

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

**Desenvolvimento de mecanismos cinéticos  
reduzidos para chamas difusivas de etileno  
e propano**

por

Ranon de Souza Gomes

Dissertação submetida como requisito parcial  
para a obtenção do grau de  
Mestre em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli  
Orientador

Porto Alegre, fevereiro de 2013.

## CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Gomes, Ranon de Souza

Desenvolvimento de mecanismos cinéticos reduzidos para chamas difusivas de etileno e propano / Ranon de Souza Gomes.—Porto Alegre: PPGMAp da UFRGS, 2013.

63 p.: il.

Dissertação (mestrado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2013.

Orientador: de Bortoli, Álvaro Luiz

Dissertação: Matemática Aplicada,  
Propano, Etileno, Mecanismos Cinéticos Reduzidos, Cinética Química, Chamas Difusivas

# Desenvolvimento de mecanismos cinéticos reduzidos para chamas difusivas de etileno e propano

por

Ranon de Souza Gomes

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

## Mestre em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Dinâmica dos Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli

Banca examinadora:

Profa. Dra. Janaina P. Zigano  
PPGMAp-UFRGS

Prof. Dr. Sebastião C. P. Gomes  
IMEF-FURG

Profa. Dra. Rosemaira D. Copetti  
PPGMAT-UFSM

Dissertação apresentada e aprovada em  
fevereiro de 2013.

Profa. Dra. Maria Cristina Varriale  
Coordenadora

*Agora permanecem estas três coisas:*

*a fé, a esperança e o amor.*

*A maior de todas é o amor.*

*(1 Coríntios 13:13)*

# AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por ter me dado força para continuar e não desistir. Agradeço aos meus pais, Marlon e Léa, que sempre acreditaram e me apoiaram em todas as minhas decisões.

Muitas pessoas me ajudaram mesmo antes de eu decidir sair do Amapá e vir estudar no Rio Grande do Sul. Agradeço ao professor Walter Cárdenas e ao professor Guzmán Chamilco por acreditarem no meu potencial e por me incentivarem a fazer o mestrado. Agradeço a Eliânia por me receber de braços abertos no meu primeiro dia em Porto Alegre. Uma pessoa que não posso esquecer de mencionar e que me ajudou muito é a Dona Alzira. Agradeço a todos os meus amigos da igreja Transcultural e da igreja Hebrom.

Agradeço ao meu orientador, professor Álvaro Luiz de Bortoli por acreditar no meu trabalho e por me mostrar como é fascinante estudar combustão. Agradeço a todos os meus colegas e amigos da pós-graduação, em particular, aos meus colegas de laboratório e pesquisa Charles, Elisângela, Katia e Solange. Em especial, agradeço a Greice por dedicar uma boa parte do seu tempo para me ajudar a entender os conceitos básicos de combustão, e por atender a todos os meus pedidos de ajuda (e foram muitos). Agradeço a Elisa por não deixar eu cometer erros graves de português nem na hora de escrever meus agradecimentos.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro.



# Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>LISTA SIGLAS E SÍMBOLOS</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>RESUMO</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>xiv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> . . . . .	<b>4</b>
2.1 Combustão . . . . .	4
2.2 Mecanismos Cinéticos . . . . .	6
2.3 Propano . . . . .	7
2.4 Etileno . . . . .	9
<b>3 METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>11</b>
3.1 Cinética Química . . . . .	11
3.1.1 A taxa de variação de uma reação química . . . . .	11
3.1.2 Reações irreversíveis de 1 <sup>a</sup> ordem . . . . .	12
3.1.3 Fórmula de Arrhenius . . . . .	13
3.1.4 Reações irreversíveis de 2 <sup>a</sup> ordem . . . . .	13
3.1.5 Reações reversíveis de 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> ordem . . . . .	14
3.2 Estratégias de Redução . . . . .	14
3.2.1 Redução do número de espécies e reações . . . . .	15

3.2.2	Redução usando hipóteses de equilíbrio parcial e de regime quase permanente . . . . .	16
<b>3.3</b>	<b>Processo de Redução Sistemática . . . . .</b>	<b>17</b>
3.3.1	Procedimento de redução . . . . .	17
3.3.2	Análise assintótica . . . . .	18
<b>3.4</b>	<b>Fração de Mistura . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO . . . . .</b>	<b>24</b>
4.1	Verificação de Mecanismos via Solvers . . . . .	24
4.1.1	Solver DASSL . . . . .	25
4.1.2	Solver VODE . . . . .	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>	<b>28</b>
5.1	Mecanismo Reduzido para o Etileno . . . . .	29
5.1.1	Mecanismo esqueleto . . . . .	31
5.1.2	Mecanismo cinético de 4 etapas para o etileno . . . . .	36
5.2	Mecanismo Reduzido para o Propano . . . . .	41
5.2.1	Mecanismo esqueleto . . . . .	41
5.2.2	Mecanismo cinético de 9 etapas para o propano . . . . .	48
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .</b>	<b>54</b>
6.1	Conclusões . . . . .	54
6.2	Perspectivas . . . . .	54
6.3	Participação com trabalhos em eventos e publicações . . . . .	55
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE A . . . . .</b>	<b>63</b>



## Lista de Figuras

Figura 3.1	Fração mássica do combustível e do oxidante no espaço da fração de mistura $Z$ . . . . .	22
Figura 3.2	Fração mássica do combustível e do oxidante com a formação dos produtos principais no espaço da fração de mistura $Z$ . . . . .	23
Figura 5.1	Comparação dos resultados obtidos para o $CO_2$ usando a DASSL com os valores obtidos usando o passo global (5.1). . . . .	35
Figura 5.2	Comparação dos resultados obtidos para o $H_2O$ usando a DASSL com os valores obtidos usando o passo global (5.1). . . . .	36
Figura 5.3	Caminho preferencial para combustão do etileno. . . . .	37
Figura 5.4	Comparação dos resultados dos produtos principais e reagentes obtidos usando a DASSL com os dados de Peters e Rogg [43] para a fração mássica ( $Y$ ) no espaço da fração de mistura ( $Z$ ). . . . .	45
Figura 5.5	Comparação dos resultados dos produtos principais e reagentes obtidos usando a VODE com os dados de Peters e Rogg [43] para a fração mássica ( $Y$ ) no espaço da fração de mistura ( $Z$ ). . . . .	46
Figura 5.6	Comparação dos resultados obtidos para o $CO$ usando a DASSL e a VODE com os dados de Peters e Rogg [43] no espaço da fração de mistura $Z$ . . . . .	47
Figura 5.7	Caminho preferencial para a combustão do propano. . . . .	48

## Lista de Tabelas

Tabela 5.1	Mecanismo parcialmente reduzido (esqueleto) para chamas de etileno usando as hipóteses de equilíbrio parcial (as unidades são $mol, cm^3, kJ$ e $K$ ). . . . .	32
Tabela 5.2	Comparação dos resultados obtidos na DASSL com os resultados obtidos pela reação global (5.1) para o etileno. . . . .	35
Tabela 5.3	Mecanismo parcialmente reduzido (esqueleto) para chamas de propano usando as hipóteses de equilíbrio parcial (as unidades são $mol, cm^3, kJ$ e $K$ ). . . . .	42
Tabela 5.4	Comparação dos resultados obtidos para o propano na DASSL e na VODE com os dados encontrados por Peters e Rogg [43]. . .	44

# LISTA SIGLAS E SÍMBOLOS

## Lista de Siglas

<i>CFD</i>	Computational Fluid Dynamics
<i>DASSL</i>	Differential/Algebraic Systems Solver
<i>GLP</i>	Gás liquefeito de petróleo
<i>VODE</i>	Variable-Coefficient ODE Solver

## Lista de Símbolos

$k$	Velocidade específica de reação
$k_0$	Constante pré-exponencial
$n$	Expoente da temperatura
$R$	Constante dos gases ideais
$T$	Temperatura
$Z$	Fração de mistura
$Z_{st}$	Fração de mistura estequiométrica
$Y$	Fração mássica
$\delta t$	Intervalo de tempo curto
$\nu_i$	Coefficiente estequiométrico de reação
$\phi$	Razão de equivalência
$w_N$	Taxa da reação $N$



## RESUMO

Neste trabalho, desenvolvem-se mecanismos esqueletos e mecanismos cinéticos reduzidos para chamas difusivas de etileno e de propano. A obtenção desses mecanismos segue as hipóteses da redução sistemática, que consiste em aplicar as hipóteses de regime permanente e de equilíbrio parcial nas reações do mecanismo detalhado. Aplicando as hipóteses de equilíbrio parcial, chega-se a um mecanismo esqueleto para o etileno e um para o propano. Esses mecanismos são verificados através dos solvers DASSL (*Differential/Algebraic Systems Solver*) e VODE (*Variable-Coefficient ODE Solver*), e os resultados são apresentados em termos da fração mássica no espaço da fração de mistura. Os resultados para o propano são comparados com os do mecanismo detalhado e os resultados para o etileno são comparados com o mecanismo global. Tais resultados estão de acordo com os dados encontrados na literatura. Os mecanismos cinéticos reduzidos para o etileno e o propano são obtidos aplicando as hipóteses de regime permanente em algumas espécies nos mecanismos esqueletos. Desta forma, chega-se a um mecanismo cinético reduzido de quatro etapas para o etileno e um de nove etapas para o propano. Esses mecanismos reduzidos são justificados através da análise assintótica.

## ABSTRACT

This work develops skeleton mechanisms and reduced kinetic mechanisms for ethylene and propane diffusion flames. The reduction of these mechanisms follows the hypotheses of systematic reduction, which consists in applying the assumptions of steady state and partial equilibrium to the reactions of the detailed mechanism. Applying the partial equilibrium hypotheses, one obtains a skeleton mechanism for ethylene and for propane. These mechanisms are verified through solvers DASSL (Differential/Algebraic Systems Solver) and VODE (Variable-Coefficient ODE Solver), and the results are presented in terms of mass fraction in the mixture fraction space. The results for propane are compared with the detailed mechanism and those for ethylene are compared with the global mechanism. These results are in good agreement with data found in the literature. The reduced kinetic mechanisms for ethylene and for propane are obtained by applying the assumptions of steady state for some species of the skeleton mechanisms. In this way, it is obtained a reduced kinetic mechanism of four steps for ethylene and of nine steps for propane. These reduced mechanisms were justified by asymptotic analysis.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

Atualmente, a formação de poluentes durante a combustão tem sido um tópico importante e central em discussões sobre o meio ambiente [40]. Mecanismos cinéticos químicos, juntamente com códigos de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) são usados para projetar sistemas mais limpos e eficientes, otimizando o comportamento operacional de dispositivos de combustão, tais como motores de combustão interna, turbinas a gás e outros dispositivos de combustão [13]. Para processos industriais, a incorporação completa dos processos químicos em modelos facilita a minimização da formação de subprodutos e de substâncias poluentes, e maximiza a eficiência e a qualidade do produto [39]. Para a minimização desses subprodutos e substâncias poluentes, pode-se estudar um melhor controle e uma forma de evitar as grandes emissões dessas substâncias na atmosfera. O principal objetivo da maior parte da investigação recente em matemática aplicada e química industrial é contribuir para a proteção do meio ambiente [26].

Além disso, as emissões de poluentes tornaram-se um dos fatores limitantes ao projetar câmaras de combustão de motores de turbinas a gás. Dentre os diferentes conceitos projetados para atender as regulamentações cada vez mais rigorosas, está a combustão pré-misturada e a combustão pré-misturada e pré-vaporizada de chamas pobres em combustível, sendo que atualmente isso tem sido objetivo de intensa pesquisa. Em geral, a metodologia dos projetos tradicionais, em grande parte baseados em correlações empíricas, deixa de fornecer previsões confiáveis de emissões de  $CO$  e  $NO$ . Com o aumento da capacidade computacional, a implementação numérica tornou-se uma ferramenta de projeto bastante usada [53].

Ter o controle desses processos químicos, significa que menos poluentes são produzidos e menos subprodutos são formados, e para isso é necessário um conhecimento muito detalhado dos processos químicos [26]. Desta forma, a modelagem da cinética química tornou-se uma importante ferramenta para a interpretação e compreensão de fenômenos de combustão. Um grande esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de mecanismos cinéticos de complexidade variável para a combustão de hidrocarbonetos. A maior parte dos mecanismos cinéticos encontrados na literatura são para hidrocarbonetos de classe  $C_1 - C_3$ , bem como, hidrocarbonetos superiores, tais como o benzeno, tolueno, heptano e octano.

Na década de 70, modelaram-se chamas de combustíveis simples como o hidrogênio (mecanismo com aproximadamente 10 espécies químicas e 20 reações elementares), o monóxido de carbono, o metano e o metanol, e estes estudos continuam sendo feitos até hoje, contribuindo para o entendimento da combustão de combustíveis mais complexos [22]. Um modelo cinético baseado em mecanismos detalhados fornece uma descrição precisa do comportamento das concentrações de espécies e dos parâmetros termodinâmicos, com respeito ao tempo [28]. Alguns desses processos químicos são bastante complexos, tais como a oxidação de hidrocarbonetos, que podem consistir de centenas de espécies e milhares de reações elementares [63].

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é desenvolver um mecanismo cinético reduzido para chamas difusivas de etileno e outro para chamas de propano baseado nas hipóteses da redução sistemática. Usando as hipóteses de equilíbrio parcial e determinando o caminho preferencial para a combustão de chamas difusivas de etileno e de propano chega-se a um mecanismo esqueleto. Esses mecanismos são modelados resultando em dois sistemas de equações diferenciais ordinárias que são implementa-



dos usando os solvers DASSL e VODE, os resultados são apresentados em termos da fração de mistura pela fração mássica. Os resultados obtidos serão comparados com os dados encontrados no trabalho de Peters e Rogg (1993) para o propano e com o mecanismo global para o etileno. Aplicando as hipóteses de regime permanente nesses mecanismos esqueletos eliminam-se as espécies intermediárias e chega-se a um mecanismo cinético reduzido para esses combustíveis, que serão justificados através da análise assintótica.

Este trabalho está dividido em seis capítulos. No primeiro capítulo são apresentadas as motivações e os objetivos deste trabalho. No segundo capítulo é feito um breve levantamento sobre a importância da combustão e dos mecanismos cinéticos no cenário atual. No terceiro capítulo apresenta-se a metodologia e os principais conceitos para o entendimento dos processos de combustão. No quarto capítulo são descritos os solvers usados para a obtenção dos resultados numéricos. No quinto capítulo são exibidos os resultados numéricos obtidos com os solvers para chamas difusivas de etileno e de propano. E finalmente, no sexto capítulo apresentam-se as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A combustão e seu controle parece ser essencial para a existência humana no planeta terra. Verifica-se a importância da combustão no dia a dia, de forma direta, como o uso de aquecedores, ou indireta, como a energia elétrica produzida a partir de combustíveis fósseis [56].

### 2.1 Combustão

Os processos de combustão estão entre os principais responsáveis pela produção de energia no mundo. No início do século XXI, aproximadamente 90% da energia usada era obtida através da combustão de carvão, gasolina, álcool, madeira e gás natural composto de metano e outros hidrocarbonetos, como etano, propano, butano e pentano [60]. O propano e o butano são os dois principais hidrocarbonetos usados na mistura do gás liquefeito de petróleo (GLP).

O conhecimento da combustão de hidrocarbonetos ajuda a entender a formação de centenas de compostos, como por exemplo  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ , fuligem, entre outros. Alguns desses compostos são os principais causadores do efeito estufa, da chuva ácida e de danos aos ciclos biogeoquímicos do planeta. Além disso, a compreensão dos fenômenos de combustão ajuda a entender melhor a eficiência, a estabilidade e os ruídos provocados pela combustão [10].

O estudo da combustão exige conhecimentos em termodinâmica, cinética das reações químicas e mecânica dos fluidos. A estrutura e as propriedades de uma chama dependem do tipo de mistura que acontece entre o combustível e o oxidante [18]. As chamas podem ser classificadas como pré-misturadas, parcialmente pré-misturadas e não pré-misturadas (difusivas), dependendo de como o combustível e o oxidante entram na zona de combustão, e também como chamas laminares ou

turbulentas, dependendo da velocidade com que o combustível é injetado na zona de combustão [42]. Chamas difusivas turbulentas figuram entre os principais problemas em modelos práticos de sistemas de combustão [4] e existe um interesse renovado em chamas difusivas laminares [3].

As chamas difusivas, muitas vezes chamadas de chamas não pré-misturadas, são formadas quando o combustível e o oxidante estão inicialmente separados, e a combustão ocorre quando eles se misturam a nível molecular. Neste caso, a velocidade da reação é geralmente controlada pela velocidade de mistura [4]. Para iniciar uma chama difusiva algum tipo de agente ignitor, uma faísca elétrica ou uma chama piloto, deve ser aplicada à camada de mistura [50]. Chamas pré-misturadas são geralmente observadas quando existe intensa combustão dentro de um pequeno volume, como no caso dos motores de ignição à faísca. Exemplos para a combustão não pré-misturada são os motores a diesel, onde um jato de combustível líquido é injetado em ar quente comprimido dentro de um cilindro.

Assim, para a modelagem da combustão é necessária uma boa compreensão do processo de mistura e de queima, visto que, a reação ocorre quando o combustível e o oxidante se misturam a nível molecular [46]. Para melhor entender um escoamento é necessária a determinação precisa de sua velocidade, que pode ser obtida por métodos analíticos, numéricos, ou por experimentos em laboratório. A combustão de um certo número de combustíveis é descrita usando mecanismos de reação detalhados. Existem vários mecanismos de reação disponíveis na literatura para modelagem da queima dos combustíveis mais importantes. Esses mecanismos foram desenvolvidos baseado nos resultados experimentais para as reações elementares; portanto, é de se esperar que os mecanismos que descrevem a cinética da combustão dos principais combustíveis sejam semelhantes [64].

## 2.2 Mecanismos Cinéticos

A modelagem da cinética química tornou-se uma importante ferramenta para a interpretação e compreensão de fenômenos de combustão. A sua aplicação requer como entrada um mecanismo de reação química válido. Um grande esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de mecanismos cinéticos de complexidade variável para a combustão de hidrocarbonetos. No entanto, é bem reconhecido que as taxas de muitas reações elementares são incertas e variam bastante dependendo do tipo de chama e das condições de combustão. Como resultado, o desenvolvimento de mecanismos cinéticos detalhados requer a validação em uma ampla variedade de regimes [29].

A modelagem detalhada de sistemas de reações complexos está se tornando cada vez mais importante no desenvolvimento, análise e controle nos processos de reação química. Processos que envolvem reações complexas incluem uma variedade de processos não catalíticas e homogêneos ou heterogêneos (tais como o craqueamento catalítico de fluido, a combustão, a deposição química de vapor). Para alguns sistemas, grandes conjuntos de reações relevantes foram identificados para uso em simulações [34]. Para outros, a disponibilidade de computação avançada permitiu a geração automática de mecanismos de reação e seus modelos, com base em descrições computacionais dos tipos de reação que ocorrem no sistema [39].

Existem, no entanto, duas desvantagens principais para mecanismos de grandes dimensões detalhados. Uma delas é que os recursos computacionais disponíveis atualmente, limitam a utilização de mecanismos detalhados (muito grandes) em algumas aplicações de combustão, principalmente em combustão turbulenta, ou mesmo em aplicações simples, como no caso de alguns mecanismos detalhados encontrados na literatura [43]. O outro inconveniente, é que os modelos contêm um grande número de incertezas (valores desconhecidas) dos parâmetros cinéticos [39], e uma vez que existem dúvidas sobre os valores de cada parâmetro da velocidade,

existe uma maior incerteza nas previsões de um mecanismo detalhado, do que em um mecanismo reduzido. Neste caso, tanto os mecanismos detalhados, quanto os reduzidos têm sua importância e lugares na combustão [44]. Por estas razões, a simplificação do modelo e redução da ordem estão se tornando problemas centrais no estudo dos processos de combustão em sistemas de reações complexas [39].

Os primeiros mecanismos foram obtidos e publicados em meados da década de 80 para chamas de metano pré-misturadas e não pré-misturadas e, pouco tempo depois, estes mecanismos foram usados na análise assintótica e numérica. Nesta mesma década, alguns grupos de pesquisa focaram sua atenção em chamas de metano, desenvolvendo técnicas úteis na redução sistemática de mecanismos cinéticos detalhados [43]. Constatou-se que os modelos cinéticos para hidrocarbonetos possuem uma lógica hierárquica, onde o mecanismo cinético de qualquer combustível contém, como um subconjunto, os mecanismos dos combustíveis de moléculas menores. Isto acaba reduzindo drasticamente o tempo e o esforço requeridos para desenvolver mecanismos de reação de grandes espécies [61]. Neste trabalho visa-se o estudo de dois hidrocarbonetos, o propano e o etileno.

## 2.3 Propano

Gás liquefeito de petróleo é um subproduto líquido do refinamento do petróleo [24]. O propano é um alcano de três carbonos e sua fórmula molecular é  $C_3H_8$ . Ele normalmente é encontrado na forma de gás, mas pode ser colocado na forma líquida para ser transportado. É também utilizado como combustível para motores, churrasqueiras, fogões portáteis e para o aquecimento de residências [24]. A vantagem de usar o propano em automóveis é o seu estado líquido a uma determinada pressão; isso permite que o tempo de recarga seja rápido e os preços mais acessíveis, podendo chegar a metade do preço da gasolina [54]. Além disso, ele é visivelmente mais limpo (tanto no manuseio quanto na combustão), desgasta

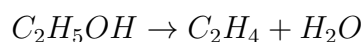
menos o motor (devido a depósitos de carbono), dilui menos o óleo do motor (muitas vezes estendendo o intervalo de troca do óleo) e o seu preço é relativamente baixo, principalmente na América do Norte. Além de ser mais barato, ele emite 40% menos hidrocarbonetos e 30% menos dióxido de carbono quando comparado com a gasolina [24].

Um estudo mais detalhado pode ser feito na estrutura e química do propano. Muitos trabalhos vem sendo feitos em seus processos de combustão, tais como os mecanismos que descrevem a cinética das chamas de propano. Esses mecanismos, no entanto, são altamente complexos, o que necessita de um método que facilite o seu tratamento matemático. Uma alternativa é a obtenção de mecanismo cinéticos reduzidos que descrevam a química dos mecanismo detalhados. Encontra-se alguns desses mecanismos reduzidos na literatura [43].

Foram desenvolvidos dois mecanismos cinéticos reduzidos para chamas difusivas de propano, um de nove e um de sete etapas e três mecanismos cinéticos reduzidos para chamas pré-misturadas de propano, um de nove, um de seis e um de quatro etapas. Esses mecanismos podem ser encontrados no trabalho de Peters e Rogg (*Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*) [43]. Os resultados obtidos são comparados com os dados do mecanismo detalhado contendo 82 reações elementares. Análises tem mostrado que esse mecanismo tem sido suficiente para descrever a estrutura de chamas de propano com uma precisão satisfatória [43]. Também encontra-se no trabalho de Keenel et al. [25] um mecanismo cinético reduzido de três e outro de quatro etapas baseados em um mecanismo de 88 etapas com 28 espécies. No livro de Turns (*An Introduction to Combustion*) [56] é encontrado uma reação global e um mecanismo quase-global de quatro etapas para o propano, cujos parâmetros foram ajustados experimentalmente.

## 2.4 Etileno

O etileno (também chamado de eteno) pode ser obtido a partir do etanol (desidratação) através da reação



por uma inversão química usada para a fabricação de álcool industrial a partir de fontes petroquímicas. O Etileno por si só é um intermediário chave na química orgânica para plásticos (polietilenos), e em 2005 sua produção em todo mundo foi calculado em 113 milhões de toneladas [37]. A partir do etileno (um composto sem usos finais diretos) obtém-se uma vasta produção petroquímica por meio de:

- Óxido de etileno ( $C_2H_4O$ ) que é um material de partida para a fabricação de acrilonitrilo, agentes tensoativos não iônicos, agentes de amadurecimento de frutos;
- Etileno glicol ( $C_2H_5O_2$ ) que é uma solvente, bem como um intermediário na produção de fibras sintéticas;
- Cloridrina de etileno ( $C_2H_5ClO$ ) que é um outro solvente e um intermediário na produção de produtos agroquímicos;
- Brometo de etilo ( $C_2H_5Br$ ) que é um agente de etilação (para formar um composto com a introdução do grupo etilo) em síntese orgânica.

No livro de Peters e Rogg (*Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*) [43] é desenvolvido um mecanismo cinético reduzido de 4 etapas a partir de um mecanismo esqueleto de 35 etapas para chamas de etileno. Também encontra-se uma reação global ajustada experimentalmente para chamas de etileno no livro do Turns (*An Introduction to Combustion*) [56].

No próximo capítulo, são apresentados conceitos importantes para a compreensão dos processos de combustão. Descreve-se brevemente a cinética química

das reações, as estratégias de redução para mecanismos cinéticos detalhados, o processo de redução sistemático usando as hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial e, por fim, apresenta-se os conceitos de fração de mistura.



## 3 METODOLOGIA

A combustão é o processo de conversão da energia química, presente em combustíveis, em energia térmica através de reações químicas. Para entender esses processos, são necessários conhecimentos de mecanismos cinéticos químicos. A seguir, é feito um breve estudo sobre as características das reações químicas. Além disso, são apresentadas as técnicas de redução dos mecanismos cinéticos detalhados através da redução sistemática e conceitos de fração de mistura.

### 3.1 Cinética Química

Entender os processos químicos básicos é fundamental para o estudo de combustão. A cinética química é um campo da física química que estuda as velocidades e as reações químicas dos mecanismos cinéticos [56]. A velocidade de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes e, em geral, é determinada pelas propriedades dos reagentes, pelas suas concentrações e pela temperatura. O mecanismo de uma reação consiste na descrição detalhada da sequência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos.

Para que uma reação química ocorra, é estabelecida a ideia base da teoria da colisão, onde as moléculas dos reagentes devem colidir umas com as outras. Isso estabelece que a velocidade de uma reação é proporcional ao número de colisões que ocorrem em cada segundo entre as moléculas dos reagentes.

#### 3.1.1 A taxa de variação de uma reação química

A taxa de variação é uma quantidade  $x(t)$  que varia com o tempo  $t$ , fornecendo o quão rápido  $x$  está variando em um tempo  $t_0$ . A mudança de  $x$  em um

intervalo pequeno é  $x(t_0 + \delta t) - x(t_0)$ , sendo  $\delta t$  um intervalo de tempo curto. Para encontrar a taxa de variação, divide-se a variação de  $x$  por  $\delta t$ . A expressão dada por

$$\lim_{\delta t} \frac{x(t_0 + \delta t) - x(t_0)}{\delta t} \equiv \left( \frac{dx(t)}{dt} \right)_{t=t_0}$$

é a taxa de variação de  $x(t)$  no tempo  $t_0$ . Lembrando do cálculo, segue que essa expressão é a derivada de  $x(t)$  no tempo  $t_0$ .

### 3.1.2 Reações irreversíveis de 1ª ordem

Considere as reações



e



Essas reações são chamadas de unimoleculares, pois apenas uma molécula está reagindo. Estudos experimentais em reações unimoleculares levam a conclusão que a taxa da reação é provavelmente descrita pela equação

$$\frac{dA(t)}{dt} = -k(T, p)A(t) \tag{3.3}$$

onde  $A(t)$  é a concentração da espécie  $A$  no tempo  $t$ ,  $k(T, p)$  depende da temperatura  $T$ , da pressão  $p$ , e do tipo de solvente, mas é independente do tempo ou concentração das espécies participantes na reação. Em muitos casos, a temperatura e a pressão são constantes, e é usado um único tipo de solvente; neste caso,  $k(T, p)$  é constante durante o experimento. Por essa razão,  $k(T, p)$  é chamada de *constante de velocidade*.

Uma equação da forma de (3.3), na qual a taxa  $dA(t)/dt$  é proporcional a concentração do reagente  $A$ , é chamada de *taxa da reação de primeira ordem*. Equações desses tipo são extremamente simples e podem ser resolvidas imediatamente calculando  $A(t)$  dependendo do tempo  $t$  e de  $A(0)$ .

### 3.1.3 Fórmula de Arrhenius

Arrhenius descobriu empiricamente que a constante de velocidade varia com a temperatura de acordo com

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

onde  $k_0$  é chamada de constante pré-exponencial,  $E$  é a energia de ativação da reação e  $R$  é a constante dos gases ideais. A constante pré-exponencial tem a mesma unidade de  $k$ , sendo que para uma reação de primeira ordem essa unidade é  $s^{-1}$ .

Essa equação tem sido usada com sucesso e adapta-se facilmente a dependência da temperatura para o cálculo da constante de velocidade, independente da ordem da reação. Trabalhos recentes [32] mostram que a equação de Arrhenius precisa ser um pouco mais flexível; considera-se então a *Equação de Arrhenius modificada*

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.5)$$

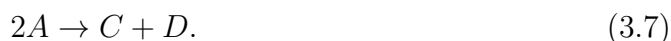
que depende de três parâmetros:  $n$ ,  $k_0$  e  $R$ .

### 3.1.4 Reações irreversíveis de 2ª ordem

Considere as reações irreversíveis e bimoleculares



e



Uma reação é irreversível se a velocidade de volta ( $C + D \rightarrow A + B$  e  $C + D \rightarrow 2A$ , no exemplo) é muito baixa, comparada a velocidade de ida da reação. É bimolecular, se os produtos são formados pela colisão direta entre dois reagentes moleculares. Empiricamente, tem-se encontrado que a taxa para uma

reação bimolecular do tipo (3.6) é da forma

$$\frac{dA(t)}{dt} = -k(T, p)A(t)B(t) \quad (3.8)$$

onde  $k(T, p)$  é chamada de constante de velocidade, que depende da temperatura e da pressão, mas não do tempo ou da concentração de  $A$  ou  $B$ . A equação para a reação  $2A \rightarrow C + D$  é um caso particular da reação anterior, onde tem-se  $B$  igual a  $A$ . Dessa forma, segue que

$$\frac{dA(t)}{dt} = -k(T, p)A(t)^2 \quad (3.9)$$

### 3.1.5 Reações reversíveis de 1ª e 2ª ordem

Considere as reações



As taxas de reação para (3.10) e (3.11) são, respectivamente,

$$\frac{dA(t)}{dt} = -k_1A(t) + k_{-1}B(t) \quad (3.12)$$

e

$$\frac{dA(t)}{dt} = -k_1A(t)B(t) + k_{-1}C(t)D(t) \quad (3.13)$$

onde  $k_1$  e  $k_{-1}$  são as velocidades da reação de ida e de volta, respectivamente.

## 3.2 Estratégias de Redução

A modelagem detalhada de sistemas reagindo quimicamente é um importante fator na análise de reatores químicos. A distribuição de subprodutos, a formação de poluentes e o processo de formação/otimização são muito influenciados

pelos detalhes químicos. Os modelos precisos que prevêem corretamente os caminhos químicos são extremamente complexos e envolvem um grande número de espécies reagindo e etapas de reação. Manter o controle da evolução das espécies em tais sistemas de grande porte é uma tarefa que exige muito esforço computacional. Portanto, é necessário identificar alternativas para representar os mecanismos cinéticos detalhados de modo que reduza o esforço computacional, mas que se mantenha o caminho do mecanismo inicial [1]. Para isso, são propostos métodos de redução para esses mecanismos detalhados.

Dois tipos de aproximações são mais comuns para desenvolver mecanismos cinéticos reduzidos:

### 3.2.1 Redução do número de espécies e reações

Neste caso, o problema é definido a partir do mecanismo detalhado, tomando  $N_e$  espécies reagindo nas  $N_r$  reações. Assim, tem-se dois conjuntos

$$\mathfrak{S}_{N_r} = \{R_1, R_2, \dots, R_{N_r}\}$$

$$\mathfrak{S}_{N_e} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_e}\}.$$

Um conjunto que mantém a integridade estrutural do mecanismo detalhado é composto por  $N'_r$  reações pertencentes ao conjunto original, ou seja

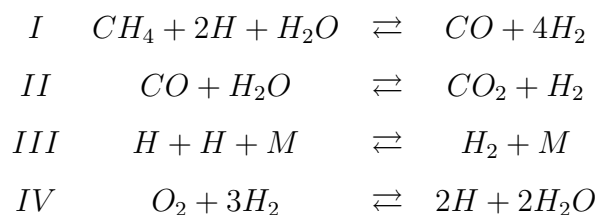
$$\mathfrak{S}'_{N_r} \subset \mathfrak{S}_{N_r}$$

$$\mathfrak{S}'_{N_e} \subset \mathfrak{S}_{N_e}.$$

O caminho da reação permanece inalterado, embora algumas ramificações são removidas. Uma análise de sensibilidade local [57] é usada para reduzir o mecanismo.

### 3.2.2 Redução usando hipóteses de equilíbrio parcial e de regime quase permanente

Substituindo a taxa de produção das espécies que estão quase em equilíbrio por suas expressões em equilíbrio, novas combinações são determinadas que não correspondem as elementares. Tais reduções tem se mostrado extremamente eficazes onde as hipóteses de reduções são válidas. No entanto, a intuição e a integridade física do modelo são frequentemente perdidas. Em outras palavras, é feita uma combinação dos passos de reação existentes para formar novos passos, sendo que estes não necessariamente refletem as reações como de fato elas estão ocorrendo. Por exemplo, Peters [42] obteve sistematicamente através das hipóteses de equilíbrio parcial e de regime permanente, a partir de um mecanismo detalhado, um mecanismo reduzido para o  $CH_4$  de quatro etapas.



Além disso, pode-se representar matematicamente a separação de tempo e escala. Importantes avanços na teoria e prática da redução de mecanismos são resultados de métodos que levam em conta a dinâmica local. Estes métodos constroem matematicamente um subespaço de dimensão menor, sobre os quais as dinâmicas estão confinadas. Eles foram baseados, inicialmente nos trabalhos de Maas e Pope [33] e Lam e Goussis [27]. Mais detalhes sobre essa técnica podem ser encontrados no trabalho de Androulakis [1].

### 3.3 Processo de Redução Sistemática

Uma descrição mais confiável dos mecanismos reduzidos pode ser obtida a partir da redução sistemática [42] do mecanismo cinético químico. Essa técnica tem sido utilizada com sucesso na descrição de chamas pré-misturadas e difusivas [53]. Os mecanismos reduzidos são obtidos pela introdução apropriada das hipóteses de regime permanente e de equilíbrio parcial nos mecanismos detalhados, e negligenciando os termos e as reações de menor importância, obtendo uma descrição simplificada da estrutura da chama [62]. O método de redução segue alguns passos, levando em conta os parâmetros e a importância das reações.

#### 3.3.1 Procedimento de redução

Inspirado no trabalho de Peters (1988), tem-se os seguintes passos para a redução de um mecanismo:

1. Estimar a ordem de magnitude da velocidade específica das reações;
2. Definir o caminho preferencial;
3. Introduzir a hipótese de equilíbrio parcial;
4. Aplicar a hipótese de regime permanente para as espécies cuja concentração permanece pequena;
5. Identificar as reações globais e suas taxas de reação;
6. Justificar as hipóteses utilizadas através da análise assintótica;
7. Identificar as limitações da estratégia.

Na tabela do APÊNDICE A são dadas as reações do mecanismo de 96 passos para o propano com seus parâmetros experimentais. Através desses

parâmetros pode-se estimar a ordem de magnitude da velocidade específica das reações usando a Fórmula de Arrhenius modificada (3.5). Partindo do comportamento do mecanismo, pode-se então definir o caminho preferencial de reação. As hipóteses de equilíbrio parcial são aplicadas a reações reversíveis com ordem de magnitude das velocidades específicas muito acima das demais reações do mecanismo detalhado. Após as reduções feitas aplicando equilíbrio parcial, usam-se as hipóteses de regime permanente para eliminar as espécies que possuem taxa de produção mais lenta que a taxa de consumo, isto é, a concentração dessas espécies permanece baixa em comparação com as demais. Ao aplicar a hipótese de regime permanente, novas reações chamadas de reações globais são formadas. O mecanismo reduzido será justificado através da análise assintótica.

### 3.3.2 Análise assintótica

A análise assintótica é usada para analisar o comportamento físico de sistemas que apresentam uma grande quantidade de dados. No caso da combustão, usa-se para a verificação de mecanismos cinéticos reduzidos. Ela emprega o conceito de limite para identificar reações, condições críticas e/ou outros parâmetros importantes não-lineares em fenômenos naturais. Neste procedimento, assume-se a hipótese de regime permanente para algumas espécies, conduzindo a equações algébricas entre as taxas de reação [32].

Para produzir e validar mecanismos detalhados precisos, é necessário uma série de dados gerados em condições de pressão, temperatura, razão de ar/combustível e diluição bem controlada. Entre estes, estão o tempo de atraso de ignição, dados de especificação de reatores de fluxo, e velocidade de queima laminar [13].

As hipóteses de equilíbrio parcial e regime permanente ajudam a simplificar o sistema de equações cinéticas, minimizando o tempo computacional exigido para a sua solução, mas não são aplicadas em regimes de baixas temperaturas. Es-



tas hipóteses podem ser usadas desde que o erro entre as soluções simplificada e completa seja reduzido a um nível aceitável [20].

A seguir é apresentado um conceito considerado importante para descrever os resultados obtidos tanto dos mecanismos cinéticos reduzidos, quanto dos detalhados. A formulação da fração de mistura é muitas vezes usada para representar os resultados de uma chama difusiva durante o processo de mistura dos reagentes. Na condição estequiométrica, os reagentes estão misturados em uma condição ideal para a queima e conseqüente formação dos produtos.

### 3.4 Fração de Mistura

A fração de mistura representa a fração de massa do combustível na mistura [5]. Em um sistema homogêneo com duas alimentações, um jato de combustível com um fluxo de massa  $\dot{m}_1$  é misturado com um jato de oxidante com fluxo de massa  $\dot{m}_2$ . Dessa forma, a fração de mistura [42] pode ser representada por

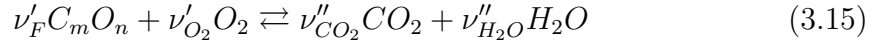
$$Z = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}$$

No trabalho de Peters e Rogg [43] são apresentados resultados para chamas difusivas de propano em termos da fração mássica pela fração de mistura. Esse conceito ajuda a entender a formação dos produtos a partir do consumo dos reagentes. As reações definidas como

$$\sum_{i=1}^n \nu'_i M_i = \sum_{j=1}^n \nu''_j M_j \quad (3.14)$$

possuem equações que se baseiam no princípio da conservação dos elementos durante a reação, e os coeficientes estequiométricos são definidos como  $\nu'_i$  do reagente  $i$  e  $\nu''_i$  do produto  $j$ , onde  $\nu_i = \nu''_i - \nu'_i$  é positivo para os produtos e negativo para os reagentes.

A mistura estequiométrica ocorre quando a razão de mistura entre o combustível e o oxidante são inteiramente consumidos para formar os produtos  $CO_2$  e  $H_2O$ . A reação global que descreve a combustão de um único hidrocarboneto  $C_mO_n$  é da forma



onde os coeficientes estequiométricos são  $\nu'_F = 1$ ,  $\nu'_{O_2} = m + \frac{n}{4}$ ,  $\nu''_{CO_2} = m$  e  $\nu''_{H_2O} = \frac{n}{2}$ . Uma mistura estequiométrica exige que

$$\left. \frac{Y_{O_2,u}}{Y_{F,u}} \right|_{st} = \frac{\nu'_{O_2} W_{O_2}}{\nu'_F W_F} = \nu \quad (3.16)$$

onde  $\nu$  é chamado de razão de massa estequiométrica,  $Y_{O_2,u}$  e  $Y_{F,u}$  são as frações de massa do oxidante e do combustível na parte não queimada, respectivamente,  $W_{O_2}$  é a massa molar do oxigênio e  $W_F$  é massa molar do combustível. Como a massa total do sistema independe da reação química, a relação entre as frações de massa é dada por

$$\frac{dY_i}{\nu_i W_i} = \frac{dY_1}{\nu_1 W_1}. \quad (3.17)$$

Integrando (3.17) com  $i = O_2$  e  $1 = F$ , entre os estado inicial não queimado e qualquer outro estado posterior, resulta

$$\frac{Y_{O_2} - Y_{O_2,u}}{\nu'_{O_2} W_{O_2}} = \frac{Y_F - Y_{F,u}}{\nu'_F W_F}, \quad (3.18)$$

ou ainda

$$\nu Y_F - Y_{O_2} = \nu Y_{F,u} - Y_{O_2,u}. \quad (3.19)$$

Em um sistema não homogêneo, a fração mássica  $Y_{F,u}$  do combustível na mistura não queimada é proporcional à fração mássica no jato de combustível original. Dessa forma,

$$Y_{F,u} = Y_{F,1} Z, \quad (3.20)$$

com  $Y_{F,1}$  denotando a fração mássica do combustível não misturado. Da mesma forma, tem-se que  $(1 - Z)$  representa a fração mássica do oxidante na mistura não

queimada, obtendo

$$Y_{O_2,u} = Y_{O_2,2}(1 - Z), \quad (3.21)$$

onde  $Y_{O_2,2}$  é a fração mássica do oxigênio. Agora, substituindo (3.20) e (3.21) em (3.19) obtém-se a fração de mistura que relaciona as frações de massa do oxidante e do combustível através da expressão

$$Z = \frac{\nu Y_F - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{\nu Y_{F,1} + Y_{O_2,2}}. \quad (3.22)$$

Em uma mistura estequiométrica tem-se  $\nu Y_F = Y_{O_2}$ . Assim, segue que

$$Z_{st} = \frac{Y_{O_2,2}}{\nu Y_{F,1} + Y_{O_2,2}}. \quad (3.23)$$

Uma mistura pobre em combustível ocorre se  $Z \leq Z_{st}$ , e a combustão termina quando todo o combustível é consumido, ou seja,  $Y_{F,b} = 0$ , onde o subscrito  $b$  refere-se ao estado queimado. A fração mássica de oxigênio restante no gás queimado é calculada de (3.22) como

$$Y_{O_2,b} = Y_{O_2,2} \left( 1 - \frac{Z}{Z_{st}} \right), \quad Z \leq Z_{st}. \quad (3.24)$$

Uma mistura rica em combustível ocorre quando  $Z \geq Z_{st}$ . Dessa forma, a combustão termina quando todo o oxigênio é consumido, ou seja,  $Y_{O_2,b} = 0$ , levando a

$$Y_{F,b} = Y_{F,1} \left( \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \right), \quad Z \geq Z_{st}. \quad (3.25)$$

Para a fração mássica dos produtos em termos de  $Z$ , tem-se as relações lineares obtidas utilizando as mesmas ideias de (3.24) e (3.25), e são dadas por

$$Z \leq Z_{st} \quad : \quad Y_{CO_2,b} = Y_{CO_2,st} \frac{Z}{Z_{st}}, \quad Y_{H_2O,b} = Y_{H_2O,st} \frac{Z}{Z_{st}} \quad (3.26)$$

$$Z \geq Z_{st} \quad : \quad Y_{CO_2,b} = Y_{CO_2,st} \frac{1 - Z}{1 - Z_{st}}, \quad Y_{H_2O,b} = Y_{H_2O,st} \frac{1 - Z}{1 - Z_{st}} \quad (3.27)$$

onde  $Y_{CO_2,st}$  e  $Y_{H_2O,st}$  são as frações de massa do  $CO_2$  e  $H_2O$  no  $Z$  estequiométrico, respectivamente. Na Figura 3.1 são apresentados os perfis de  $Y_F$ ,  $Y_{O_2}$  no gás não

queimado, implementados pelas equações (3.20) e (3.21). O combustível e o oxidante são injetados separadamente e misturam-se formando a condição ideal para a queima, chamada de condição estequiométrica ( $Z_{st}$ ).

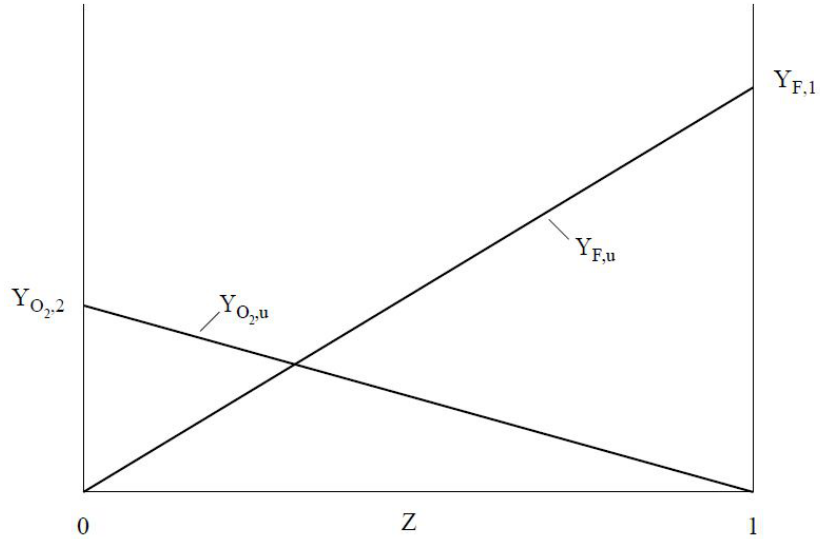


Figura 3.1: Fração mássica do combustível e do oxidante no espaço da fração de mistura  $Z$ .

Na Figura 3.2 são apresentados os perfis de  $Y_F$ ,  $Y_{O_2}$ ,  $Y_{CO_2}$  e  $Y_{H_2O}$  no gás queimado, implementadas pelas equações (3.26) e (3.27). Para a fração de mistura maior que o  $Z$  estequiométrico, tem-se o lado rico em combustível e para a fração de mistura menor que o  $Z$  estequiométrico, tem-se o lado rico em oxidante. Os produtos  $CO_2$  e  $H_2O$  começam a ser formados onde se tem a condição estequiométrica.

A razão de equivalência entre o combustível e o ar é

$$\phi = \frac{\frac{Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}}{\frac{Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}} = \frac{\nu Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}} \quad (3.28)$$

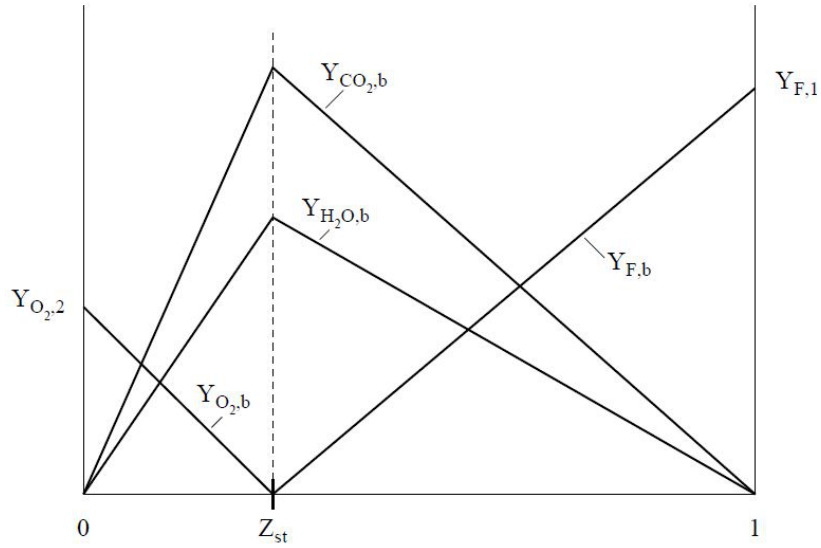


Figura 3.2: Fração mássica do combustível e do oxidante com a formação dos produtos principais no espaço da fração de mistura  $Z$ .

e substituindo (3.20) e (3.21) em (3.26), e utilizando (3.23), obtém-se a seguinte relação entre a razão de equivalência e a fração de mistura

$$\phi = \left( \frac{Z}{1-Z} \right) \left( \frac{1-Z_{st}}{Z_{st}} \right). \quad (3.29)$$

No próximo capítulo são apresentados os procedimentos utilizados para a obtenção dos resultados numéricos deste trabalho. Os resultados são obtidos via solvers DASSL e VODE.

## 4 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO

Existem inúmeros métodos numéricos para a resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias e, muitos deles, são bastante conhecidos entre matemáticos e engenheiros, tais como o Método de Euler [6], o Método de Diferenças Finitas [30], o Método de Runge-Kutta [52], o Método de Newton [15], etc.

Mecanismos cinéticos detalhados que descrevem processos químicos complexos, tais como a oxidação de hidrocarbonetos, podem consistir de centenas de espécies e milhares de reações elementares [63] [44], sendo que cada uma dessas espécies é representada por uma equação diferencial ordinária para descrever a sua concentração no tempo. No caso do propano, propeno, aleno e propino, que possuem 177 etapas (reações) entre 37 espécies [44], seria necessário resolver 37 equações diferenciais ordinárias. Dessa forma, o custo computacional se torna excessivo, dado que o nível de complexidade aumenta proporcionalmente com o número de espécies reagentes. Além disso, modelos de combustão envolvem taxas de velocidades específicas altas, necessitando de uma malha suficientemente refinada.

### 4.1 Verificação de Mecanismos via Solvers

As equações da cinética química são equações diferenciais não-lineares e requerem técnicas específicas de solução numérica [43]. Por esse motivo, optou-se por usar solvers disponíveis na literatura. Neste trabalho, usam-se os solvers DASSL e VODE, que fazem parte de uma coleção de rotinas para a resolução de PVI (Problemas de valores iniciais), e ambos são implementados em Fortran. A DASSL é um código que pode resolver Sistemas de Equações Diferenciais Ordinárias (EDO), Sistemas de Equações Diferenciais Implícitas (EDI) e Sistemas de Equações Algébricas Diferenciais (EAD) de índice menor ou igual a um. A VODE é um código

para resolver Sistemas de Equações Diferenciais Ordinárias. A seguir, é feita uma discussão mais detalhada sobre ambos os códigos.

#### 4.1.1 Solver DASSL

Um grande número de códigos tem sido escrito para a solução de sistemas de equações algébricas diferenciais, tal como, a RADAU5 [23], a SPRINT [2], a PSIDE [14], a DASPK [9] e a DASSL [7], sendo que a DASSL tem desempenhado um trabalho muito melhor, quando comparado aos demais [31].

A DASSL (*Differential/Algebraic Systems Solver*) é um código que implementa a fórmula de diferenças *backward* [17] em sistemas de equações escritas na forma

$$\begin{aligned} F(t, y, y') &= 0 \\ y(t_0) &= y_0 \\ y'(t_0) &= y'_0 \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde  $F$ ,  $y$  e  $y'$  são vetores de  $n$  dimensões. A DASSL é útil para resolver dois tipos de problemas que, a princípio, não são simples de serem resolvidos por técnicas conhecidas de EDO. O primeiro, é usado quando não é possível resolver o sistema para  $y'$  explícito, onde precisa-se reescrever (4.1) como um sistema de EDO na forma padrão  $y' = f(t, y)$ . Para o segundo, em teoria, é possível resolver para  $y'$ , mas é pouco prático. Por exemplo, para converter o sistema  $Ay' = By$  para forma padrão, pode-se multiplicar este sistema por  $A^{-1}$ .

Vários códigos, além da DASSL, foram escritos para resolver sistemas que não podem ser escritos na forma padrão. No início de 1970, Gear [19] notou que era possível adaptar métodos numéricos que resolviam sistemas de equações diferenciais rígidas, para também resolver alguns sistemas de Equações Algébricas/Diferenciais.

O algoritmo usado na DASSL parte da ideia básica de Gear [19] para resolver EAD, aproximando a derivada da Equação (4.1) por uma diferença, e resolvendo a equação resultante usando o Método de Newton no tempo atual  $t_n$ . Por exemplo, substituindo a derivada da Equação (4.1) por uma diferença *backward* [17], tem-se a fórmula de primeira ordem

$$F\left(t_n, y_n, \frac{y - y_{n-1}}{\Delta t_n}\right) = 0, \quad (4.2)$$

e esta equação é resolvida usando o Método de Newton [15],

$$y_n^{m+1} = y_n^m - \left(\frac{\partial F}{\partial y'} + \frac{1}{\Delta t_n} \frac{\partial F}{\partial y}\right)^{-1} F\left(t_n, y_n^m, \frac{y_n^m - y_{n-1}}{\Delta t_n}\right), \quad (4.3)$$

onde  $m$  é o índice de iteração. Na DASSL, ao invés de usar a fórmula de primeira ordem na Equação (4.2), aproxima-se a derivada usando a diferença *backward* de ordem  $k$ , onde  $k$  varia de 1 a 5. A ordem  $k$  e o tamanho do passo  $\Delta t_n$  são escolhidos baseado no comportamento da solução. Os sistemas lineares são resolvidos usando as rotinas do pacote de subrotina LINPACK [16]. A manipulação do erro é realizada utilizando rotinas da biblioteca SLATEC. Uma descrição mais completa dos algoritmos e estratégias usadas na DASSL podem ser encontrados em Petzold [45].

#### 4.1.2 Solver VODE

A VODE é um código para resolver sistemas de EDOs rígidas (matriz mal condicionada) e não rígidas [11]. Ela usa o método de coeficientes variáveis de Adams-Moulton [12] e o Método de Diferenças *Backward*, tomadas a partir de rotinas como a EPISODE e a EPISODEB, tratando a matriz Jacobiana de forma completa ou em blocos. Ao contrário dos códigos mais antigos, a VODE tem uma interface altamente flexível, quase idêntica ao padrão da ODEPACK [8].

Nos últimos anos a VODE sofreu algumas mudanças em sua interface; além disso, foram feitas várias melhorias em seus algoritmos. Primeiramente, uma mudança no tamanho do passo, de modo que, entre os passos realizados nas interpolações, são utilizadas melhores estimativas. Em segundo lugar, um novo algoritmo



para definir o tamanho do passo inicial foi incluído, que fornece o vetor da segunda derivada. A eficiência melhorou bastante com um algoritmo adicionado para guardar e reutilizar a matriz Jacobiana  $J$ , como ocorre na matriz de Newton, sob certas condições.

Assim, dado o problema de valor inicial

$$y' = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0, \quad y \in R^N. \quad (4.4)$$

A fórmula de várias etapas para ambos os casos, rígido e não rígido, tem a forma

$$\sum_{i=0}^{K_1} \alpha_{n,i} y_{n-i} + h_n \sum_{i=0}^{K_2} \beta_{n,i} y'_{n-i} = 0. \quad (4.5)$$

Em problemas não rígidos, a fórmula de Adams é dada quando  $K_1 = 1$  e  $K_2 = q - 1$ , com  $q$  variando entre 1 e 12. E para problemas rígidos, a fórmula de Diferença *Backward* é dada para  $K_1 = q$  e  $K_2 = 0$ , e  $q$  varia entre 1 e 5. Os coeficientes  $\alpha_{n,i}$ ,  $\beta_{n,i}$  são calculados como funções do passo atual e o passado, isto é,  $h_j = t_j - t_{j-1}$ , ( $j = n - q + 1, \dots, n$ ). O passo é representado pela matriz de Nordsieck de ordem  $N$  por  $q + 1$ , e

$$z_n = [y_n, h_n \dot{y}_n, \dots, h_n^q y_n^{(q)} / q!]$$

corresponde a interpolação polinomial associada com os dados passados (em  $t - n\Delta t$ ) envolvidos na fórmula.

A seguir, usa-se esses dois solvers para a obtenção dos resultados dos mecanismos cinéticos propostos nesse trabalho. Esses solvers serão aplicados na resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias não lineares.

## 5 RESULTADOS

Para a oxidação de hidrocarbonetos até o propano, acredita-se que centenas de reações e cerca de 30 espécies são necessárias para um cálculo suficientemente preciso dos processos químicos. Embora tal descrição detalhada seja importante como ponto de partida, é difícil de acreditar que todas essas reações são simples de serem determinadas e que todas as espécies precisam ser calculadas com precisão, a fim de obter as propriedades globais, tais como a velocidade de queima de chamas pré-misturadas e a taxa de extinção das chamas difusivas [43].

As descrições dos processos de combustão, ao nível das etapas químicas elementares que ocorrem, na base dos seus parâmetros de taxa individuais, têm desfrutado um avanço notável nos últimos anos com o desenvolvimento de uma variedade de mecanismos cinéticos químicos detalhados [44]. Mecanismos cinéticos detalhados, que descrevem a química da combustão de hidrocarbonetos, são estruturados de forma hierárquica com hidrogênio-oxigênio-monóxido de carbono, e complementada, se necessário, por meio de reações elementares de espécies maiores e reações químicas que contenham nitrogênio, se o ar é usado como oxidante [48]. Assim, em um mecanismo de validação abrangente, tem-se a estrutura  $H_2/CO/N_2$  como ponto de partida [51] [13].

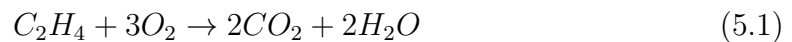
Na combustão da maioria dos hidrocarbonetos, as espécies decompõem-se em classes menores. No entanto, mesmo os mecanismos de classes menores possuem uma cadeia muito complexa. Por esse motivo, a oxidação de hidrocarbonetos inferiores tais como etileno e propano, fornece a maior parte da informação cinética necessária para compreender a combustão de todos os hidrocarbonetos [43]. Enquanto o metano é especial no sentido de que as espécies de  $C_2$  e  $C_3$  têm de ser formadas por uma recombinação lenta de  $CH_3$ , o propano facilmente forma todos os intermediários  $C_1 - C_3$  relevantes para a decomposição. A seguir, um mecanismo

cinético reduzido para chamas difusivas de etileno e outro para chamas de propano são apresentados.

## 5.1 Mecanismo Reduzido para o Etileno

Diferentes mecanismos podem ser usados para aplicações, mas eles têm em comum o princípio de que seus parâmetros e taxas elementares devem estar de acordo com o que é conhecido a partir de medições e cálculos, dentro das incertezas desses estudos [44]. Vários esquemas de reação reduzidos são encontrados na literatura e a sua forma final depende das condições da chama [38].

O etileno é um importante hidrocarboneto que está presente na maioria dos mecanismos dos principais combustíveis (por exemplo, o Biodiesel, n-Heptano, Propano, etc.) e espera-se que a compreensão dos processos cinéticos do etileno, ajudem no entendimento dos combustíveis mais complexos. O etileno é principalmente usado na indústrias e encontrar resultados experimentais que descrevam o seu comportamento não é uma tarefa fácil. No entanto, é disponibilizado no trabalho de Turns, no livro *An Introduction to Combustion* [56], uma reação global para chamas de etileno. Essa reação teve seus parâmetros ajustados de modo que seus resultados estejam de acordo com os experimentos. A reação global para o etileno é dada por



e a equação para a sua taxa é [56]

$$\frac{d}{dt}[C_2H_4] = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [C_2H_4]^m [O_2]^n \quad (5.2)$$

onde

$$- A = 2.0 \times 10^{12};$$

$$- E/R = 15.098;$$

-  $m = 0.1$ ;

-  $n = 1.65$ .

A equação para a taxa de reação do mecanismo global do etileno (5.2) pode ser resolvida para misturas bem diluídas adotando  $[O_2] \simeq 1$ , neste caso, tem-se uma EDO que pode ser resolvida usando separação de variáveis [47]. Além disso, essa equação pode ser resolvida através de métodos numéricos, tais como o Método de Runge-Kutta, Método de Euler Explícito, Método de Euler Implícito, Método de Newton, entre outros. A equação (5.2) descreve a concentração do etileno no tempo. Pode-se escrever as equações para o oxidante ( $O_2$ ) e para os produtos ( $CO_2$  e  $H_2O$ ) em função da equação (5.2). Para cada molécula de  $C_2H_4$  estão sendo consumidas três moléculas de  $O_2$  e sendo produzidas duas moléculas de  $CO_2$  e duas de  $H_2O$ . Dessa forma, tem-se um sistema de equações diferenciais ordinárias dado por

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[C_2H_4] &= -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [C_2H_4]^m [O_2]^n \\ \frac{d}{dt}[O_2] &= -3A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [C_2H_4]^m [O_2]^n \\ \frac{d}{dt}[CO_2] &= 2A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [C_2H_4]^m [O_2]^n \\ \frac{d}{dt}[H_2O] &= 2A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [C_2H_4]^m [O_2]^n \end{aligned} \quad (5.3)$$

Neste trabalho, usa-se o Método de Euler Explícito [52] para resolver esse problema. O Método de Euler é um método numérico para resolver equações diferenciais ordinárias (EDO) com uma dada condição inicial. Ele é um método explícito para integração numérica de equações diferenciais ordinárias e um caso simples do Método de Runge-Kutta. Para aproximar a solução de um problema de valor inicial

$$y'(t) = \frac{dy(t)}{dt} = f(t, y(t)), \quad y(t_0) = y_0, \quad (5.4)$$

escolhe-se um passo  $h$  e resolve-se a equação

$$y_{n+1} = y_n + hf(t_n, y_n) \quad (5.5)$$

onde o valor  $y_n$  é a aproximação da solução da EDO no tempo  $t_n : y_n \approx y(t_n)$ . No caso do sistema (5.3), precisa-se de condições iniciais para  $C_2H_4$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Desse modo, escreve-se as quatro funções, uma para cada equação. Considere  $a(t) = C_2H_4$ ,  $b(t) = O_2$ ,  $c(t) = CO_2$  e  $d(t) = H_2O$  com

$$\begin{aligned} f(t, a, b, c, d) &= \frac{d}{dt}[C_2H_4] \\ g(t, a, b, c, d) &= \frac{d}{dt}[O_2] \\ r(t, a, b, c, d) &= \frac{d}{dt}[CO_2] \\ s(t, a, b, c, d) &= \frac{d}{dt}[H_2O] \end{aligned}$$

e escreve-se as equações do Método de Euler

$$\begin{aligned} a_{n+1} &= a_n + hf(t, a, b, c, d) \\ b_{n+1} &= b_n + hg(t, a, b, c, d) \\ c_{n+1} &= c_n + hr(t, a, b, c, d) \\ d_{n+1} &= a_n + hs(t, a, b, c, d) \end{aligned}$$

O Erro de Truncamento Global para o Método de Euler e da ordem de  $h$ . Neste trabalho, usou-se o fortran90 para a implementação do sistema (5.3).

### 5.1.1 Mecanismo esqueleto

O mecanismo esqueleto para o etileno é obtido através da introdução das hipóteses de equilíbrio parcial nas reações  $1f$ ,  $1b$ ,  $2f$ ,  $2b$ ,  $3f$ ,  $3b$ ,  $4f$ ,  $4b$ ,  $5f$ ,  $5b$ ,  $6$ ,  $7$ ,  $9$ ,  $10$ ,  $15$ ,  $16$ ,  $17f$ ,  $17b$ ,  $18$ ,  $19f$ ,  $19b$ ,  $20$ ,  $22$ ,  $25f$ ,  $25b$ ,  $26$ ,  $27$ ,  $28$ ,  $41f$ ,  $41b$ ,  $42$ ,  $45$ ,  $46$ ,  $47f$ ,  $47b$ ,  $48$ ,  $49$ ,  $50$ ,  $51f$ ,  $52f$ ,  $53$ ,  $54f$  e  $55$  na Tabela A do APÊNDICE A, eliminando as reações com ordem de velocidades específica acima de  $5,00 \times 10^{15}$ . Escolhendo as principais reações para a combustão do etileno, obtém-se um mecanismo esqueleto 20 etapas e 15 espécies. A velocidade específica

é calculada usando a Equação de Arrhenius modificada

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.6)$$

para  $T = 900K$ . O mecanismo esqueleto para chamas de etileno é apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Mecanismo parcialmente reduzido (esqueleto) para chamas de etileno usando as hipóteses de equilíbrio parcial (as unidades são  $mol, cm^3, kJ$  e  $K$ ).

$n^\circ$	Reações	$k_0$	$n$	$E$	$k$
1f	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	$2,000E + 14$	0,00	70,30	$1,981E + 14$
2f	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$5,060E + 04$	2,67	26,30	$3,894E + 12$
3f	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1,000E + 08$	1,60	13,80	$5,321E + 12$
4b	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$1,473E + 10$	1,14	71,09	$3,403E + 13$
6	$HO_2 + H \rightarrow 2OH$	$7,080E + 13$	0,00	1,23	$7,079E + 13$
8	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$2,890E + 13$	0,00	-2,08	$2,891E + 13$
15	$H + H + M' \rightarrow H_2 + M'$	$1,800E + 18$	-1,00	0,00	$2,000E + 15$
17f	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$6,17E + 15$	-0,50	0	$2,06E + 14$
17b	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$4,42E + 17$	-0,63	118900	$7,65E + 08$
19f	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$4,400E + 06$	1,50	-3,10	$1,188E + 11$
20	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	$1,000E + 12$	0,00	200,00	$9,736E + 11$
22	$HCO + O \rightarrow CO_2 + H$	$1,900E + 09$	0,00	0,00	$1,900E + 09$
26	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	$6,500E + 12$	0,00	6,30	$6,495E + 12$
45	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	$4,100E + 08$	1,50	7,10	$1,106E + 13$
47f	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$3,370E + 07$	2,00	58,60	$2,708E + 13$
48	$C_2H + O_2 \rightarrow HCO + CO$	$2,410E + 12$	0,00	0,00	$2,410E + 12$
49	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$3,000E + 13$	0,00	0,00	$3,000E + 13$
50	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	$5,190E + 15$	-1,26	13,90	$9,818E + 11$
54f	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$3,000E + 13$	0,00	12,60	$2,995E + 13$
55	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_3 + HO_2$	$4,220E + 13$	0	241	$4,086E + 13$

As reações da Tabela (5.1) podem ser escritas como um sistema de equações diferenciais ordinárias dependentes do tempo. Para isso, aplica-se os con-

ceitos apresentados na seção 3.1 para reações reversíveis e irreversíveis de 1ª ordem e 2ª ordens. Por exemplo, para a reação  $1f : O_2 + H \rightarrow OH + O$  tem-se

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}[O_2] &= -k_{1f}[O_2][H] \\ \frac{d}{dt}[H] &= -k_{1f}[O_2][H] \\ \frac{d}{dt}[OH] &= k_{1f}[O_2][H] \\ \frac{d}{dt}[O] &= k_{1f}[O_2][H]\end{aligned}$$

Acrescentando a reação  $2f : H_2 + O \rightarrow OH + H$  a esse sistema, tem-se

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}[O_2] &= -k_{1f}[O_2][H] \\ \frac{d}{dt}[H] &= -k_{1f}[O_2][H] + k_{2f}[H_2][O] \\ \frac{d}{dt}[OH] &= k_{1f}[O_2][H] + k_{2f}[H_2][O] \\ \frac{d}{dt}[O] &= k_{1f}[O_2][H] - k_{2f}[H_2][O] \\ \frac{d}{dt}[H_2] &= -k_{2f}[H_2][O]\end{aligned}$$

E aplicando esse procedimento para todas as reações da Tabela (5.1), chega-se a um sistema com 15 equações diferenciais ordinárias não lineares dado por

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}[C_2H_4] &= -k_{55}[C_2H_4][O_2] - k_{54f}[C_2H_4][OH] \\ \frac{d}{dt}[O_2] &= -k_{55}[C_2H_4][O_2] - k_{50}[C_2H_3][O_2] - k_{48}[C_2H][O_2] - k_{26}[CH_2][O_2] - \\ &- k_{20}[CO][O_2] - k_{17b}[O_2] + k_{17b}[O]^2 + k_8[HO_2][OH] - k_{1f}[O_2][H]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}[CO_2] &= +k_{26}[CH_2][O_2] + k_{26}[HCO][O] + k_{20}[CO][O_2] + k_{19f}[CO][OH] \\
\frac{d}{dt}[H_2O] &= +k_{54f}[C_2H_4][OH] + k_{47f}[C_2H_2][OH] + k_8[HO_2][OH] - k_{4b}[H_2O][O] + \\
&+ k_{3f}[H_2][OH] \\
\frac{d}{dt}[CO] &= +k_{48}[C_2H][O_2] + k_{47f}[C_2H_2][O] - k_{20}[CO][O_2] - k_{19f}[CO][OH] \\
\frac{d}{dt}[H_2] &= +k_{49}[C_2H_3][H] + k_{15}[H]^2 - k_{3f}[H_2][OH] - k_{2f}[H_2][O] \\
\frac{d}{dt}[OH] &= -k_{54f}[C_2H_4][OH] - k_{47f}[C_2H_2][OH] - k_{19f}[CO][OH] - k_8[HO_2][OH] + \\
&+ 2k_6[HO_2][H] + 2k_{4b}[H_2O][O] - k_{3f}[H_2][OH] + k_{2f}[H_2][O] + k_{1f}[O_2][H] \\
\frac{d}{dt}[H] &= -k_{49}[C_2H_3][H] + 2k_{26}[CH_2][O_2] + k_{26}[HCO][O] + k_{19f}[CO][OH] - \\
&- 2k_{15}[H]^2 - k_6[HO_2][H] + k_{3f}[H_2][OH] + k_{2f}[H_2][O] - k_{1f}[O_2][H] \\
\frac{d}{dt}[O] &= -k_{47f}[C_2H_2][O] - k_{26}[HCO][O] + k_{20}[CO][O_2] + 2k_{17b}[O_2] - 2k_{17b}[O]^2 - \\
&- k_{4b}[H_2O][O] - k_{2f}[H_2][O] - k_{1f}[O_2][H] \\
\frac{d}{dt}[C_2H_3] &= -k_{55}[C_2H_4][O_2] - k_{54f}[C_2H_4][OH] + k_{50}[C_2H_3][O_2] + k_{49}[C_2H_3][H] \\
\frac{d}{dt}[C_2H_2] &= +k_{50}[C_2H_3][O_2] + k_{49}[C_2H_3][H] - k_{47f}[C_2H_2][OH] - k_{47f}[C_2H_2][O] \\
\frac{d}{dt}[CH_2] &= +k_{47f}[C_2H_2][O] - k_{26}[CH_2][O_2] \\
\frac{d}{dt}[C_2H] &= -k_{48}[C_2H][O_2] + k_{47f}[C_2H_2][OH] \\
\frac{d}{dt}[HCO] &= +k_{48}[C_2H][O_2] - k_{26}[HCO][O] \\
\frac{d}{dt}[HO_2] &= +k_{55}[C_2H_4][O_2] + k_{50}[C_2H_3][O_2] - k_8[HO_2][OH] - k_6[HO_2][H]
\end{aligned}$$

onde  $[E_i]$  representa a concentração da espécie  $E_i$ , e  $k_i$  é a taxa de velocidade específica da reação  $i$ . Resolver esse sistema requer um bom método computacional, dada a grande complexidade envolvida, devido a não linearidade. Por esse motivo, esse sistema é resolvido usando o solver DASSL e os resultados obtidos são comparados com os dados obtidos resolvendo a equação para a taxa de reação (5.2) do passo global (5.1). A Tabela (5.2) mostra a comparação dos resultados obtidos para as principais espécies através do solver DASSL, com os resultados da reação global. As condições iniciais usadas para os reagentes são  $C_2H_4 = 0.1$  e  $O_2 = 0.22$ .



Tabela 5.2: Comparação dos resultados obtidos na DASSL com os resultados obtidos pela reação global (5.1) para o etileno.

	DASSL	Reação Global (5.1)
$Y_{CO_2}$	$0.1169010592E + 000$	$0.14666665895E + 000$
$Y_{H_2O}$	$0.1356934492E + 000$	$0.14666665895E + 000$

Esses resultados podem ser escritos em termos da fração mássica ( $Y$ ) pela fração de mistura ( $Z$ ). Nas Figuras (5.1) e (5.2) apresenta-se os gráficos para os principais produtos,  $CO_2$  e  $H_2O$ , respectivamente.

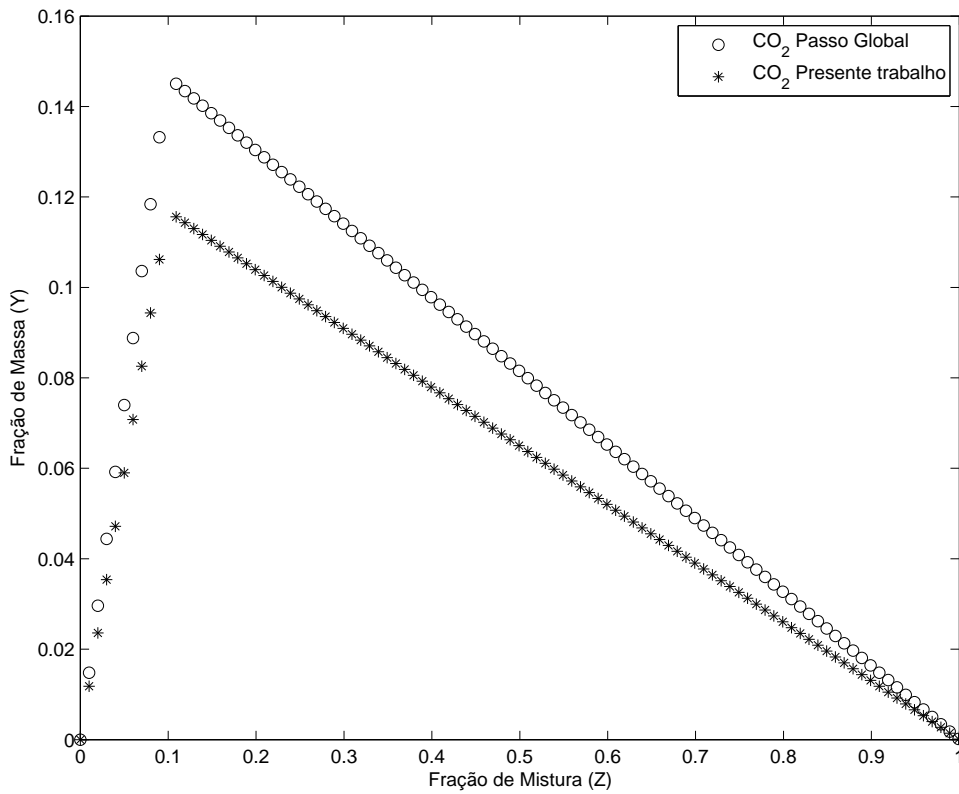


Figura 5.1: Comparação dos resultados obtidos para o  $CO_2$  usando a DASSL com os valores obtidos usando o passo global (5.1).

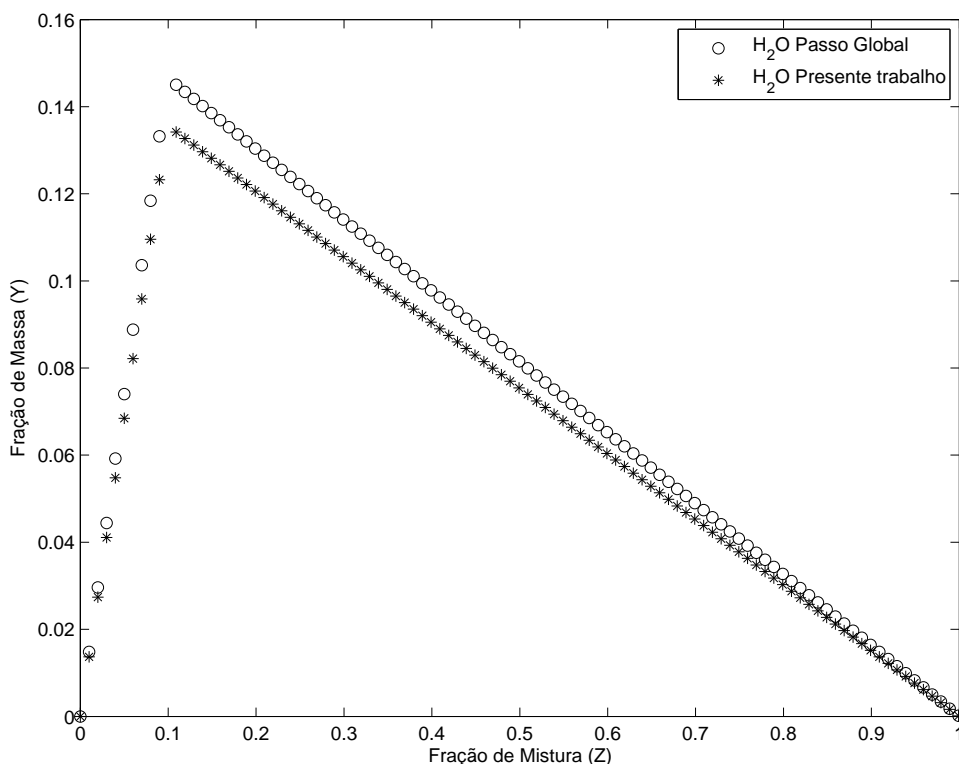


Figura 5.2: Comparação dos resultados obtidos para o  $H_2O$  usando a DASSL com os valores obtidos usando o passo global (5.1).

### 5.1.2 Mecanismo cinético de 4 etapas para o etileno

Aplicando as condições de regime permanente às espécies intermediárias do mecanismo esqueleto dado na Tabela (5.1), chega-se a um mecanismo cinético reduzido de 4 etapas e 8 espécies para chamadas difusivas de etileno. Para a obtenção desse mecanismo, segue-se um caminho preferencial para a combustão do etileno dado na Figura (5.3). Inicialmente, o etileno ( $C_2H_4$ ) reage formando acetileno ( $C_2H_2$ ) que, por sua vez, forma vapor d'água ( $H_2O$ ) e o monóxido de carbono ( $CO$ ) e, por fim, o monóxido de carbono sofre uma oxidação lenta para formar dióxido de carbono ( $CO_2$ ).

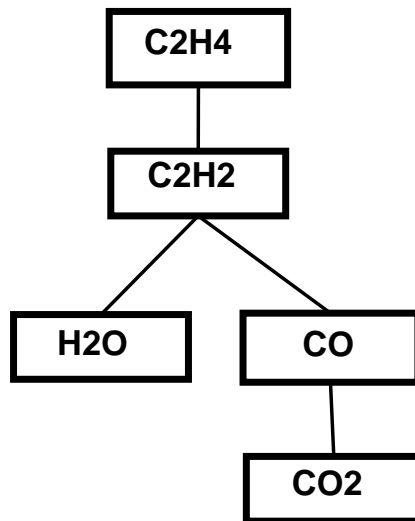
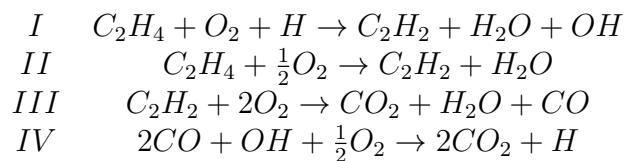


Figura 5.3: Caminho preferencial para combustão do etileno.

O mecanismo cinético reduzido obtido para a combustão de chamas difusivas de etileno é dado por



Esse mecanismo cinético pode ser justificado através da análise assintótica, que consiste em assumir regime permanente para algumas espécies, obtendo equações algébricas entre suas taxas de reação. Desse modo, escreve-se as equações do balanço para o conjunto de reações elementares do mecanismo esque-

leto da Tabela (5.1), da seguinte forma

$$\begin{aligned}
w_{C_2H_4} &= -w_{55} - w_{54f} \\
w_{O_2} &= -w_{55} - w_{50} - w_{48} - w_{26} - w_{20} - w_{17b} + w_{17f} + w_8 - w_{1f} \\
w_{CO_2} &= +w_{26} + w_{22} + w_{20} + w_{19f} \\
w_{H_2O} &= +w_{54f} + w_{47f} + w_8 - w_{4b} + w_{3f} \\
w_{CO} &= +w_{48} + w_{45} - w_{20} - w_{19f} \\
w_{H_2} &= +w_{49} + w_{15} - w_{3f} - w_{2f} \\
w_{OH} &= -w_{54f} - w_{47f} - w_{19f} - w_8 + 2w_6 + 2w_{4b} - w_{3f} + w_{2f} + w_{1f} \\
w_H &= -w_{49} + 2w_{26} + w_{22} + w_{19} - 2w_{15} - w_6 + w_{3f} + w_{2f} - w_{1f} \quad (5.7) \\
w_O &= -w_{45} - w_{22} + w_{20} + 2w_{17b} - 2w_{17f} - w_{4b} - w_{2f} - w_{1f} \\
w_{C_2H_3} &= -w_{55} - w_{54f} + w_{50} + w_{49} \\
w_{C_2H_2} &= +w_{50} + w_{49} - w_{47f} - w_{45} \\
w_{CH_2} &= +w_{45} - w_{26} \\
w_{C_2H} &= -w_{48} + w_{47f} \\
w_{HCO} &= +w_{48} - w_{22} \\
w_{HO_2} &= +w_{55} + w_{50} - w_8 - w_6
\end{aligned}$$

onde  $w_N$  representa a taxa da reação  $N$ . O sinal positivo representa as espécies que aparecem como produtos nas reações elementares, enquanto que o sinal negativo refere-se as espécies que aparecem como reagentes. Por exemplo, na reação  $1f$  :  $O_2 + H \rightarrow OH + O$ ,  $w_{O_2} = -w_{1f}$  e  $w_{OH} = +w_{1f}$ ; repete-se esse procedimento para todas as outras espécies do mecanismo esqueleto.

Assumindo que as espécies  $H_2$ ,  $O$ ,  $C_2H_3$ ,  $CH_2$ ,  $C_2H$ ,  $HCO$  e  $HO_2$  estão em regime permanente no sistema (5.7), ou seja,  $w_{H_2} = w_O = w_{C_2H_3} = w_{CH_2} = w_{C_2H} = w_{HCO} = w_{HO_2} = 0$ , e isolando as taxas das reações com maior velocidade

específica, obtemos 7 equações algébricas dependentes das taxas de reação  $w_N$ :

$$\begin{aligned}
w_{3f} &= +w_{49} + w_{15} - w_{2f} \\
w_{1f} &= -w_{45} - w_{22} + w_{20} + 2w_{17b} - 2w_{17f} - w_{4b} - w_{2f} \\
w_{55} &= -w_{54f} + w_{50} + w_{49} \\
w_{26} &= +w_{45} \\
w_{48} &= +w_{47f} \\
w_{22} &= +w_{48} \\
w_6 &= +w_{55} + w_{50} - w_8
\end{aligned}$$

Assim, substituindo as taxas  $w_{3f}$ ,  $w_{1f}$ ,  $w_{55}$ ,  $w_{26}$ ,  $w_{48}$ ,  $w_{22}$  e  $w_6$  nas equações do balanço (5.7), pode-se reescrevê-las como

$$\begin{aligned}
w_{C_2H_4} &= -w_{50} - w_{49} \\
w_{O_2} &= +w_{54f} - 2w_{50} - w_{49} - w_{47f} + w_{45} - w_{45} + w_{47f} - 2w_{20} + 2w_{17f} - 3w_{17b} + \\
&+ w_{17f} + w_8 + w_{4b} + w_{2f} \\
w_{CO_2} &= +w_{45} + w_{22} + w_{20} + w_{19f} \\
w_{H_2O} &= +w_{54f} + w_{49} + w_{47f} + w_{15} + w_8 - w_{4b} - w_{2f} \\
w_{CO} &= +w_{47f} + w_{45} - w_{20} - w_{19f} \tag{5.8} \\
w_{OH} &= +2w_{55} - w_{54f} + 2w_{50} - w_{49} - w_{47f} - w_{45} - w_{47f} + w_{20} - w_{19f} - 2w_{17f} + \\
&+ 2w_{17b} - w_{15} - 3w_8 + w_{4b} + w_{2f} \\
w_H &= -w_{55} - w_{50} + w_{45} + 2w_{45} + 2w_{47f} - w_{20} + w_{19} + 2w_{17f} - 2w_{17b} - w_{15} + \\
&+ w_8 + w_{4b} + w_{2f} \\
w_{C_2H_2} &= +w_{50} + w_{49} - w_{47f} - w_{45}
\end{aligned}$$

Escrevendo as equações de balanço para o mecanismo cinético reduzido de 4 etapas, tem-se

$$\begin{aligned}
w_{C_2H_4} &= -w_I - w_{II} \\
w_{O_2} &= -w_I - \frac{1}{2}w_{II} - 2w_{III} - \frac{1}{2}w_{IV} \\
w_{CO_2} &= +w_{III} + 2w_{IV} \\
w_{H_2O} &= +w_I + w_{II} + w_{III} \\
w_{CO} &= +w_{III} - 2w_{IV} \\
w_{OH} &= +w_I - w_{IV} \\
w_H &= -w_I + w_{IV} \\
w_{C_2H_2} &= +w_I + w_{II} - w_{III}
\end{aligned} \tag{5.9}$$

E igualando as taxas para as espécies dos sistema (5.8) e (5.9), chega-se a um novo sistema da forma

$$\begin{aligned}
-w_I - w_{II} &= -w_{50} - w_{49} \\
-w_I - \frac{1}{2}w_{II} - 2w_{III} - \frac{1}{2}w_{IV} &= +w_{54f} - 2w_{50} - w_{49} - w_{47f} + w_{45} - w_{45} + w_{47f} \\
&\quad - 2w_{20} + 2w_{17f} - 3w_{17b} + w_{17f} + w_8 + w_{4b} + w_{2f} \\
+w_{III} + 2w_{IV} &= +w_{45} + w_{22} + w_{20} + w_{19f} \\
+w_I + w_{II} + w_{III} &= +w_{54f} + w_{49} + w_{47f} + w_{15} + w_8 - w_{4b} - w_{2f} \\
+w_{III} - 2w_{IV} &= +w_{47f} + w_{45} - w_{20} - w_{19f} \\
+w_I - w_V &= +2w_{55} - w_{54f} + 2w_{50} - w_{49} - w_{47f} - w_{45} \\
&\quad - w_{47f} + w_{20} - w_{19f} - 2w_{17f} + 2w_{17b} - w_{15} \\
&\quad - 3w_8 + w_{4b} + w_{2f} \\
+w_I - w_{IV} &= -w_{55} - w_{50} + w_{45} + 2w_{45} + 2w_{47f} - w_{20} \\
&\quad + w_{19} + 2w_{17f} - 2w_{17b} - w_{15} + w_8 + w_{4b} + w_{2f} \\
+w_I + w_{II} - w_{III} &= +w_{50} + w_{49} - w_{47f} - w_{45}
\end{aligned}$$

Resolvendo esse sistema, obtém-se

$$\begin{aligned}
 w_I &= \frac{1}{2}(-6w_{15} - 8w_{17b} + 8w_{17f} - 7w_{19f} - 9w_{20} + 11w_{22} + 12w_{2f} + 8w_{45} - \\
 &\quad - 9w_{47f} - 9w_{49} + 12w_{4b} + w_{50} + w_{54f} + 11w_{55} - 10w_8) \\
 w_{II} &= \frac{1}{2}(2w_{15} + 3w_{19f} + w_{20} - 5w_{22} - 4w_{2f} + 7w_{47f} + 5w_{49} - 4w_{4b} - w_{50} + \\
 &\quad + w_{54f} - 5w_{55} + 6w_8) \\
 w_{III} &= w_{22} + w_{45} \\
 w_{IV} &= \frac{1}{2}(-2w_{15} - 4w_{17b} + 4w_{17f} - w_{19f} - 3w_{20} + 3w_{22} + 4w_{2f} + 4w_{45} - w_{47f} - \\
 &\quad - 3w_{49} + 4w_{4b} - w_{50} + w_{54f} + 3w_{55} - 2w_8)
 \end{aligned}$$

## 5.2 Mecanismo Reduzido para o Propano

Devido ao seu baixo preço, o propano é frequentemente utilizado como um combustível de referência para a combustão de hidrocarbonetos. Além disso, sua combustão a alta temperatura é caracterizada pela decomposição rápida em intermediários menores. Este comportamento é semelhante ao da combustão de combustíveis de hidrocarbonetos mais complexos. De um ponto de vista matemático, um mecanismo de combustão de propano, em comparação com a de outros hidrocarbonetos superiores, requer um menor número de espécies e reações necessárias para um estudo aprofundado de cinética das reações envolvendo as espécies  $C_1 - C_3$  [43]. A seguir, é apresentado um mecanismo parcialmente reduzido (esqueleto) para chamadas difusivas de propano.

### 5.2.1 Mecanismo esqueleto

Aplicando as hipóteses de equilíbrio parcial e escolhendo as principais reações para a combustão de chamadas de propano, chega-se a um mecanismo esqueleto de 25 etapas apresentado na Tabela 5.3. Esse mecanismo descreve o comportamento das principais espécies no tempo. A velocidade específica é calculada usando a

Equação de Arrhenius Modificada (3.5) para  $T = 900K$ . Para a combustão do propano é apresentado um mecanismo esqueleto na Tabela 5.3 com 25 reações e 20 espécies.

Tabela 5.3: Mecanismo parcialmente reduzido (esqueleto) para chamas de propano usando as hipóteses de equilíbrio parcial (as unidades são  $mol, cm^3, kJ$  e  $K$ ).

$n^\circ$	Reações	$k_0$	$n$	$E$	$k$ ( $T = 900K$ )
1f	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	$2,00E + 14$	0,00	70,30	$1,98E + 14$
2f	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$5,06E + 04$	2,67	26,30	$3,89E + 12$
3f	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1,170E + 09$	1,30	15,2	$5,32E + 12$
4b	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$1,47E + 10$	1,14	71,09	$3,40E + 13$
6	$HO_2 + H \rightarrow 2OH$	$7,08E + 13$	0,00	1,23	$7,10E + 13$
9	$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$	$3,00E + 13$	0,00	7,20	$3,00E + 13$
15	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,30E + 18$	-1,00	0	$2,00E + 15$
17f	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$6,17E + 15$	-0,50	0	$2,06E + 14$
17b	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$4,42E + 17$	-0,63	118900	$7,65E + 08$
18	$H + O + M \rightarrow OH + M$	$4,71E + 18$	-1,00	0	$5,23E + 15$
19f	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$4,40E + 06$	1,50	-3,10	$1,19E + 11$
28	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	$6,50E + 12$	0,00	6,30	$6,49E + 12$
33f	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$	$1,80E + 14$	0,00	63,00	$1,78E + 14$
34	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	$2,11E + 14$	0,00	0,00	$2,11E + 14$
40f	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$1,60E + 06$	2,10	10,30	$2,56E + 12$
42	$C_2H + O_2 \rightarrow CHCO + O$	$5,00E + 13$	0,00	3,60	$5,00E + 13$
44	$CHCO + O \rightarrow CO + CO + H$	$1,00E + 14$	0,00	0,00	$1,00E + 14$
47f	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$3,37E + 07$	2,00	58,60	$2,71E + 13$
51f	$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	$2,00E + 14$	0,00	166,29	$1,96E + 14$
54f	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$3,00E + 13$	0,00	12,60	$2,99E + 13$
71f	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_3 + CH_3$	$3,15E + 15$	0,00	359,30	$3,00E + 15$
75	$i - C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$6,30E + 13$	0,00	154,50	$6,17E + 13$
76	$i - C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2$	$1,00E + 12$	0,00	20,90	$9,97E + 11$
82	$C_3H_8 + OH \rightarrow i - C_3H_7 + H_2O$	$2,80E + 12$	0,00	3,60	$2,80E + 12$
83	$C_3H_8 + O_2 \rightarrow i - C_3H_7 + HO_2$	$4,00E + 13$	0,00	199,00	$3,90E + 13$



Aplicando na Tabela (5.3) o mesmo procedimento usado para modelar as reações do mecanismo esqueleto do etileno, chega-se a um sistema com

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}[C_3H_8] &= -k_{82f}[C_3H_8][OH] - k_{83f}[C_3H_8][O_2] \\
\frac{d}{dt}[O_2] &= -k_{83f}[C_3H_8][O_2] - k_{76f}[i - C_3H_7][O_2] - k_{42}[C_2H][O_2] - \\
&\quad - k_{28}[CH_2][O_2] - k_{17b}M[O_2] + k_{17f}M[O]^2 - k_{1f}[O_2][H] \\
\frac{d}{dt}[CO_2] &= +k_{28}[CH_2][O_2] + k_{19f}[CO][OH] \\
\frac{d}{dt}[H_2O] &= +k_{82f}[C_3H_8][OH] + k_{54f}[C_2H_4][OH] + k_{47f}[C_2H_2][OH] + \\
&\quad + k_{40f}[CH_4][OH] + k_9[HO_2][H] - k_{4b}[H_2O][O] + k_{3f}[H_2][OH] \\
\frac{d}{dt}[CO] &= +2k_{44}[CHCO][O] - k_{19f}[CO][OH] \\
\frac{d}{dt}[H_2] &= +k_{33f}[CH_3][H] + k_{15}M[H]^2 - k_{3f}[H_2][OH] - k_{2f}[H_2][O] \\
\frac{d}{dt}[OH] &= -k_{82f}[C_3H_8][OH] - k_{54f}[C_2H_4][OH] - k_{47f}[C_2H_2][OH] - \\
&\quad - k_{40f}[CH_4][OH] - k_{19f}[CO][OH] + k_{18}M[H][O] + \\
&\quad + 2k_{4b}[H_2O][O] - k_{3f}[H_2][OH] + k_{2f}[H_2][O] + k_{1f}[O_2][H] \\
\frac{d}{dt}[H] &= +k_{51f}[C_2H_3] - k_{34}[CH_3][H] - k_{33f}[CH_3][H] + 2k_{28}[CH_2][O_2] \\
&\quad + k_{44}[CHCO][O] + k_{19f}[CO][OH] - k_6[HO_2][H] - \\
&\quad + k_9[HO_2][H] - k_{18}M[H][O] - 2k_{15}M[H]^2 + k_{3f}[H_2][OH] + \\
&\quad + k_{2f}[H_2][O] - k_{1f}[O_2][H] \\
\frac{d}{dt}[O] &= k_{42}[C_2H][O_2] - k_{44}[CHCO][O] + k_9[HO_2][H] - k_{18}M[H][O] + \\
&\quad + 2k_{17b}M[O_2] - 2k_{17f}M[O]^2 - k_{4b}[H_2O][O] - k_{2f}[H_2][O] + k_{1f}[O_2][H] \\
\frac{d}{dt}[i - C_3H_7] &= k_{82f}[C_3H_8][OH] + k_{83f}[C_3H_8][O_2] - k_{75f}[i - C_3H_7] - \\
&\quad - k_{76f}[i - C_3H_7][O_2] \\
\frac{d}{dt}[C_2H_4] &= +k_{82f}[C_3H_8][OH] - k_{54f}[C_2H_4][OH] \\
\frac{d}{dt}[CH_3] &= +k_{75f}[i - C_3H_7] + k_{71f}[C_3H_6] + k_{40f}[CH_4][OH] - k_{34}[CH_3][H] - \\
&\quad - k_{33f}[CH_3][H]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}[CH_4] &= -k_{40f}[CH_4][OH] + k_{34}[CH_3][H] \\
\frac{d}{dt}[C_2H_3] &= +k_{71f}[C_3H_6] + k_{54f}[C_2H_4][OH] - k_{51f}[C_2H_3] \\
\frac{d}{dt}[C_2H_2] &= +k_{51f}[C_2H_3] - k_{47f}[C_2H_2][OH] \\
\frac{d}{dt}[CH_2] &= +k_{33f}[CH_3][H] - k_{28}[CH_2][O_2] \\
\frac{d}{dt}[C_2H] &= +k_{47f}[C_2H_2][OH] - k_{42}[C_2H][O_2] \\
\frac{d}{dt}[CHCO] &= +k_{42}[C_2H][O_2] - k_{44}[CHCO][O] \\
\frac{d}{dt}[HO_2] &= +k_{83f}[C_3H_8][O_2] + k_{76f}[i - C_3H_7][O_2] - k_6[HO_2][H] - \\
&\quad - k_9[HO_2][H] \\
\frac{d}{dt}[C_3H_6] &= +k_{76f}[i - C_3H_7][O_2] - k_{71f}[C_3H_6]
\end{aligned}$$

onde  $[E_i]$  representa a concentração da espécie  $E_i$ , e  $k_i$  é a taxa de velocidade específica da reação  $i$ . Resolvendo esse sistema usando os solvers DASSL e VODE, tem-se na Figura (5.4) a comparação dos resultados obtidos com os dados encontrados no trabalho de Peters e Rogg [43]. As condições iniciais usadas para os reagentes são  $C_3H_8 = 0.15$  e  $O_2 = 0.22$ .

Tabela 5.4: Comparação dos resultados obtidos para o propano na DASSL e na VODE com os dados encontrados por Peters e Rogg [43].

	DASSL	VODE	Peters e Rogg [43]
$Y_{C_3H_8}$	0.000000E + 00	0.000000E + 00	0.0000
$Y_{O_2}$	0.000000E + 00	0.000000E + 00	0.0000
$Y_{CO_2}$	0.800712E - 01	0.807096E - 01	0.0802
$Y_{H_2O}$	0.144059E + 00	0.155445E + 00	0.1420
$Y_{CO}$	0.609868E - 01	0.600177E - 01	0.0607

Colocando os resultados em termos da fração mássica pela fração de mistura, resulta no gráfico comparando os resultados obtidos na DASSL na Figura (5.4) e um gráfico comparando os resultados obtidos na VODE na Figura (5.5).

Esses resultados descrevem o comportamento das principais espécies. O propano ( $C_3H_8$ ) mistura-se com o oxigênio ( $O_2$ ) gerando condições ideais de queima para formar os principais produtos da reação, dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e vapor d'água ( $H_2O$ ).

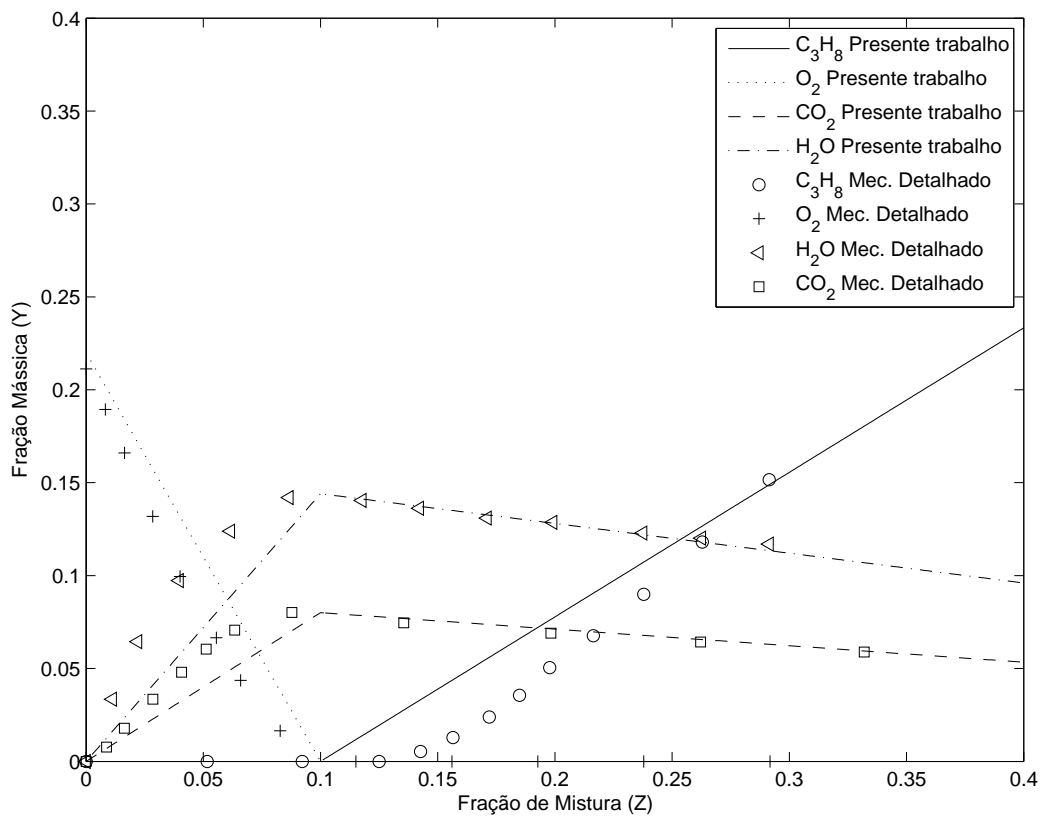


Figura 5.4: Comparação dos resultados dos produtos principais e reagentes obtidos usando a DASSL com os dados de Peters e Rogg [43] para a fração mássica ( $Y$ ) no espaço da fração de mistura ( $Z$ ).

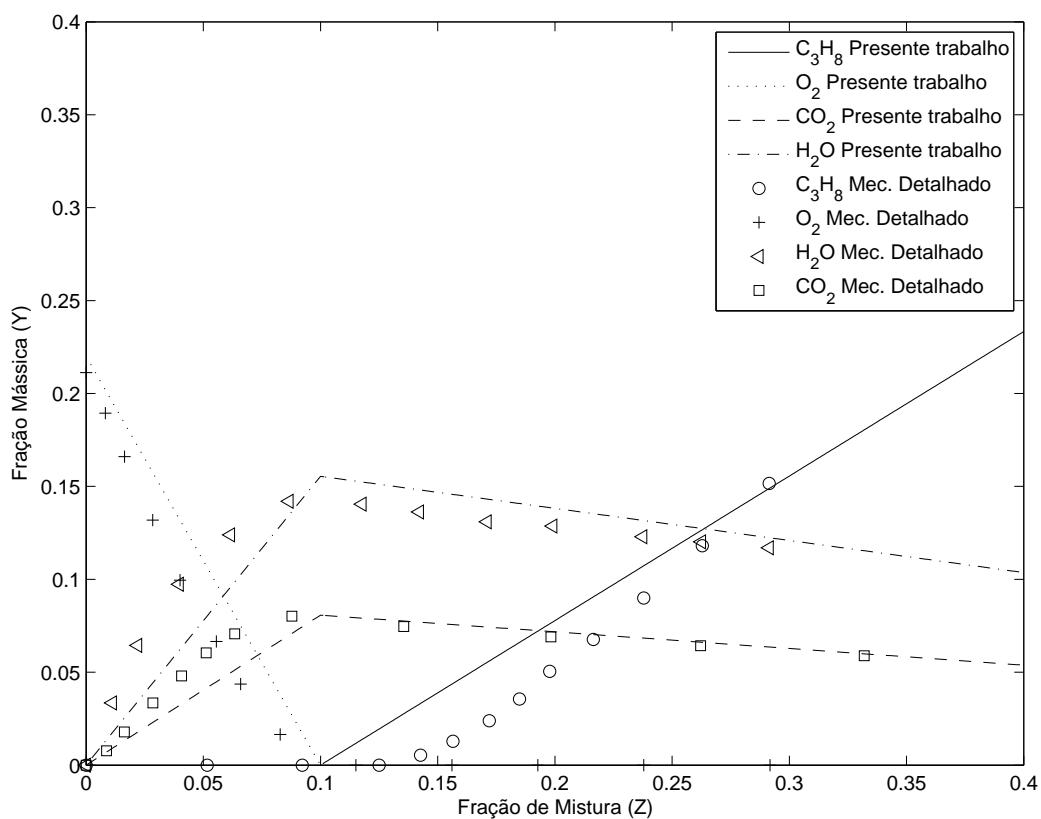


Figura 5.5: Comparação dos resultados dos produtos principais e reagentes obtidos usando a VODE com os dados de Peters e Rogg [43] para a fração mássica ( $Y$ ) no espaço da fração de mistura ( $Z$ ).

Observe que os resultados de Peters e Rogg [43] têm um comportamento mais suave. Isso ocorre por que esses resultados foram calculados considerando termos difusivos e convectivos, suavizando as curvas. No caso do modelo utilizado neste trabalho, usa-se os resultados obtidos através dos solvers DASSL e VODE. Esses solvers tem como dados de saída a concentração das espécies na condição estequiométrica.

Apresenta-se também gráficos para o comportamento do monóxido de carbono ( $CO$ ) em termos da fração mássica pela fração de mistura. Esses resultados

foram obtidos implementando o mecanismo esqueleto da Tabela (5.3) nos solvers DASSL e VODE e são apresentados na Figura (5.6).

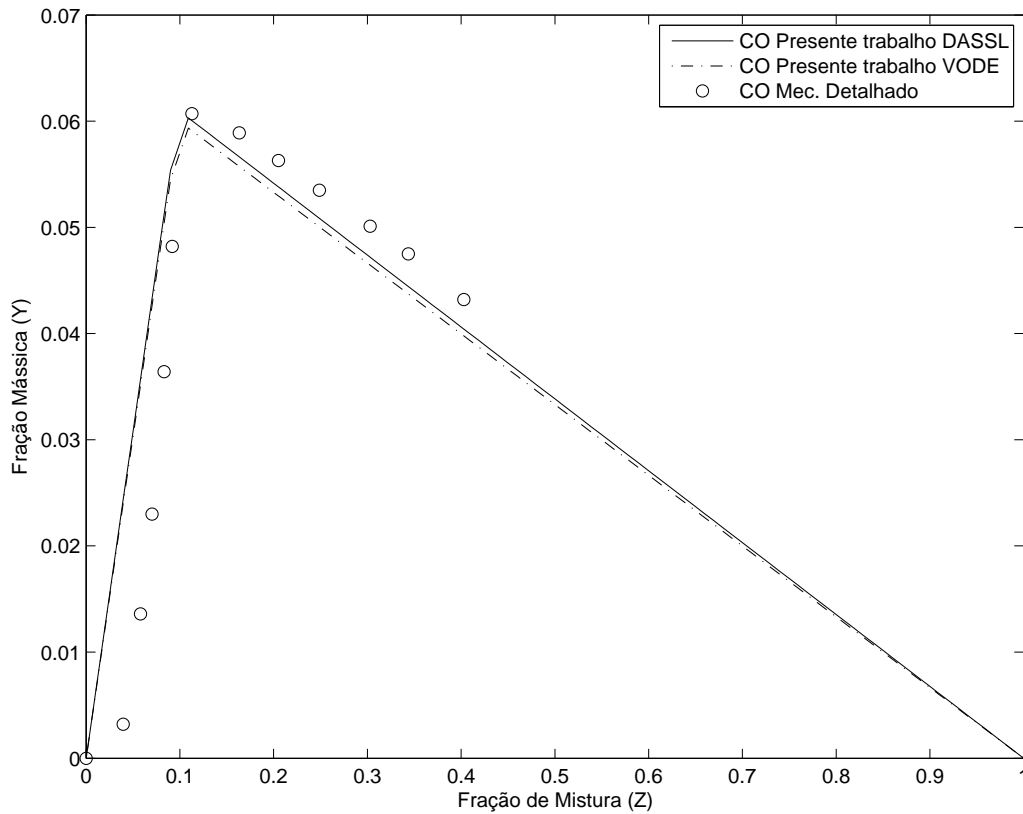


Figura 5.6: Comparação dos resultados obtidos para o  $CO$  usando a DASSL e a VODE com os dados de Peters e Rogg [43] no espaço da fração de mistura  $Z$ .

O monóxido de carbono é um dos principais poluentes eliminado na combustão incompleta de combustíveis fósseis. Ele é formado quando não há oxigênio suficiente para oxidar todo o carbono do combustível e transformá-lo em  $CO_2$  [41]. O  $CO$  é um gás inflamável, incolor, inodoro e altamente tóxico. Se inalado em grande quantidade, pode levar uma pessoa a morte. Assim, muitos estudos tem como objetivo determinar a diminuição da emissão desse poluente.

### 5.2.2 Mecanismo cinético de 9 etapas para o propano

Aplica-se as hipóteses de regime permanente nas reações da Tabela (5.3), para as espécies intermediárias que são produzidas por reações lentas e consumidas por reações rápidas, de forma que suas concentrações permanecem pequenas. Dessa forma, obtém-se um mecanismo cinético reduzido para chamas difusivas de propano. Para a obtenção desse mecanismo reduzido, segue-se o caminho preferencial dado na Figura (5.7) para a combustão do propano. Inicialmente, o propano forma as espécies  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$  e  $CH_3$  e, a partir dessas, são formados os produtos finais  $CO_2$  e  $H_2O$ .

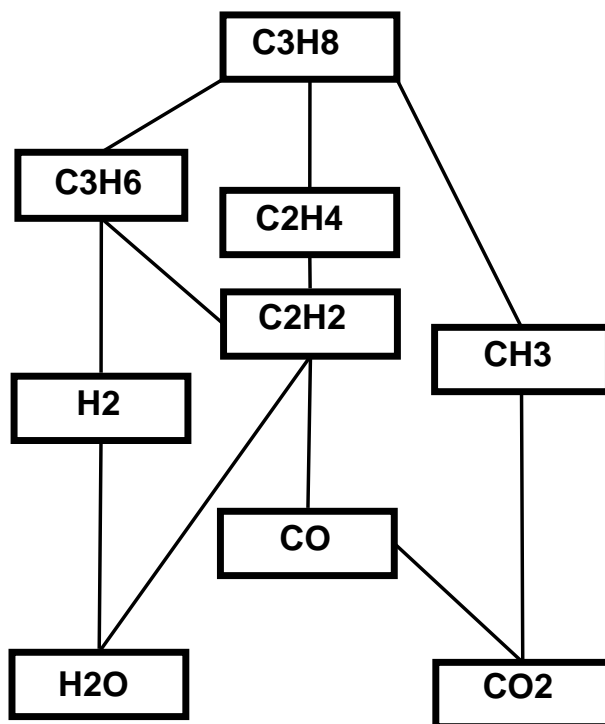
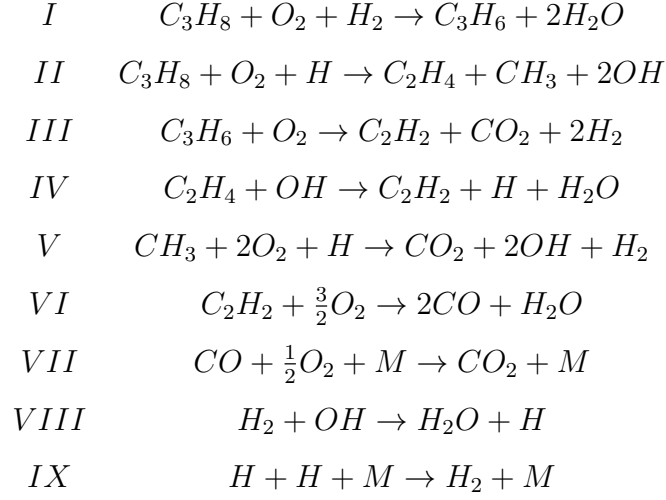


Figura 5.7: Caminho preferencial para a combustão do propano.

Assume-se que as espécies  $O$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $CH_2$ ,  $C_2H$ ,  $CHCO$  e  $HO_2$  estão em regime permanente para as reações da Tabela (5.3), e chega-se a um mecanismo cinético reduzido de 9 etapas com 12 espécies para o propano dado por



onde  $M$  é um inerte que aparece nas reações para remover a energia de ligação química que é liberada durante a recombinação, agindo como um catalizador [42]. Esse mecanismo cinético reduzido pode ser justificado pela análise assintótica, assumindo regime permanente para algumas espécies de forma a obter equações algébricas entre as taxas de reação. Escreve-se as equações de balanço para o conjunto de reações elementares da Tabela (5.3), da seguinte forma

$$\begin{aligned}
w_{C_3H_8} &= -w_{82} - w_{83} \\
w_{O_2} &= -w_{83} - w_{76} - w_{42} - w_{28} - w_{17b} + w_{17f} - w_{1f} \\
w_{CO_2} &= +w_{28} + w_{19f} \\
w_{H_2O} &= +w_{82} + w_{54f} + w_{44f} + w_{40f} + w_9 - w_{4b} + w_{3f} \\
w_{CO} &= +2w_{44} - w_{19f} \\
w_{H_2} &= +w_{33f} + w_{15} - w_{3f} - w_{2f} \\
w_{OH} &= -w_{82} - w_{54f} - w_{44f} - w_{40f} - w_{19f} + w_{18} + 2w_{4b} - w_{3f} + w_{2f} + w_{1f}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
w_H &= +w_{51f} - w_{34} - w_{33f} + 2w_{28} + w_{44} + w_{19f} - w_6 - w_9 - w_{18} - 2w_{15} + \\
&+ w_{3f} + w_{2f} - w_{1f} \\
w_O &= w_{42} - w_{44} + w_9 - w_{18} + 2w_{17b} - 2w_{17f} - w_{4b} - w_{2f} + w_{1f} \\
w_{i-C_3H_7} &= w_{82} + w_{83} - w_{75} - w_{76} \\
w_{C_2H_4} &= +w_{82} - w_{54f} \\
w_{CH_3} &= +w_{75} + w_{71f} + w_{40f} - w_{34} - w_{33f} \\
w_{CH_4} &= -w_{40f} + w_{34} \\
w_{C_2H_3} &= +w_{71f} + w_{54f} - w_{51f} \\
w_{C_2H_2} &= +w_{51f} - w_{44f} \\
w_{CH_2} &= +w_{33f} - w_{28} \\
w_{C_2H} &= +w_{47f} - w_{42} \\
w_{CHCO} &= +w_{42} - w_{44} \\
w_{HO_2} &= +w_{83} + w_{76} - w_6 - w_9 \\
w_{C_3H_6} &= +w_{76} - w_{71f}
\end{aligned} \tag{5.10}$$

onde  $w_N$  representa a taxa da reação  $N$ . Assumindo que as espécies  $O$ ,  $i - C_3H_7$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $CH_2$ ,  $C_2H$ ,  $CHCO$  e  $HO_2$  estão em regime permanente, ou seja,  $w_O = w_{i-C_3H_7} = w_{CH_4} = w_{C_2H_3} = w_{CH_2} = w_{C_2H} = w_{CHCO} = w_{HO_2} = 0$ , obtemos 8 equações algébricas dependentes das taxas de reação  $w_N$ :

$$\begin{aligned}
w_{18} &= w_{42} - w_{44} + w_9 + 2w_{17b} - 2w_{17f} - w_{4b} - w_{2f} + w_{1f} \\
w_{75} &= w_{82} + w_{83} - w_{76} \\
w_{40f} &= +w_{34} \\
w_{51f} &= +w_{71f} + w_{54f} \\
w_{28} &= +w_{33f} \\
w_{42} &= +w_{47f} \\
w_{44} &= +w_{42} \\
w_6 &= +w_{83} + w_{76} - w_9
\end{aligned}$$



Assim, substituindo as taxas  $w_{18}$ ,  $w_{75}$ ,  $w_{40f}$ ,  $w_{51f}$ ,  $w_{28}$ ,  $w_{42}$ ,  $w_{44}$  e  $w_6$  nas equações do balanço do sistema (5.10), pode-se reescrevê-las como

$$\begin{aligned}
w_{C_3H_8} &= -w_{82} - w_{83} \\
w_{O_2} &= -w_{83} - w_{76} - w_{47f} - w_{33f} - w_{17b} + w_{17f} - w_{1f} \\
w_{CO_2} &= +w_{33f} + w_{19f} \\
w_{H_2O} &= +w_{82} + w_{54f} + w_{47f} + w_{34} + w_9 - w_{4b} + w_{3f} \\
w_{CO} &= +2w_{47f} - w_{19f} \\
w_{H_2} &= +w_{33f} + w_{15} - w_{3f} - w_{2f} \\
w_{OH} &= -w_{82} - w_{54f} - w_{47f} - w_{34} - w_{19f} + 2w_{17b} - 2w_{17f} + w_9 + w_{4b} - w_{3f} + 2w_{1f} \\
w_H &= -w_{83} - w_{76} + w_{71f} + w_{54f} - w_{47f} - w_{34} + w_{33f} + w_{19f} + 2w_{17b} - \\
&\quad - 2w_{17f} - 2w_{15} + w_9 - w_{4b} + w_{3f} \\
w_{C_2H_4} &= +w_{82} - w_{54f} \\
w_{CH_3} &= +w_{82} + w_{83} - w_{76} + w_{71f} - w_{33f} \\
w_{C_2H_2} &= +w_{71f} + w_{54f} - w_{47f} \\
w_{C_3H_6} &= +w_{76} - w_{71f}
\end{aligned}$$

Escrevendo as equações de balanço para o mecanismo reduzido, tem-se

$$\begin{aligned}
w_{C_3H_8} &= -w_I - w_{II} \\
w_{O_2} &= -w_I - w_{II} - w_{III} - 2w_V - \frac{3}{2}w_{VI} - \frac{1}{2}w_{VII} \\
w_{CO_2} &= +w_{III} + w_V + w_{VII} \\
w_{H_2O} &= +2w_I + w_{IV} + w_{VI} + w_{VIII} \\
w_{CO} &= +2w_{VI} - w_{VII} \\
w_{H_2} &= -w_I + w_{III} - w_V - w_{VIII} + w_{IX} \\
w_{OH} &= +w_{II} - w_{IV} + 2w_V - w_{VIII} \\
w_H &= -w_{II} + w_{IV} - w_V + w_{VIII} - 2w_{IX}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
w_{C_2H_4} &= +w_{II} - w_{IV} \\
w_{CH_3} &= +w_{II} - w_V \\
w_{C_2H_2} &= +w_{III} + w_{IV} - w_{VI} \\
w_{C_3H_6} &= +w_I - w_{III}
\end{aligned}$$

E igualando as taxas para as espécies que não estão em regime permanente, chega-se a um sistema da forma

$$\begin{aligned}
-w_I - w_{II} &= -w_{82} - w_{83} \\
-w_I - w_{II} - w_{III} - 2w_V - \frac{3}{2}w_{VI} - \frac{1}{2}w_{VII} &= -w_{83} - w_{76} - w_{47f} - w_{33f} - w_{17b} \\
&+ w_{17f} - w_{1f} \\
+w_{III} + w_V + w_{VII} &= +w_{33f} + w_{19f} \\
+2w_I + w_{IV} + w_{VI} + w_{VIII} &= +w_{82} + w_{54f} + w_{47f} + w_{34} + w_9 \\
&- w_{4b} + w_{3f} \\
+2w_{VI} - w_{VII} &= +2w_{47f} - w_{19f} \\
-w_I + w_{III} - w_V - w_{VIII} + w_{IX} &= +w_{33f} + w_{15} - w_{3f} - w_{2f} \\
+w_{II} - w_{IV} + 2w_V - w_{VIII} &= -w_{82} - w_{54f} - w_{47f} - w_{34} - w_{19f} \\
&+ 2w_{17b} - 2w_{17f} + w_9 + w_{4b} - w_{3f} + 2w_{1f} \\
-w_{II} + w_{IV} - w_V + w_{VIII} - 2w_{IX} &= -w_{83} - w_{76} + w_{71f} + w_{54f} - w_{47f} \\
&- w_{34} + w_{33f} + w_{19f} + 2w_{17b} \\
&- 2w_{17f} - 2w_{15} + w_9 - w_{4b} + w_{3f} \\
+w_{II} - w_{IV} &= +w_{82} - w_{54f} \\
+w_{II} - w_V &= +w_{82} + w_{83} - w_{76} + w_{71f} - w_{33f} \\
+w_{III} + w_{IV} - w_{VI} &= +w_{71f} + w_{54f} - w_{47f} \\
+w_I - w_{III} &= +w_{76} - w_{71f}
\end{aligned}$$

Resolvendo esse sistema, obtém-se

$$\begin{aligned}
w_I &= 1/2(-w_{1f} + w_{19f} + w_{44} + 2w_{33f} - w_{34} - w_{42} + w_{47f} + 3w_{2f} + 10w_{76} - \\
&\quad - 8w_{83} + 3w_{3f} - 3w_{15} - w_{18} - 2w_9) \\
w_{II} &= 1/4(3w_{1f} - 2w_{19f} - w_{44} - 4w_{33f} + w_{34} + w_{42} - 2w_{47f} - 3w_{2f} + 2w_{71f} - \\
&\quad - 13w_{76} + 15w_{83} + 2w_{82} - 3w_{3f} + 3w_{15} - 2w_{17f} + 2w_{17b} + w_{18} + 2w_9) \\
w_{III} &= 1/4(-3w_{1f} + 2w_{19f} + w_{44} + 4w_{33f} - w_{34} - w_{42} + 2w_{47f} + 3w_{2f} + 2w_{71f} + \\
&\quad + 9w_{76} - 11w_{83} + 2w_{82} + 3w_{3f} - 3w_{15} + 2w_{17f} - 2w_{17b} - w_{18} - 2w_9) \\
w_{IV} &= 1/4(3w_{1f} - 2w_{19f} - w_{44} - 4w_{33f} + w_{34} + w_{42} - 2w_{47f} - 3w_{2f} + 4w_{54f} + \\
&\quad + 2w_{71f} - 13w_{76} + 15w_{83} - 2w_{82} - 3w_{3f} + 3w_{15} - 2w_{17f} + 2w_{17b} + w_{18} + 2w_9) \\
w_V &= 1/4(3w_{1f} - 2w_{19f} - w_{44} + w_{34} + w_{42} - 2w_{47f} - 3w_{2f} - 2w_{71f} - w_{76} + \\
&\quad + 3w_{83} - 2w_{82} - 3w_{3f} + 3w_{15} - 2w_{17f} + 2w_{17b} + w_{18} + 2w_9) \\
w_{VI} &= w_{47f} - w_{76} + w_{83} \\
w_{VII} &= w_{19f} - 2w_{76} + 2w_{83} \\
w_{VIII} &= 1/2(w_{1f} - w_{44} + 3w_{34} + w_{42} - 5w_{2f} - 2w_{71f} - w_{76} + 3w_{83} + 2w_{82} - w_{3f} - \\
&\quad - 4w_{4b} + 3w_{15} - 2w_{17f} + 2w_{17b} - w_{18} + 2w_9) \\
w_{IX} &= 1/8(-5w_{1f} + 2w_{19f} + 3w_{44} + 4w_{33f} - 3w_{34} - 3w_{42} + 2w_{47f} + 5w_{2f} + 2w_{71f} + \\
&\quad + 3w_{76} - 9w_{83} + 2w_{82} + w_{3f} + 4w_{4b} - w_{15} + 6w_{17f} - 6w_{17b} + w_{18} - 2w_9)
\end{aligned}$$

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 Conclusões

Este trabalho apresentou dois novos mecanismos cinéticos reduzidos para chamas difusivas de etileno e de propano, reduzindo a complexidade dos mecanismos e o esforço computacional (em duas ordens de magnitude) de forma satisfatória. Para o etileno foi desenvolvido um mecanismo esqueleto de 20 etapas com 15 espécies e um mecanismo cinético reduzido de 4 etapas com 8 espécies. Para o propano foi desenvolvido um mecanismo esqueleto de 25 etapas com 20 espécies e um mecanismo cinético reduzido de 9 etapas e 12 espécies. Os dois mecanismos esqueletos foram implementados numericamente e seus resultados estão de acordo com os dados encontrados na literatura. Os dois mecanismos cinéticos reduzidos foram justificados através da análise assintótica com a introdução apropriada das hipóteses de regime permanente nas equações de balanço. A técnica de redução de mecanismos cinéticos utilizada neste trabalho vem sendo bastante explorada por pesquisadores e seus resultados tem mostrado boa concordância com os experimentos.

Além disso, este trabalho contribui para um melhor entendimento da combustão dos hidrocarbonetos, e mostra a importância de se ter um modelo matemático para este tipo de chama. Dois solvers, DASSL e VODE, foram descritos e usados para obtenção dos resultados, sendo que esses solvers podem ser aplicados a outros tipos de problemas que envolvam equações diferenciais ordinárias.

### 6.2 Perspectivas

Além de diminuir a complexidade dos mecanismos detalhados e reduzir satisfatoriamente o esforço computacional, a obtenção de mecanismos cinéticos

reduzidos facilita o entendimento de algumas espécies. Pode-se aplicar esses conceitos em estudos que descrevam a emissão de poluentes na atmosfera, tal como a emissão do  $NO_x$  e fuligem, sendo este, um dos possíveis trabalhos a ser realizado futuramente.

Com o aumento no interesse da produção de combustíveis de fontes renováveis, é de grande importância entender os processos da combustão dos biocombustíveis. No caso do Bioetanol, Biometanol e Biodiesel, os modelos reduzidos são uma ótima alternativa para a sua compreensão, por serem combustíveis altamente complexos.

Além disso, temos trabalhado no desenvolvimento de ferramentas que automatizam a obtenção de mecanismos cinéticos reduzidos. Atualmente, foi desenvolvido uma ferramenta pelo professor De Bortoli que utiliza a análise de sensibilidade através da resolução da matriz jacobiana do sistema de reações elementares. Esse código tem sido intitulado SAIn tChe Kin (Sensitivity Analysis Interaction for Chemical Kinetics).

### 6.3 Participação com trabalhos em eventos e publicações

Publicações (Trabalhos apresentados VMCSUL e aceitos em revistas)

- Andreis, G., Gomes, R., DeBortoli, A. A Reduced Kinetic Mechanism for Propane Flames. Revista RE TERM, 2012. (Artigo aceito).
- Gomes, R., Carpes, C., Andreis, G., and DeBortoli, A. Modeling the hydrolysis process of the bioethanol production. *VETOR* 22, 2 (2012), 59-67 [21].

## Referências Bibliográficas

- [1] ANDROULAKIS, I. P. Kinetic mechanism reduction based on an integer programming approach. *AIChE Journal* 46, 2 (2000), 361–371.
- [2] BERZINS, M., DEW, P., AND FURZELAND, R. Developing software for time-dependent problems using the method of lines and differential-algebraic integrators. *Applied Numerical Mathematics* 5, 5 (1989), 375 – 397.
- [3] BILGER, R. Reaction rates in diffusion flames. *Combustion and Flame* 30 (1977), 277–284.
- [4] BILGER, R. Turbulent diffusion flames. *Annual Review of Fluid Mechanics* 21, 1 (1989), 101–135.
- [5] BILGER, R., STÅRNER, S., AND KEE, R. On reduced mechanisms for methane/air combustion in nonpremixed flames. *Combustion and Flame* 80, 2 (1990), 135 – 149.
- [6] BOYCE, W. E., AND DIPRIMA, R. C. *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*, 7th ed. John Wiley, Sons, Inc., New York, 2001.
- [7] BRENNAN, K., CAMPBELL, S., AND PETZOLD, L. *Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations*. Classics in Applied Mathematics, 14. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM, 3600 Market Street, Floor 6, Philadelphia, PA 19104), 1989.
- [8] BROWN, P. N., BYRNE, G. D., AND HINDMARSH, A. C. VODE: A Variable-Coefficient ODE Solver. *Siam Journal on Scientific and Statistical Computing* 10 (1989).

- [9] BROWN, P. N., HINDMARSH, A. C., AND PETZOLD, L. R. Using krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems.
- [10] BUCKMASTER, J., CLAVIN, P., LIÑÁN, A., MATALON, M., PETERS, N., SIVASHINSKY, G., AND WILLIAMS, F. A. Combustion theory and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute 30* (2005), 1–9.
- [11] BURDEN, R. L., AND FAIRES, J. D. *Numerical Analysis*, 7th ed. Thomson Brooks/Cole, 2001.
- [12] BUTCHER, J. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. Wiley, 2004.
- [13] CURRAN, H. *Detailed Chemical Kinetics Mechanisms for Combustion*. Proceedings of the European Combustion Meeting, 2009.
- [14] DE SWART, J., LIOEN, W., AND VAN DER VEEN, W. Parallel software for implicit differential equations (pside). *CWI* (<http://www.cwi.nl/cwi/projects/PSIDE/>).
- [15] DEUFLHARD, P. *Newton Methods for Nonlinear Problems: Affine Invariance and Adaptive Algorithms*. Springer, 2005.
- [16] DONGARRA, J., BUNCH, J., MOLER, C., AND STEWART, G. *LINPACK Users Guide*. SIAM, Philadelphia, 1979.
- [17] DUFFY, D. *Finite Difference Methods in Financial Engineering: A Partial Differential Equation Approach*. The Wiley Finance Series. Wiley, 2006.
- [18] GARDINER, W., AND BURCAT, A. *Combustion Chemistry*. Springer-Verlag, 1984.
- [19] GEAR, G. *Simultaneous Numerical Solution of Defferential/Algebraic Equations*. No. 1 in Circuit Theory. IEEE Trans, 89–95, 1971. CT–18.

- [20] GLASSMAKER, N. J. Intrinsic low-dimensional manifold method for rational simplification of chemical kinetics. *University of Notre Dame, Department of Aerospace and Mechanical Engineering* (1999), 1–37.
- [21] GOMES, R., CARPES, C., ANDREIS, G., AND DEBORTOLI, A. Modeling the hydrolysis process of the bioethanol production. *VETOR* 22, 2 (2012), 59 – 67.
- [22] GRIFFITHS, J. Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 21 (1995), 25–107.
- [23] HAIRER, E., AND WANNER, G. *Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems*. Springer Series in Computational Mathematics. Springer, 2004.
- [24] HORDESKI, M. *Alternative Fuels: The Future of Hydrogen*. Fairmont Press, 2007.
- [25] KENNEL, C., GÖTTGENS, J., AND PETERS, N. The basic structure of lean propane flames. *Symposium (International) on Combustion* 23, 1 (1991), 470–485.
- [26] KOVÁCS, T., ZSÉLY, I., KRAMARICS, A., AND TURÁNYI, T. Kinetic analysis of mechanisms of complex pyrolytic reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (2007), 252–258. PYROLYSIS 2006: Papers presented at the 17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Budapest, Hungary, 22-26 May 2006.
- [27] LAM, S. H., AND GOUSSIS, D. A. The csp method for simplifying kinetics. *International Journal of Chemical Kinetics* 26, 4 (1994), 461–486.
- [28] LEBEDEV, A., OKUN, M., CHORKOV, V., TOKAR, P., AND STRELKOVA, M. Systematic procedure for reduction of kinetic mechanisms of



- complex chemical processes and its software implementation. *Journal of Mathematical Chemistry* (2012).
- [29] LEUNG, K., AND LINDSTEDT, R. Detailed kinetic modeling of  $c_1 - c_3$  alkane diffusion flames. *Combustion and Flame* 102, 1-2 (1995), 129 – 160.
- [30] LEVEQUE, R. *Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM, 3600 Market Street, Floor 6, Philadelphia, PA 19104), 2007.
- [31] LI, S., AND PETZOLD, L. Software and algorithms for sensitivity analysis of large-scale differential algebraic systems. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 125 (2000), 131–145.
- [32] LORENZZETTI, G., VAZ, F., AND BORTOLI, A. Development of reduced reaction mechanisms for hydrogen and methanol diffusion flames. *Mathematical and Computer Modelling* (2011). DOI: 10.1016/j.mcm.2011.08.049.
- [33] MAAS, U., AND POPE, S. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame* 88, 34 (1992), 239–264.
- [34] MAAS, U., AND WARNATZ, J. Ignition processes in carbon-monoxide-hydrogen-oxygen mixtures. *Symposium (International) on Combustion* 22, 1 (1989), 1695 – 1704.
- [35] MARINOV, N. M., AND MALTE, P. C. Ethylene oxidation in a well-stirred reactor. *International Journal of Chemical Kinetics* 27, 10 (1995), 957–986.
- [36] MEHL, M., CURRAN, H. J., PITZ, W. J., AND WESTBROOK, C. K. Isooctane, version 3. [https://wwwplsl.llnl.gov/data/docs/science and technology/chemistry/combustion/ic8ver3 mech.txt](https://wwwplsl.llnl.gov/data/docs/science%20and%20technology/chemistry/combustion/ic8ver3%20mech.txt) (2009).

- [37] MOUSDALE, D. *Biofuels: Biotechnology, Chemistry, and Sustainable Development*. CRC PressINC, 2008.
- [38] MUHAMAN, Y. *Detailed kinetic modeling of the oxidation and combustion of large hydrocarbon using an automatic generation of mechanisms*. PhD thesis, University of Heidelberg, 2005.
- [39] OKINO, M. S., AND MAVROVOUNIOTIS, M. L. Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems. *Chemical Reviews* 98 (1998), 391–408.
- [40] OLSSON, L. *Biofuels*. Advances in Biochemical Engineering/biotechnology. Springer, 2007.
- [41] PANDEY, A. *Handbook of Plant-Based Biofuels*. CRC Press, 2009.
- [42] PETERS, N. Fifteen lectures on laminar and turbulent combustion. *Ercoftac Summer School, Aachen, Germany*. Consultado em: 15 de Julho de 2008 (1992).
- [43] PETERS, N., AND ROGG, B. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Lecture Notes in Physics Series. Springer-Verlag GmbH, 1993.
- [44] PETROVA, M., AND WILLIAMS, F. A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame* 144, 3 (2006), 526 – 544.
- [45] PETZOLD, R. Dassl: A differential/algebraic system solver. *Sandia National Laboratories, Livermore, CA (USA)* (September 1982).
- [46] PITSCH, H., AND FEDOTOV, S. Investigation of scalar dissipation rate fluctuations in nonpremixed turbulent combustion using a stochastic approach. *Combustion Theory and Modelling* 5 (2001), 41–57.

- [47] POLYANIN, A. Exact solutions of nonlinear sets of equations of the theory of heat and mass transfer in reactive media and mathematical biology. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 38 (2004), 622–635.
- [48] QIN, Z., LISSIANSKI, V. V., YANG, H., GARDINER, W. C., DAVIS, S. G., AND WANG, H. Combustion chemistry of propane: A case study of detailed reaction mechanism optimization. *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 2 (2000), 1663 – 1669.
- [49] SAXENA, P., AND WILLIAMS, F. A. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide. *Combustion and Flame* 145, 12 (2006), 316 – 323.
- [50] SCHNEIDER, C., DREIZLER, A., JANICKA, J., AND HASSEL, P. Flow field measurements of stable and locally extinguishing hydrocarbon-fuelled jet flames. *Combustion and Flame* 135 (2003), 185–190.
- [51] SIMMIE, J. M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 6 (2003), 599 – 634.
- [52] SÜLI, E., AND MAYERS, D. F. *An Introduction to Numerical Analysis*. Cambridge University Press, 2003.
- [53] SÁNCHEZ, A., LÉPINETTE, A., BOLLIG, M., LIÑÁN, A., AND LÁZARO, B. The reduced kinetic description of lean premixed combustion. *Combustion and Flame* 123, 4 (2000), 436 – 464.
- [54] STARBUCK, J., AND HARPER, G. *Run Your Vehicle on Biofuels: A Do-It-Yourself Manual*. McGraw-Hill Companies, Incorporated, 2008.
- [55] TSANG, W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part 3. propane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2, 17 (1988), 887–951.

- [56] TURNS, S. *An Introduction to combustion: Concepts and Applications*, 2th ed. McGraw-Hill Hight Education, 2000.
- [57] TURÁNYI, T. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry. *Reliability Engineering and System Safety* 57, 1 (1997), 41 – 48. The Role of Sensitivity Analysis in the Corroboration of Models and its Links to Model Structural and Parametric Uncertainty.
- [58] VARATHARAJAN, B., AND WILLIAMS, F. A. Ignition times in the theory of branched-chain thermal explosions. *Combustion and Flame*, (2000).
- [59] WALY, M., IBRAHIM, S., LI, S., AND WILLIAMS, F. Structure of two-stage flames of natural gas with air. *Combustion and Flames* 3, 125 (2001), 1217–1221.
- [60] WARNATZ, J., MAAS, U., AND DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 4th ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [61] WESTBROOK, C., MIZOBUCHI, Y., T.J.POINSOT, SMITH, P., AND WARNATZ, J. Computational combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), 125–157.
- [62] WILLIAMS, F. Progress in knowledge of flamelet structure and extinction. *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), 657–682.
- [63] XIA, A. G., MICHELANGELI, D. V., AND MAKAR, P. A. Mechanism reduction for the formation of secondary organic aerosol for integration into a 3-dimensional regional air quality model:  $\alpha$ -pinene oxidation system. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 13 (2009), 4341–4362.
- [64] ZSÉLY, I., ZÁDOR, J., AND TURÁNYI, T. On the similarity of the sensitivity functions of methane combustion models. *Combustion Theory and Modelling* 9, 4 (November 2005), 721–738.

## 7 APÊNDICE A

Na **Tabela A** apresenta-se o mecanismo de reação detalhado para chamas de propano e de etileno. Esse mecanismo pode ser encontrado no livro *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems* [43]. Algumas reações foram acrescentadas a esse mecanismo, e referenciadas ao lado das reações. A velocidade  $k$  das reações apresentadas na **Tabela A** é obtida através da Equação de Arrhenius Modificada para  $T = 900K$  através da relação

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.1)$$

onde  $k_0$  é a constante pré-exponencial,  $n$  é o expoente da temperatura (sua importância depende da reação),  $E$  é a energia de ativação da reação e  $R$  é a constante dos gases ideais.

**Tabela A:** Mecanismo detalhado para chamas difusivas de Propano e etileno (as unidades são  $mol$ ,  $cm^3$ ,  $s$ ,  $K$  e  $cal/mol$ ).

$n^\circ$	Reações	$k_0$	$n$	$E$	$k$	Ref.
1f	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	$2,000E + 14$	0,00	70,30	$1,981E + 14$	[43]
1b	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	$1,568E + 13$	0,00	3,52	$1,567E + 13$	[43]
2f	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$5,060E + 04$	2,67	26,30	$3,894E + 12$	[43]
2b	$OH + H \rightarrow H_2 + O$	$2,222E + 04$	1,60	18,29	$1,182E + 09$	[43]
3f	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1,000E + 08$	1,60	13,80	$5,321E + 12$	[43]
3b	$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	$4,312E + 08$	1,14	76,46	$9,956E + 11$	[43]
4f	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$1,500E + 09$	1,14	0,42	$3,499E + 12$	[43]
4b	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$1,473E + 10$	1,14	71,09	$3,403E + 13$	[43]
5f	$O_2 + H + M' \rightarrow HO_2 + M'$	$2,300E + 18$	-0,80	0,00	$9,962E + 15$	[43]
5b	$HO_2 + M' \rightarrow O_2 + H + M'$	$3,190E + 18$	-0,80	195,39	$1,346E + 16$	[43]
6	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	$1,500E + 14$	0,00	4,20	$1,499E + 14$	[43]
7	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$2,500E + 13$	0,00	2,90	$2,499E + 13$	[43]
8	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$6,000E + 13$	0,00	0,00	$6,000E + 13$	[43]
9	$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$	$3,000E + 13$	0,00	7,20	$2,997E + 13$	[43]
10	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$1,800E + 13$	0,00	-1,70	$1,800E + 13$	[43]
11	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,500E + 11$	0,00	-5,20	$2,502E + 11$	[43]

12f	$OH + OH + M' \rightarrow H_2O_2 + M'$	$3,250E + 22$	-2,00	0,00	$4,012E + 16$	[43]
12b	$H_2O_2 + M' \rightarrow OH + OH + M'$	$1,692E + 24$	-2,00	20,29	$2,083E + 18$	[43]
13	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$	$1,000E + 13$	0,00	15,00	$9,980E + 12$	[43]
14f	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$5,400E + 12$	0,00	43,22	$5,369E + 12$	[43]
14b	$H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$	$1,802E + 13$	0,00	134,75	$1,770E + 13$	[43]
15	$H + H + M' \rightarrow H_2 + M'$	$1,800E + 18$	-1,00	0,00	$2,000E + 15$	[43]
16	$OH + H + M' \rightarrow H_2O + M'$	$2,200E + 22$	-2,00	0,00	$2,716E + 16$	[43]
17f	$O + O + M' \rightarrow O_2 + M'$	$2,900E + 17$	-1,00	0,00	$3,222E + 14$	[43]
17b	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$4,42E + 17$	-0,63	118900	$7,65E + 08$	[36]
18	$H + O + M \rightarrow OH + M$	$4,71E + 18$	-1,00	0,00	$5,230E + 15$	[49]
19f	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$4,400E + 06$	1,50	-3,10	$1,188E + 11$	[43]
19b	$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	$4,956E + 08$	1,50	89,76	$1,322E + 13$	[43]
20	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	$1,000E + 12$	0,00	200,00	$9,730E + 11$	[43]
21	$CO_2 + CH \rightarrow CHO + CO$	$3,400E + 12$	0,00	2,90	$3,399E + 12$	[43]
22	$HCO + O \rightarrow CO_2 + H$	$3,000E + 13$	0,00	0,00	$3,000E + 13$	[43]
23	$CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	$3,000E + 12$	0,00	0,00	$3,000E + 12$	[43]
24f	$CHO + M' \rightarrow CO + H + M'$	$7,100E + 14$	0,00	70,30	$7,034E + 14$	[43]
24b	$CO + H + M' \rightarrow CHO + M'$	$1,136E + 15$	0,00	9,97	$1,134E + 15$	[43]
25f	$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	$8,400E + 09$	1,50	1,40	$2,268E + 14$	[43]
25b	$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	$5,830E + 09$	1,50	13,08	$1,571E + 14$	[43]
26	$CH_2 + O \rightarrow CO + H + H$	$8,000E + 13$	0,00	0,00	$8,000E + 13$	[43]
27	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + OH + H$	$6,500E + 12$	0,00	6,30	$6,495E + 12$	[43]
28	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	$6,500E + 12$	0,00	6,30	$6,495E + 12$	[43]
29	$CH_2O + H \rightarrow CHO + H_2$	$2,500E + 13$	0,00	16,70	$2,494E + 13$	[43]
30	$CH_2O + O \rightarrow CHO + OH$	$3,500E + 13$	0,00	14,60	$3,493E + 13$	[43]
31	$CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$	$3,000E + 13$	0,00	5,00	$2,998E + 13$	[43]
32	$CH_2O + M' \rightarrow CHO + H + M'$	$1,400E + 17$	0,00	320,00	$1,341E + 17$	[43]
33f	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$	$1,800E + 14$	0,00	63,00	$1,785E + 14$	[43]
33b	$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	$3,680E + 13$	0,00	44,30	$3,658E + 13$	[43]
34	$CH_3 + H \rightarrow CH_4 \quad k_\infty$	$2,108E + 14$	0,00	0,00	$2,108E + 14$	[43]
	$\quad k_0$	$6,257E + 23$	-1,80	0,00	$3,011E + 18$	[43]
35	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	$7,000E + 13$	0,00	0,00	$7,000E + 13$	[43]
36	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 \quad k_\infty$	$3,613E + 13$	0,00	0,00	$3,613E + 13$	[43]
	$\quad k_0$	$1,270E + 41$	-7,00	11,56	$2,651E + 20$	[43]
37	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	$3,400E + 11$	0,00	37,40	$3,383E + 11$	[43]
38f	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$2,200E + 04$	3,00	36,60	$1,596E + 13$	[43]
38b	$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	$8,391E + 02$	3,00	34,56	$6,089E + 11$	[43]
39	$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$	$1,200E + 07$	2,10	31,90	$1,911E + 13$	[43]
40f	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$1,600E + 06$	2,10	10,30	$2,555E + 12$	[43]
40b	$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$	$2,631E + 05$	2,10	70,92	$4,168E + 11$	[43]
41f	$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	$1,100E + 13$	0,00	12,00	$1,098E + 13$	[43]
41b	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	$5,270E + 13$	0,00	119,95	$5,186E + 13$	[43]
42	$C_2H + O_2 \rightarrow CHCO + O$	$5,000E + 13$	0,00	3,60	$4,998E + 13$	[43]
43f	$CHCO + H \rightarrow CH_2 + CO$	$3,000E + 13$	0,00	0,00	$3,000E + 13$	[43]
43b	$CH_2 + CO \rightarrow CHCO + H$	$2,361E + 12$	0,00	-29,39	$2,370E + 12$	[43]
44	$CHCO + O \rightarrow CO + CO + H$	$1,000E + 14$	0,00	0,00	$1,000E + 14$	[43]
45	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	$4,100E + 08$	1,50	7,10	$1,106E + 13$	[43]

46	$C_2H_2 + O \rightarrow CHCO + H$	$4,300E + 14$	0,00	50,70	$4,271E + 14$	[43]
47f	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$1,000E + 13$	0,00	29,30	$9,961E + 12$	[43]
47b	$C_2H + H_2O \rightarrow C_2H_2 + OH$	$9,000E + 12$	0,00	-15,98	$9,019E + 12$	[43]
48	$C_2H + O_2 \rightarrow HCO + CO$	$2,410E + 12$	0,00	0,00	$2,410E + 12$	[59]
49	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$3,000E + 13$	0,00	0,00	$3,000E + 13$	[43]
50	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	$5,400E + 11$	0,00	0,00	$5,400E + 11$	[43]
51f	$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H \quad k_\infty$	$2,000E + 14$	0,00	166,29	$1,956E + 14$	[43]
	$k_0$	$1,187E + 42$	-7,50	190,40	$8,065E + 19$	[43]
51b	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$	$1,053E + 14$	0,00	3,39	$1,053E + 14$	[43]
52f	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	$1,500E + 14$	0,00	42,70	$1,491E + 14$	[43]
52b	$C_2H_3 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	$9,605E + 12$	0,00	32,64	$9,563E + 12$	[43]
53	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + CO + H$	$1,600E + 09$	1,20	3,10	$5,611E + 12$	[43]
54f	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$3,000E + 13$	0,00	12,60	$2,995E + 13$	[43]
54b	$C_2H_3 + H_2O \rightarrow C_2H_4 + OH$	$8,283E + 12$	0,00	65,20	$8,211E + 12$	[43]
55	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_3 + HO_2$	$4,220E + 13$	0,00	241,00	$4,086E + 13$	[35]
56f	$C_2H_5 + H \rightarrow CH_3 + CH_3$	$3,000E + 13$	0,00	0,00	$3,000E + 13$	[43]
56b	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$	$3,547E + 12$	0,00	49,68	$3,524E + 12$	[43]
57	$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	$2,000E + 12$	0,00	20,90	$1,994E + 12$	[43]
58f	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H \quad k_\infty$	$2,000E + 13$	0,00	166,00	$1,956E + 13$	[43]
	$k_0$	$1,000E + 17$	0,00	130,00	$9,828E + 16$	[43]
58b	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	$3,189E + 13$	0,00	12,61	$3,184E + 13$	[43]
59	$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$	$5,400E + 02$	3,50	21,80	$1,178E + 13$	[43]
60	$C_2H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + OH$	$3,000E + 07$	2,00	21,40	$2,423E + 13$	[43]
61	$C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + H_2O$	$6,300E + 06$	2,00	2,70	$5,101E + 12$	[43]
62	$C_3H_3 + O_2 \rightarrow CHCO + CH_2O$	$6,000E + 12$	0,00	0,00	$6,000E + 12$	[43]
63	$C_3H_3 + O \rightarrow C_2H_3 + CO$	$3,800E + 13$	0,00	0,00	$3,800E + 13$	[43]
64f	$C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$	$5,000E + 14$	0,00	370,00	$4,759E + 14$	[43]
64b	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_4$	$1,700E + 13$	0,00	19,88	$1,695E + 13$	[43]
65	$C_3H_4 + O \rightarrow C_2H_2 + CH_2O$	$1,000E + 12$	0,00	0,00	$1,000E + 12$	[43]
66	$C_3H_4 + O \rightarrow C_2H_3 + CHO$	$1,000E + 12$	0,00	0,06	$1,000E + 12$	[43]
67	$C_3H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + CH_2O$	$1,000E + 12$	0,00	0,00	$1,000E + 12$	[43]
68	$C_3H_4 + OH \rightarrow C_2H_4 + CHO$	$1,000E + 12$	0,00	0,00	$1,000E + 12$	[43]
69f	$C_3H_5 \rightarrow C_3H_4 + H$	$3,980E + 13$	0,00	293,10	$3,827E + 13$	[43]
69b	$C_3H_4 + H \rightarrow C_3H_5$	$1,267E + 13$	0,00	32,48	$1,262E + 13$	[43]
70	$C_3H_5 + H \rightarrow C_3H_4 + H_2$	$1,000E + 13$	0,00	0,00	$1,000E + 13$	[43]
71f	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_3 + CH_3$	$3,150E + 15$	0,00	359,30	$3,002E + 15$	[43]
71b	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_3H_6$	$2,511E + 12$	0,00	-34,69	$2,523E + 12$	[43]
72	$C_3H_6 + H \rightarrow C_3H_5 + H_2$	$5,000E + 12$	0,00	6,30	$4,996E + 12$	[43]
73	$n - C_3H7 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$9,600E + 13$	0,00	129,80	$9,435E + 13$	[43]
74f	$n - C_3H7 \rightarrow C_3H_6 + H$	$1,250E + 14$	0,00	154,90	$1,224E + 14$	[43]
74b	$C_3H_6 + H \rightarrow n - C_3H7$	$4,609E + 14$	0,00	21,49	$4,596E + 14$	[43]
75	$i - C_3H7 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$6,300E + 13$	0,00	154,50	$6,171E + 13$	[43]
76	$i - C_3H7 + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2$	$1,000E + 12$	0,00	20,90	$9,972E + 11$	[43]
77	$C_3H_8 + H \rightarrow n - C_3H7 + H_2$	$1,300E + 14$	0,00	40,60	$1,293E + 14$	[43]
78	$C_3H_8 + H \rightarrow i - C_3H7 + H_2$	$1,000E + 14$	0,00	34,90	$9,953E + 13$	[43]
79	$C_3H_8 + O \rightarrow n - C_3H7 + OH$	$3,000E + 13$	0,00	24,10	$2,990E + 13$	[43]

80	$C_3H_8 + O \rightarrow i - C_3H7 + OH$	$2,600E + 13$	0,00	18,70	$2,594E + 13$	[43]
81	$C_3H_8 + OH \rightarrow n - C_3H7 + H_2O$	$3,700E + 12$	0,00	6,90	$3,697E + 12$	[43]
82	$C_3H_8 + OH \rightarrow i - C_3H7 + H_2O$	$2,800E + 12$	0,00	3,60	$2,799E + 12$	[55]
83	$C_3H_8 + O_2 \rightarrow i - C_3H7 + HO_2$	$4,00E + 13$	0,00	199,00	$3,90E + 13$	[58]
84	$CH_2OH + H \rightarrow CH_2O + H_2$	$3,000E + 13$	0,00	0,00	$3,000E + 13$	[43]
85	$CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$1,000E + 13$	0,00	30,10	$9,960E + 12$	[43]
86	$CH_2OH + M' \rightarrow CH_2O + H + M'$	$1,000E + 14$	0,00	105,10	$9,861E + 13$	[43]
87	$CH_3OH + H \rightarrow CH_2OH + H_2$	$4,000E + 13$	0,00	25,50	$3,986E + 13$	[43]
88	$CH_3OH + OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$	$1,000E + 13$	0,00	7,10	$9,991E + 12$	[43]
89	$CH + O \rightarrow CO + H$	$5,700E + 13$	0,00	0,00	$5,700E + 13$	[43]
90	$CH + OH \rightarrow CHO + H$	$3,000E + 13$	0,00	0,00	$3,000E + 13$	[43]
91	$CH + H_2O \rightarrow CH_2O + H$	$1,170E + 15$	-0,75	0,00	$7,120E + 12$	[43]
92	$CH_2 + C_2H_2 \rightarrow C_3H_3 + H$	$1,200E + 13$	0,00	27,62	$1,196E + 13$	[43]
93	$C_3H_3 + OH \rightarrow C_3H_2 + H_2O$	$2,000E + 13$	0,00	0,00	$2,000E + 13$	[43]
94	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$	$5,000E + 13$	0,00	12,55	$4,992E + 13$	[43]
95	$C_3H_2 + O_2 \rightarrow CHCO + CO + H$	$5,000E + 13$	0,00	0,00	$5,000E + 13$	[43]
96	$C_3H_2 + OH \rightarrow C_2H_2 + CHO$	$5,000E + 13$	0,00	0,00	$5,000E + 13$	[43]