



REDUÇÃO DO MECANISMO DE COMBUSTÃO PARA FLUXOS REAGENTES COM BASE EM REATORES SUCESSIVOS

A. Patricia Spilimbergo

patspi@unijui.edu.br

Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – UNIJUI,
Departamento de Ciências Exatas e Engenharias – DCEEng

Rua Lulu Ilgenfritz 480, Bairro São Geraldo, 98700-000, Ijuí, RS, Brasil

Viktor G. Krioukov

Iscander I. Safiullin

vkrujkov@mail.ru

saf-iskander@rambler.ru

Kazan State Technical University – KSTU

Karl Marx Street, 10, PoB 420111, Kazan, Tatarstan, Russia

Resumo. Neste trabalho, a técnica de redução de mecanismos complexos de combustão, apresentada em trabalhos anteriores, é desenvolvida para condições do reator de deslocamento ideal. Este reator é simulado por um conjunto consecutivo de reatores de mistura ideal. O algoritmo de redução é constituído de três etapas: método de engajamento, análise das substâncias e análise das reações. Na última etapa é aplicado o método de aproximação ao limiar por “passos”. Este método apresenta uma segurança satisfatória e permite incluir no mecanismo reduzido as reações importantes e excluir as reações insignificantes. O algoritmo desenvolvido foi aplicado para o sistema reagente “CH₄ + ar”. O mecanismo original leva em conta 131 reações e 28 substâncias. A redução foi executada para misturas pobres, estequiométricas e ricas; em pressão atmosférica e temperaturas de 1600 até 2400K. O volume do mecanismo reduzido cresce com o aumento do teor de metano na mistura inicial. Cálculos comparativos foram feitos para um fluxo unidimensional adiabático. Os resultados mostraram boa correspondência entre as características de combustão obtidas para o mecanismo completo e mecanismos reduzidos.

Palavras-Chaves: Fluxos Reagentes, Reações Químicas, Mecanismo Reduzido, Reator

1 INTRODUÇÃO

Os atuais mecanismos de combustão das espécies combustíveis são descritos por mecanismos detalhados de reações e contém dezenas de espécies e centenas de reações (Glaude *et al.*, 2000; Lindstedt *et al.*, 2000). Desta forma, devido ao grande volume computacional, eles não podem ser introduzidos nos sistemas de modelagem de fluxos reagentes multidimensionais. Assim, nos últimos anos foram desenvolvidas várias abordagens para reduzir os mecanismos de reações, levando em conta que a maioria das reações e das espécies apresenta pouca influência nos processos de combustão e pode-se não considerá-las. Estas abordagens foram publicadas em numerosos trabalhos tais como: Glarborg *et al.* (1986), Tiafeeng *et al.* (2001), Spilimbergo *et al.* (2007), Maas *et al.* (1992), entre outros. Entre eles pode-se destacar:

- o método de análise das velocidades: Sun *et al.* (2010) e Xin *et al.* (2008);
- o método PCA – Principal Component Analyses: Kalamatianos *et al.* (1998) e Tiafeeng *et al.* (2001);
- intrinsic low-dimensional manifold method :Maas *et al.* (1992);

e para cada um deles existem várias versões, por exemplo: Direct path flux analysis method – PFA (Sun *et al.*, 2010); Principal component analysis of matrix F with simulation error minimization method – SEM PCAF method (Nagy *et al.*, 2009).

Além disso, alguns pesquisadores propõem algoritmos que são combinações desses métodos (Kalamatianos *et al.*, 1998 e Peters *et al.*, 1987). É conhecido (Nagy *et al.*, 2009) que o problema da redução é um problema inverso e praticamente é impossível criar um único mecanismo reduzido ótimo para um meio reagente complexo. A formulação do problema, ou seja, a área de aplicação, o esquema básico e o conjunto das características procuradas, em considerável medida determinam o tamanho e a composição do mecanismo reduzido.

Em trabalho anterior (Spilimbergo *et al.*, 2014) foi proposto o algoritmo de redução e foi executada a redução do mecanismo de combustão do propelente “CH₄+ ar” em esquema básico do reator de mistura ideal (RMI). O mecanismo reduzido obtido (Tabela 1) pode ser aplicado ao volume quase homogêneo, quando os produtos de combustão são rapidamente misturados com os reagentes.

Tabela 1. Reações do F($\alpha_{ox} = 1$)–mecanismo para, $P = 1\text{atm}$, $T_o = 2700, \dots, 1800\text{ K}$ e $\zeta_i = 0.02$.

<i>Nr</i>	Reação	T_{ap}	<i>Nr</i>	Reação	T_{ap}
2R	H+O ₂ = O+OH	2700	27R	CH ₄ +H = CH ₃ +H ₂	2700
4R	H ₂ +OH = H ₂ O+H	2700	29R	CH ₄ +OH = CH ₃ +H ₂ O	2700
5R	OH+OH = H ₂ O+O	2700	33R	CH ₃ +O = CH ₂ O+H	2700
6R	H+OH+M = H ₂ O+M	2600	47R	CH ₂ O+OH = HCO+H ₂ O	2700
13R	H+O ₂ +M = HO ₂ +M	1800	48R	HCO+M = CO+H+M	2700
15R	HO ₂ +H = OH+OH	1800	49R	HCO+H = CO + H ₂	2700
24R	CO+OH = CO ₂ +H	2700			

Entretanto o uso desse mecanismo às condições de combustão (ou seja, ao reator de deslocamento ideal) conduz a resultados errôneos. Assim, no presente trabalho o mesmo algoritmo de redução é aplicado em esquema básico do reator de deslocamento ideal (RDI), que se simula a partir do conjunto de reatores de mistura ideal sucessivos (Fig. 1).

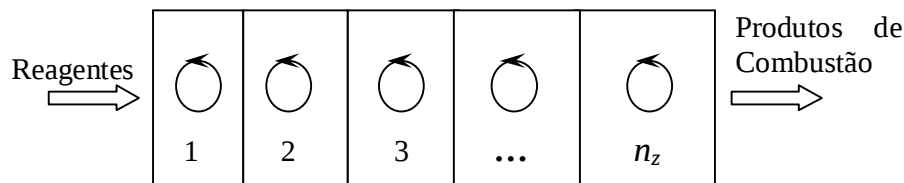


Figura 1. Apresentação do reator de deslocamento ideal através de reatores de mistura ideal sucessivos $z=1,...,n_z$ (n_z - quantidade de reatores).

2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA E ASPECTOS MATEMÁTICOS

Para desenvolver a técnica da redução foram supostas as condições a seguir.

- Preliminarmente foi determinado o mecanismo “completo” de reações (C–mecanismo) para o sistema regente pesquisado.
- Foi escolhido o conjunto das espécies prescritas: reagentes, principais produtos de combustão, etc.
- Foram prescritos os indicadores de redução: o limiar para método de engajamento (ζ_1) e os limiares para exclusão das espécies (ζ_2) e reações (ζ_3).
- Foi determinada a área de aplicação do mecanismo reduzido, ou seja, os intervalos de alteração dos parâmetros: α_{ox} (coeficiente de excesso do oxidante), T_x (temperatura característica) e P (pressão). Esta área é determinada pelos intervalos: $[\alpha_{ox}(max)... \alpha_{ox}(min)]$, $[P(max)...P(min)]$ e $[T_x(max)...T_x(min)]$, onde neles foram estabelecidos os pontos para a redução.
- Para cada ponto do espaço α_{ox} , T_o e P deve ser obtido o mecanismo local (L–mecanismo) e o mecanismo “global” (G–mecanismo) será formado por acoplamento dos mecanismos locais.
- No algoritmo de formação do mecanismo reduzido tem que ser incluído o método de solução das equações da cinética química.

O modelo matemático é apresentado pelas equações da cinética química na forma exponencial (Naumov, *et al.*, 2003) para cada z -ésimo reator:

$$\frac{d\gamma_{iz}}{d\tau} = -e^{\gamma_{iz}} \left(\sum_j v_{ij} \Omega_{jz} + \frac{r_{iz}^+ \mu_z}{\mu_z^+ \tau_{pz}} \right) + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_{jz} + \sum_q \frac{r_{qz}^+ \mu_z}{\mu_z^+ \tau_{pz}} \quad (1)$$

com $i, p, q = 1, ..., n_c$ e $j = 1, ..., 2m_c$, onde:

$$\Omega_{jz} = k_j \left(\frac{P}{R_0 T_x} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_{pz} \right); \quad \bar{m}_j = m_j + \sum_p n_{pj} - 1; \quad \gamma_{iz} = - \ln r_{iz}; \quad (2)$$

$$r_{iz}^+ = r_{i(z-1)} \quad z = 1 \dots n_z \quad (3)$$

$$\begin{aligned} v_{ij} &= v_{is}'' - v_{is}' ; \quad n_{ij} = v_{is}' ; \quad j = s ; \quad s = 1 \dots m_c ; \\ v_{ij} &= v_{is}' - v_{is}'' ; \quad n_{ij} = v_{is}'' ; \quad j = s + m_c ; \quad s = 1 \dots m_c ; \end{aligned} \quad (4)$$

sendo v_{is}' , v_{is}'' - coeficientes estequiométricos no conjunto das reações reversíveis:

$$\sum_i v_{is}' B_i \Leftrightarrow \sum_i v_{is}'' B_i; \quad s = 1, \dots, m_c; \quad (5)$$

B_i - símbolo da i -ésima substância; m_j - índice de participação na reação j da partícula catalítica M ($m_j = 1$, se a partícula M participa na j -ésima reação e $m_j = 0$ de maneira oposta); k_j - constante de velocidade da j -ésima reação; $r_{i(z-1)}$, r_{iz} , - frações molares da i -ésima espécie nos $(z-1)$ -ésimo e z -ésimo reatores; n_c , m_c - número de espécies e reações no meio reagente; τ_{pz} - tempo de residência no z -simo reator; $\mu_z = \sum_i r_{iz} \mu_i$ - massa molecular média no z -simo reator; μ_i - massa molecular da i -ésima espécie; R_0 - constante universal de gás; μ_z^+ , r_{iz}^+ - massa molecular média e fração molar da i -ésima espécie na entrada do z -ésimo reator.

As Eqs. (1) são integradas em relação ao tempo até a obtenção do estado estacionário (mas quimicamente desequilibrado). A composição inicial no reator é quimicamente equilibrada com valores prescritos de α_{ox} , T_x e P .

Para integrar as Eqs. (1) é aplicado o método implícito como uso do jacobiano (Oran *et al.*, 1987) até o momento que $\tau_f = 10\tau_p$, quando praticamente o estado estacionário é atingido com valores r_i^f e T_f . Mas, depois (para obtenção dos resultados com maior precisão) resolve-se o sistema de equações algébricas, que se obtém se as derivadas nas Eqs. (1) forem igualadas as zeros

Estas equações são resolvidas pelo método de Newton. Para a composição resultante serão formados os L-mecanismos. Os fragmentos necessários para a nossa técnica de redução são as resoluções das Eqs. (1) com derivadas igualadas as zeros quando são alteradas as constantes k_j^+ . Estes cálculos são executados também pelo método de Newton.

3 ALGORITMO DA REDUÇÃO DE MECANISMOS

O esquema RDI é usado geralmente para resolver problemas unidimensionais de combustão, quando a temperatura inicial do propelente fica acima da temperatura de autoignição e a combustão ocorre sem a formação de uma frente de chama. É conhecido que RDI pode ser apresentado por um conjunto de reatores consecutivos de tipo RMI (Fig. 1),

quando no primeiro reator entram os reagentes e do último reator saem os produtos de combustão. Neste caso, para reduzir o mecanismo, é possível aplicar a técnica de redução (Spilimbergo, *et al.*, 2014) usada sucessivamente para cada RMI. No entanto, o processo de combustão no RDI é organizado de forma diferente (sem a mistura global dos produtos de combustão com os reagentes e sem a linha “extinção”). Portanto, as temperaturas características T_x podem ser consideradas como as temperaturas iniciais dos reagentes $T_0 = T_x$, selecionadas do intervalo $[T_x(max)...T_x(min)]$. Além disso, para simplificar o algoritmo de redução para cada ponto (α_{OK}, T_x, P) considera-se que em cada RMI a temperatura é constante (igual T_x), sugerindo que o calor das reações, será retirado, provendo um fluxo isotérmico. Tendo em conta estas disposições, o algoritmo de redução para cada z-ésimo reator incluirá 3 etapas colocadas a seguir.

Método de engajamento. Descrito detalhadamente em Spilimbergo *et al.* (2007). O conjunto de reações gerados a partir do C–mecanismo é chamado LE–mecanismo reduzido.

Redução por substâncias. Nesta etapa (detalhada em Spilimbergo, *et al.* (2014)) a partir do LE–mecanismo é gerado um conjunto de reações chamado de LS–mecanismo reduzido.

Redução por reações. A técnica dessa análise é semelhante à metodologia utilizada na redução por substâncias (Spilimbergo, *et al.*, 2014). O erro nesta etapa é definido pela Eq. (6).

$$\delta_3 = \max \left| \frac{\gamma_{iz}(LS) - \gamma_{iz}(LF)}{\gamma_{iz}(C)} \right| \quad (6)$$

onde $\gamma_{iz}(C), \gamma_{iz}(LS), \gamma_{iz}(LF)$ são os valores $\gamma_{iz} = -\ln r_{iz}$ obtidos pelos C, L e LF-mecanismos, respectivamente.

No entanto, adicionalmente nesta etapa é aplicado um “método de aproximação ao limiar ζ_3 por passos”. De acordo com este método, no início fixa-se um limiar baixo (por exemplo, $\zeta_{3,1} = \zeta_3/16$) e são excluídas do mecanismo as reações com erros $\delta_3 \leq \zeta_{3,1}$. Em seguida, o limiar aumenta (por exemplo, $\zeta_{3,2} = \zeta_3/8$) e são excluídas as reações com erros $\delta_3 \leq \zeta_{3,2}$, e assim por diante, até atingir o limiar ζ_3 . Esta técnica permite evitar:

- a inclusão das reações insignificantes no mecanismo reduzido;
- a exclusão de reações significativas do mecanismo.

O mecanismo resultante chama-se LF–mecanismo para um ponto da redução. Acoplando-se os LF–mecanismos para todos esses pontos, obtém-se o GF–mecanismo reduzido.

4 REDUÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÕES PARA O MEIO “CH₄ + AR”

A aplicação da técnica descrita foi realizada para mistura “CH₄ + ar”. O mecanismo completo de sua queima, foi apresentado em Glarborg *et al.* (1986) e é composto por 28 substâncias e 131 reações. A espécie N₂ foi considerada inerte. A formação do GS–mecanismo é realizada para a seguinte área de alteração dos parâmetros do sistema reagente: $\alpha_{OK} = 0.66, ..., 1.42$; $P = 1$ atm. $T_x = 1600, ..., 2400$ K com passo $\Delta T_x = 200$ K. As substâncias prescritas foram: CH₄, O₂, N₂, CO₂ e H₂O. Os limiares foram: $\zeta_1 = 0.02$ (método de

engajamento); $\zeta_2 = 0.02$ (para análise das espécies). Para a análise das reações foi nomeado limiar superior $\zeta_3 = 0.016$ com passos: $\zeta_{3,1} = 0.001$; $\zeta_{3,2} = 0.002$; $\zeta_{3,3} = 0.004$; $\zeta_{3,4} = 0.008$; $\zeta_{3,5} = \zeta_3 = 0.016$. Os tempos de residência em um conjunto de sucessivos reatores foram definidos pelo intervalo $\lg(\tau_p) = -14 \dots -4$ com passo $h = 0.6$ (o valor τ_p em segundos), determinando $n_z = 15$ reatores.

4.1 Meio reagente sob $\alpha_{OK} \geq 1$

O GF–mecanismo resultante para mistura estequiométrica é mostrado na Tabela 2, onde Nr é o número da reação no C–mecanismo, T_x é a temperatura característica e z o número do reator para os quais a reação Nr foi detectada a primeira vez.

Tabela 2. Mecanismo reduzido e a sequência de inclusão de reações para $\alpha_{OK} \geq 1$, $P = 1$ atm ($\zeta_3 = 0.016$), $T_x = 2400 \dots 1600$.

Nr	Reação	T_x	z	Nr	Reação	T_x	z
2*	$H+O_2 = O+OH$	2400	4	38*	$CH_3+O_2 = CH_3O+O$	2400	5
4*	$H_2+OH = H_2O+H$	2400	6	39*	$CH_3O+M = CH_2O+H+M$	2400	5
5*	$OH+OH = H_2O+O$	2400	6	47*	$CH_2O+OH = HCO+H_2O$	2400	6
6	$H+OH+M = H_2O+M$	2400	13	48*	$HCO+M = CO+H+M$	2400	6
13*	$H+O_2+M = HO_2+M$	1800	13	49*	$HCO+H = CO+H_2$	2400	6
15	$HO_2+H = OH+OH$	1800	13	58	$CH_2+OH = CH_2O+H$	2400	6
24*	$CO+OH = CO_2+H$	2400	6	83*	$CH_3+CH_3 = C_2H_6$	2000	9
26*	$CH_4+M = CH_3+H+M$	2400	4	85*	$CH_3+CH_3 = C_2H_4+H_2$	2400	5
27*	$CH_4+H = CH_3+H_2$	2400	4	90*	$C_2H_6+CH_3 = C_2H_5+CH_4$	2000	9
28*	$CH_4+O = CH_3+OH$	2400	5	92*	$C_2H_5+M = C_2H_4+H+M$	2000	9
29*	$CH_4+OH = CH_3+H_2O$	2400	5	97	$C_2H_4+O = HCO+CH_3$	2400	6
33*	$CH_3+O = CH_2O+H$	2400	6	109	$C_2H_2+O = CH_2+CO$	2400	6
37	$CH_3+O_2 = CH_2O+OH$	2400	5				

O mecanismo de redução começa a ser formado quando $T_x = 2400K$, passando sucessivamente pelos reatores (do primeiro até o décimo quinto). Para cada reator são executados cálculos: pelo C–mecanismo e pelos LE, LS e LF–mecanismos. A avaliação do impacto da reação na terceira etapa é determinado pela Eq. (6) e a reação é incluída se $\delta_3 \geq \zeta_3$. Como pode ser visto, durante o processo de cálculo nos reatores 1, 2 e 3, no LF–mecanismo não é incluída nenhuma reação, pois os tempos de residência nestes reatores são ínfimos (de 0.83 para 2.8 μs) e as concentrações das substâncias prescritas praticamente são inalteráveis, ou seja, $\delta_3 \ll \zeta_3$.

Mas já no reator 4 a composição da mistura começa a alterar-se e no LF–mecanismo são incluídas três reações (para as quais $\delta_3 \geq \zeta_3$) de decomposição dos reagentes. Depois, o processo de combustão ocorre nos reatores 5 e 6. As concentrações das substâncias prescritas são alteradas significativamente e, portanto, são identificadas reações de combustão que são importantes e que são selecionadas no LF–mecanismo (6 reações no reator 5 e 10 reações no reator 6). Nestas reações são envolvidas espécies intermediárias importantes, que estão

incluídas no mecanismo reduzido. No reator 7 a trajetória de alteração das substâncias se torna mais estável e outras reações não são detectadas, ou seja, não ultrapassam o limiar ζ_3 (embora o tempo de residência aumente, contribuindo para a identificação de reações mais lentas mas importantes). Depois disso, somente uma reação excede esse limiar (no reator13) e como resultado, para $T_x = 2400K$, é formado o LF–mecanismo composto por 20 reações.

Em seguida constitui-se o LF–mecanismo para $T_x = 2200K$, que inclui todo o conjunto de reações geradas para $T_x = 2400K$. Portanto, apenas as reações detectadas como significativas somente para $T_x = 2200K$ podem ser incluídas nesse mecanismo. No entanto, para esta temperatura tais reações (passando por todos 15 reactores) não foram identificadas. A seguir forma-se um mecanismo para $T_x = 2000K$. Como pode ser visto da Tabela 2 o LF–mecanismo considera ainda 3 reações: 83, 90, 92 (todas no reator 8). Finalmente, para $T_x = 1800K$ este mecanismo foi complementado com as reações 13 e 15 (reator 13) e no resultado é formado o GF–mecanismo (quando $\zeta_3 = 0.016$), consistindo de 25 reações.

O GF–mecanismo reflete o principal caminho da transformação dos reagentes (CH_4 , O_2), em produtos de combustão (H_2O , CO_2) através de radicais e espécies intermediários: CH_3 , H , O , OH , CH_3O , CH_2O , HCO , CO . Várias alternativas de formação dos produtos de combustão passam através de reações com baixas velocidades, por isso o GF–mecanismo não é complexo.

Pela mesma lógica foi gerado o GF–mecanismo com $\zeta_3 = 0.008$ e outros parâmetros constantes. Este mecanismo é constituído por 32 reações. Ambos os mecanismos reduzidos foram verificados no modelo do fluxo adiabático reagente unidimensional do propelente " $CH_4 + ar$ " para $\alpha_{OK} = 1$; $P = 1$ atm. $T_0 = 1600K$. Os resultados dos cálculos para o C–mecanismo (o mecanismo completo (Glarborg *et al.* (1986)) e GF–mecanismo são mostrados nas Figuras 2 e 3.

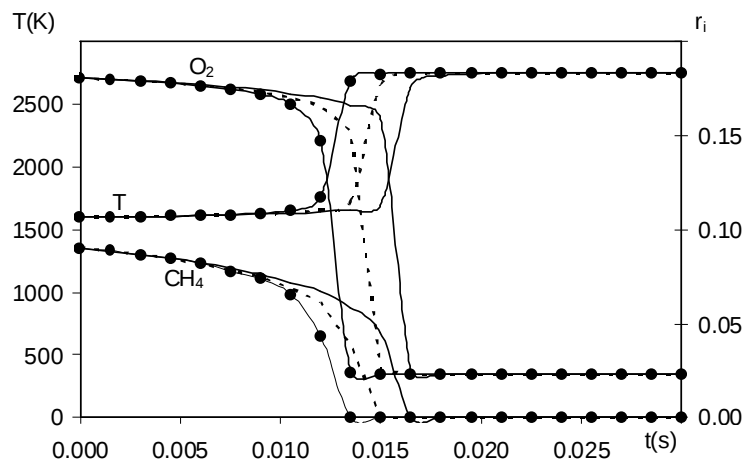


Figura 2. Alteração da temperatura e das frações molares O_2 e CH_4 (para $\alpha_{OK} = 1$; $T_0 = 1600K$; $P = 1atm.$) com uso do C–mecanismo (•) e GF–mecanismos (--- $\zeta_3 = 0.008$), (— $\zeta_3 = 0.016$).

Como é visível, as características dos processos para todas as variantes são bastante próximas e com a diminuição do limiar ζ_3 as diferenças em relação ao o C–mecanismo são reduzidas. É necessário marcar, que para o problema do RDI, o uso do mecanismo reduzido formado pelo esquema único do RMI (Tabela 1), conduz a características de fluxo substancialmente errôneas. Essa discrepância surge porque em único RMI os produtos de combustão misturam diretamente com os reagentes. Isso é incongruente ao modelo RDI. Em

particular, comparando as Tabelas 1 e 2 pode-se notar que o radical CH_3O (que é importante para a combustão em RDI) não foi incluído no mecanismo reduzido para um único RMI.

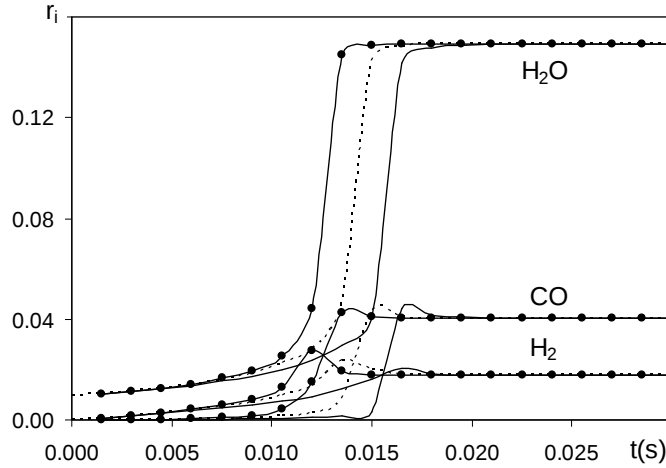


Figura 3. Alteração das frações molares O_2 , H_2O e CO_2 (para $\alpha_{\text{OK}} = 1$; $T_0 = 1600\text{K}$; $P = 1\text{atm}$) com uso do C-mecanismo (•) e GF-mecanismos (--- $\zeta_3 = 0.008$), (— $\zeta_3 = 0.016$).

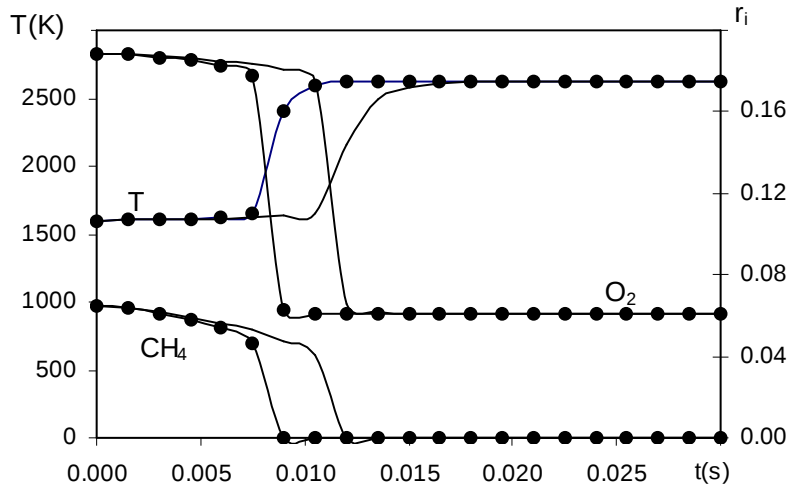


Figura 4. Alteração da temperatura e das frações molares O_2 e CH_4 (para $\alpha_{\text{OK}} = 1.42$; $T_0 = 1600\text{K}$; $P=1\text{atm}$) com uso do C-mecanismo (•) e GF-mecanismo (— $\zeta_3 = 0.016$).

Com os mesmos limiares, quantidade e tamanhos dos reatores foi executada a redução do C-mecanismo para a mistura reagente com $\alpha_{\text{OK}} = 1.42$, $P = 1 \text{ atm}$, $T_x = 1600\text{K}, \dots, 2000\text{K}$ (passo $\Delta T_x = 200\text{K}$). O GF-mecanismo resultante incluí 21 reação: reações marcadas com um asterisco (*) na Tabela 2 e a reação:



Evidencia-se, que esse mecanismo é mais simples (do que para $\alpha_{\text{OK}} = 1$), com o mesmo esquema básico da combustão do metano:

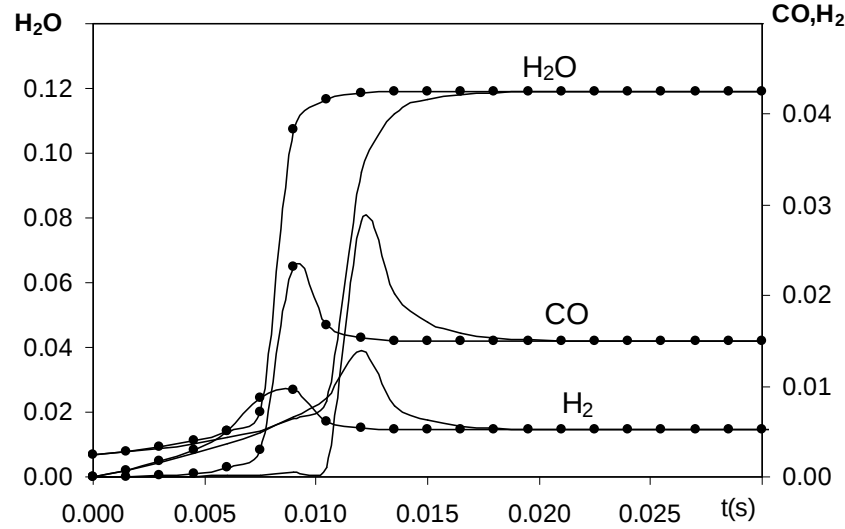
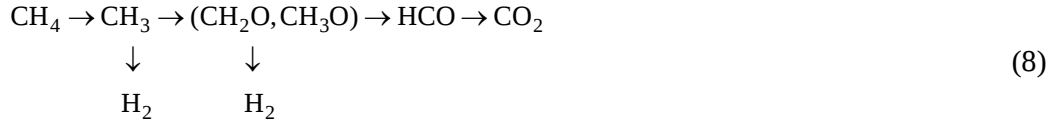


Figura 5. Alteração das frações molares O_2 , H_2O e CO_2 (para $\alpha_{\text{OK}} = 1.42$; $T_0 = 1600\text{K}$; $P = 1\text{atm}$) com uso do C-mecanismo (•) e GF-mecanismo (— $\zeta_3 = 0.016$).

O hidrogênio gerado neste processo interage com O_2 transformando-se em água. No mecanismo GF ($\alpha_{\text{OK}} = 1.42$) não foram incluídas as espécies CH_2 e C_2H_2 . Enquanto isso as substâncias C_2H_4 , C_2H_6 (intermediárias) e outras apresentam um papel pequeno na ignição. Nas Figuras 4 e 5 é mostrada uma comparação das características da combustão no reator adiabático RDI para mecanismos completo e reduzido. É visível que o mecanismo reduzido prevê processo de ignição satisfatoriamente e cálculos adicionais mostraram que com a diminuição de ζ_3 , os resultados obtidos por mecanismos reduzidos tornam-se mais próximos com os resultado do mecanismo original.

4.2 Meio reagente rico

O mecanismo original de combustão de metano retirado de (Glarborg *et al.*, 1986), foi limitado no intervalo $0.66 \leq \alpha_{\text{OK}} \leq 1.42$ e consistia de 131 reações. Mecanismo para meios mais ricos é muito mais complexo em virtude da geração de hidrocarbonetos pesados, formação de fuligem e podem incluir 500 reações (Marinov *et al.*, 1996). Portanto, foi implementada uma redução do C-mecanismo para $\alpha_{\text{OK}} = 0.66$. A redução foi realizada sob os mesmos limiares e tamanhos de reatores, quando $P = 1\text{ atm}$, $T_x = 1600\text{K}, \dots, 2000\text{K}$ (passo $\Delta T_x = 200\text{K}$). O GF-mecanismo resultante é composto por 38 reações (Tabela 3). Esse mecanismo é mais complexo em comparação com o GF ($\alpha_{\text{OK}} = 1$)-mecanismo, embora o esquema básico de combustão do metano não se altere (ver Eq. (8)). No entanto, um papel mais importante desempenham as reações com hidrocarbonetos não saturados (“precursores” de fuligem) que definem o caminho da formação de CO e H_2 e as velocidades dessas reações determinam a composição dos produtos de combustão. A Tabela 3 evidencia que a queima

começa no reator 7 (selecionado a reação 2). A maior parte das reações são incluídas no mecanismo reduzido nos reatores 9 e 10 e as últimas reações (lentas) nos reatores 11, 13 e 15.

Tabela 3. Mecanismo reduzido e a sequência da inclusão de reações para $\alpha_{OK} = 0.66$; $P = 1$ atm ($\zeta_3=0.016$), $T_x = 2000 \dots 1600$.

<i>Nr</i>	Reação	T_x	<i>z</i>	<i>Nr</i>	Reação	T_x	<i>z</i>
2	$H+O_2=O+OH$	2000	7	59	$CH_2+OH=CH+H_2O$	2000	10
3	$H_2+O=H+OH$	2000	10	68	$CH+H=C+H_2$	2000	10
4	$H_2+OH=H_2O+H$	2000	10	71	$CH+O_2=HCO+O$	2000	10
5	$OH+OH=H_2O+O$	2000	10	77	$C+OH=CO+H$	2000	10
10	$H+H+H_2O=H_2+H_2O$	2000	11	83	$CH_3+CH_3=C_2H_6$	2000	9
24	$CO+OH=CO_2+H$	2000	10	85	$CH_3+C_1H_3=C_2H_4+H_2$	2000	9
26	$CH_4+M=CH_3+H+M$	2000	9	87	$C_2H_6+H=C_2H_5+H_2$	1800	14
27	$CH_4+H=CH_3+H_2$	2000	9	90	$C_2H_6+C_1H_3=C_2H_5+CH_4$	2000	9
28	$CH_4+O=CH_3+OH$	2000	9	92	$C_2H_5+M=C_2H_4+H+M$	2000	9
29	$CH_4+OH=CH_3+H_2O$	2000	9	96	$C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$	2000	10
32	$CH_3+H=CH_2+H_2$	2000	11	100	$C_2H_3+M=C_2H_2+H+M$	2000	10
33	$CH_3+O=CH_2O+H$	2000	10	101	$C_2H_3+H=C_2H_2+H_2$	2000	10
38	$CH_3+O_2=CH_3O+O$	2000	9	104	$C_2H_3+O_2=HCO+CH_2O$	1800	13
39	$CH_3O+M=CH_2O+H+M$	2000	9	109	$C_2H_2+O=CH_2+CO$	2000	10
45	$CH_2O+H=HCO+H_2$	2000	10	110	$C_2H_2+O=HC_2O+H$	1800	13
48	$HCO+M=CO+H+M$	2000	10	112	$C_2H_2+OH=C_2H_2O+H$	1800	15
49	$HCO+H=CO+H_2$	2000	10	116	$C_2H_2O+H=HC_2O+H_2$	1800	15
54	$CH_2+H=CH+H_2$	2000	10	119	$C_2H_2O+OH=CH_2O+HCO$	1800	15
58	$CH_2+OH=CH_2O+H$	2000	10	121	$HC_2O+H=CH_2+CO$	1800	13

As Figuras 6 e 7 mostram uma comparação das características de combustão no reator adiabático RDI para mecanismos completo e reduzido, que prevê satisfatoriamente o processo de ignição.

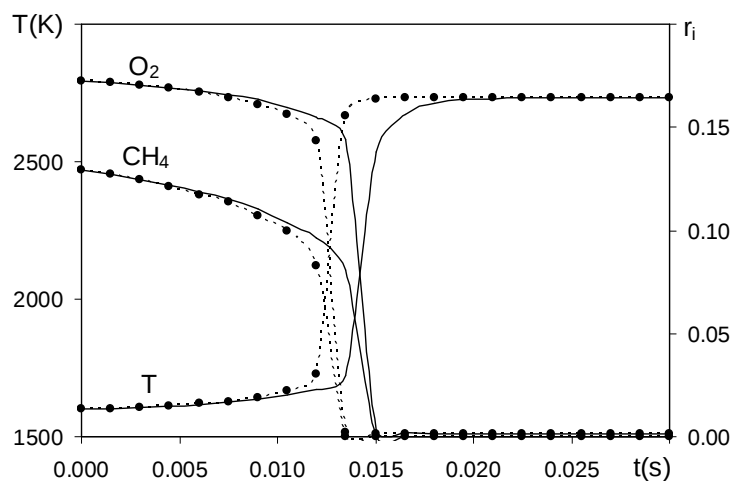


Figura 6. Alteração da temperatura e das frações molares O_2 e CH_4 (para $\alpha_{OK} = 0.66$; $T_0 = 1600K$; $P=1atm$) com uso do C-mecanismo ($\bullet \cdots \bullet$) e GF-mecanismo ($—$ $\zeta_3 = 0.016$).

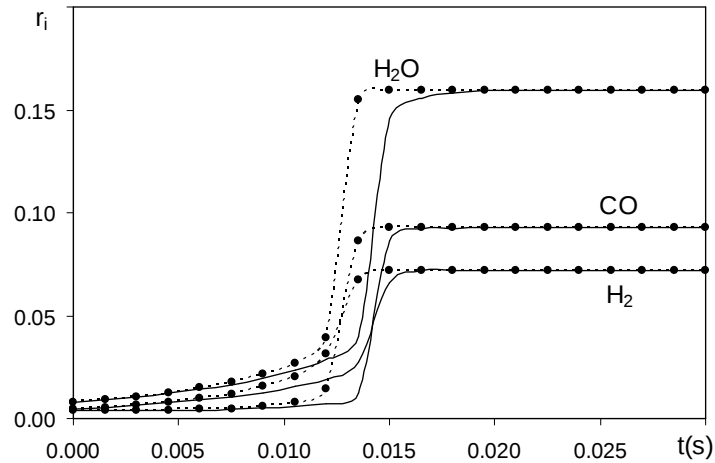


Figura 7. Alteração das frações molares O_2 , H_2O e CO_2 (para $\alpha_{OK} = 0.66$; $T_0 = 1600K$; $P = 1atm$) com uso do C-mecanismo ($\bullet - - \bullet$) e GF-mecanismo ($— \zeta_3 = 0.016$).

5 CONCLUSÃO

1. O algoritmo de redução de mecanismos de reações anteriormente proposta em Spilimbergo *et al.* (2014) para esquema de um único RMI foi desenvolvido para um conjunto reatores sucessivos com objetivo de aplicar ao cálculo dos processos de ignição do combustível.
2. A técnica de redução proposta baseia-se no método de “engajamento” e da análise das velocidades das reações. Na última etapa é aplicado um procedimento de aproximação por “passos” ao limiar ζ_3 . Esse procedimento evita a inclusão no mecanismo reduzido das reações insignificantes e a exclusão das reações significativas.
3. A abordagem desenvolvida foi aplicada na formação de GF-mecanismos para o meio reagente “ $CH_4 + ar$ ” na área: $0.66 \leq \alpha_{OK} \leq 1.42$ $P = 1atm$; $T_x = 2400K, \dots, 1600K$ com limiares: $\zeta_1 = 0.02$ (método de engajamento); $\zeta_2 = 0.02$ (para análise das espécies) e $\zeta_3 = 0.016$.
4. Estes mecanismos prevêm satisfatoriamente o processo de ignição do “ $CH_4 + ar$ ” para o modelo de fluxo adiabático unidimensional (reator um deslocamento ideal), enquanto um mecanismo reduzido por esquema de um único RMI (Tabela 1) para este modelo resulta em erros consideráveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Fundo de Pesquisas Fundamentais Russo(RFFI) com cujo apoio (projeto №13-08-97070/2014) foi realizado o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

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

- Glaude, P. A., Battin-Leclerc, F. & Fournet, R., 2000. Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes. *Combustion and Flame*, vol. 122, pp. 451-462.
- Kalamatianos, S., Park, Y. K. & Vlachos, D. G., 1998. Two-parameter continuation algorithms for sensitivity analysis, parametric dependence, reduced mechanisms, and stability criteria of ignition and extinction. *Combustion and Flame*, vol. 112, pp. 45-61.
- Lindstedt, R. P., & Maurice, L. Q., 2000. Detailed chemical –kinetic model for aviation fuels. *Journal of Propulsion and Power*, vol. 16, n. 2, pp. 187-195.
- Maas, U., & Pope, S. B., 1992. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, vol. 88, pp. 239-264.
- Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Castaldi, M. J. & Senkan, S. M., 1996. Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flame. *Combustion Science & Technology*, vol.116-117, pp.211-287.
- Nagy, T. & Turanyi, T., 2009. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization. *Combustion and Flame*, vol. 156, pp. 417-428.
- Naumov, V.I., Krioukov, V.G. & Abdullin, A.L., 2003. Chemical kinetics software system for the propulsion and power engineering. In. *41-st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reston. VA. American Institute of Aeronautics and Astronautics*. Vol 1, pp.1-12.
- Oran, E.S. & Boris, J.P., 1987. *Numerical Simulation of Reactive Flow*. Ed. Elsevier, New York.
- Peters, N. & Kee, R. J., 1987. The computation of stretched laminar methane-air diffusion flames using a reduced four-step mechanism. *Combustion and Flame*, vol. 68, pp. 17-29.
- Spilimbergo, A. P., Veloso, G. O., Krioukov, V. G. & Iskhakova, R. L., 2007. Método de “engajamento”: aplicação numa zona de alteração dos parâmetros do meio reagente. In *Actas do CMNE/2007 (Congresso de Métodos Numéricos em Engenharia) e do XXVIII CILAMCE (Congresso Ibero Latino-Americano sobre Métodos Computacionais em Engenharia)*, Porto, Portugal, pp. 1 -10.
- Spilimbergo, A. P., Krioukov, V. G. & Tregubov, V. M., 2014. Formação do mecanismo reduzido de combustão para fluxos reagentes multidimensionais. In *Proceedings of the XXXV Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering (CILAMCE 2014)*, Fortaleza, CE, Brazil, 15 pp.
- Sun, W., Chen, Z., Gou, X. & Ju, Y., 2010. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 1298-1307.
- Tianfeeng, L., Yiguang, J. & Chung, K. L., 2001. Complex CSP for chemistry reduction and analysis, *Combustion and Flame*, vol. 126, pp. 1445-1455.
- Xin, Y., Song, Z., Tan, Y.Z. & Wang, D., 2008. The directed relation graph method for mechanism reduction in the oxidative coupling of methane. *Catalysis Today*, vol.131, pp.483–488.