito diferentes; assim os PDEs obtidos são rígidos. No método REDIM unidimensional considerou-se a variedade invariante N_2 em todos os casos, pois esta permanece quase inalterada, e tem o mesmo comportamento da fração da mistura (é conservadora). Isto permitiu reduzir o custo computacional para obter a solução das chamas difusivas em pelo menos duas ordens de magnitude para o MF e MD.

No desenvolvimento desta pesquisa foi utilizado um modelo para o Hidrogênio que consta de 9 reações e 7 espécies, onde usou-se o REDIM-1D para obter o H_2O em $X/D = 05, 40, 60$ e 80 para uma chama difusiva. Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais [87].

Para o MF usou-se o mecanismo reduzido inicial do trabalho de [75], que contém 43 reações e 23 espécies. No nível molecular, tem-se dois moles e meio de MF para ter um mol de MB. Os resultados foram comparados com dados experimentais [73], ao longo da linha central do jato para as espécies CO_2 , CO , H_2O e H_2 . Tem-se como principal contribuição desta pesquisa o uso da técnica de REDIM para o substituto do biodiesel Methyl Decanoate $C_{11}H_{22}O_2$, onde se obteve resultados para os productos CO_2 , H_2O e H_2 ao longo da linha central da chama. Reduziu-se o custo computacional, uma vez que o mecanismo cinético químico detalhado para o MD consiste em 3012 espécies e 8820 reações [37], o que geraria 3012 EDPs não lineares para resolver junto com as equações governantes (2.50), (2.51), (2.63). Seria impraticável resolver tal problema tão complexo sem reduzir significativamente o mecanismo.

No método REDIM bidimensional considerou-se as variedades invariantes N_2 e CO_2 para uma chama difusiva de MD. Isto permitiu reduzir o custo computacional para obter a solução das chamas difusivas de MD. O resultado obtido pela técnica REDIM para MD foi comparado com os dados da literatura [85].

Porém, para melhorar os resultados da chama difusiva turbulenta seria necessário refinar mais a malha. Na parte química teríamos que aumentar a quantidade de reações e espécies e assim não perder informação de espécies de baixa concentração ainda importantes dos mecanismos. Tal aperfeiçoamento dos resultados é sugerido para trabalhos futuros.

6.1 Contribuições da tese

Uma das principais contribuições desta tese é ter usado o Método REDIM 1D e 2D para a análise de chamas do substituto do biodiesel MD, sendo este um grande éster metílico.

Durante o doutorado, o seguinte trabalho foi publicado:

- Conza O.A, De Bortoli A. L. Modeling and simulation of diffusion flames of H₂ and methyl formate using the REDIM method. Journal of Mathematical Chemistry 60 (2022) 562-580.

Pretende-se submeter o artigo intitulado:

- Modeling and simulation of diffusion flames of MD using the REDIM method.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABDULLAH, B., MUHAMMAD, S. A. F. S., SHOKRAVI, Z., ISMAIL, S., KASSIM, K. A., MAHMOOD, A. N., AND AZIZ, M. A. Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (2019), 37–50.
- [2] ALAZEMI, J., AND ANDREWS, J. Automotive hydrogen fueling stations: An international review. *Renew Sustainable Energy Rev* 48 (2015), 483–499.
- [3] ANDREIS, G. Solução via LES de Chamas Difusivas Metano, Metanol e Etanol. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [4] AWAKEM, D., OBOUNOU, M., AND NOUME, H. C. Application of the CSP method to a turbulent diffusion CH₄/H₂/N₂ flame using OpenFOAM. *Journal of Energy Resources Technology* (2018), 1–10.
- [5] BARIS, A. S., AND SURESH, M. Representation of chemical kinetics by artificial neural networks for large eddy simulations. *the American Institute of Aeronautics and Astronautics* (2007), 1–15.
- [6] BASILE, A. *Bioenergy Systems for the Future*, 1st ed. Woodhead Publishing, 2017.
- [7] BILGER, R. A mixture fraction framework for the theory and modeling of droplets and sprays. *Combustion and Flame* (2011), 191–292.
- [8] BLASCO, J., FUEYO, N., LARROYA, J., DOPAZO, C., AND CHEN, Y.-J. A single-step time-integrator of a methane–air chemical system using artificial neural networks. *Computers and Chemical Engineering* 23 (1999), 1127–1133.
- [9] BORTOLI, A. L. D., ANDREIS, G. S. L., AND PEREIRA, F. N. *Modeling and Simulation of Reactive Flows*. Elsevier Science Publishing, 2015.

- [10] BORTOLI, A. L. D., AND PEREIRA, F. N. Obtaining a reduced kinetic mechanism for Methyl Butanoate. *Journal of Mathematical Chemistry* (2018), 1–22.
- [11] BRINK, A., AND KILPINEN, P. *Development of Reduced Mechanisms Applicable to CFD Modeling of NOx Emissions from Biomass Combustion*. Åbo Akademis trycker, 1999.
- [12] BUI, T. D., AND BUI, T. R. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. *Applied Mathematical Modelling* 3 (1979), 355–358.
- [13] BURKE, S. P., AND SCHUMANN, T. E. W. Diffusion flames. *Industrial and Engineering Chemistry* 20 (1928), 998–1004.
- [14] BYKOV, V., CHERKINSKY, Y., GOLD'SHTEIN, V., RAPIVNIK, N., AND MASS, U. Singularly perturbed profiles. *IMA Journal of Applied Mathematics* 43 (2018), 323–346.
- [15] BYKOV, V., AND MAAS, U. The extension of the ILDM concept to reaction-diffusion manifolds. *Combustion Theory and Modelling* 11(6) (2007), 839–862.
- [16] BYKOV, V., AND MAAS, U. Extension of the ILDM method to the domain of slow chemistry. *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), 465–472.
- [17] BYKOV, V., AND MAAS, U. Problem adapted reduced models based on Reaction-Diffusion Manifolds (REDIMs). *Proceedings of the Combustion Institute* 32(1) (2009), 561–568.
- [18] BYKOV, V., NEAGOS, A., AND MAAS, U. On transient behavior of non-premixed counter-flow diffusion flames within the REDIM based model reduction concept. *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), 197–203.

- [19] CAO, L., WANG, C., MAO, M., GROSSHANS, H., AND CAO, N. Derivation of the reduced reaction mechanisms of ozone depletion events in the arctic spring by using concentration sensitivity analysis and principal component analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), 14853–14873.
- [20] CARPES, C. Q., AND BORTOLI, A. L. D. Large eddy simulation of the acoustic of a premixed swirl flame. *Computers and Fluids* 183 (2019), 1–8.
- [21] CHORIN, A. J., AND MARSDEN, J. E. *A Mathematical Introduction to Fluid Mechanics*, 3rd ed. Springer-Verlag, 2000.
- [22] CONIGLIO, L., BENNADJI, H., GLAUDE, P. A., HERBINET, O., AND BILLAUD, F. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling—advances and future refinements. *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (2013), 340–382.
- [23] CONSUL, R. *Development of Numerical Codes for the Evaluation of Combustion Processes. Detailed Numerical Simulations of Laminar Flames*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2002.
- [24] DE CASTRO SANTOS, L. C. *Métodos Numéricos para Escoamento em Alta Velocidade*. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1999.
- [25] DIÉVART, P., WON, S. H., DOOLEY, S., DRYER, F. L., AND JU, Y. A kinetic model for methyl decanoate combustion. *Combustion and Flame* 159 (2012), 1793–1805.
- [26] DOOLEY, S., BURKE, M., CHAOS, M., STEIN, Y., DRYER, F., ZHUKOV, V., FINCH, O., SIMMIE, J., AND CURRAN, H. Methyl formate oxidation: Speciation data, laminar burning velocities, ignition delay times, and a validated chemical kinetic model. *International Journal of Chemical Kinetics* 42 (2011), 527–549.

- [27] DOOLEY, S., DRYER, F., YANG, B., WANG, J., COOL, T., KASPER, T., AND HANSEN, N. An experimental and kinetic modeling study of methyl formate low-pressure flames. *Combustion and Flame* 158 (2011), 732–741.
- [28] ECHEKKI, T., AND MASTORAKOS, E. *Turbulent Combustion Modeling*. John Wiley and Sons, 2011.
- [29] ELSOLH, N. E. The manufacture of biodiesel from the used vegetable oil. Master’s thesis, The University of Kassel, 2011.
- [30] FISHER, E. M., PITZ, W. J., CURRAN, H. J., AND WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), 1579–1586.
- [31] GAÏL, S., THOMSON, M., SARATHY, S., SYED, S., DAGAUT, P., DIÉVART, P., MARCHESE, A., AND DRYER, F. A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), 305–311.
- [32] GERPEN, J. V., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D., AND KNOTHE, G. Biodiesel production technology. *National Renewable Energy Laboratory* (2004), NRRL/SR-510-36244.
- [33] GOLUB, G. H., AND VAN LOAN, C. F. *Matrix Computation*. Baltimore: The Hopkins University Press, 1989.
- [34] HAIRER, E., AND WANNER, G. *Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems*, 2th ed. Springer-Verlag, 1996.
- [35] HALA, A. *Numerical methods for stiff systems*. PhD thesis, University of Nottingham, 2008.
- [36] HAYES, C. J., AND BURGESS, D. R. Exploring the oxidative decompositions of methyl esters: Methyl butanoate and methyl pentanoate as model

- compounds for biodiesel. *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), 263–270.
- [37] HERBINET, O., PITZ, W. J., AND WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. *Combustion and Flame* 154 (2008), 507–528.
- [38] HERBINET, O., PITZ, W. J., AND WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate. *Combustion and Flame* 157(5) (2010), 893–908.
- [39] HOERLLE, C. A. Estudo Numérico de Chamas Laminares Difusivas de CH₄ Diluído com CO₂ Empregando Mecanismo Cinético Globais e a Técnica Flamelet-Generated Mandifold. *Disertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2015.
- [40] HUANG, X., GAO, T., PAN, X., WEI, D., LV, C., QIN, L., AND HUANG, Y. A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminium and water for fuel cell application. *Journal of Power Sources* 229 (2013), 133–140.
- [41] JAMESON, A. Transonic flow calculations for aircraft. in: Brezzi F. (eds). Numerical Methods in Fluid Dynamics. Lecture Notes in Mathematics. *Springer* 1127 (1985), 156–242.
- [42] JAPAR, S. M., WALLINGTON, T., RICHERT, J., AND BALL, J. The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: t-butyl alcohol, dimethyl ether, and methylt-butyl ether. *International Journal of Chemical Kinetics* 22 (1990), 1227–1269.
- [43] KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), 364–372.

- [44] KONIG, K., AND MAAS, U. Sensitivity of intrinsic low-dimensional manifolds with respect to kinetic data. *Proceedings of the Combustion Institute 30* (2005), 1317–1323.
- [45] KONIG, K., AND MAAS, U. On-demand generation of reduced mechanisms based on hierarchically extended intrinsic low-dimensional manifolds in generalized coordinates. *Proceedings of the Combustion Institute 32* (2009), 553–560.
- [46] KONZEN, P. H. A. Simulação Numérica de Chama Laminar Axisimétrica de Metano/Ar Usando REDIM. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [47] KONZEN, P. H. A., RICHTER, T., RIEDEL, U., AND MAAS, U. Implementation of REDIM reduced chemistry to model an axisymmetric laminar diffusion methane-air flame. *Combustion Theory and Modelling 15(3)* (2011), 299–323.
- [48] KUNDU, R. K., AND COHEN, I. M. *Fluid Mechanics*, 2nd ed. Academic press, 2002.
- [49] KUNES, J. *Dimensionless Physical Quantities in Science and Engineering*, 1th ed. Elsevier, 2012.
- [50] KUO, K. K. *Principles of Combustion*, 2nd ed. John Wiley and Sons, 2005.
- [51] KUO, K. K., AND ACHARYA, R. *Fundamentals of Turbulent and Combustion*. John Wiley and Sons, 2012.
- [52] LAM, S. H. Model reductions with special CPS data. *Combustion and Flame 160* (2013), 2707–2711.
- [53] LAM, S. H., AND GOUSSIS, D. A. Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation. *Proceedings of the Combustion Institute 22* (1988), 931–941.

- [54] LAM, S. H., AND GOUSSIS, D. A. The CSP method for simplifying kinetics. *International Journal of Chemical Kinetics* 26 (1994), 461–486.
- [55] LAW, C. K. *Combustion Physics*. Princeton University, 2006.
- [56] LEE, D. J., BURRELL, R. R., AND EGOLFOPOULOS, F. N. Propagation of sub-atmospheric methyl formate flames. *Combustion and Flame* 189 (2018), 24–32.
- [57] LEE, D.-Y., EBIE, Y., XU, K.-Q., LI, Y.-Y., AND INAMORI, Y. Continuous H₂ and CH₄ production from high-solid food waste in the two stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge. *Bioresource Technology* 101(1) (2010), s42–7.
- [58] LI, J., HUANG, H., AND KOBAYASHI, N. Hydrogen combustion as a thermal source. *Energy Procedia* 142 (2017), 1083–1088.
- [59] LIAQUAT, A. M., KALAM, M. A., MASJUKI, H. H., AND JAYED, M. H. Potential emission reduction in road transport sector using biofuel in developing countries. *Atmospheric Environment* 44 (2010), 3869–3877.
- [60] LIU, C., ZUO, Z., AND FENG, H. A skeletal and reduced chemical kinetic mechanism for methyl butanoate auto-ignition. *Energy Fuels* (2016), 1–16.
- [61] LU, T., AND LAW, C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), 1333–1341.
- [62] MAAS, U. Efficient calculation of intrinsic low-dimensional manifolds for the simplification of chemical kinetics. *Computing and Visualization in Science* 1 (1998), 69–81.
- [63] MAAS, U., AND BYKOV, V. The extension of the reaction-diffusion manifold concept to systems with detailed transport models. *Proceedings of the Combustion Institute* 33(1) (2011), 1253–1259.

- [64] MAAS, U., AND POPE, S. B. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. *24 th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh* (1992), 103–112.
- [65] MAAS, U., AND POPE, S. B. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion Flame* 88 (1992), 239–264.
- [66] MINUZZI, F. C. *Reduction techniques applied to the oxidation of ethanol*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [67] MINWEGEN, H., DÖNTGEN, M., HEMKEN, C., BÜTTGEN, R. D., LEONHARD, K., AND HEUFER, K. A. Experimental and theoretical investigations of methyl formate oxidation including hot β -scission. *Proceedings of the Combustion Institute* 37(1) (2019), 307–314.
- [68] MORTON, K., AND MAYER, D. F. *Numerical Solution of Partial Differential Equations*. Cambridge University Press, 2005.
- [69] NAFFE, J., AND MASS, U. A general algorithm for improving ILDMs. *Combustion Theory and Modelling* 6(4) (2002), 697–709.
- [70] NAFFE, J., AND MASS, U. Hierarchical generation of ILDMs of higher hydrocarbons. *Combustion and Flame* 135 (2003), 17–26.
- [71] NEAGOS, A., BYKOV, V., AND MAAS, U. Study of extinction limits of diluted hydrogen-air counter-flow diffusion flames with the REDIM method. *Combustion Science and Technology* 186 (2014), 1502–1516.
- [72] NEAGOS, A., BYKOV, V., AND MAAS, U. Adaptive hierarchical construction of Reaction-Diffusion Manifolds for simplified chemical kinetics. *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017), 663–672.

- [73] NIEMANN, U., SEISER, R., AND SESHADRI, K. Ignition and extinction of low molecular weight esters in nonpremixed flows. *Combustion Theory and Modelling* 14(6) (2010), 875–891.
- [74] PADILHA, F. R. R. *Técnicas de Inteligência Artificial na obtenção de Mecanismos Esqueletos para Metanoato e Butanoato de Metila*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- [75] PADILHA, F. R. R., AND BORTOLI, A. L. D. Solutions for a laminar jet diffusion flame of methyl formate using a skeletal mechanism obtained by applying ANNs. *Journal of Mathematical Chemistry* 57 (2019), 2229–2247.
- [76] PEREIRA, F., AND BORTOLI, A. D. Obtaining a reduced kinetic mechanism for methyl decanoate using layerless neural networks. *Fuel* 255 (2019), 115787.
- [77] PEREIRA, F. N. Solução analítico-numérica para chamas difusivas turbulentas de etanol com formação de NOx. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [78] PETERS, N. *Combustion Theory*. CEFRC Summer School, <<https://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/Downloads/Summerschools/SummerSchool.pdf>>, 2010.
- [79] PILLING, M., AND SEAKINS, P. *Reaction kinetics*, 1st ed. Oxford Science Publications, 1996.
- [80] POINSOT, T., AND VEYNANTE, D. *Theoretical and Numerical Combustion*. Edwards, 2001.
- [81] PRABU, A., AND ANAND, R. B. Production and application of biodiesel- a case study. *International Journal of Engineering Research and Development* 2 (2012), 28–41.

- [82] PRAKASHAM, R., SATHISH, T., BRAHMAIAH, P., RAO, C. S., RAO, R. S., AND HOBBS, P. Biohydrogen production from renewable agri-waste blend: optimization using mixer design. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(15) (2009), 6143–8.
- [83] RA, Y., AND REITZ, R. D. A combustion model for IC engine combustion simulations with multi-component fuels. *Combustion and Flame* 158 (2011), 69–90.
- [84] RAGHAVAN, V. *Combustion Technology Essentials of Flames and Burners*. John Wiley and Sons, 2016.
- [85] RASSOULINEJAD-MOUSAVI, S. M., MAO, Y., AND ZHANG, Y. Reducing greenhouse gas emission in SANDIA methane-air flame by using a biofuel. *Renewable Energy* 128 (2018), 313–323.
- [86] ROSENBROCK, H. H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. *The Computer Journal* 5 (1963), 329–330.
- [87] SANDIA NATIONAL LABORATORIES. H_2/N_2 jet diffusion flame [C1,C2,C3], $Re = 10300$. 22 Dezembro.2020. <https://www.dlr.de/vt/desktopdefault.aspx/tabid-3067/4635_read-6732/>.
- [88] SARATHY, S. M., THOMSON, M. J., PITZ, W. J., AND LU, T. An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), 399–405.
- [89] SCHEFER, R. W. Data base for a turbulent, non-premixed, non-reacting propane-jet flow. *Sandia National Laboratories*. 22 Dezembro. 2020 <<https://www.sandia.gov/TNF/DataArch/ProJet.html>> (1985).
- [90] SESHADRI, K., LU, T., HERBINET, O., HUMER, S., NIEMANN, U., PITZ, W. J., SEISER, R., AND LAW, C. K. Experimental and kinetic modeling

study of extinction and ignition of methyl decanoate in laminar non-premixed flows. *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), 1074–1087.

- [91] SHARMA, Y., KUMAR, A., PRASAD, R., AND UPADHYAY, N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to carbonaceous deactivation. *Renew Sustainable Energy Rev* 74 (2017), 89–103.
- [92] SHROTRIYA, P., WANG, P., JIANG, L., AND MURUGESAN, M. REDIM-PFDF sub-grid scale combustion modeling for turbulent partially-premixed flame: Assessment of combustion modes. *Combustion Science and Technology* (2020), 1–23.
- [93] SMITH, G. D. *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*. Oxford University Press, 1985.
- [94] SOUSA, E. Finite difference for the convection-diffusion equation: On stability and boundary conditions. Master’s thesis, The University of Oxford, 2001.
- [95] STEINHILBER, G. Numerische simulation turbulenter verbrennungsprozesse mittels statistischer verfahren und REDIM reduzierter kinetik. Master’s thesis, Universität des Landes Baden-Württemberg, 2015.
- [96] STEINHILBER, G., BYKOV, V., AND MAAS, U. REDIM reduced modeling of flame-wall-interactions: Quenching of a premixed methane/air flame at a cold inert wall. *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017), 655–661.
- [97] STRIKWERDA, J. C. *Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations*, 2nd ed. The Society for Industrial and Applied Mathematics, 2004.
- [98] THORNLEY, P., GILBERT, P., SHACKLEY, S., AND HAMMOND, J. Maximizing the greenhouse gas reductions from biomass: The role of life cycle assessment. *Biomass and Bioenergy* 81 (2015), 35–43.

- [99] TUNRÁYI, T. Sensitivity analysis of complex kinetic systems. tools and applications. *Mathematical Chemistry* 5 (1990), 203–248.
- [100] TUNRÁYI, T. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry. *Reliability Engineering and System Safety* 57 (1997), 41–48.
- [101] VIACHASLAU, F. *Historical Perspectives on Biofuels*. 01 2018.
- [102] WANG, F., ZHOU, Z., DAI, Z., GONG, X., YU, G., WANG, Y., AND YU, Z. Development and demonstration plant operation of an opposed multi-burner coal-water slurry gasification technology. *Front Energy Power Eng China* 1 (2007), 251–8.
- [103] WANJIRU, P., KARURI, N., WANYEKI, P., KIONI, P., AND TANUI, J. Numerical simulation of the effect of diluents on NO_x formation in methane and methyl formate fuels in counter flow diffusion flame. *AIMS Environmental Science* 7(2) (2020), 140–152.
- [104] WESTBROOK, C. K., NAIK, C. V., HERBINET, O., PITZ, W. J., MEHL, M., SARATHY, S. M., AND CURRAN, H. J. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. *Combustion Flame* 158(4) (2011), 742–755.
- [105] WESTBROOK, C. K., PITZ, W. J., WESTMORELAND, P. R., DRYER, F. L., CHAOS, M., OSSWALD, P., KOHSE-HINGHAUS, K., COOL, T. A., WANG, J., YANG, B., HANSEN, N., AND KASPER, T. A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), 221–228.
- [106] YAN, X., AND MASS, U. Intrinsic low-dimensional manifolds of heterogeneous combustion processes. *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), 1615–1621.

- [107] YU, C., MINUZZI, F., AND MAAS, U. Numerical simulation of turbulent flames based on a hybrid RANS/transported-PDF method and REDIM method. *Eurasian Chemico-Technological* 20 (2018), 23–31.
- [108] ZAGARIS, A., KAPER, H. G., AND KAPER, T. J. Analysis of the computational singular perturbation reduction method for chemical kinetics. *Journal of Nonlinear Science* 14 (2004), 59–91.
- [109] ZHAI, Y., AO, C., FENG, B., MENG, Q., ZHANG, Y., MEI, B., YANG, J., LIU, F., AND ZHANG, L. Experimental and kinetic modeling investigation on methyl decanoate pyrolysis at low and atmospheric pressures. *Fuel* 232 (2018), 333–340.