

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REDUÇÃO SISTEMÁTICA DE MECANISMOS CINÉTICOS DE COMBUSTÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IVANA POPERECZNY MARTINS

PORTO ALEGRE, MAIO DE 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REDUÇÃO SISTEMÁTICA DE MECANISMOS CINÉTICOS DE COMBUSTÃO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Cinética Química

Orientador: Prof. Álvaro Luiz de Bortoli, Dr. Sc.

Co-orientador: Prof. Nilo Sérgio M. Cardozo, Dr. Sc.

PORTO ALEGRE, MAIO DE 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação *Redução Sistemática de Mecanismos Cinéticos de Combustão*, elaborada por Ivana Popereczny Martins, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, D.Sc.

---

Profa. Marla Azário Lansarin, D.Sc.

---

Prof. Nilson Romeu Marcilio, D.Sc.

*À minha tão querida e amada filha, Danielle,  
que nasceu durante este trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A todo o Departamento de Engenharia Química, aos professores do PPGEQ, aos colegas e aos funcionários.

Aos meus orientadores, prof. Álvaro, por acreditar no meu potencial para o desenvolvimento deste trabalho e pelo fundamental suporte, e prof Nilo, pela supervisão desta dissertação.

A minha família, em especial meu marido, Dari, pela paciência, compreensão e por incentivar e apoiar a conclusão deste curso.

Aos colegas de mestrado pelo companheirismo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Mecanismos de cinética química detalhada são rotineiramente usados para descrever, a nível molecular, a transformação de reagentes em produtos de combustão, que ocorre através de muitas etapas elementares. Seu uso em modelos computacionais para simular processos de combustão pode gerar informações para melhorar o processo de uso do combustível e o desempenho do processo de combustão, e para quantificar as emissões a partir deste processo. Assim, para descrever um processo de oxidação, o esforço computacional se torna muito grande, exigindo simplificações do mecanismo. O desenvolvimento de mecanismos de cinética química reduzida para processos de combustão visa reduzir a esforço computacional na análise numérica de chamas. Os modelos cinéticos reduzidos podem substituir as equações diferenciais das espécies intermediárias, que são consideradas estarem em estado estacionário, através de relações algébricas. Desta forma, este trabalho desenvolve um método para reduzir a cinética química para a combustão do hidrogênio, monóxido de carbono, e hidrocarbonetos  $C_1$ - $C_7$ , utilizando os pressupostos de estado estacionário. Um mecanismo cinético detalhado do processo de combustão de 439 reações elementares foi estudado e reduzido a mecanismos com, no máximo, 9 passos globais. Comparações de dados experimentais com simulações do perfil de fração de massa de  $CO_2$  e  $H_2O$ , produzidos utilizando o mecanismo cinético reduzido do metano, propano e *n*-heptano demonstram boa concordância, validando estes mecanismos e, conseqüentemente, aumentando a confiabilidade dos demais mecanismos estudados.

**Palavras-chave:** combustão, mecanismo cinético, esquema reduzido, cinética química.

## ABSTRACT

Detailed chemical kinetic mechanisms are routinely used to describe, at the molecular level, the transformation of reactants to products of combustion, which occurs via many elementary steps. Its use in computer models to simulate combustion processes can generate information to improve the fuel quality and performance of the combustion process, and to quantify the emissions from this process. Thus, to describe a process of oxidation, the computational effort becomes very large, requiring simplifications of the reaction mechanism. The development of reduced kinetic mechanisms for combustion processes aims to reduce the computational effort necessary for the numerical analysis. The reduced models can replace the differential equations of the intermediate species, which are considered to be in steady state, through algebraic relationships. In this way, this work develops a method for reducing the kinetics of combustion for hydrogen, carbon monoxide and hydrocarbons  $C_1-C_7$ , using assumptions of steady-state. A detailed kinetic mechanism containing 439 elementary reactions was analysed and reduced mechanisms with up to 10 steps were developed. Comparisons between experiment and simulations for the reduced kinetic mechanism of methane and propane, show good agreement, validating these mechanisms, and consequently, increasing the reliability of the others mechanisms studied.

**Keywords:** combustion, kinetic mechanisms, reduced schemes, chemical kinetics

## Sumário

LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE SÍMBOLOS .....	11
LISTA DE TABELAS .....	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. MÉTODOS PARA REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS.....	15
2.1. Mecanismos cinéticos detalhados.....	15
2.2. Mecanismos cinéticos reduzidos .....	16
2.3. Métodos de Redução Propostos na Literatura .....	18
2.3.1. <i>Computational singular perturbation (CSP)</i> .....	18
2.3.2. Análise Assintótica.....	19
2.3.3. Método <i>Lumping</i> .....	20
2.3.4. <i>Intrinsic Low-Dimensional Manifold (ILDm)</i> .....	21
2.3.5. <i>Reaction-Diffusion Manifold (REDIM)</i> .....	22
2.4. Método de redução proposto .....	23
2.4.1. Metodologia proposta para a obtenção e verificação dos mecanismos reduzidos.....	24
3. DADOS EXPERIMENTAIS .....	27
3.1. Metano.....	27
3.2. Propano.....	28
3.3. <i>n</i> -Heptano .....	28
4. CONSTATAÇÕES.....	30
5. MECANISMOS CINÉTICOS REDUZIDOS OBTIDOS.....	31
5.1. Hidrogênio.....	31
5.2. Monóxido de Carbono ( <i>CO</i> ).....	34



5.3. Metano .....	36
5.4. Acetileno.....	39
5.5. Etileno.....	40
5.6. Etano .....	42
5.7. Propano .....	43
5.8. Butano.....	45
5.9. Pentano .....	47
5.10. Hexano.....	47
5.11. <i>n</i> -Heptano .....	48
6. VERIFICAÇÃO DOS MECANISMOS CINÉTICOS OBTIDOS .....	51
6.1. Análise Assintótica .....	51
6.1.1. Hidrogênio .....	51
6.1.2. Metano .....	53
6.1.3. Etileno.....	55
6.1.4. Propano .....	57
6.1.5. <i>n</i> -Heptano .....	60
6.2. Resultados Numéricos .....	63
6.2.1. Metano .....	63
6.2.2. Propano.....	65
6.2.3. <i>n</i> -Heptano .....	66
7. CONCLUSÕES .....	68
8. TRABALHOS REALIZADOS .....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71
APÊNDICE .....	78

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Dados experimentais da fração de massa de  $CO_2$  (a) e de  $H_2O$  (b) no espaço da fração de mistura para chama Sandia D. .... 27
- Figura 2: Dados experimentais da fração de massa de  $CO_2$  (a) e de  $H_2O$  (b) no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de propano... 28
- Figura 3: Dados experimentais da fração de massa de  $CO_2$  no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de *n*-heptano. .... 29
- Figura 4: Comparação da fração de massa de  $CO_2$  (esquerda) e de  $H_2O$  (direita) no espaço da fração de mistura considerando um e quatro passos para chama Sandia D. .... 64
- Figura 5: Comparação da fração de massa de  $CO_2$  (a) e de  $H_2O$  (b) no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de propano. .... 65
- Figura 6 : Comparação da fração de massa de  $CO_2$  no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de *n*-heptano. .... 66

## LISTA DE SÍMBOLOS

$t$	tempo
$C_i$	concentração da espécie $i$
$w_k$	taxa de reação
$\nu_{ik}$	coeficiente estequiométrico da espécie $i$
$L(C_{Xi})$	operador convectivo-difusivo
$O$	oxigênio atômico
$OH$	hidroxila
$HO_2$	hidroperóxido
$CH_2O$	formaldeído
$CH_2$	metileno
$CHO$	formil
$Q_{fast}$	parte da decomposição de Schur
$S(\psi)$	lado direito do sistema de ODE
$P(\psi, Z)$	parametrização
$E$	energia de ativação da reação considerada
$R$	constante dos gases
$T$	temperatura.
$n$	expoente da temperatura
$B$	fator pré-exponencial
$w_i$	taxa de reação de cada espécie $i$
$Y_{O_2}$	fração de massa do oxidante
$\chi$	taxa de dissipação escalar
$Z$	fração da mistura
$Le_i$	número de Lewis de cada espécie $i$
$E$	energia de ativação

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de vantagens e desvantagens de métodos de redução. .... 26

Tabela 2: Constantes da taxa  $k = BT^n \exp(-E/RT)$  das reações elementares de combustão de  $H_2$ ..... 32

# 1. INTRODUÇÃO

O processo de oxidação de hidrocarbonetos, que são os principais compostos presentes nos combustíveis comerciais (gasolina e diesel), caracteriza-se por seus mecanismos de reação, que consistem no conjunto de reações que descrevem a conversão da molécula original para os principais produtos de combustão ( $CO_2$  e  $H_2O$ ) através de vários tipos de reações (decomposição, adição de  $O_2$ , isomerização, etc.). A oxidação de cada família dos hidrocarbonetos (alcanos, aromáticos, naftalenos, etc) ocorre sob diferentes caminhos de reação.

Dado que a composição da gasolina e do óleo diesel é muito complexa (incluindo centenas de espécies), combustíveis substitutos são usados nos modelos matemáticos, que consistem de uma mistura de alguns compostos (reação cujo mecanismo é conhecido), capaz de reproduzir algumas características do combustível original. Mesmo com esta simplificação, os mecanismos de reação detalhados de um substituto de combustível pode ainda incluir dezenas de espécies e centenas de reações. Assim, o seu tratamento seria muito demorado computacionalmente quando utilizado em conjunto com modelos físico-químicos mais detalhados, tais como os usados em códigos *CFD*. Por esta razão, metodologias são necessárias para reduzir o tamanho do mecanismo de reação de um combustível substituto, mantendo suas características essenciais (Hernández *et al.*, 2010).

Vários métodos de redução dos mecanismos cinéticos têm sido estudados, incluindo o método *computer singular perturbation* (CSP) (Lam, 1993; Skevis, 2003), método *lumping* por Leung e Lindstedt (1995), *Intrinsic Low-Dimensional Manifolds (ILDM)* por Warnatz *et al.* (2001) e Ishmurzin *et al.* (2003), *Reaction-Diffusion Manifold (REDIM)* (Bykov e Mass, 2007; Konzen, 2010) e análise de sensibilidade por Muharam (2005). Estes métodos são considerados puramente quantitativos, o que implica na possível eliminação de qualquer espécie ou etapas importantes no processo. Além disso, esses métodos são descritos geralmente de forma concisa na literatura.

Como alternativa, vem-se trabalhando no desenvolvimento de um método baseado na comparação das taxas específicas das reações elementares, sem comprometer a precisão do modelo. Desta forma, este trabalho apresenta o desenvolvimento e aplicação de um método chamado de Técnica de Redução baseada em condições de Regime permanente e Equilíbrio (TRRE) para a obtenção de

mecanismos cinéticos reduzidos para combustão do hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos  $C_1$ - $C_7$ , indicando-se como os passos globais são obtidos.

Esta dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos, sendo que este primeiro capítulo introduz a importância da modelagem do processo de combustão e a motivação para o desenvolvimento desta área.

Na sequência, o segundo capítulo apresenta conceitos fundamentais na área da cinética de combustão, tipos de mecanismos cinéticos, sua estrutura e métodos de redução de mecanismos de reação de combustão. Também é apresentada a metodologia desenvolvida para a obtenção de mecanismos reduzidos, bem como as justificativas das hipóteses utilizadas, as quais dão base à metodologia. Nos capítulos três e quatro são apresentados dados experimentais para o metano, propano e *n*-heptano e algumas constatações experimentais encontradas na literatura. O quinto capítulo traz os mecanismos desenvolvidos, juntamente com as discussões e comparações com mecanismos obtidos por outros métodos e com dados experimentais. No sexto capítulo são apresentados os resultados numéricos e a análise assintótica realizados para a validação dos mecanismos obtidos. O último capítulo traz as conclusões, apresentando uma discussão sobre os principais resultados obtidos e sobre o desempenho do método desenvolvido.

## 2. MÉTODOS PARA REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS

A combustão é o processo de conversão de massa e de energia durante o qual a energia de ligação química é transformada em energia térmica (Peters, 1992). Esse fenômeno é resultado da interação entre convecção e difusão molecular com muitas reações químicas em pequena escala.

Com o crescente uso de combustíveis, a emissão de poluentes torna-se um dos requisitos importantes ao projetarem-se câmaras de combustão. Estes projetos têm como objetivo minimizar tais emissões, diminuindo o impacto ambiental. Para isso, é importante quantificar as emissões decorrentes da combustão das espécies consideradas, fazendo-se necessário o conhecimento da cinética das reações envolvidas, a qual geralmente é complexa.

A minimização dos processos de emissão leva a necessidade de simulações em dinâmica de fluidos computacional (*CFD*), utilizando modelos que incluam a cinética química de oxidação de combustíveis através de um equacionamento cinético adequado. Assim, a representação dos mecanismos de reação envolvidos e da cinética de processos de combustão assume um papel fundamental na modelagem deste tipo de processo. Estes mecanismos ajudam a aprofundar a compreensão da parte química do processo de combustão e fornecem informações sobre formas de melhorar a qualidade do combustível e ferramentas de modelagem práticas na pesquisa de engenharia.

Do ponto de vista teórico, é importante conhecer os mecanismos completos, também referidos na literatura como mecanismos detalhados, das reações químicas envolvidas. No entanto, a utilização de mecanismos detalhados, muitas vezes, inviabiliza a análise numérica dos processos de combustão. Por este motivo, observa-se na literatura um grande esforço no sentido de estabelecer e utilizar mecanismos reduzidos.

### 2.1. Mecanismos cinéticos detalhados

A combustão de hidrocarbonetos envolve um grande número de reações químicas, as quais se apresentam de forma consecutiva e competitiva, com diferentes taxas específicas, representando a nível molecular a transformação de reagentes em produtos. Estas transformações podem ser representadas através de mecanismos

completos, ou seja, mecanismos que levam em consideração todas as reações elementares na rota de combustão do conjunto de espécies envolvidas.

Há, pelo menos, dois grandes inconvenientes quando do emprego de mecanismos de grande porte. Como o número de passos utilizados para descrever um processo de oxidação é vasto, o trabalho computacional pode se tornar extremamente alto. Outra desvantagem, talvez menos óbvia, está relacionada à dificuldade de obter valores precisos das taxas de reação para o grande número de reações elementares que formam um mecanismo completo. Desta forma, as incertezas nos valores de cada parâmetro podem fazer com que a incerteza nas previsões feitas com um mecanismo completo possam ser maiores do que as obtidas com mecanismos reduzidos.

Mecanismos completos constituem um ponto de partida importante para o uso métodos matemáticos na obtenção de mecanismos reduzidos. Eles também podem ser usados como base de comparação na análise do desempenho de mecanismos reduzidos.

A fim de produzir e validar mecanismos detalhados precisos, uma vasta gama de dados, gerados em condições de pressão, temperatura, razão ar/combustível e diluição bem controladas, é necessária. Estes dados incluem (Curran, 2009):

- i) tempo de atraso de ignição;
- ii) dados de especificação de reatores de fluxo e experimentos de chama;
- iii) velocidade de queima laminar.

Normalmente, quando os mecanismos envolvem hidrocarbonetos e sistemas oxigenados, esses mecanismos são gerados de forma hierárquica, começando com o sistema hidrogênio/oxigênio, seguido pelo subconjunto monóxido de carbono/dióxido de carbono, sucedido por formaldeído, etileno e demais espécies  $C_1-C_n$  (Curran, 2009).

## 2.2. Mecanismos cinéticos reduzidos

A ideia geral de redução de mecanismos cinéticos completos é a aplicação da hipótese de estado estacionário para determinadas espécies, as quais são rapidamente consumidas tão logo são produzidas, não interferindo no processo de combustão, pois sua concentração permanece baixa, variando pouco durante o processo de reação. O termo "estado estacionário" foi introduzido porque a derivada no tempo da concentração destas espécies é definida como zero, ou seja,



$$\frac{d[C_i]}{dt} = 0 = \sum_{k=1}^r v_{ik} w_k, \quad (1)$$

onde  $t$  denota o tempo,  $C_i$  a concentração da espécie  $i$ ,  $v_{ik}$  o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  na reação  $k$  e  $w_k$  a taxa de reação. A justificativa para essa aproximação geralmente é fornecida em termos físicos, afirmando que a taxa de espécies  $i$  consumida é muito mais rápida do que a taxa pela qual ela é produzida. Por isso, sua concentração permanece sempre muito menor do que as concentrações iniciais dos reagentes e dos produtos finais. Visto que a concentração fica sempre pequena, sua derivada no tempo também fica pequena quando comparada com a derivada no tempo das outras espécies, como a equação (1) implica.

Para desenvolver com êxito modelos reduzidos, é importante utilizar descrições confiáveis das reações químicas importantes. O objetivo de técnicas de redução de mecanismos é diminuir o número de reações químicas usadas para representar o processo de combustão, sem comprometer significativamente a precisão do modelo.

Os principais benefícios obtidos pelo uso de mecanismos reduzidos são os seguintes:

- i) redução do esforço computacional no cálculo numérico de chamadas, substituindo as equações diferenciais para as espécies intermediárias, assumidas como estando em estado estacionário, por relações algébricas;
- ii) permitem estudar a estrutura da chama por métodos assintóticos, os quais exploram a existência de parâmetros adimensionais para a obtenção de soluções aproximadas de equações, e, assim, ajudam a identificar os parâmetros que influenciam principalmente nas propriedades globais como velocidade de queima ou taxas de extinção.

Aproximações de estado estacionário para espécies intermediárias podem ser justificadas de diferentes maneiras. Isto implica na existência de inúmeros métodos para a obtenção de mecanismos cinéticos reduzidos, incluindo métodos numéricos, automatizados através de códigos computacionais.

A técnica de equilíbrio parcial (EQP) é usada para encontrar aproximações por relações algébricas para as espécies com reação rápida em termos de espécies que reagem lentamente. Para encontrar as relações algébricas com a técnica do EQP, algumas reações elementares são consideradas estar em equilíbrio parcial. Para esta condição, nas direções direta e inversa da reação, suas expressões de velocidade de

reação são equilibradas. O pressuposto EQP é válido para algumas reações elementares em altas temperaturas, mas tende a falhar em baixas temperaturas (Glassmaker, 1999).

## 2.3. Métodos de Redução Propostos na Literatura

A seguir são apresentados alguns dos diversos métodos encontrados na literatura para a redução de mecanismos cinéticos para combustão de hidrocarbonetos.

### 2.3.1. *Computational singular perturbation (CSP)*

O método de perturbação singular computacional (CSP) fornece um algoritmo matemático programável que permite proceder rotineiramente sem os benefícios de experiências e intuição. Ele pode ser usado para verificar a validade de modelos simplificados obtidos por métodos *ad hoc*, ou seja, que utilizam algumas hipóteses para compensar anomalias não previstas pela teoria, e pode ser utilizado para lidar com problemas complexos maciçamente fora do alcance de tais métodos. A compreensão física do sistema de reações pode ser facilmente entendida a partir dos dados gerados através do método CSP (Lam, 1993).

O método CSP permite a identificação de processos rápidos e lentos de reação em modelos químicos e a separação dos modos lentos que governam a evolução no tempo da substância química no sistema. O método baseia-se na identificação de um conjunto adequado de vetores de base que permitem a dissociação de processos rápidos e lentos. A aproximação destes vetores é fornecida pelos autovetores da matriz Jacobiana do termo de origem química. Há uma extensa literatura sobre CSP e sua utilização para análise e redução dos fluxos de reações químicas (Najm *et al.*, 2008).

O método CSP, originalmente desenvolvido por Lam (1993) e Skevis (2003) para problemas cinéticos, é geralmente eficaz em todos os problemas em múltiplas escalas de tempo. A forma geral de tais problemas é um conjunto de ODE's que geram sistemas mal condicionados na forma da equação (2):

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = g(x), \quad (2)$$

onde a rigidez manifesta-se pela presença de uma lacuna no espectro de autovalores da Jacobiana do de vetor campo do sistema (Creta, 2005). Rigidez ocorre em equações diferenciais onde há duas ou mais escalas de tempo diferentes das variáveis independentes, sobre a qual as variáveis independentes estão mudando. No caso de problemas lineares a rigidez é causada por autovalores de grandes valores negativos (Bujurke *et al.*, 2008).

### 2.3.2. Análise Assintótica

A análise assintótica é um método usado para descrever um comportamento limite. É geralmente usado para análise de algoritmos, quando apresentam grande número de dados, e para analisar o comportamento físico de sistemas de grande porte. Em combustão, auxilia na verificação de mecanismos cinéticos reduzidos ou na obtenção de solução para casos limite, como para o caso de Damköhler tendendo ao infinito.

Neste procedimento, a hipótese de estado estacionário para uma espécie  $i$  conduz a uma equação algébrica entre as taxas de reação. Por isso, cada uma dessas equações pode ser usada para simplificar as equações remanescentes, para as espécies em estado não-estacionário. A estequiometria das equações resultantes de balanço define o mecanismo global entre as espécies em estado não-estacionário (Peters, 1992).

Portanto, o mecanismo global depende da escolha das taxas de reação a serem eliminadas. A regra é que se deve escolher, para cada espécie, a maior taxa pela qual esta é consumida. Embora esta escolha possa ser arbitrária, por vezes, não tem nenhuma consequência no que diz como as equações de balanço para as espécies em estado não estacionário se apresentam.

Comparações entre o mecanismo reduzido e soluções numéricas para a fração molar das espécies e velocidade de queima apresentadas por Peters e Rogg (1993) demonstram que o método gera resultados satisfatórios para combustíveis de cadeia pequena: metano, etileno, acetileno e propano, porém representativos na combustão de hidrocarbonetos.

A análise assintótica será feita para a verificação dos mecanismos obtidos para o hidrogênio, metano, etileno, propano e *n*-heptano no Capítulo 4: Verificação dos Mecanismos Cinéticos Obtidos.

### 2.3.3. Método *Lumping*

O método *lumping* (Leung e Lindstedt, 1995) baseia-se na combinação (agrupamento) de várias espécies, formando uma pseudo-espécie única. As espécies são selecionadas de acordo com sua estrutura química ou reatividade.

As questões importantes nesta abordagem são:

- i) determinar quais espécies devem ser agrupadas;
- ii) classificar como as espécies selecionadas contribuem para a espécie agrupada, ou seja, definir a transformação *lumping*;
- iii) estimar parâmetros cinéticos para as espécies agrupadas.

A cinética de um sistema de reações com *n* componentes pode ser descrita da seguinte forma:

$$\frac{dy}{dt} = f(y), \quad (3)$$

onde *y* corresponde a um vetor de *n*-componentes e *f*(*y*) a um vetor de *n*-funções. Considera-se uma classe *lumping* linear por meio de uma matriz constante *M* (*ñ* x *n*). A transformação *lumping* é feita da seguinte forma:

$$\hat{y} = M y \quad (4)$$

onde *ŷ* representa *ñ* variáveis dimensionais agrupadas (Huang, 2005). O número de equações governantes para a dinâmica do sistema considerado é reduzido de *n* para *ñ*. A etapa mais importante é a determinação da matriz *M*, que indica quais componentes serão agrupados.

O método *lumping* é totalmente automático e aplicável a uma ampla gama de condições. Dependendo do nível de precisão exigido, mecanismos podem ser produzidos com diferentes níveis de redução. O método é, portanto, flexível e dependente da aplicação (Huang, 2005).

### 2.3.4. *Intrinsic Low-Dimensional Manifold (ILDM)*

A ideia básica do método ILDM (Warnatz *et al.*, 2001) é determinar as variáveis “rápidas” e “lentas” por uma decomposição do auto-espaço da matriz Jacobiana. Com isso, pode se representar mais variáveis químicas como uma função de um pequeno subconjunto de parâmetros (dado pelo vetor  $Z$ ) resolvendo

$$F(\psi) = \begin{pmatrix} Q_{fast}^T(\psi)S(\psi) \\ P(\psi, Z) \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

iterativamente com uma boa condição inicial. Aqui,  $Q_{fast}$  é a parte da decomposição de Schur,  $S(\psi)$  é o lado direito do sistema de ODE e  $P(\psi, Z)$  é a parametrização, que ajusta os parâmetros de  $Z$  (Reinhardt *et al.*, 2005). Neste procedimento, o vetor de estado consiste da temperatura, pressão, fração de mistura e as frações de massa das espécies químicas. A equação (7) é resolvida para diferentes parâmetros  $Z$ .

ILDMS de hidrocarbonetos de cadeias maiores ainda não são descritas na literatura devido ao aumento da rigidez do mecanismo da reação causado pelo crescente número de átomos de  $C$  no combustível (Correa *et al.*, 2000).

Para o sucesso da implementação do método ILDM duas sub-tarefas surgem:

- i. a geração eficiente do mecanismo de redução definido em todo o domínio;
- ii. a projeção das equações governantes na dinâmica do sistema reduzido.

Quanto à primeira tarefa, apesar das muitas vantagens da geração de *ILDM* automática de modelos de redução surgem alguns inconvenientes. Ou seja, a *ILDM* não existe em todos os pontos do domínio de interesse no espaço de estado. Isso significa que a dinâmica do sistema não pode ser reduzida pela *ILDM* em algumas partes ou em alguns sub-domínios no espaço de estado (Bauer *et al.*, 2006). Através de cálculos relativamente simples Bykov e Maas (2001) obtiveram uma boa concordância assintótica da região construída com uma solução completa do sistema.

A implementação do algoritmo numérico para construir a *ILDM* nem sempre é fácil, porque a projeção das equações de conservação no espaço de *ILDM* é necessária. Outro problema difícil e fundamental da redução do modelo é o acoplamento de transporte molecular com os processos de termoquímica, normalmente resolvido negligenciando tal interação, ou por metodologias que implicam em ignorar o acoplamento localmente, no tempo ou no espaço. Nestes casos, a interação e a

influência do transporte molecular não são levadas em conta no modelo reduzido (Bykov e Maas, 2010).

### **2.3.5. Reaction-Diffusion Manifold (REDIM)**

Este método baseia-se na estrutura multi-escalar dos fluxos reativos e na hipótese de decomposição do sistema dinâmico em modos (ou processos) rápidos e lentos. Por hipótese, os modos rápidos relaxam rapidamente, deixando o sistema global ser governado apenas por modos lentos. Como resultado, somente algumas poucas variáveis (variáveis de progresso) são necessárias para descrever o sistema dinâmico. Mais ainda, a redução da dimensão do sistema através da remoção dos modos rápidos diminui a rigidez do sistema, o que facilita as simulações numéricas.

Diferentemente de muitos métodos de redução de mecanismos, o *REDIM* trata diretamente o acoplamento do transporte molecular com os processos termoquímicos. Esta é sua maior vantagem, a qual fornece uma aproximação apropriada para todo o espaço de estado físico. Mais ainda, *REDIM* permite uma extensão para dimensões maiores e, portanto, permite trabalhar com problemas onde o método *Flamelet*, cuja ideia básica é que um elemento de chama instantânea incorporado em um fluxo turbulento tem estrutura de uma chama laminar (Peters, 1992), falha em descrever com precisão o complexo acoplamento do transporte químico (Konzen, 2010). O aperfeiçoamento de *ILD*M resultou na técnica *REDIM* (Bykov e Mass, 2007).

O espaço de *Reação-Difusão* reduz-se a um sistema de equações reativo-difusivo, que descreve a dinâmica do sistema original após as reações mais rápidas atingirem um estado quase-estacionário. O método representa uma extensão do método *Intrinsic-Low-Dimensional-Manifolds (ILD*M). O método *REDIM* tem vantagem sobre o método *ILD*M, de não considerar a reação como ocorrendo de forma isolada, mas considera também processos de transporte e difusão, bem como sua interação. Enquanto o *ILD*M tem um gama limitada de definição, que restringe o seu uso prático, tabelas construídas com o método *REDIM* são mais abrangentes (Anker *et al.*, 2008).

## 2.4. Método de redução proposto

O método desenvolvido neste trabalho corresponde à Técnica de Redução baseada em condições de Regime permanente e Equilíbrio (TRRE). Um dos parâmetros a ser considerado no mecanismo cinético e na modelagem utilizada é a taxa específica das reações ( $k$ ), que é fortemente dependente da temperatura. O caráter não-linear da temperatura pode ser descrito pela função exponencial (lei de Arrhenius) expressa na equação (6):

$$k = B \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

onde  $B$  é o fator de frequência,  $E$  a energia de ativação da reação considerada,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

Com base em medições mais precisas, a dependência com a temperatura é introduzida no modelo que leva à seguinte expressão de Arrhenius modificada para a taxa específica ( $k$ ) representada pela equação (7) (González, 2007; Peters e Rogg, 1993; IUPAC):

$$k = BT^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

onde  $n$  é o expoente da temperatura. Os parâmetros que aparecem nesta equação, chamados coeficientes de taxa, quando aplicados em reações globais são parâmetros ajustados, enquanto que, para reações elementares, têm significado físico. Neste caso, a energia de ativação corresponde a uma barreira de energia que deve ser superada durante a reação. O fator pré-exponencial  $B$  ou  $BT^n$  pode ser associado a uma meia-vida de uma molécula ativada a uma taxa de colisão para reações unimoleculares e bimoleculares, respectivamente.

Na redução sistemática utilizada, a temperatura não possui grande influência, pois para os combustíveis estudados a diferença na ordem dos valores da taxa específica das reações elementares consideradas não varia consideravelmente a ponto de modificar o mecanismo global.

### 2.4.1. Metodologia proposta para a obtenção e verificação dos mecanismos reduzidos

A identificação das espécies intermediárias em estado estacionário é feita através da comparação dos valores da magnitude da taxa específica (Eq. 10) de produção e consumo dessas espécies.

O mecanismo “esqueleto” usado como base para a obtenção de mecanismos de redução de hidrocarbonetos  $C_1$ - $C_3$  foi desenvolvido por Peters (1992). Para hidrocarbonetos de cadeia  $C_4$  o mecanismo completo foi obtido de Frolov (2006). Para obter o mecanismo de redução de gás butano foi utilizado o mecanismo completo de hidrocarbonetos  $C_5$  mostrados por Basevich (2009). Utilizou-se o mecanismo completo de hidrocarbonetos  $C_6$  apresentado por Westbrook *et al.* (2008). Finalmente, para hidrocarbonetos  $C_7$  o mecanismo para o  $C_6$  foi complementado com o mecanismo de Gütersloh (2001). Estes mecanismos foram agrupados na Tabela A1, contida no Apêndice. O termo “esqueleto” deve-se ao fato de que o mecanismo apresentado consta somente de algumas reações elementares, que descrevem adequadamente a combustão de hidrogênio, já sendo reduzido anteriormente.

Para a verificação dos mecanismos obtidos foi realizada a comparação com dados experimentais encontrados na literatura com simulações do perfil da fração de massa ( $Y_i$ ) de  $CO_2$  e  $H_2O$ . Utilizou-se a equação do modelo *Flamelet* ou Redim 1D para a espécie  $i$  (Peters, 1992), escrita para a fração de mistura  $Z$  como

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \dot{w}_i + \frac{\chi}{2Le_i} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \quad (8)$$

onde  $w_i$  representa a taxa de reação de cada espécie  $i$ , ou seja,  $\dot{w}_i = \nu_i Y_F Y_{O_2} e^{-E/RT}$ ,  $Y_F$  é a fração de massa do combustível,  $Y_{O_2}$  a fração de massa do oxidante,  $\chi$  a taxa de dissipação escalar,  $Z$  a fração da mistura,  $Le_i$  o número de Lewis de cada espécie  $i$ ,  $E$  a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

O conceito *Flamelet* para a combustão não pré-misturada descreve a interação da química com a turbulência no limite de reações rápidas (número de Damköhler alto). A combustão é assumida ocorrer em lâminas finas com estrutura interna chamada *Flamelet*. A chama turbulenta em si é tratada como um conjunto de *Flamelets* laminares, que são incorporados ao campo de fluxo. A principal vantagem do modelo *Flamelet* é que, embora a informação dos processos de transporte molecular e reações



elementares cinéticas são incluídos, a resolução numérica em pequenas escalas de tempo não é necessária (é modelada). Isso evita problemas de resolução cinética altamente não-lineares em áreas de fluxo flutuante e torna o método muito robusto.

Como verificação também foi utilizado o método da análise assintótica desenvolvido por Peters (1992). Foi feita a análise assintótica para o hidrogênio, metano, etileno, propano e *n*-heptano a fim de comparar os resultados obtidos através do método desenvolvido neste trabalho.

Na Tabela 1 faz-se uma comparação entre os métodos analisados.

Tabela 1: Comparação de vantagens e desvantagens de métodos de redução.

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>CSP</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Pode ser automatizado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Devido ao alto custo, sua aplicação torna-se inviável.</li> </ul>
<b>Análise Assintótica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Pode ser automatizado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– As reações eliminadas são arbitrárias.</li> </ul>
<b>Lumping</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Totalmente automático;</li> <li>– Aplicável a uma ampla gama de condições;</li> <li>– É possível obter diferentes níveis de redução.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Não permite a visualização da importância de cada espécie.</li> </ul>
<b>ILDm</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Método matematicamente simples;</li> <li>– Pode ser automatizado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Exige o uso de diferentes dimensões (2D e 3D).</li> <li>– Dificil implementação de seu algoritmo;</li> <li>– Problemática no acoplamento de transporte molecular com os processos de termoquímica.</li> </ul>
<b>REDIM</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Permite trabalhar com problemas onde o método <i>Flamelet</i> falha em descrever acoplamento do transporte químico;</li> <li>– Não considera a reação como ocorrendo de forma isolada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custo computacional elevado.</li> </ul>
<b>TRRE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Permite a visualização da rota preferencial do mecanismo;</li> <li>– Considera a importância de cada espécie no mecanismo;</li> <li>– Não é influenciado por outros fatores (pressão, temperatura,...).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Dificil automatização;</li> <li>– Demora na obtenção dos mecanismos.</li> </ul>

### 3. DADOS EXPERIMENTAIS

Encontram-se na literatura dados experimentais de chamas piloto, porém tais informações apresentam-se em quantidade limitada, dificultando a comparação com as simulações estudadas neste trabalho. A seguir são apresentados dados experimentais para chamas de metano, propano e *n*-heptano.

#### 3.1. Metano

Barlow e Frank (2009) apresentaram dados experimentais de uma chama piloto de metano, chama *Sandia D*. O jato de fluido da chama é uma mistura de três partes de ar e uma parte de metano em volume. Esta mistura reduz significativamente problemas de interferência de fluorescência da ocorrência de fuligem, permitindo obter mais acuracidade nas medições realizadas. A chama Sandia D possui um baixo grau de extinção local devido ao seu baixo número de Reynolds (22400). Os dados são mostrados a seguir na Figura 1.

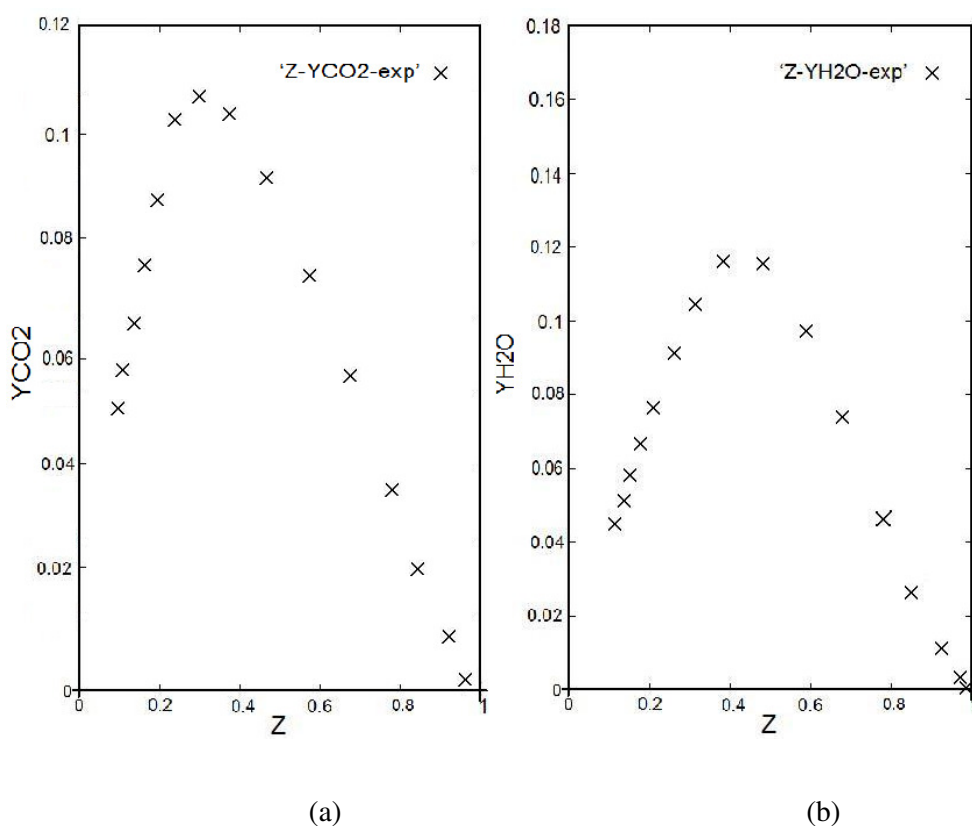


Figura 1: Dados experimentais da fração de massa de  $CO_2$  (a) e de  $H_2O$  (b) no espaço da fração de mistura para chama Sandia D.

### 3.2. Propano

Peters e Rogg (1993) apresentaram dados experimentais de Tsuji e Yamaoka para uma chama difusiva de propano/ar com taxa de deformação  $a = 150 / s$  e 1 bar de pressão, valor de fração de mistura estequiométrico de 0,0601. Os dados são mostrados a seguir na Figura 2.

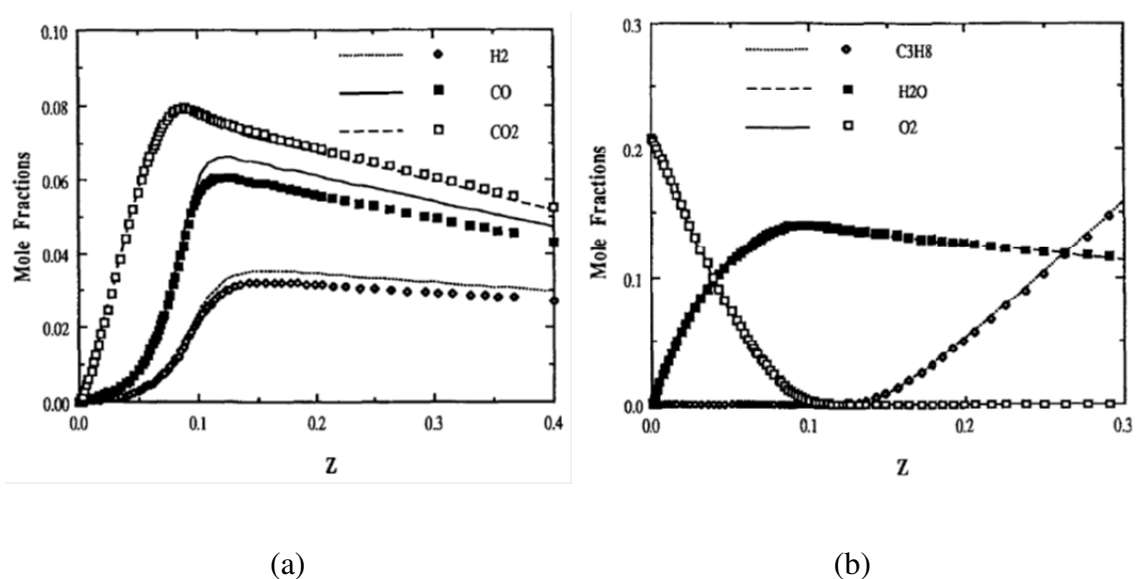


Figura 2: Dados experimentais da fração de massa de  $CO_2$  (a) e de  $H_2O$  (b) no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de propano.

### 3.3. *n*-Heptano

Com o intuito de discutir sobre a análise de fluxos com dispersão (sprays), e a avaliação de análise com medidas, Faeth (1987) apresentou dados experimentais de Bilger (1977) para uma chama difusiva de *n*-heptano/ar, os quais estão presentes na Figura 3, a seguir.

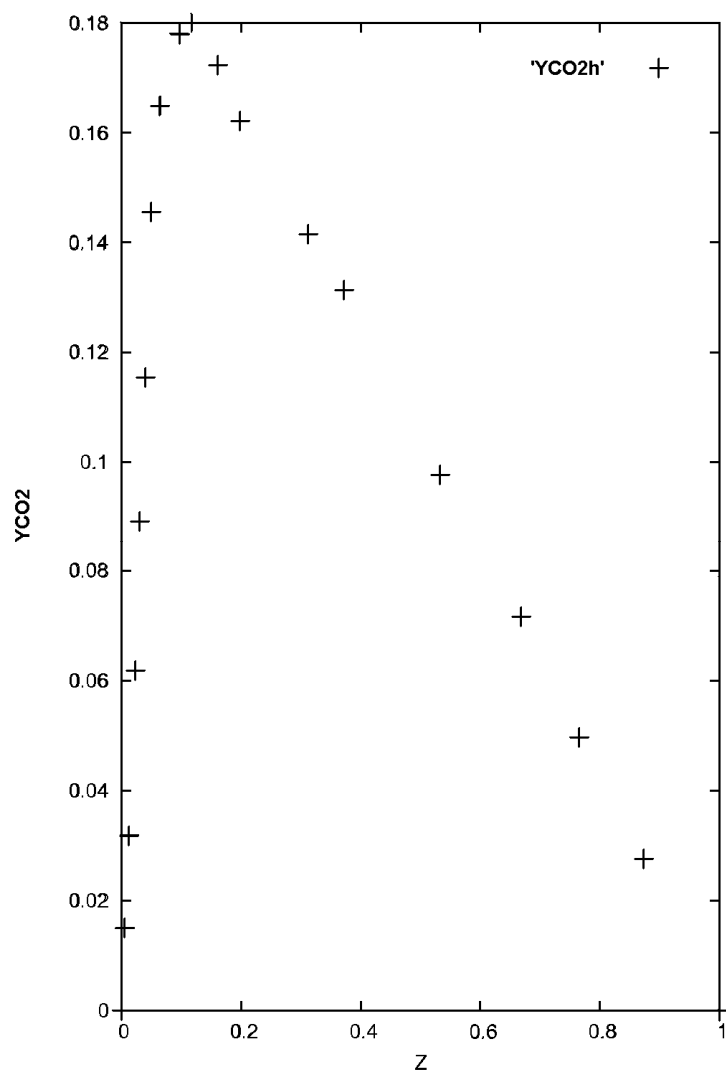


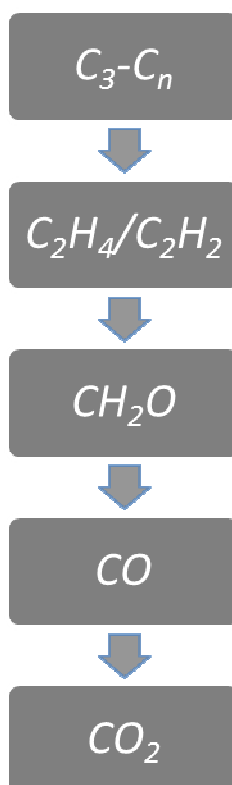
Figura 3: Dados experimentais da fração de massa de  $CO_2$  no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de  $n$ -heptano.

## 4. CONSTATAÇÕES

Através da revisão bibliográfica, foram realizadas constatações experimentais importantes a serem consideradas na combustão de hidrocarbonetos, as quais são apresentadas a seguir:

- A oxidação de hidrocarbonetos  $C_1-C_2$  desempenha um papel principal;
- No mecanismo de combustão de hidrocarbonetos  $C_3-C_n$  a questão é quão rápido  $C_2H_4$  e  $CH_2O$  são formados, justificando o estudo;
- $CO$  é oxidado quase que exclusivamente por  $OH$  e convertido em  $CO_2$  através de um processo lento;
- As reações de  $H$ ,  $O$  e  $OH$  com  $CH_2O$  representam o seu consumo;
- As reações de  $H$ ,  $O$  e  $O_2$  com  $CHO$  tem um caráter terminal;
- $CH$  é uma das espécies mais reativas na combustão de hidrocarbonetos;
- Há pequena concentração de  $O$  em chamas.

Podem-se resumir tais constatações afirmando que a maioria dos hidrocarbonetos apresenta um caminho reacional preferencial semelhante, mostrado no esquema a seguir:



## 5. MECANISMOS CINÉTICOS REDUZIDOS OBTIDOS

A seguir são mostrados os mecanismos obtidos utilizando a hipótese de estado estacionário para algumas espécies. As etapas globais devem descrever os principais caminhos do processo de combustão. Os resultados são apresentados separadamente para o hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etileno, acetileno, etano, propano, butano, pentano, hexano e *n*-heptano.

### 5.1. Hidrogênio

O hidrogênio pode ser uma promessa importante como combustível complementar para melhorar o desempenho e as emissões de motores a faísca e motores de compressão (diesel). O hidrogênio tem a capacidade de queimar em razões de equivalência (proporção combustível/ar) extremamente baixas (Wall, 2008).

O uso de combustível com alto conteúdo de hidrogênio, não só reduz a produção de certos poluentes, como também aumenta a utilização de seu conteúdo de alta energia na forma de combustível. O hidrogênio apresenta alta reatividade e velocidade de chama elevada. Alto teor de hidrogênio, em combinação com outros gases como o  $CO_2$  e o  $CH_4$ , em mistura de gases que contém quantidades variáveis de  $CO$  e  $H_2$ , tem sido usado como intermediários na criação de gás natural sintético (GNS) (Goswami *et al.*, 2008).

O mecanismo “esqueleto” utilizado para a combustão do hidrogênio é composto pelas reações elementares da Tabela 2. A cinética química de oxidação de hidrogênio, envolvendo apenas  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  e  $H_2O_2$ , do ponto de vista de reação global, não é mais do que um mecanismo de seis etapas, com dois átomos (ou elementos) presentes nas equações de conservação para as oito espécies químicas. Em outras palavras, embora haja muito mais reações químicas elementares, há apenas seis equações diferenciais independentes para a conservação das espécies com termos diferentes de zero (Fernández-Galisteo *et al.*, 2009). Vários mecanismos que tem menos de 6 passos tem sido propostos na literatura.

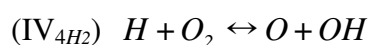
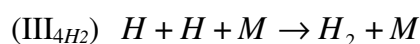
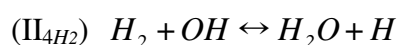
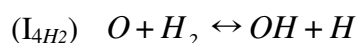
Tabela 2: Constantes da taxa  $k = BT^n \exp(-E/RT)$  das reações elementares de combustão de  $H_2$ .

Nº	Reação	$B$ mol/(cm <sup>3</sup> .s.K <sup>n</sup> )	$n$	$E$ kJ/mol	$k$ (900 K) mol/(cm <sup>3</sup> .s)
1d	$O_2+H \rightarrow OH+O$	$2.000 \times 10^{14}$	0.00	70.30	$1.6626 \times 10^{10}$
1i	$O+OH \rightarrow O_2+H$	$1.568 \times 10^{13}$	0.00	3.52	$9.7959 \times 10^{12}$
2d	$O+H_2 \rightarrow OH+H$	$5.060 \times 10^{04}$	2.67	26.30	$1.1628 \times 10^{11}$
2i	$OH+H \rightarrow O+H_2$	$2.222 \times 10^{04}$	2.67	18.29	$1.4894 \times 10^{11}$
3d	$H_2+OH \rightarrow H_2O+H$	$1.000 \times 10^{08}$	1.60	13.80	$8.4300 \times 10^{11}$
3i	$H_2O+H \rightarrow H_2+OH$	$4.312 \times 10^{08}$	1.60	76.46	$8.3885 \times 10^{08}$
4d	$OH+OH \rightarrow H_2O+O$	$1.500 \times 10^{09}$	1.14	0.42	$3.3079 \times 10^{12}$
4i	$H_2O+O \rightarrow OH+OH$	$1.473 \times 10^{10}$	1.14	71.09	$2.5700 \times 10^{09}$
5d	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	$2.300 \times 10^{18}$	-0.80	0.00	$9.9617 \times 10^{15}$
5i	$HO_2+M \rightarrow O_2+H+M$	$3.190 \times 10^{18}$	-0.80	195.39	$6.2989 \times 10^{04}$
6	$H+HO_2 \rightarrow OH+OH$	$1.500 \times 10^{14}$	0.00	4.20	$8.5570 \times 10^{13}$
7	$H+HO_2 \rightarrow H_2+O_2$	$2.500 \times 10^{13}$	0.00	2.90	$1.6968 \times 10^{13}$
8	$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O$	$6.000 \times 10^{13}$	0.00	0.00	$6.0000 \times 10^{13}$

**FONTE:** PETERS, N. *Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion*. Aachen, Germany, Ercoftac Summer School, 1992.

Verificou-se que a influência de reações que envolvem a espécie  $H_2O_2$  é insignificante para chamas laminares e na extinção, mas tornam-se importantes para a auto-ignição (Ströhle e Myhrvold, 2006).

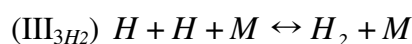
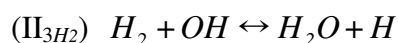
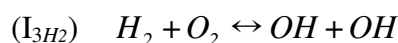
Ao identificar as reações com valores de taxas específicas maiores (5f, 6, 7 e 8), reconhece-se que a espécie  $HO_2$  está em estado estacionário. Assim, adicionando as reações 5f e 7, a espécie  $HO_2$  é eliminada e os seguinte esquema global de quatro etapas é obtido:





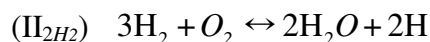
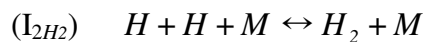
A reação (I<sub>4</sub>) corresponde à produção de  $H$  e  $OH$ . Este último está presente na reação (II<sub>4</sub>) reagindo com  $H_2$ , para a produção de  $H_2O$ . A etapa global (III<sub>4</sub>) corresponde à conversão de  $H$  em  $H_2$ , sendo esta uma importante fonte de  $H_2$ . Finalmente, a etapa global (IV<sub>4</sub>) mostra a oxidação do  $H$ , resultando em  $O$  e  $OH$ . Estas quatro etapas descrevem o esquema global na presença de três espécies intermediárias:  $O$ ,  $OH$  e  $H$ . As investigações mostram que as espécies  $OH$  e  $H$  são geralmente os radicais com as maiores concentrações na combustão de hidrogênio, e, em menor concentração, o radical  $O$  (Ströhle e Myhrvold, 2006).

Considerando que o oxigênio atômico não é importante para a descrição do processo de combustão, pois tal espécie está presente em baixa concentração, o esquema de 4 passos pode ser reduzido pela aplicação do pressuposto de estado estacionário para esta espécie. Para fazer isso, acrescentam-se as etapas (I<sub>4</sub>) e (IV<sub>4</sub>), resultando em:



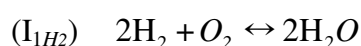
A reação (I<sub>3</sub>) mostra a oxidação de  $H_2$  para a produção de  $OH$ , que participa da reação (II<sub>3</sub>) para a produção de  $H_2O$ . A reação (III<sub>3</sub>) mostra a conversão de  $H$  obtido em (II<sub>3</sub>) em  $H_2$ . Observa-se que  $H_2$  é consumido em duas etapas (I<sub>3</sub> e II<sub>3</sub>).

Um mecanismo global de 2 etapas é obtido assumindo que  $OH$  está em estado estacionário, adicionando o passo (I<sub>3</sub>) ao dobro da etapa (II<sub>3</sub>) do mecanismo anterior. Resulta no mecanismo de duas etapas globais:



A reação reversível (I<sub>2</sub>) descreve a conversão de  $H$  em  $H_2$ . A etapa (II<sub>2</sub>) mostra a oxidação de  $H_2$  para produzir  $H_2$  e  $H$ , fechando o ciclo de reação. Átomos de  $H$  formados combinam-se para formar  $H_2$  (passo I<sub>1</sub>). A aproximação do mecanismo de dois passos com os dados experimentais é satisfatória segundo dados de Peters (1992).

Para o mecanismo global de 1 etapa,  $H$  é considerado estar em estado estacionário. O resultado é:



Esta etapa mostra a oxidação de  $H_2$  para produzir o produto principal desse processo de combustão,  $H_2O$ , apresentando a estequiometria correta de acordo com os princípios da cinética. Este mecanismo de uma etapa é utilizado para obter previsões razoáveis de limites para a deflagração, bem como bons resultados para as velocidades de deflagração sob condições próximas do limite de flamabilidade (Fernández-Galisteo *et al.*, 2009).

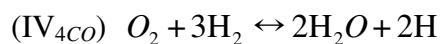
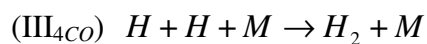
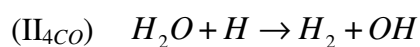
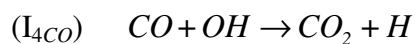
Nota-se que as reações no sistema  $H_2/O_2$  fazem parte da principal ramificação de cadeia no processo de ignição, ou para garantir a combustão em alta temperatura de hidrocarbonetos, que pode ser feito introduzindo  $H_2$  na chama.

## 5.2. Monóxido de Carbono (CO)

$CO$  aparece como um primeiro produto na oxidação de hidrocarbonetos, que posteriormente é lentamente convertido em  $CO_2$ . Na combustão de hidrocarbonetos  $CO$  é oxidado quase que exclusivamente por  $OH$  para formar  $CO_2$ . As reações de  $CO$  com  $HO_2$ ,  $O_2$  e  $O$  são muito lentas para desempenhar um papel importante na propagação das chamas.

O mecanismo cinético detalhado para a combustão de monóxido de carbono inclui as reações elementares da Tabela A1, localizada no Apêndice, mas desconsiderando as etapas de 11 a 14b, pois não há produção ou consumo de  $H_2O_2$  no processo de combustão.

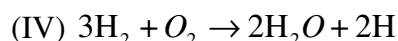
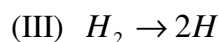
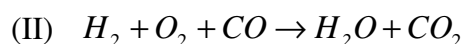
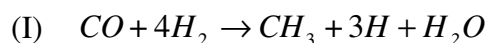
Além disso,  $HO_2$  e  $O$  podem ser considerados estar em estado estacionário, devido às altas taxas das reações 6, 7, 8, 9 e 10. Tais reações são eliminadas junto com as reações 17 e 5b, as quais são recombinações que não influenciam o mecanismo considerado. Para a combustão de monóxido de carbono, foram consideradas as 26 primeiras reações da Tabela A1, contida no Apêndice, ou seja, até a reação 18i. Então, o seguinte esquema global de 4 etapas é obtido:



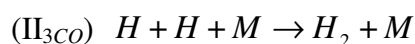
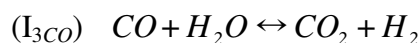
Note que em chamas de monóxido de carbono surge a cinética química do hidrogênio. Na prática, é necessário apenas adicionar as três espécies  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CHO$ , através de nove etapas elementares reversíveis adicionais (Saxena e Williams, 2006).

A etapa (I<sub>4</sub>) corresponde à reação 18f da Tabela A1, contida no Apêndice, ao consumo de  $CO$  para formar  $CO_2$ . A etapa (II<sub>4</sub>) é a reação 3b, onde ocorre decomposição do  $H_2O$  para formar  $H_2$ . A etapa (III<sub>4</sub>) é equivalente à reação 15 e foi obtida pela adição de duas reações com baixas taxas específicas (5f e 7) sendo, portanto, um passo importante no esquema global. A etapa (IV<sub>4</sub>) é dada pela adição das reações 1f e 2f com o dobro da reação 3f, mostrando a oxidação de  $H_2$ .

Este mecanismo é parecido com o desenvolvido por (Zambon e Chelliah, 2007).



A partir do esquema de quatro etapas obtido, elimina-se a espécie  $OH$  por considerá-la em estado estacionário. Para isto, os passos (I<sub>4</sub>) e (II<sub>4</sub>) são adicionados, levando a:



A etapa (I<sub>3</sub>) mostra a decomposição do  $H_2O$ . A reação (II<sub>3</sub>) mostra a principal fonte de  $H_2$  através da recombinação de átomos de  $H$ , enquanto o passo (III<sub>3</sub>) corresponde à oxidação de  $H_2$  para formar  $H_2O$  e  $H$ .  $H_2O$  e  $H_2$  estão relacionados (reagente/produto) em duas etapas (III<sub>3</sub> e I<sub>3</sub>), o que indica que este mecanismo pode ser submetido a mais um nível de redução. Este mecanismo de 3 passos globais também foi obtido por Peters (1992), tendo uma boa aproximação com os dados experimentais.

### 5.3. Metano

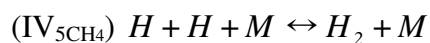
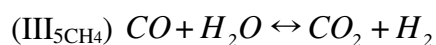
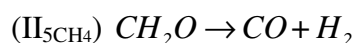
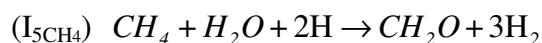
O metano é o combustível hidrocarboneto mais simples e sua combustão possui entalpia elevada. No entanto, seu uso em sistemas de propulsão de alta velocidade é um desafio devido ao seu longo tempo de atraso de ignição. A adição de mais espécies reativas (por exemplo, hidrogênio) é necessária para melhorar suas características de ignição (Safta e Madnia, 2006).

O metano exibe certas características que são diferentes de todos os outros hidrocarbonetos. Tabelas de energia de ligação mostram que a primeira quebra da ligação *C-H* no metano é várias quilocalorias maior do que outras, e certamente maior que a segunda ligação *C-H* em um hidrocarboneto de cadeia maior. Em baixas temperaturas, até mesmo o ataque do radical oxigênio é relativamente lento (Ronchetti, 2008).

Para a combustão de metano, foram consideradas as 53 primeiras reações da Tabela A1, contida no Apêndice, ou seja, até a reação 40i.

A ideia básica para a obtenção de mecanismos reduzidos de metano é que os hidrocarbonetos são atacados por *H*, *O* e *OH* nos primeiros passos. As reações de  $CH_4$  com radicais  $HO_2$  e outros são relativamente pouco importantes para a propagação das chamas por causa da baixa concentração de  $HO_2$  e da alta energia de ativação da decomposição térmica do metano.

Pelo grande número de espécies e de reações elementares, um mecanismo de 5 passos globais foi desenvolvido. As espécies  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $O$  foram consideradas estar em estado estacionário, chegando as 5 etapas seguintes:



onde *M* corresponde a um radical.

Observando os passos (I<sub>5</sub>) e (II<sub>5</sub>), verifica-se que a espécie  $CH_2O$  não foi considerada estar em estado estacionário, pois é produzida rapidamente, e consumida

lentamente. Isto indica que a concentração de  $CH_2O$  é suficientemente alta para dar relevância a esta espécie no mecanismo de reação. Logo, o consumo do combustível monóxido de carbono não pode simplesmente ser modelado pelo ataque molecular do oxigênio do metano, mas também depende da oxidação de formaldeído.

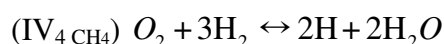
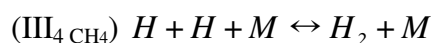
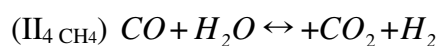
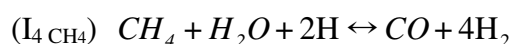
A espécie  $CH_2O$  mostrou-se mais relevante do que  $CH_3$ , pois esta última participa de inúmeras reações competitivas, sendo consumida de forma significativa. Este fato contraria alguns autores (Peters, 1992) os quais preferem manter  $CH_3$  ao invés de  $CH_2O$ , atribuindo-lhe mais importância.

Neste caso foi considerado que a oxidação de metano ocorre através de um mecanismo  $C_1$ , onde o formaldeído reage com  $OH$  para formar  $HCO$ ; este radical dissocia com a ajuda de  $M$  para o  $CO$  e é oxidado essencialmente por  $OH$  (Romero, 1998).

Os intermediários mais importantes são  $H_2$  e  $CO$ , pois estes estão presentes nas reações mais lentas. O radical  $H$  manteve-se no mecanismo, pois aparece na iniciação do mecanismo através da reação  $H+O_2 \rightarrow O+OH$ . Esta reação compete com  $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ , a qual é desconsiderada pela hipótese de seu produto,  $HO_2$ , estar em estado estacionário.

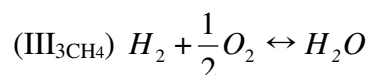
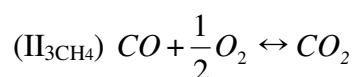
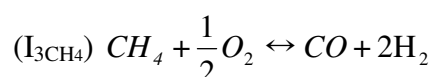
Embora o  $H$  apareça em concentrações que são comparáveis às de  $O$  e  $OH$ , sua difusividade é cerca de cinco vezes maior, levando a uma taxa de transporte que pode ser comparável às taxas químicas do  $H$  atômico na parte anterior da zona de reação (Fernández-Galisteo *et al.*, 2009; Leroy *et al.*, 2008). Por isso é necessário manter o  $H$  como uma espécie em estado não-estacionário, devido ao seu grande coeficiente de difusividade.

Os passos (III<sub>5</sub>), (IV<sub>5</sub>) e (V<sub>5</sub>) são análogos aos passos (I<sub>3</sub>), (II<sub>3</sub>) e (III<sub>3</sub>) do mecanismo de 3 passos para a combustão de monóxido de carbono, mostrado anteriormente. Considerando-se o  $CH_2O$  em estado estacionário, somam-se os passos (I<sub>5</sub>) e (II<sub>5</sub>) anteriores, originando um mecanismo de 4 etapas:



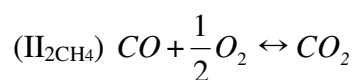
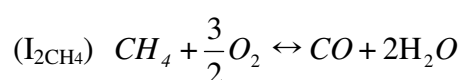
Neste mecanismo, também apresentado por <sup>b</sup>Martins *et al.* (2010), a etapa (I<sub>4</sub>) mostra o consumo de  $CH_4$  para a formação de dois intermediários principais do mecanismo,  $CO$  e  $H_2$ . Nota-se que  $H_2$  é formado em três das quatro etapas, logo esta espécie é um importante intermediário para o próximo nível de detalhamento. Peters (1993) também obteve este mecanismo, utilizando análise assintótica. Além disso, os resultados do caminho principal para a oxidação de metano apresentam-se de acordo com Peters e Rogg (1993).

O mecanismo de 3 etapas é obtido após considerar  $H$  em estado estacionário:



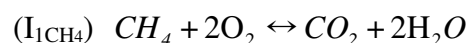
A etapa (I<sub>3</sub>) é obtida pela adição de duas vezes a etapa (I<sub>4</sub>) com a etapa (III<sub>4</sub>) e etapa (IV<sub>4</sub>) apresentada anteriormente. A etapa (I<sub>3</sub>) é obtida adicionando duas vezes a etapa (II<sub>4</sub>) e (III<sub>4</sub>) do mecanismo de 3 etapas mostrados anteriormente. As três reações globais tiveram seus coeficientes divididos por 2. Este mecanismo global mostra uma sequência de oxidações das espécies presentes.

Considerando que o  $H_2$  encontra-se em estado de equilíbrio, ele tem duas etapas a nível global. Para isso, adiciona-se o passo (I<sub>3</sub>) a duas vezes o passo (III<sub>3</sub>), resultando:



A etapa (I<sub>2</sub>) descreve a oxidação do metano para a produção de  $CO$  e  $H_2O$ . A etapa 2 descreve a oxidação de  $CO$  a  $CO_2$ . Este mecanismo global considera  $CO$  como uma espécie intermediária importante, fato justificado pelas reações lentas envolvendo esta espécie. Cerca de um terço do total de calor é liberado pela reação (II<sub>2</sub>), de modo que a oxidação do  $CO$  é fundamental para o movimento auto-sustentado da chama (Sánchez *et al.*, 2000).

Finalmente, somando as duas etapas do mecanismo anterior, uma etapa global é obtida

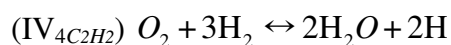
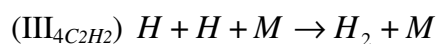
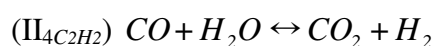
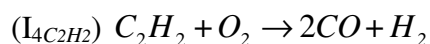


e esta mostra a oxidação do  $CH_4$ , produzindo  $CO_2$  e  $H_2O$ , como esperado.

## 5.4. Acetileno

Tem sido demonstrado em várias publicações que a formação de acetileno é uma condição prévia para a formação de fuligem nas chamas ricas de hidrocarbonetos. Assim, os estudos de chamas de acetileno estão relacionados com o estudo do crescimento de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e formação de fuligem (Peters, 1993). Vale ressaltar que, ao fazer a modelagem da queima, considera-se que as espécies poluentes, ou seja,  $NO_x$  e fuligem, são consideradas em um conjunto separado das demais espécies. Por este motivo não estão presentes nos mecanismos cinéticos estudados neste trabalho.

O subconjunto de reações químicas utilizadas constitui um mecanismo completo  $C_1 - C_2$  com a adição de formação e consumo de  $C_3H_3$ . Para fazer a redução do mecanismo cinético do acetileno, as espécies consideradas em estado estacionário são  $C_2H$ ,  $CHCO$ , bem como  $O$ ,  $OH$  e  $HO_2$ , levando em conta as considerações feitas para os mecanismos anteriores. Obtém-se assim um mecanismo de 4 etapas, mostrado a seguir:



Percebe-se que três reações são a base para a representação do processo de combustão: consumo de  $CO$ , recombinação de  $H$  para a formação de  $H_2$  e a formação de  $H_2O$  pela reação de  $O_2$  e  $H_2$ . Isto se justifica pela repetição de sua ocorrência nos mecanismos apresentados.

Ao contrário do metano, a formação de  $CO$  ocorre pela oxidação do combustível. Isto se deve ao fato de que as reações de combustível e oxigênio são mais importantes do que as de combustível e vapor d'água, no caso do acetileno. Peters (1992) afirma que a reação de quebra de cadeia mais importante em chamas de acetileno

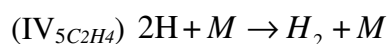
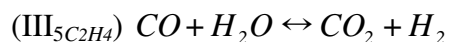
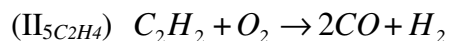
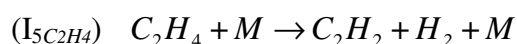
envolve  $HO_2$ , e a descrição do mecanismo de  $H_2-O_2$  é diferente de outros hidrocarbonetos; é mais parecida com a de chamas de hidrogênio.

## 5.5. Etileno

O etileno é um hidrocarboneto simples e de fácil manuseio, mas de alta energia, que tem sido amplamente utilizado em testes de motor de combustão supersônica para simular as propriedades provenientes do craqueamento endotérmico de hidrocarbonetos superiores, como o JP-7 (*Jet Propelente 7*), uma mistura composta principalmente por hidrocarbonetos, incluindo alcanos, cicloalcanos, alquilbenzenos e naftênicos, com adição de fluorocarbonetos para aumentar as propriedades de lubrificação (Hitch e Lynch, 2009).

O etileno é um intermediário importante nas reações de hidrocarbonetos superiores (Lu *et al.*, 2006). A oxidação de etileno pode ser um ponto de partida para a compreensão da formação de precursores de fuligem (Faravelli *et al.*, 1998). O etileno é um precursor de compostos aromáticos e partículas de fuligem através da formação de acetileno (Delfau *et al.*, 2007).

A primeira consideração feita para a redução do mecanismo do acetileno é que as conversões de etileno e de acetileno possuem grande influência no processo cinético. Deste modo, considerando que as espécies  $C_2H_3$ ,  $CHCO$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  e  $CHO$  estão em estado estacionário, gera-se um mecanismo de 5 etapas globais, mostrado na sequência:



Nota-se que o etileno se converte em acetileno, como já indicado; esse combustível se oxida para formar  $CO$ . Este procedimento mostra que  $C_2H_2$  é consumido lentamente e deve permanecer no mecanismo. Isso confirma que o método desenvolvido representa o processo de combustão de forma adequada. O consumo dessa

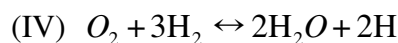
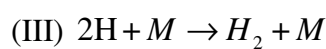
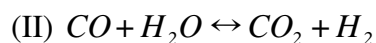
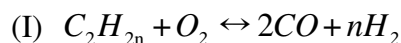


espécie é representado no passo (II<sub>5</sub>), produzindo  $CO$ , que é consumido no passo (III<sub>5</sub>) para a produção de  $CO_2$ .

Delfau *et al.* (2007) afirmam que o consumo de etileno gera intermediários  $C_2$  da reação com  $O$ ,  $OH$  e  $H$  ou espécies  $C_1$  pela adição de  $O$  ou  $OH$  na ligação dupla seguido por uma rápida decomposição. De acordo com Hua *et al.* (2005), a reação unimolecular de etileno tem três direções dominantes, ou seja, isomerização ao radical  $CH_3CH$ , decomposição para  $H_2 + C_2H_2$  e  $H + C_2H_3$ .

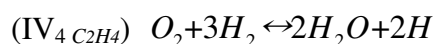
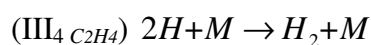
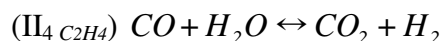
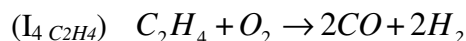
Resultados experimentais de Mintusov *et al.* (2009) demonstram que o acetileno é o produto dominante de dissociação de etileno em fluxos de nitrogênio-combustível, provavelmente pela colisão de elétrons,  $C_2H_4 + e^- \rightarrow C_2H_2 + H_2 + e^-$ , e por colisões com as moléculas de nitrogênio eletronicamente excitado.

Peters (1993) propõe um mecanismo padrão de 4 passos para hidrocarbonetos  $C_2$ :

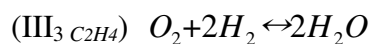
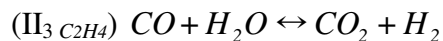
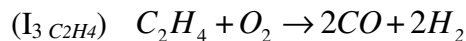


onde  $n=2$  para etileno e  $n=3$  para etano. Este mecanismo confirma o resultado deste trabalho para o etileno.

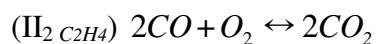
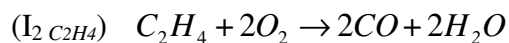
O etileno é consumido principalmente pelo ataque do radical  $H$  para produzir radical vinil. Reações com radicais  $O$  e  $OH$  representam apenas uma fração do consumo de etileno (Leung e Lindstedt, 1995; Carriere *et al.*, 2002). Considerando a espécie  $C_2H_2$  em estado estacionário é possível chegar ao mecanismo de quatro etapas proposto por Peter (1992):



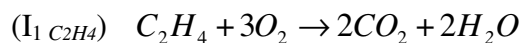
Considerando a espécie  $H$  em estado estacionário, obtém-se um mecanismo de 3 etapas, mostrado abaixo:



Fazendo a hipótese de estado estacionário para  $\text{H}_2$ , chega-se a um mecanismo cinético de duas etapas, mostrado a seguir:



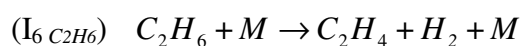
Finalmente, considerando  $\text{CO}$  em estado estacionário, obtém-se um mecanismo de uma etapa global, mostrado em seguida:

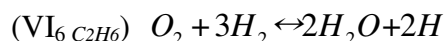
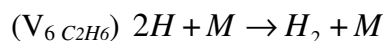
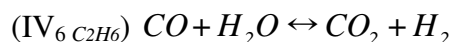
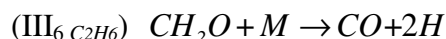
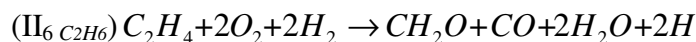


Isto mostra que foi possível chegar à reação global de uma etapa que representa corretamente a oxidação de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

## 5.6. Etano

Para desenvolver o mecanismo reduzido do etano, as espécies  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{CHCO}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  e  $\text{HO}_2$  foram consideradas estar em estado estacionário. Neste caso, as espécies  $\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  desempenham papéis fundamentais, acarretando a necessidade de o mecanismo ser representado por 6 etapas globais, mostradas a seguir:





Diferentemente do etileno, a espécie  $C_2H_2$  não está presente no esquema global, pois a espécie  $CH_2O$  se sobrepõe com sua concentração mais alta, envolvendo taxas específicas mais elevadas. O mecanismo apresentado para o etano é confirmado pelo mecanismo padrão para hidrocarbonetos  $C_2$ , mencionado anteriormente, apresentado por Peters (1992).

Salienta-se que é possível fazer uma analogia do etano com etanol, diferenciando apenas por um átomo de  $O$ . Estudos de Vaz e de Bortoli (2010) confirmam tal semelhança, obtendo mecanismos com os mesmos intermediários apresentados no mecanismo mostrado neste trabalho.

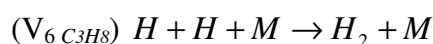
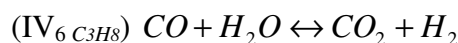
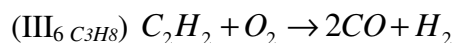
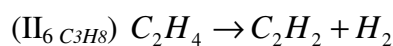
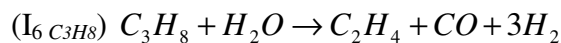
## 5.7. Propano

O propano é o mais simples hidrocarboneto que é empregado como combustível para motores do tipo jato; a sua termoquímica e suas propriedades de combustão refletem mais os maiores hidrocarbonetos do que o metano ou o etano (Curran *et al.*, 2004).

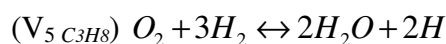
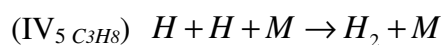
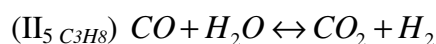
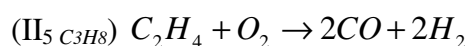
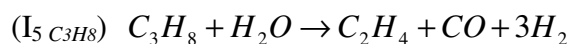
Devido ao seu baixo preço, o propano é muitas vezes usado como combustível de referência para combustão de hidrocarbonetos. A combustão da maioria dos combustíveis de hidrocarbonetos complexos procede através de uma decomposição rápida para pequenos fragmentos de hidrocarbonetos  $C_1$ - $C_3$  e sua subsequente oxidação. Portanto, a oxidação de hidrocarbonetos, tais como o metano e o propano fornece a maior parte das informações necessárias para compreender a cinética da combustão dos hidrocarbonetos comumente usados como combustíveis (Peter, 1992).

O caminho preferencial proposto para a reação de combustão de gás propano ignora as reações de propano com  $O$  e  $OH$ , e também com as reações de  $OH$  e  $CH$ . Além disso, desconsideram-se as reações de  $C_3H_7$ ,  $C_3H_5$  e  $C_3H_4$ , que conduzem a

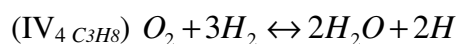
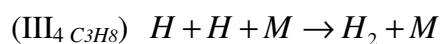
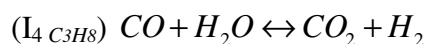
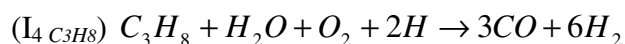
espécies de cadeia  $C_2$  de menor importância. Assumindo a hipótese de estado estacionário para o  $n\text{-}C_3H_7$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_3H_4$ ,  $CHO$  e  $OH$ , é obtido um mecanismo de 6 passos para o propano, que é mostrado a seguir:



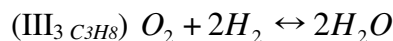
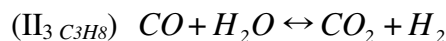
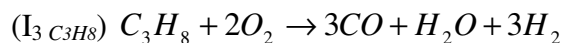
As reações de consumo de  $C_2H_4$  são relativamente lentas em comparação com as reações de formação dos mesmos, o que explica as concentrações relativamente altas de  $C_2H_4$ , fato também confirmado por Peters (1993). As espécies intermediárias do caminho principal para a oxidação de propano apresentam-se de acordo com Peters e Rogg (1993) e De Bortoli et al. (2010). Considerando que a espécie  $C_2H_2$  está em estado estacionário, obtém-se um mecanismo de 5 etapas globais, mostrados a seguir:



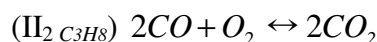
Para se obter um mecanismo de 4 etapas globais, considera-se a espécie  $C_2H_4$  em estado estacionário, resultando na sequência:



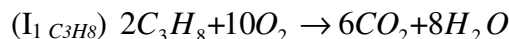
Obtém-se um mecanismo de 3 etapas globais, assumindo que  $H$  está em estado estacionário, como:



A fim de obter um mecanismo de 2 etapas globais, assume-se que  $\text{H}_2$  está em estado estacionário. Este mecanismo é indicado a seguir:



Finalmente, obtém-se uma etapa global para representar o processo de combustão do propano, considerando que o  $\text{CO}$  está em estado estacionário:

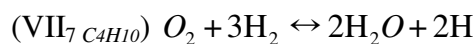
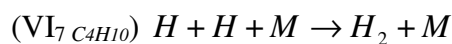
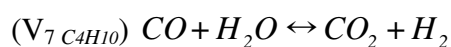
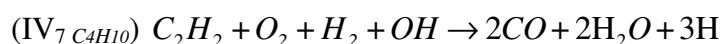
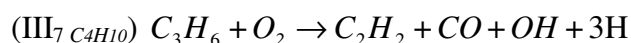
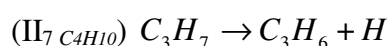
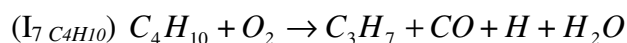


## 5.8. Butano

O combustível butano comercial é uma mistura de  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  e  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (Ogura *et al.*, 2007). Assim, compreender a cinética química da combustão do butano é de interesse para aplicações práticas e também por sua importância para a oxidação de hidrocarbonetos de ordem superior. Por exemplo, turbinas a gás estão em alta demanda na indústria de geração de energia. Apesar do butano não poder ser um combustível propriamente para uso, quantidades significativas de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  estão presentes no gás natural liquefeito (GNL). Assim, é necessário compreender a cinética química, para evitar problemas em sistemas de combustão de motores como o flashback (propagação devido a instabilidades na combustão), o *blow off* (desaparecimento da chama), e a auto-ignição indesejada (Healy *et al.*, 2010).

Para identificar as principais etapas da combustão do butano, considerou-se que o processo tem início com a decomposição térmica do combustível para a formação de

$H$  e  $C_4H_9$ . Para obter um mecanismo de redução para o butano,  $C_4H_9$ ,  $C_2H_3$ ,  $CH_3$ ,  $C_4H_8O$ ,  $CHCO$ ,  $CH_2$ ,  $CHO$  e  $CH_2O$  são considerados estar em estado estacionário. Assim, um mecanismo de 7 passos é obtido da seguinte forma:



Percebe-se que para o butano são necessários mais passos e mais espécies para descrever seu processo de combustão em relação aos combustíveis  $C_2$  mostrados anteriormente. Para grandes cadeias de hidrocarbonetos, tais como butano, a rota de oxidação via isômeros pode ser negligenciada, fato também mencionado por Frolov *et al.* (2006).

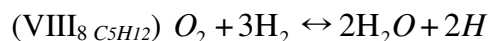
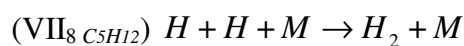
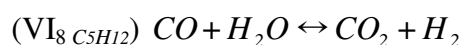
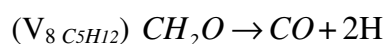
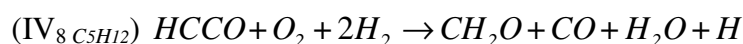
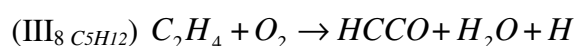
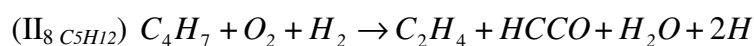
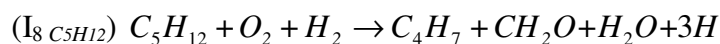
Ogura *et al.* (2007) confirmam o mecanismo mostrado no presente trabalho, afirmando que as relações de consumo global de  $C_4H_{10}$  para a formação de  $C_3H_7$ ,  $iC_4H_9$  e  $tC_4H_9$  são 44%, 40% e 15%, respectivamente. Estes radicais alquila,  $C_3H_7$ ,  $iC_4H_9$  e  $tC_4H_9$ , são decompostos rapidamente para a formação de  $C_3H_6$  e  $iC_4H_8$ , sendo que mais de 80% de butano é convertido para  $C_3H_6$ . O radical alila,  $C_3H_5$ , produzido em seguida é inerte devido a sua estabilização por ressonância (fenômeno causado pelo deslocamento de elétrons que não são fixos a átomo específicos ou a ligações de átomos, mas estão espalhados em vários átomos ou em suas ligações), confirmando sua ausência no mecanismo reduzido.

Frolov *et al.* (2006) afirmam que no caminho reacional preferencial do mecanismo de oxidação do  $n$ -butano, os radicais  $C_4H_9$  e  $C_4H_9O$  são análogos aos radicais do mecanismo de oxidação do propano:  $C_4H_9O_2$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_3H_7O$  e  $C_3H_7O_2$ . Este fato consolida os mecanismos desenvolvidos neste trabalho para tais espécies.

## 5.9. Pentano

Para reduzir o mecanismo do pentano, considerou-se a reação do combustível com  $H$  de grande importância, o que leva à produção de  $C_5H_{11}$ . Outras reações do combustível levam à produção insignificante de  $C_4H_9$ ,  $C_2H_5$  e  $C_3H_7$ ; portanto, essas espécies são descartadas no mecanismo.

Pelo método apresentado nesta dissertação, as espécies  $pC_4H_9$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_2H_2$  e  $CHO$  podem ser consideradas em estado estacionário resultando num mecanismo de 8 passos globais para o pentano, mostrado na sequência:



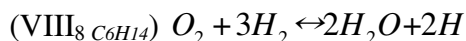
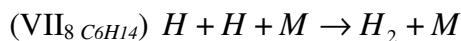
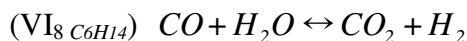
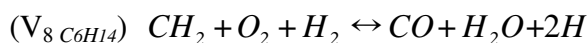
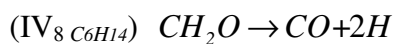
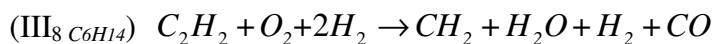
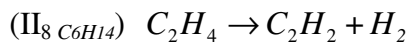
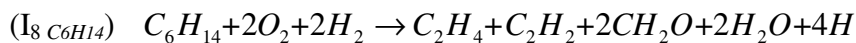
As reações de decomposição de pentano formando isômeros de  $C_5H_{11}$  foram desconsideradas, pois são menos relevantes do que as espécies  $CH_3$  e  $C_4H_9$ , as quais estão presentes na rota preferencial de reação.

No mecanismo reduzido do pentano não estão presentes nenhum dos isômeros; isto indica que as reações que os envolvem não causam consequências relevantes na combustão deste combustível. Nota-se que não existem espécies de cadeia  $C_3$  no mecanismo reduzido do pentano. Além disso, as espécies  $C_1$  e  $C_2$  são notoriamente importantes.

## 5.10. Hexano

No processo de redução do hexano, verificou-se a decomposição térmica de três isômeros:  $C_6H_{13-1}$ ,  $C_6H_{13-3}$ ,  $C_6H_{12-3}$  na rota reacional preferencial, em sequência. Em seguida, o processo continua com a produção de  $CH_3$  e  $C_5H_9$ . Aplicando a hipótese de

estado estacionário para as espécies  $C_6H_{13-1}$ ,  $C_6H_{13-3}$ ,  $C_5H_9$ ,  $C_3H_6OOH_{1-3}$ ,  $CHO$ ,  $C_2H$ ,  $CHCO$ ,  $CH_3$ ,  $OH$  e  $O$ , obtém-se um mecanismo já apresentado por <sup>a</sup>Martins *et al.* (2010), de 8 passos conforme escrito abaixo:



Há na literatura poucos dados sobre o hexano, dificultando o estudo sobre a sua combustão. Devido a este inconveniente, para o mecanismo do hexano foi utilizado parte do mecanismo completo do *n*-octano até o *n*-hexadecano. Isto aumenta a probabilidade de erro na elaboração de tal mecanismo. Porém, os intermediários presentes em altas concentrações como  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  e  $CH_2O$ , comprovado por dados experimentais para combustão de hidrocarbonetos, dão crédito ao mecanismo obtido.

## 5.11. *n*-Heptano

O *n*-heptano é um dos componentes do PRF (*primary reference fuel*) utilizados na combustão dos motores de ignição à faísca e por compressão. O seu número de cetanos é de aproximadamente 56, que é típico para a mistura gás-óleo, assim como a ignição e as propriedades de combustão são semelhantes aos de combustível para motores a diesel. Também é utilizado como componente na mistura de combustíveis recentemente desenvolvidos, tais como no motor HCCI (*homogeneous charge compression ignition*) (Zeuch *et al.*, 2008).

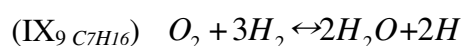
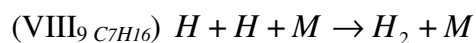
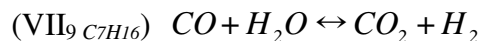
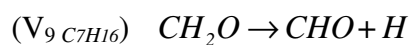
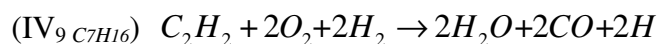
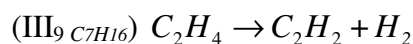
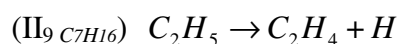
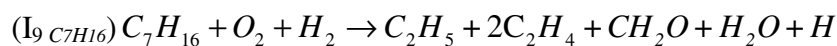
A oxidação de *n*-heptano é bem conhecida e tem sido objeto de numerosas investigações experimentais e teóricas. Estas investigações indicam que a oxidação de *n*-heptano está relacionada a dois mecanismos de ramificação que conduzem a um



processo de dois estágios, que envolve um período de baixa temperatura seguido por um período de alta temperatura (Maroteaux e Noel, 2006).

Devido ao tamanho grande da molécula, o processo de oxidação de *n*-heptano é significativamente mais complexo do que a dos hidrocarbonetos de menor cadeia, tais como o metano e o etileno (Lu e Law, 2006).

Para o mecanismo reduzido do *n*-heptano, as espécies *OH*, *O*, *HO<sub>2</sub>*, *P-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>*, *N-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*, *P-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>*, *N-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*, *CH<sub>3</sub>*, *HCCO* foram consideradas estar em estado estacionário. O caminho reacional preferencial da combustão do *n*-heptano tem início com a decomposição térmica deste combustível, formando *p-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>* e *n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*, sendo desconsideradas as reações que levam aos isômeros da espécie *C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>*.



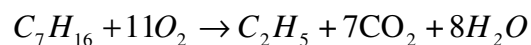
De acordo com Xue e Aggrawal (2002), o heptano apresenta *C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>* como um intermediário importante em seu caminho principal de combustão. Apesar da grande cadeia do combustível, o número de espécies necessárias para a representação do processo não apresenta aumento considerável em relação aos hidrocarbonetos de menor cadeia estudados anteriormente.

Segundo Su e Huang (2005) na oxidação do *n*-heptano ocorre decomposição das cadeias ramificadas e de propagação, incluindo as grandes moléculas, decompondo-as em moléculas menores. Durante a fase de alta temperatura as reações das pequenas moléculas e radicais livres desempenham um papel mais importante. Assim, as moléculas maiores devem ser decompostas em moléculas menores antes de participarem de reações de oxidação em alta temperatura. Os principais 'produtos'

intermediários gerados em diferentes regimes de baixa e temperaturas intermediárias para o *n*-heptano são  $C_3H_6O$ ,  $C_3H_7CHO$ ,  $C_7H_{14}O$  e  $C_2H_5CHO$  (Su e Huang, 2005).

Bollig e Pitsch (1996) apresentaram um mecanismo reduzido para a combustão de *n*-heptano com sete passos globais, o qual se mostra muito semelhante ao mecanismo apresentado neste trabalho quanto às espécies intermediárias obtidas.

De forma semelhante ao desenvolvimento apresentado para o metano e o propano obtém-se o mecanismo de uma etapa para o *n*-heptano



## 6. VERIFICAÇÃO DOS MECANISMOS CINÉTICOS OBTIDOS

Para a verificação dos principais mecanismos cinéticos reduzidos foi feita a análise assintótica para  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$  e  $C_7H_{16}$ . Também foram feitas simulações do perfil de fração de massa de  $CO_2$  e  $H_2O$  produzido para  $CH_4$ ,  $C_3H_8$  e  $C_7H_{16}$ .

### 6.1. Análise Assintótica

A Análise Assintótica foi feita com base nas mesmas hipóteses de estado estacionário, ou seja, as mesmas espécies serão desconsideradas do mecanismo cinético. Isto conduz à obtenção de equações algébricas para algumas espécies, facilitando a solução do sistema de equações de cinética química. A análise é feita considerando o sistema isotérmico, por isso não é realizado o balanço de energia.

#### 6.1.1. Hidrogênio

Para as espécies envolvidas no mecanismo de combustão do hidrogênio, o seguinte sistema de balanço de equações é obtido, usando as 13 primeiras reações elementares da Tabela A1, contida no Apêndice.

$$L(C_H) = -w_1 + w_2 + w_3 - w_5 - w_6 - w_7 - w_8$$

$$0 = L(C_{OH}) = w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8$$

$$0 = L(C_O) = w_1 - w_2 + w_4$$

$$L(C_{H_2}) = -w_2 - w_3 + w_7$$

$$L(C_{O_2}) = -w_1 - w_5 + w_7 + w_8$$

$$L(C_{H_2O}) = w_4 + w_8 + w_3$$

$$0 = L(C_{HO_2}) = w_5 - w_6 - w_7 - w_8$$

A espécie  $H$  é reagente com coeficiente igual a 1 na reação 1, portanto sua taxa específica nesta reação é  $-w_1$ ; na reação 2,  $H$  é produto e possui coeficiente 1, logo, na

reação 2 sua taxa é  $+w_2$ . Procede-se de forma semelhante para as outras espécies e reações. Depois, eliminam-se as taxas de consumo mais rápidas:

$w_2$  na equação para  $O$ ,

$w_3$  na equação para  $OH$ ,

$w_7$  na equação para  $HO_2$ .

Substituindo as equações algébricas nas equações dos operadores das espécies em estado não permanente, obtém-se:

$$L(C_H) = 2(w_1 + w_6) - 2w_5$$

$$L(C_{H_2}) = -3(w_1 + w_6) + w_5$$

$$L(C_{O_2}) = -(w_1 + w_6)$$

$$L(C_{H_2O}) = 2(w_1 + w_6)$$

Definindo

$$w_I = w_1 + w_6$$

$$w_{II} = w_5$$

obtém-se:

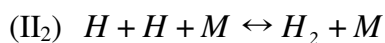
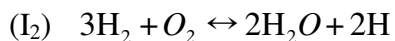
$$L(C_H) = 2w_I - 2w_{II}$$

$$L(C_{H_2}) = -3w_I + w_{II}$$

$$L(C_{O_2}) = -w_I$$

$$L(C_{H_2O}) = 2w_I$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo global resultante mostrado abaixo:



### 6.1.2. Metano

Para o mecanismo do metano, usando as primeiras reações elementares até a reação 40i da Tabela A1, contida no Apêndice, já desconsiderando as reações que contêm as espécies em estado estacionário, o seguinte sistema de balanço de equações é obtido:

$$L(C_{CH_4}) = -w_{38} + w_{34}$$

$$0 = L(C_{CH_3}) = w_{38} - w_{35} - w_{34}$$

$$L(C_{H_2}) = -w_{38} - w_2 - w_3$$

$$L(C_H) = -w_{38} + w_{35} - w_{34} + w_{32} + w_{24} + w_{18} - w_1 + w_3 + w_2$$

$$L(C_{O_2}) = -w_1$$

$$L(C_{H_2O}) = w_4 + w_3$$

$$0 = L(C_{CH_2O}) = w_{35} - w_{29}$$

$$0 = L(C_{CHO}) = w_{29} - w_{21}$$

$$L(C_{CO}) = w_{21} - w_{18}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{18} - w_{35} - w_{34}$$

$$0 = L(C_{OH}) = -w_{18} + w_1 - w_3 + w_2 - 2w_4$$

$$0 = L(C_O) = -w_{35} + w_1 - w_2 + w_4$$

Então, eliminam-se as taxas de consumo mais rápidas:

$w_{35}$  na equação para  $CH_3$ ,

$w_{32}$  na equação para  $CH_2O$ ,

$w_{21}$  na equação para  $CHO$ ,

$w_3$  na equação para  $OH$ ,

$w_2$  na equação para  $O$ .

Substituindo as equações algébricas nas equações dos operadores das espécies em estado não permanente, obtém-se:

$$L(C_{CH_4}) = -w_{38} + w_{34}$$

$$L(C_{CO}) = w_{38} - w_{34} - w_{18}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{18}$$

$$L(C_H) = -2w_{38} + 2w_{34} - 2w_{34} + 2w_1$$

$$L(C_{H_2}) = w_{38} + 2w_{38} - 2w_{34} + w_{18} - 3w_1$$

$$L(C_{O_2}) = -w_1$$

$$L(C_{H_2O}) = -w_{38} + w_{34} + 2w_1 - w_{18}$$

Definindo por conveniência

$$w_I = w_{38} - w_{34}$$

$$w_{II} = w_{18}$$

$$w_{III} = w_{34}$$

$$w_{IV} = w_1$$

obtém-se:

$$L(C_{CH_4}) = -w_I$$

$$L(C_{CO}) = w_I - w_{II}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{II}$$

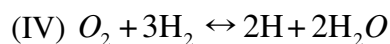
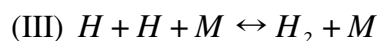
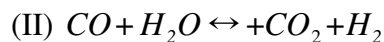
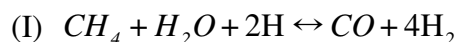
$$L(C_H) = -2w_I - 2w_{III} + 2w_{IV}$$

$$L(C_{H_2}) = 4w_I + w_{II} + w_{III} - 3w_{IV}$$

$$L(C_{O_2}) = -w_{IV}$$

$$L(C_{H_2O}) = -w_I - w_{II} + 2w_{IV}$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo global resultante mostrado abaixo:



### 6.1.3. Etileno

Fazendo o balanço de equações utilizando as primeiras reações elementares até a reação 56 da Tabela A1, contida no Apêndice, já desconsiderando as reações que contêm as espécies em estado estacionário, para o mecanismo do etileno, obtém-se:

$$0 = L(C_{CH_4}) = -w_{40} - w_{39} - w_{38} + w_{34}$$

$$0 = L(C_{CH_3}) = -w_{33} - w_{34} - w_{35} - 2w_{36} - w_{37} + w_{38} + w_{39} + w_{40} + w_{53}$$

$$L(C_{H_2}) = -w_3 + w_{14} + w_{15} + w_{21} + w_{25} + w_{29} + w_{35} + w_{38} - w_{41} + w_{52} + w_{55}$$

$$L(C_H) = -w_1 + w_2 + w_3 - w_5 - w_6 - w_7 - w_9 - 2w_{15} - w_{16} + w_{18} - w_{21} + w_{24} - w_{25} + 2w_{26} \\ + w_{27} - w_{29} - w_{33} - w_{34} - w_{38} + w_{41} - w_{43} + w_{44} + w_{46} - w_{49} + w_{51} - w_{52} + w_{53}$$

$$L(C_{O_2}) = -w_1 - w_5 + w_{17} - w_{19} - w_{23} - w_{27} - w_{28} - w_{37} - w_{42} - w_{50}$$

$$L(C_{H_2O}) = w_3 + w_4 + w_8 + w_9 + w_{13} + w_{16} + w_{22} + w_{31} + w_{40} + w_{47} + w_{54}$$

$$0 = L(C_{CH_2O}) = -w_{29} - w_{30} - w_{31} - w_{32} + w_{35} + w_{37}$$

$$0 = L(C_{CHO}) = w_{19} + w_{20} - w_{21} - w_{22} - w_{23} - w_{24} + w_{29} + w_{30} + w_{31} + w_{32}$$

$$L(C_{CO}) = -w_{18} + w_{20} + w_{21} + w_{22} + w_{23} + w_{24} + w_{26} + w_{27} + w_{43} + 2w_{44} + w_{45} + w_{53}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{18} + w_{28}$$

$$0 = L(C_{OH}) = +w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8 + w_{10} - 2w_{12} + w_{13} - w_{16} \\ + w_{18} - w_{22} + w_{27} + w_{30} - w_{31} + w_{37} + w_{39} - w_{40} - w_{47} - w_{54}$$

$$0 = L(C_O) = w_1 - w_2 + w_4 + w_8 + w_9 - w_{10} - 2w_{17} + w_{19} - w_{26} - w_{30} - w_{35} - w_{39} + w_{42} - w_{44} - w_{45} - w_{53}$$

$$0 = L(C_{HO_2}) = w_5 - w_6 - w_7 - w_8 - w_9 - w_{10} - 2w_{11} + w_{14} + w_{23} + w_{50}$$

$$0 = L(C_{H_2O_2}) = w_{11} + w_{12} - w_{13} - w_{14}$$

$$0 = L(C_{CH}) = -w_{19} - w_{20} + w_{25} - w_{48}$$

$$0 = L(C_{CH_2}) = -w_{25} - w_{26} - w_{27} - w_{28} + w_{33} + w_{43} + w_{45} - w_{48}$$

$$0 = L(C_{C_2H}) = -w_{41} - w_{42} + w_{47}$$

$$L(C_{C_2H_2}) = w_{41} + w_{45} + w_{46} - w_{47} - w_{48} + w_{49} + w_{50} + w_{51} + w_{55}$$

$$0 = L(C_{CHCO}) = w_{42} - w_{43} - w_{44} + w_{46}$$

$$0 = L(C_{C_2H_3}) = -w_{49} - w_{50} - w_{51} + w_{52} + w_{54}$$

$$L(C_{C_2H_4}) = -w_{52} - w_{53} + w_{54}$$

Eliminando-se as taxas de consumo mais rápidas tem-se:

$w_{547}$  na equação para  $C_2H_2$ ,

$w_{46}$  na equação para  $CHCO$ ,

$w_{43}$  na equação para  $CH_2$ ,

$w_{25}$  na equação para  $CH$ ,

$w_{19}$  na equação para  $CHO$ ,

$w_3$  na equação para  $OH$ ,

$w_2$  na equação para  $O$ .

Substituindo as equações algébricas nas equações dos operadores das espécies em estado não permanente, obtém-se:

$$L(C_H) = -2w_{18} + 2w_1$$

$$L(C_{H_2}) = 2w_{55} + w_{19} + w_{18} - 3w_1$$

$$L(C_{O_2}) = -w_{55} - w_1$$

$$L(C_{H_2O}) = -w_{18} + 2w_1$$

$$L(C_{CO}) = 2w_{55} - w_{18}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{18}$$

$$L(C_{C_2H_4}) = -w_{55}$$

Definindo



$$w_I = w_{55}$$

$$w_{II} = w_{19}$$

$$w_{III} = w_{18}$$

$$w_{IV} = w_1$$

obtém-se:

$$L(C_H) = -2w_{III} + 2w_{IV}$$

$$L(C_{H_2}) = 2w_I + w_{II} + w_{III} - 3w_{IV}$$

$$L(C_{O_2}) = -w_I - w_{IV}$$

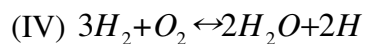
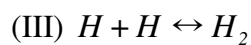
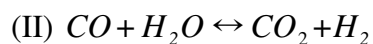
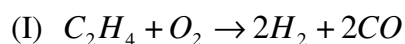
$$L(C_{H_2O}) = -w_{II} + 2w_{IV}$$

$$L(C_{CO}) = 2w_I - w_{II}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{II}$$

$$L(C_{C_2H_4}) = -w_I$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo global resultante mostrado abaixo:



#### 6.1.4. Propano

Fazendo o balanço de equações utilizando as primeiras reações elementares até a reação 83 da Tabela A1, contida no Apêndice, desconsiderando as reações que contêm as espécies em estado estacionário, para o mecanismo do propano, obtém-se:

$$L(C_{C_3H_8}) = -w_{83} - w_{82} - w_{81} - w_{80} - w_{79} - w_{78}$$

$$0 = L(C_{C_3H_7}) = w_{78} - w_{75} - w_{74}$$

$$\begin{aligned}
L(C_{C_3H_6}) &= -w_{72} - w_{73} + w_{75} + w_{77} \\
0 = L(C_{C_2H_3}) &= -w_{49} - w_{50} - w_{51} - w_{52} + w_{53} + w_{55} + w_{67} + w_{68} + w_{72} \\
0 = L(C_{C_2H_2}) &= w_{41} + w_{45} + w_{46} - w_{47} - w_{48} - w_{49} + w_{50} + w_{52} + w_{55} + w_{66} \\
0 = L(C_{CH_3}) &= -w_{33} - w_{34} - w_{35} - 2w_{36} - w_{37} + w_{38} + w_{57} + w_{72} + w_{74} + w_{76} \\
0 = L(C_{CH_2O}) &= -w_{29} - w_{30} - w_{31} - w_{32} + w_{35} + w_{37} \\
0 = L(C_{CHCO}) &= w_{42} - w_{43} - w_{44} + w_{46} + w_{47} \\
0 = L(C_{CH_2}) &= -w_{25} - w_{26} - w_{27} - w_{28} + w_{33} + w_{43} + w_{45} \\
0 = L(C_{CHO}) &= w_{19} + w_{20} - w_{21} - w_{22} - w_{23} - w_{24} + w_{29} + w_{30} + w_{31} + w_{32} + w_{67} + w_{69} \\
L(C_{CO}) &= -w_{18} + w_{20} + w_{21} + w_{22} + w_{23} + w_{24} + w_{26} + w_{27} + w_{43} + 2w_{44} + w_{45} + w_{54} + w_{64} \\
L(C_{CO_2}) &= w_{18} + w_{28} \\
L(C_H) &= w_2 + w_3 - w_{14} - 2w_{15} - w_{16} + w_{18} - w_{21} + w_{24} - w_{25} + 2w_{26} + w_{27} + 2w_{28} - w_{29} \\
&\quad + w_{32} - w_{34} + w_{35} - w_{38} + w_{41} + w_{52} + w_{54} - w_{57} + w_{59} - w_{60} + w_{65} - w_{70} + w_{71} \\
&\quad + w_{73} + w_{78} \\
L(C_{H_2}) &= -w_3 + w_7 + w_{14} + w_{15} + w_{21} + w_{25} + w_{29} + w_{35} + w_{38} - w_{41} + w_{52} + w_{55} + w_{56} + w_{60} \\
&\quad + w_{71} + w_{73} + w_{78} + w_{79} \\
L(C_{H_2O}) &= w_3 + w_4 + w_8 + w_9 + w_{13} + w_{16} + w_{22} + w_{31} + w_{40} + w_{48} + w_{55} \\
L(C_{O_2}) &= -w_1 - w_5 + w_{17} - w_{19} - w_{23} - w_{27} - w_{28} - w_{37} - w_{42} - w_{47} - w_{51} - w_{58} - w_{63} - w_{77} \\
0 = L(C_{OH}) &= w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8 + w_{10} - 2w_{12} + w_{13} - w_{16} + w_{18} - w_{22} + w_{27} \\
&\quad + w_{30} - w_{31} + w_{37} + w_{39} - w_{40} + w_{47} - w_{48} - w_{55} + w_{61} - w_{62} - w_{68} - w_{69} + w_{80} + w_{81} \\
0 = L(C_O) &= w_1 - w_2 + w_4 + w_8 + w_9 - w_{10} - 2w_{17} + w_{19} - w_{26} - w_{30} - w_{35} - w_{39} + w_{42} - w_{45} \\
&\quad - w_{46} - w_{54} - w_{61} - w_{64} - w_{66} - w_{67} - w_{81} \\
0 = L(C_{HO_2}) &= w_5 - w_6 - w_7 - w_8 - w_9 - w_{10} - 2w_{11} + w_{14} + w_{23} + w_{51} + w_{58} + w_{77}
\end{aligned}$$

Eliminando-se as taxas de consumo mais rápidas tem-se:

$w_{78}$  na equação para  $C_3H_7$ ,

$w_{75}$  na equação para  $C_3H_6$ ,

$w_{72}$  na equação para  $C_2H_3$ ,

$w_{37}$  na equação para  $CH_3$ ,

$w_{47}$  na equação para  $HCCO$ ,

$w_{43}$  na equação para  $CH_2$ ,

$w_{32}$  na equação para  $CHO$

$w_7$  na equação para  $HO_2$ ,

$w_3$  na equação para  $OH$ ,

$w_2$  na equação para  $O$ .

Substituindo as equações algébricas nas equações dos operadores das espécies em estado não permanente, obtém-se:

$$L(C_{H_2}) = 3w_{24} + w_{55} + w_{27} + w_{18} + w_5 - 3w_1 - 3w_{27}$$

$$L(C_H) = -2w_5 + 2w_1 + 2w_{27}$$

$$L(C_{O_2}) = -w_{27} - w_1 - w_{27}$$

$$L(C_{H_2O}) = -w_{27} - w_{18} + 2w_1 + 2w_{27}$$

$$L(C_{CO}) = w_{24} + 2w_{27} - w_{18}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{18}$$

$$L(C_{C_2H_2}) = w_{55} - w_{27}$$

$$L(C_{C_2H_4}) = w_{24} - w_{55}$$

$$L(C_{C_3H_8}) = -w_{24}$$

Definindo

$$w_I = w_{24}$$

$$w_{II} = w_{55}$$

$$w_{III} = w_{27}$$

$$w_{IV} = w_{18}$$

$$w_V = w_5$$

$$w_{VI} = w_1 + w_{27}$$

obtém-se:

$$L(C_{H_2}) = 3w_I + w_{II} + w_{III} + w_{IV} + w_V - 3w_{VI}$$

$$L(C_H) = -2w_V + 2w_{IV}$$

$$L(C_{O_2}) = -w_{III} - w_{VI}$$

$$L(C_{H_2O}) = -w_I - w_{VI} + 2w_{VI}$$

$$L(C_{CO}) = w_I + 2w_{III} - w_{IV}$$

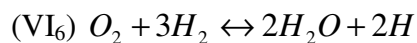
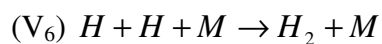
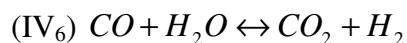
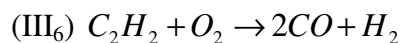
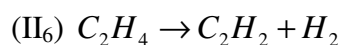
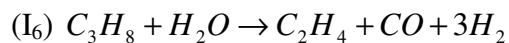
$$L(C_{CO_2}) = w_{IV}$$

$$L(C_{C_2H_2}) = w_{II} - w_{III}$$

$$L(C_{C_2H_4}) = w_I - w_{II}$$

$$L(C_{C_3H_8}) = -w_I$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo global resultante mostrado abaixo:



### 6.1.5. *n*-Heptano

Através do mesmo procedimento realizado anteriormente, fez-se o balanço das taxas específicas das reações elementares até a reação 439 da Tabela A1, contida no Apêndice. Desconsiderando as reações que contêm as espécies em estado estacionário, para o mecanismo do *n*-heptano, e eliminando-se as taxas de consumo mais rápidas tem-se:

$w_{113}$  na equação para  $C_4H_9$ ,

$w_{73}$  na equação para  $CH_3$ ,

$w_{413}$  na equação para  $C_3H_7$ ,

$w_{47}$  na equação para  $HCCO$ ,

$w_7$  na equação para  $HO_2$ ,

$w_3$  na equação para  $OH$ ,

$w_2$  na equação para  $O$ .

Substituindo as equações algébricas nas equações dos operadores das espécies em estado não permanente, obtém-se:

$$L(C_{H_2}) = w_{55} - 2w_1 - 2w_4 + w_{18} - 3w_4$$

$$L(C_H) = w_{37} + w_{58} + 2w_1 + 4w_4 + w_{32} + w_{24} - 2w_5$$

$$L(C_{O_2}) = -w_{37} - 2w_1 - w_4$$

$$L(C_{H_2O}) = w_{37} - w_{17} + 4w_4 + 2w_1$$

$$L(C_{CO}) = 2w_1 + w_{24} - w_{18}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{18}$$

$$L(C_{CH_2O}) = w_{37} - w_{32}$$

$$L(C_{CHO}) = w_{32} - w_{24}$$

$$L(C_{C_2H_2}) = w_{55} - w_1 - w_4$$

$$L(C_{C_2H_4}) = 2w_{37} + 2w_{58} - w_{55}$$

$$L(C_{C_2H_5}) = w_{37} - w_{58}$$

$$L(C_{C_7H_{16}}) = -w_{37}$$

Definindo

$$w_I = w_{37}$$

$$w_{II} = w_{58}$$

$$w_{III} = w_{55}$$

$$w_{IV} = w_1 + w_4$$

$$w_V = w_{32}$$

$$w_{VI} = w_{24}$$

$$w_{VII} = w_{18}$$

$$w_{VIII} = w_5$$

$$w_{IX} = w_4$$

obtem-se:

$$L(C_{H_2}) = -w_I + w_{III} - 2w_{IV} + w_{VII} + w_{VIII} - 3w_{IX}$$

$$L(C_H) = w_I + w_{II} + 2w_{IV} + w_V + w_{VI} - 2w_{VIII} + 2w_{IX}$$

$$L(C_{O_2}) = -w_I - 2w_{IV} - w_{IX}$$

$$L(C_{H_2O}) = w_I + 2w_{IV} - w_{VII} + 2w_{IX}$$

$$L(C_{CO}) = 2w_{IV} + w_{VI} - w_{VIII}$$

$$L(C_{CO_2}) = w_{VII}$$

$$L(C_{CH_2O}) = w_I - w_V$$

$$L(C_{CHO}) = w_V - w_{VI}$$

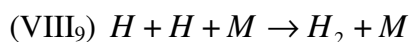
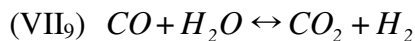
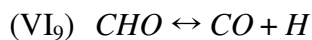
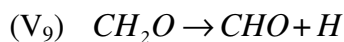
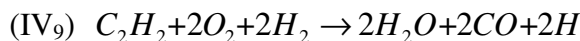
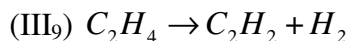
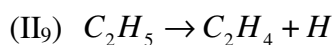
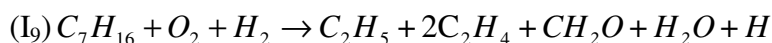
$$L(C_{C_2H_2}) = w_{III} - w_{IV}$$

$$L(C_{C_2H_4}) = 2w_I + w_{II} - w_{III}$$

$$L(C_{C_2H_5}) = w_I - w_{II}$$

$$L(C_{C_7H_{16}}) = -w_I$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo global resultante mostrado abaixo:



## 6.2. Resultados Numéricos

Na sequência, são apresentados os resultados numéricos e sua comparação com dados experimentais para a validação dos mecanismos reduzidos obtidos para o metano, o propano e o *n*-heptano.

### 6.2.1. Metano

No que segue são mostrados os gráficos da Figura 4 correspondente à fração de massa dos principais produtos da combustão de metano, gerados utilizando o modelo de *Flamelet* e o código FLENPF desenvolvido por de Bortoli. Para a verificação dos produtos do metano foi utilizada a chama Sandia Flame D (Barlow e Frank, 2009).

A chama Sandia D consiste de um jato principal contendo uma mistura de 25 % de metano e 75 % de ar. Este jato é colocado num “coflow” (fluxo externo) de ar e a chama é estabilizada por uma chama piloto.

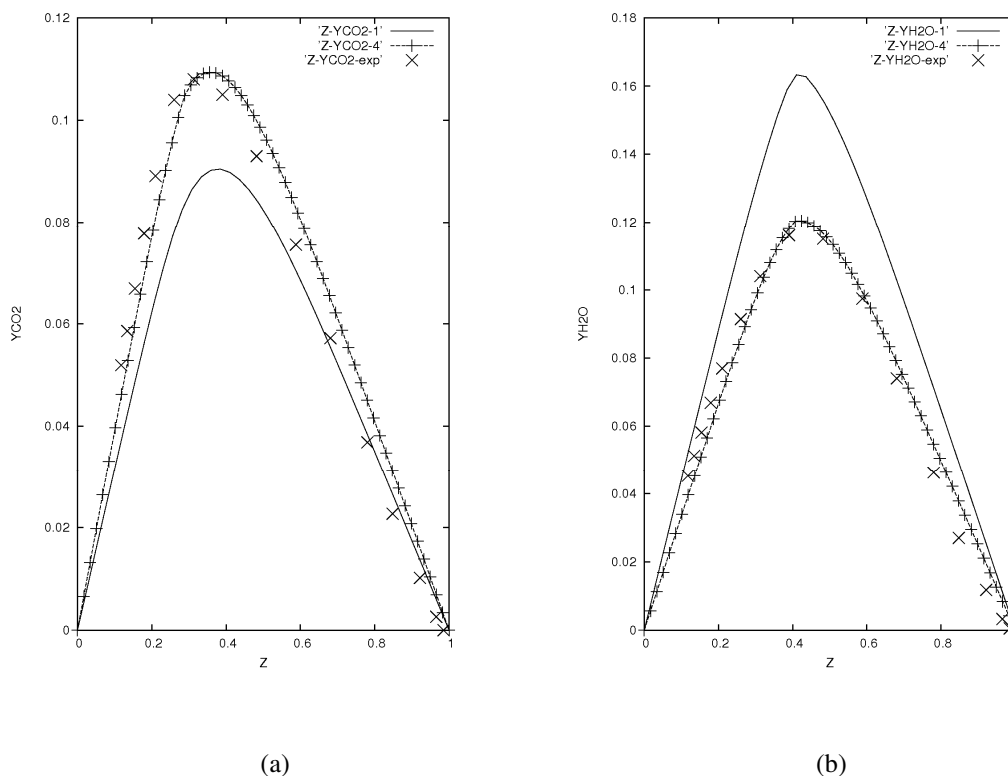


Figura 4: Comparação da fração de massa de  $CO_2$  (a) e de  $H_2O$  (b) no espaço da fração de mistura considerando um e quatro passos para chama Sandia D.

O perfil de fração de massa de  $CO_2$  produzido pela combustão de metano em relação à fração de mistura  $Z$  é mostrado na Figura 1 (a). As simulações indicam que o mecanismo de quatro passos descreve adequadamente o processo de combustão do metano (sem considerar a formação de poluentes). Como esperado, o mecanismo de um passo apresentou um maior desvio em relação aos dados experimentais, mas possui o mesmo comportamento.

O perfil de fração de massa de  $H_2O$  produzida no processo de combustão de metano em relação à fração de mistura  $Z$  é apresentado na Figura 1 (b). O mecanismo de quatro passos descreve de forma satisfatória a oxidação de metano, principalmente próximo ao valor da fração de mistura estequiométrica, 0,055. O mecanismo de um passo global mostrou resultados superestimados dos valores



experimentais próximo ao valor mencionado, pois descreve de forma muito concisa a cinética de combustão.

### 6.2.2. Propano

A seguir é apresentada a Figura 5 correspondente à fração de massa de  $CO_2$  e  $H_2O$  produzidos pela oxidação de propano, comparando dados experimentais com valores gerados usando equações na forma *Flamelet*. Foram utilizados os resultados experimentais de Tsuji e Yamaoka para uma chama difusiva de propano/ar com taxa de deformação  $a = 150 / s$  e 1 bar de pressão, valor de fração de mistura estequiométrica de 0,0601 (Peters e Rogg, 1993).

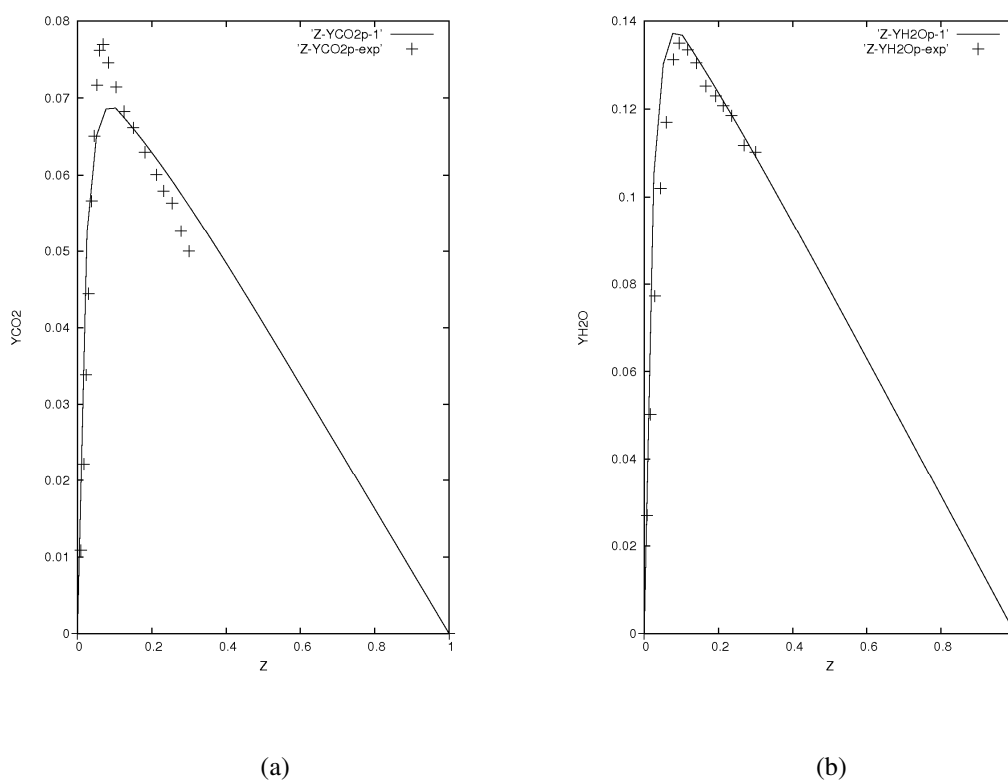


Figura 5: Comparação da fração de massa de  $CO_2$  (a) e de  $H_2O$  (b) no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de propano.

A Figura 5 (a) mostra a fração de massa de  $CO_2$  produzida pela combustão de propano em relação à fração de mistura  $Z$ . Constata-se que houve uma concordância regular do mecanismo de um passo em relação aos dados experimentais, mas para este nível de detalhamento cinético considera-se este um comportamento satisfatório.

A Figura 5 (b) mostra o perfil de fração de massa de  $H_2O$  produzido no processo de combustão de propano utilizando um passo global. Verifica-se uma melhor concordância em comparação com o perfil de fração de massa de  $CO_2$ . Isto indica que o modelo de um passo global representa melhor a fração de  $H_2O$  do que de  $CO_2$ .

### 6.2.3. *n*-Heptano

A seguir é apresentada a Figura 6, correspondente à fração de massa de  $CO_2$  produzidos pela oxidação de *n*-heptano, comparando dados experimentais com valores gerados usando equações na forma *Flamelet*. Foram utilizados os resultados experimentais de Bilger (1977) para uma chama difusiva de *n*-heptano/ar apresentados por Faeth (1987). Como esta referência não apresenta o perfil de  $H_2O$  em função da fração de mistura, somente o perfil de  $CO_2$  é comparado no que segue.

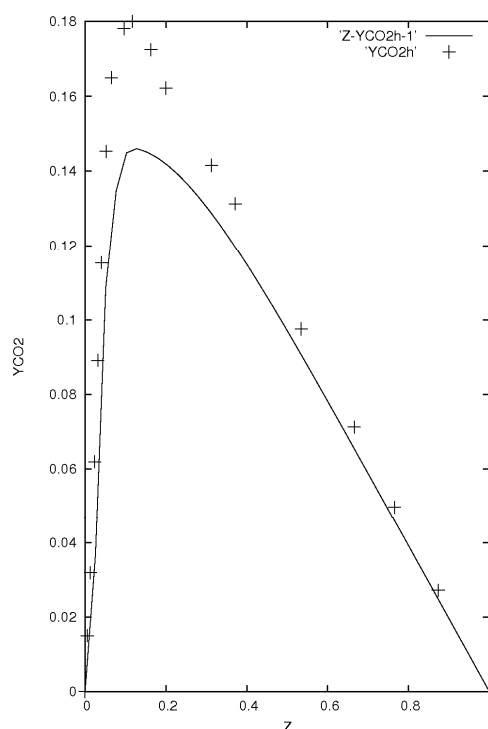


Figura 6: Comparação da fração de massa de  $CO_2$  no espaço da fração de mistura considerando um passo para uma chama de *n*-heptano.

A Figura 6 apresenta o perfil de fração de massa de  $CO_2$  produzido pelo processo de combustão de *n*-heptano em relação à fração de mistura. Nota-se um desvio

acentuado próximo ao valor estequiométrico, 0,062 (Luo *et tal.*, 2011), porém este desvio encontra-se dentro da acuracidade esperada pelo mecanismo de 1 passo global.

Os valores experimentais e calculados se aproximam quando os valores de  $Z$  tornam-se próximos aos valores extremos (0 e 1), tornando o perfil de fração de massa de  $CO_2$  adequado. A diferença apresentada diminui com o aumento do número de etapas, semelhante ao que ocorre para o metano.

## 7. CONCLUSÕES

Pode-se afirmar que os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados devido aos seguintes fatos:

- Obtidos mecanismos reduzidos para  $H_2$ ,  $CO$  e hidrocarbonetos  $C_1-C_7$ , através da comparação das taxas específicas das reações elementares e utilizando a hipótese de estado-estacionário;
- As etapas envolvendo  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  e  $H$  estiveram presentes para todos os combustíveis estudados, dando consistência ao método desenvolvido.
- A reação de recombinação de radicais  $H$  para formar  $H_2$  possui um papel considerável, sendo uma importante fonte de  $H_2$ . Por isso ela está presente em todos os mecanismos aqui obtidos, apesar de sua taxa específica relativamente elevada.
- A maioria dos hidrocarbonetos de cadeia maior que  $C_2$  apresentou a ocorrência de  $C_2H_4$  e  $CH_2O$  como intermediários relevantes.
- Outros hidrocarbonetos apresentaram  $C_3H_6$  em seu caminho preferencial.
- Com o aumento da cadeia do combustível, o número de passos reacionais necessários aumenta, ou seja, o mecanismo é composto por mais espécies em estado não-estacionário.
- Espécies intermediárias esperadas de acordo com a literatura.
- Estequiometria satisfatória, sendo possível chegar a um mecanismo de uma etapa global correta para cada espécie.
- A comparação dos resultados com dados experimentais comprova que o método desenvolvido descreve adequadamente o processo de combustão dos hidrocarbonetos estudados.
- Desenvolvimento de mecanismos inéditos para o:
  - Etano

- Propano
- Butano
- Pentano
- Hexano
- n-Heptano

Desta forma, o presente trabalho contribui para o desenvolvimento de técnicas para diminuir a complexidade de obtenção e resolução de chamas difusivas de combustíveis comuns.

Como perspectiva, dando continuidade a este trabalho, serão desenvolvidos mecanismos reduzidos para o *iso*-octano, diesel e biodiesel, sendo estes verificados através do estudo das equações governantes dos fenômenos de transporte.

## 8. TRABALHOS REALIZADOS

### Congressos:

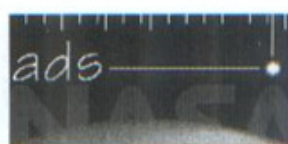
MARTINS, I. P., De BORTOLI, A. L., CARDOZO, N. S. M., Systematic Reduction of Combustion Reaction Mechanisms. *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.*

MARTINS, I. P., De BORTOLI, A. L., CARDOZO, N. S. M., Development of reduced reaction mechanisms for  $C_1$ - $C_6$  hydrocarbons, *XXXI - CILAMCE - Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, 2010.*

### Artigo submetido:

MARTINS, I. P., CARDOZO, N. S. M., De BORTOLI, A. L., *Using the steady-state hypothesis and a new table to obtain reduced kinetic mechanisms of common hydrocarbon fuels up to n-heptane.* Chemical Engineering Science, 2011.

### Artigo publicado:



The Smithsonian/NASA  
Astrophysics Data  
System



## Systematic Reduction of Combustion Reaction Mechanisms of common Hydrocarbons and Oxygenated Fuels

de Bortoli, A. L.; Vaz, F. A.; Lorenzetti, G. S.; Martins, I.

ICNAAM 2010: International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics 2010. AIP Conference Proceedings, Volume 1281, pp. 558-561 (2010).

The aim of this work is the development of a numerical technique for the reduction of reaction mechanisms of common hydrocarbon and oxygenated fuels, such as methane, ethylene, propane, methanol and ethanol, using steady-state and partial equilibrium assumptions. Numerical tests are carried to establish the basic chain for each fuel as well as to determine the amount of small products of combustion, whose concentration depends on the turbulent mixing and needs to be controlled due to environmental restrictions. The results are in agreement with data in the literature.

Keywords: diffusion, Reynolds number, jets, vortices; Pattern formation in reactions with diffusion, flow and heat transfer, Low-Reynolds-number motions, Laminar jets, Inviscid flows with vorticity  
DOI: [10.1063/1.3498536](https://doi.org/10.1063/1.3498536)



The ADS is Operated by the Smithsonian Astrophysical Observatory under NASA Grant NNX09AB39G

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANKER, J. E.; CLARAMUNT, K.; HIRSCH, C. *Assessment of Modeling Approaches for the Simulation of Non-premixed and Partially Premixed Turbulent Combustion Processes*: NUMECA International, 2008.
- BARLOW, R.; FRANK, J.; *Piloted CH<sub>4</sub>/Air Flames C, D, E and F – Release 2*, [www.ca.sandia.gov/TNF](http://www.ca.sandia.gov/TNF), consultado em 2009.
- BASEVICH, V. Y.; BELYAEV, A. A.; FROLOV, S. M. *Mechanisms of the Oxidation and Combustion of Normal Alkanes: Passage from C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>*. Russian Journal of Physical Chemistry, v. 3, p. 629–635, 2009.
- BAUER, J.; BYKOV, V.; MAAS, U. *Implementation of ILDMS Based on a Representation in Generalized Coordinates*. European Conference on Computational Fluid Dynamics ECCOMAS CFD 2006.
- BILGER, R. W.; *Reaction Rates in Diffusion Flames*, Combust. Flame 30, 277-284, 1977.
- BOLLIG, M., PITSCH, *Reduced n-Heptane Mechanism for non Premixed Combustion with Emphasis on Pollutant-Relevant Intermediate Species*. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion: p. 729–737, 1996.
- BUJURKE N.M., SALIMATH C.S. e SHIRASHETTI S. C.; *Numerical solution of stiff systems from nonlinear dynamics using single-term Haar wavelet series*. Nonlinear Dynamics, 51:595-605, 2008.
- BYKOV, V.; MAAS, U. *Generation of Reduced Models by Decoupling of Chemical Kinetics and Convection/Diffusion Processes*. Karlsruhe, Germany: Institute of Thermodynamics, Karlsruhe University 2001.
- BYKOV, V. V.; MASS, U. *The Extension of the ILDM Concept to Reaction-Diffusion Manifolds*, Combustion Theory and Modeling 11(6), p. 839-862, 2007.

- BYKOV, V. V.; MAAS, U. *Reaction-Diffusion Manifolds and Global Quasi-linearization: Two Complementary Methods for Mechanism Reduction*. The Open Thermodynamics Journal, v. 4, p. 92-100, 2010.
- BYKOV V. V., MAAS U., *Reduction of Reacting Flow Models by the REDIM Method*, Institute of Technical Thermodynamics, Karlsruhe University (TH), Kaiserstrasse 12, 76128 Karlsruhe, Germany, 21st ICDERS - July 23-27, 2007.
- CARRIERE, T., WESTMORELAND P. R., KAZAKOV A., STEIN, Y. S. e DRYER F. L., *Modeling Ethylene Combustion from Low to High Pressure*. Proceedings of the Combustion Institute, p.1257–1266, 2002.
- CORREA, C., NIEMANN, H., SCHRAMM, B. e WARNATZ, J., *Reaction Mechanism Reduction For Higher Hydrocarbons By The Ildm Method*. Proceedings of the Combustion Institute. Heidelberg, Germany, p.1607–1614, 2000.
- CRETA, F. *Computational Methods in Chemical Kinetics Reduction and Analysis for Combustion Modeling and Applications to Hydrocarbon Systems*. Ph. D. Thesis,. Scuola di Ingegneria Aerospaziale, Università di Roma “La Sapienza”, Roma, 2005.
- CURRAN, H. J., JAYAWEERA, T. M., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K., *A Detailed Modeling Study of Propane Oxidation*. Proceedings of the Western States Section of the Combustion Institute, 2004.
- CURRAN, H. J.; *Detailed Chemical Kinetic Mechanisms for Combustion*. Proceedings of the European Combustion Meeting, National University of Ireland, Galway, Ireland, 2009.
- BORTOLI, Á. L.; VAZ, F. A.; LORENZZETTI, G.; MARTINS, I., *Systematic Reduction of Combustion Reaction Mechanisms of common Hydrocarbons and Oxygenated Fuels*. Conference Proceedings, v. 1281, p. 558-561, 2010.
- DELFAU, J.-L., BIET, J., IDIR, M., PILLIER, L. e VOVELLE, C.,. *Experimental and Numerical Study of Premixed, Lean Ethylene Flames*. Proceedings of the Combustion Institute, v. 31, n. 1, p. 357-365, 2007.
- FAETH, G. M., *Mixing, Transport and Combustion in Sprays*. Prog. Energy Combust, v. 13, p. 293-345, 1987.



- FARAVELLI, T.; GOLDANIGA, A.; RANZI, E., *The Kinetic Modeling of Soot Precursors in Ethylene Flames*. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, p 1489–1495, 1998.
- FERNÁNDEZ-GALISTEO, D., SÁNCHEZ, A. L., LIÑÁN, A. e WILLIAMS F. A., *One-Step Reduced Kinetics for Lean Hydrogen–Air Deflagration*. Combustion and Flame, v. 156, n. 5, p. 985-996, 2009.
- FROLOV, S. M., BASEVICH V. Y., BELYAEV A. A, PASMÁN H. J., *Detailed Reaction Mechanism of n-Butane Oxidation*. Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, 2006.
- GLASSMAKER, N. J. *Intrinsic Low-Dimensional Manifold Method for Rational Simplification of Chemical Kinetics*. ME 499 - Undergraduate Research Joseph M. Powers: University of Notre Dame 1999.
- GONZÁLEZ, R. Q. *Evaluation of a Detailed Reaction Mechanism for Partial and Total Oxidation of C1 - C4 Alkanes*. (Doctor of Natural Sciences). Faculty of Chemistry of the Rupertus-Carola University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 2007.
- GOSWAMI, M., VOLKOV, E. N., KONNOV, A. A., BASTIAANS, R.J.M., GOEY, L.P.H. de, *Updated Kinetic Mechanism for NOx Prediction and Hydrogen Combustion*, 2008.
- GÜTERSLOH, G B.; *Kinetic Mechanisms for Hydrocarbon Ignition*. Ph. D. Thesis RWTH/Aachen, Alemania, 2001.
- HEALY, D., DONATO, N.S., AUL, C.J., PETERSEN, E.L., ZINNER, C.M., BOURQUE, G. e CURRAN. H. J., *n-Butane: Ignition Delay Measurements at High Pressure and Detailed Chemical Kinetic Simulations*. Combustion and Flame, v. 157, n. 8, p. 1526-1539, 2010.
- HERNÁNDEZ, J. J.; BALLESTEROS, R.; SANZ-ARGENT, J. *Reduction of Kinetic Mechanisms for Fuel Oxidation Through Genetic Algorithms*. Mathematical and Computer Modelling, v. 52, n. 7-8, p. 1185-1193, 2010.
- HITCH, B., D.; LYNCH, E., D.; *Use of Reduced, Accurate Ethylene Combustion Mechanisms for a Hydrocarbon-Fueled Ramjet Simulation*, 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2009.

- HUA, H.; RUSCIC, B.; WANG, B. *Theoretical Calculations on the Reaction of Ethylene with Oxygen*. Chemical Physics, v. 311, n. 3, p. 335-341, 2005.
- HUANG, H.; FAIRWEATHER, M.; GRIFFITHS, J.F.; TOMLINA, A.S.; BRADA, R.B. *A Systematic Lumping Approach for the Reduction of Comprehensive Kinetic Model*. Proceedings of the Combustion Institute, Leed, United Kingdom v. 30, p. 1309–1316, 2005.
- ISHMURZIN, A., SCHRAMM B., LEBIEDZ D., WARNATZ J., *Reduction of Detailed Reaction Mechanisms for Large Hydrocarbons Combustion by the ILDM Method*. Proceedings of the European Combustion Meeting, 2003.
- IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/M03963.html>>. Data de acesso; 28/06/2011.
- KONZEN, P. H. D. A. *Simulação Numérica de Chama Laminar Axi-simétrica de Metano/Ar usando REDIM*. Tese de doutorado em Matemática Aplicada. IM/PPGMAp, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2010.
- LAM, S. H. *Using CSP to Understand Complex Chemical Kinetics*. Combustion Science and Technology, v. 89, p. 375, 1993.
- LEROY, V.; LEONI, E.; SANTONI, P. *Reduced Mechanism for the Combustion of Evolved Gases in Forest Fires*. Combustion and Flame, v. 154, n. 3, p. 410-433, 2008.
- LEUNG, K. M.; LINDSTEDT, R. P. *Detailed Kinetic Modeling of C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub> Alkane Diffusion Flames*, Combustion and Flame, London, United Kingdom, v. 102, p. 129-160, 1995.
- LU, T.; LAW, C. *Linear Time Reduction of Large Kinetic Mechanisms with Directed Relation Graph: n-Heptane and iso-Octane*. Combustion and Flame, v. 144, n. 1-2, p. 24-36, 2006.
- LUO, K., PITSCHE, H., PAI, M. G., DESJARDINS, O., *Direct numerical simulations and analysis of three-dimensional n-heptane spray flames in a model swirl combustor*, Proc. Combustion. Institute, 33, p. 2143-2152, 2011.
- MAROTEAUX, F.; NOEL, L. *Development of a Reduced n-Heptane Oxidation Mechanism for HCCI Combustion Modeling*. Combustion and Flame, v. 146, n. 1-2, p. 246-267, 2006.

- <sup>a</sup>MARTINS, I.; DE BORTOLI, A. L.; CARDOZO, N. S. M. *Development of Reduced Reaction Mechanisms for C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Hydrocarbons*, Mecánica Computacional. XXIX: p. 2417-2425, 2010.
- <sup>b</sup>MARTINS, I. P., De BORTOLI, A. L., CARDOZO, N. S. M., *Systematic Reduction of Combustion Reaction Mechanisms*. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.
- MINTUSOV, E., SERDYUCHENKO, A., CHOI, I., LEMPERT, W. R., ADAMOVIH, I. V., *Mechanism of Plasma Assisted Oxidation and Ignition of Ethylene-Air Flows By a Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge*. Proceedings of the Combustion Institute, v. 32, n. 2, p. 3181-3188, 2009.
- MUHARAM, Y. *Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons Using an Automatic Generation of Mechanisms*. (Erlangung der Doktorwürde). Naturwissenschaftlich – Matematischen Gesamtfakultät, Universität Heidelberg, 2005.
- NAJM, H. N.; VALORANI, M.; GOUSSIS, D. A. *Analysis of Methane-Air Edge Flame Structure using CSP*. 2008.
- OGURA, T., NAGUMO, Y., MIYOSHI, A., KOSHI, M., *Chemical Kinetic Mechanism for High Temperature Oxidation of Butane Isomers*. Energy & Fuels, v. 21, p. 130-135, 2007.
- PETERS, N. *Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion*. Aachen, Germany, ERCOFTAC Summer School, 1992.
- PETERS, N; ROGG, B. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Berlin: Ed. Springer-Verlag, 1993.
- REINHARDT, V. SCHRAMM, B., LEBIEDZ, D., e WARNATZ, J., *ILDM Reduced Chemistry Tailored For Large Scale Reaction Mechanisms in Complex Reactive Flow Applications*, 2005.
- ROMERO, C. E. *Reduced Kinetic Mechanism for NO<sub>x</sub> Formation in Laminar Premixed Chijair Flames*. Fuel v. 77, p. 669-675, 1998.

- RONCHETTI, B., *Simulação Numérica da Combustão de Metano em Câmaras Cilíndricas Utilizando CFX 10.0*. Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2008.
- SAFTA, C.; MADNIA, C. *Autoignition and Structure of Nonpremixed CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Flames: Detailed and Reduced Kinetic Models*. *Combustion and Flame*, v. 144, n. 1-2, p. 64-73, 2006.
- SÁNCHEZ, A. L. LEPINETTE A., BOLLIG, M., LINAN, A. e LÁZARO, B., *The Reduced Kinetic Description of Lean Premixed Combustion*. *Combustion and Flame*, v. 123, n. 0010-2180/00, p. 436-464, 2000.
- SAXENA, P.; WILLIAMS, F. *Testing a Small Detailed Chemical-Kinetic Mechanism for the Combustion of Hydrogen and Carbon Monoxide*. *Combustion and Flame*, v. 145, n. 1-2, p. 316-323, 2006.
- SKEVIS, G.; GOUSSIS, D. A.; MASTORAKOS, E. *Understanding Flame Kinetics from CSP Generated Reduced Mechanisms*. *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2003.
- STROHLE, J.; MYHRVOLD, T. *Reduction of a Detailed Reaction Mechanism for Hydrogen Combustion under Gas Turbine Conditions*. *Combustion and Flame*, v. 144, n. 3, p. 545-557, 2006.
- SU, W.; HUANG, H. *Development and Calibration of a Reduced Chemical Kinetic Model of n-Heptane for HCCI Engine Combustion*. *Fuel*, v. 84, n. 9, p. 1029-1040, 2005.
- VAZ, F., A.; DE BORTOLI, A., L., *Development of Reduced Reaction Mechanisms for Ethylene and Ethanol Diffusion Flames*, *Mecânica Computacional*. XXIX: p. 2655-2661, 2010
- WALL, J. *Effect of Hydrogen Enriched Hydrocarbon Combustion on Emissions and Performance*. Copyright © SAE International, 2008.
- WARNATZ, I., MAAS, U., DIBBLE, R. W., *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer-Verlag, 3<sup>rd</sup> edition, 2001.
- WESTBROOK, C., PITZ, W. J., HERBINET, O., CURRAN, H. J., SILKE, E. J.; *A Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Combustion of n-Alkane Hydrocarbons from n-Octane to n-Hexadecane*. *Combustion and Flame*, v. 156, n. 1, p. 181-199, 2009.

WESTBROOK, C. K., PITZ, W. J., HERBINET, O., CURRAN, H. J. and SILKE, E. J., *A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for n-Alkane Hydrocarbons from n-Octane to n-Hexadecane*. Combustion and Flame, 2008.

XUE, H.; AGGARWAL, S. K. *Structure and Extinction of Heptane/Air Partially Premixed Flames*. AIAA JOURNAL, v. 40, No. 11, November 2002.

ZEUCH, T., MORÉAC, G., AHMED, S. S., MAUSS, F.; *A Comprehensive Skeletal Mechanism for the Oxidation of n-Heptane Generated by Chemistry-Guided Reduction*. Combustion and Flame, v. 155, n. 4, p. 651-674, 2008.

## Apêndice

Tabela A1: Constantes da taxa  $k = BT^n \exp(-E/RT)$  das reações elementares de combustão.

N°	Reação	$B \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{K}^n)$	$n$	$E$ kJ/mol	$k \text{ (900 K)}$
1d	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$2.000 \times 10^{14}$	0.00	$7.030 \times 10^{01}$	$1.6626 \times 10^{10}$
1i	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$1.568 \times 10^{13}$	0.00	$3.520 \times 10^{00}$	$9.7959 \times 10^{12}$
2d	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$5.060 \times 10^{04}$	2.67	$2.630 \times 10^{01}$	$1.1628 \times 10^{11}$
2i	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	$2.222 \times 10^{04}$	2.67	$1.829 \times 10^{01}$	$1.4894 \times 10^{11}$
3d	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.000 \times 10^{08}$	1.60	$1.380 \times 10^{01}$	$8.4300 \times 10^{11}$
3i	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	$4.312 \times 10^{08}$	1.60	$7.646 \times 10^{01}$	$8.3885 \times 10^{09}$
4d	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.500 \times 10^{09}$	1.14	$4.200 \times 10^{-01}$	$3.3079 \times 10^{12}$
4i	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.473 \times 10^{10}$	1.14	$7.109 \times 10^{01}$	$2.5700 \times 10^{09}$
5d	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$2.300 \times 10^{18}$	-0.80	$0.000 \times 10^{00}$	$9.9617 \times 10^{15}$
5i	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H} + \text{M}$	$3.190 \times 10^{18}$	-0.80	$1.954 \times 10^{02}$	$6.2989 \times 10^{04}$
6	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.500 \times 10^{14}$	0.00	$4.200 \times 10^{00}$	$8.5570 \times 10^{13}$
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.500 \times 10^{13}$	0.00	$2.900 \times 10^{00}$	$1.6968 \times 10^{13}$
8	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.000 \times 10^{13}$	0.00	$0.000 \times 10^{00}$	$6.0000 \times 10^{13}$
9	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$3.000 \times 10^{13}$	0.00	$7.200 \times 10^{00}$	$1.1461 \times 10^{13}$
10	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1.800 \times 10^{13}$	0.00	$-1.700 \times 10^{00}$	$2.2591 \times 10^{13}$
11	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.500 \times 10^{11}$	0.00	$-5.200 \times 10^{00}$	$5.0090 \times 10^{11}$
12d	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}'$	$3.250 \times 10^{22}$	-2.00	$0.000 \times 10^{00}$	$4.0123 \times 10^{16}$
12i	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}' \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}'$	$1.692 \times 10^{24}$	-2.00	$2.023 \times 10^{02}$	$3.7871 \times 10^{06}$
13	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.500 \times 10^{01}$	$1.3471 \times 10^{12}$
14d	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1.700 \times 10^{12}$	0.00	$1.570 \times 10^{01}$	$2.0855 \times 10^{11}$
14i	$\text{H}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$1.150 \times 10^{12}$	0.00	$8.088 \times 10^{01}$	$2.3247 \times 10^{07}$
15	$\text{H} + \text{H} + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}'$	$1.800 \times 10^{18}$	-1.00	$0.000 \times 10^{00}$	$2.0000 \times 10^{15}$
16	$\text{OH} + \text{H} + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}'$	$2.200 \times 10^{22}$	-2.00	$0.000 \times 10^{00}$	$2.7160 \times 10^{16}$
17	$\text{O} + \text{O} + \text{M}' \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}'$	$2.900 \times 10^{17}$	-1.00	$0.000 \times 10^{00}$	$3.2222 \times 10^{14}$
18d	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$4.400 \times 10^{06}$	1.50	$-3.100 \times 10^{00}$	$1.7978 \times 10^{11}$
18i	$\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$4.956 \times 10^{08}$	1.50	$8.976 \times 10^{01}$	$8.2560 \times 10^{07}$
19	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{O}$	$3.000 \times 10^{13}$	0.00	$0.000 \times 10^{00}$	$3.0000 \times 10^{13}$
20	$\text{CO}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{CHO} + \text{CO}$	$3.400 \times 10^{12}$	0.00	$2.900 \times 10^{00}$	$2.3076 \times 10^{12}$
21	$\text{CHO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$2.000 \times 10^{14}$	0.00	$0.000 \times 10^{00}$	$2.0000 \times 10^{14}$
22	$\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.000 \times 10^{14}$	0.00	$0.000 \times 10^{00}$	$1.0000 \times 10^{14}$
23	$\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$3.000 \times 10^{12}$	0.00	$0.000 \times 10^{00}$	$3.0000 \times 10^{12}$
24d	$\text{CHO} + \text{M}' \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}'$	$7.100 \times 10^{14}$	0.00	$7.030 \times 10^{01}$	$5.9021 \times 10^{10}$
24i	$\text{CO} + \text{H} + \text{M}' \rightarrow \text{CHO} + \text{M}'$	$1.136 \times 10^{15}$	0.00	$9.970 \times 10^{00}$	$2.9972 \times 10^{14}$
25d	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$8.400 \times 10^{09}$	1.50	$1.400 \times 10^{00}$	$1.8810 \times 10^{14}$
25i	$\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	$5.830 \times 10^{09}$	1.50	$1.308 \times 10^{01}$	$2.7407 \times 10^{13}$
26	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$8.000 \times 10^{13}$	0.00	$0.000 \times 10^{00}$	$8.0000 \times 10^{13}$
27	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	$6.500 \times 10^{12}$	0.00	$6.300 \times 10^{00}$	$2.8006 \times 10^{12}$

28	$\text{CH}_2+\text{O}_2\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}+\text{H}$	$6.500\times 10^{12}$	0.00	$6.300\times 10^{00}$	$2.8006\times 10^{12}$
29	$\text{CH}_2\text{O}+\text{H}\rightarrow\text{CHO}+\text{H}_2$	$2.500\times 10^{13}$	0.00	$1.670\times 10^{01}$	$2.6833\times 10^{12}$
30	$\text{CH}_2\text{O}+\text{O}\rightarrow\text{CHO}+\text{OH}$	$3.500\times 10^{13}$	0.00	$1.460\times 10^{01}$	$4.9737\times 10^{12}$
31	$\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}\rightarrow\text{CHO}+\text{H}_2\text{O}$	$3.000\times 10^{13}$	0.00	$5.000\times 10^{00}$	$1.5379\times 10^{13}$
32	$\text{CH}_2\text{O}+\text{M}'\rightarrow\text{CHO}+\text{H}+\text{M}'$	$1.400\times 10^{17}$	0.00	$3.200\times 10^{02}$	$3.7423\times 10^{-02}$
33d	$\text{CH}_3+\text{H}\rightarrow\text{CH}_2+\text{H}_2$	$1.800\times 10^{14}$	0.00	$6.300\times 10^{01}$	$3.9693\times 10^{10}$
33i	$\text{CH}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_3+\text{H}$	$3.680\times 10^{13}$	0.00	$4.430\times 10^{01}$	$9.8776\times 10^{10}$
34	$\text{CH}_3+\text{H}+(\text{M})\rightarrow\text{CH}_4+(\text{M})$	$2.108\times 10^{14}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$2.1080\times 10^{14}$
35	$\text{CH}_3+\text{O}\rightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	$7.000\times 10^{13}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$7.0000\times 10^{13}$
36	$\text{CH}_3+\text{CH}_3+(\text{M})\rightarrow\text{C}_2\text{H}_6+(\text{M})$	$3.613\times 10^{13}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$3.6130\times 10^{13}$
37	$\text{CH}_3+\text{O}_2\rightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	$3.400\times 10^{11}$	0.00	$3.740\times 10^{01}$	$2.2949\times 10^{09}$
38d	$\text{CH}_4+\text{H}\rightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2$	$2.200\times 10^{04}$	3.00	$3.660\times 10^{01}$	$1.2047\times 10^{11}$
38i	$\text{CH}_3+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_4+\text{H}$	$8.391\times 10^{02}$	3.00	$3.456\times 10^{01}$	$6.0347\times 10^{09}$
39	$\text{CH}_4+\text{O}\rightarrow\text{CH}_3+\text{OH}$	$1.200\times 10^{07}$	2.10	$3.190\times 10^{01}$	$2.7014\times 10^{11}$
40d	$\text{CH}_4+\text{OH}\rightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	$1.600\times 10^{06}$	2.10	$1.030\times 10^{01}$	$6.4597\times 10^{11}$
40i	$\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CH}_4+\text{OH}$	$2.631\times 10^{05}$	2.10	$7.092\times 10^{01}$	$3.2195\times 10^{07}$
41d	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$	$1.100\times 10^{13}$	0.00	$1.200\times 10^{01}$	$2.2126\times 10^{12}$
41i	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}\rightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2$	$5.270\times 10^{13}$	0.00	$1.199\times 10^{02}$	$5.7909\times 10^{06}$
42	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}_2\rightarrow\text{CHCO}+\text{O}$	$5.000\times 10^{13}$	0.00	$6.300\times 10^{00}$	$2.1543\times 10^{13}$
43d	$\text{CHCO}+\text{H}\rightarrow\text{CH}_2+\text{CO}$	$3.000\times 10^{13}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$3.0000\times 10^{13}$
43i	$\text{CH}_2+\text{CO}\rightarrow\text{CHCO}+\text{H}$	$2.361\times 10^{12}$	0.00	$-2.939\times 10^{01}$	$1.1992\times 10^{14}$
44	$\text{CHCO}+\text{O}\rightarrow\text{CO}+\text{CO}+\text{H}$	$1.000\times 10^{14}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$1.0000\times 10^{14}$
45	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}\rightarrow\text{CH}_2+\text{CO}$	$4.100\times 10^{08}$	1.50	$7.100\times 10^{00}$	$4.2861\times 10^{12}$
46	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}\rightarrow\text{CHCO}+\text{H}$	$4.300\times 10^{14}$	0.00	$5.070\times 10^{01}$	$4.9069\times 10^{11}$
47	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCCO} + \text{OH}$	$2.000\times 10^{08}$	1.50	$1.260\times 10^{02}$	$2.6259\times 10^{05}$
48d	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}\rightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	$1.000\times 10^{13}$	0.00	$2.930\times 10^{01}$	$1.9926\times 10^{11}$
48i	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}$	$9.000\times 10^{12}$	0.00	$-1.598\times 10^{01}$	$7.6161\times 10^{13}$
49	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}\rightarrow\text{C}_3\text{H}_3$	$2.100\times 10^{14}$	0.00	$-5.000\times 10^{-01}$	$2.2451\times 10^{14}$
50	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	$3.000\times 10^{13}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$3.0000\times 10^{13}$
51	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{HO}_2$	$5.400\times 10^{11}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$5.4000\times 10^{11}$
52d	$\text{C}_2\text{H}_3+(\text{M})\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}+(\text{M})$	$2.000\times 10^{14}$	0.00	$1.663\times 10^{02}$	$4.4553\times 10^{04}$
52i	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_3$	$1.053\times 10^{14}$	0.00	$3.390\times 10^{00}$	$6.6938\times 10^{13}$
53d	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	$1.500\times 10^{14}$	0.00	$4.270\times 10^{01}$	$4.9861\times 10^{11}$
53i	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	$9.605\times 10^{12}$	0.00	$3.264\times 10^{01}$	$1.2248\times 10^{11}$
54	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}\rightarrow\text{CH}_3+\text{CO}+\text{H}$	$1.600\times 10^{09}$	1.20	$3.100\times 10^{00}$	$3.7092\times 10^{12}$
55d	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	$3.000\times 10^{13}$	0.00	$1.260\times 10^{01}$	$5.5694\times 10^{12}$
55i	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}$	$8.283\times 10^{12}$	0.00	$6.520\times 10^{01}$	$1.3613\times 10^{09}$
56	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{M}'\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2+\text{M}'$	$2.500\times 10^{17}$	0.00	$3.198\times 10^{02}$	$6.8637\times 10^{-02}$
57d	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}\rightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_3$	$3.000\times 10^{13}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$3.0000\times 10^{13}$
57i	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\rightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}$	$3.547\times 10^{12}$	0.00	$4.968\times 10^{01}$	$4.6388\times 10^{09}$
58	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{HO}_2$	$2.000\times 10^{12}$	0.00	$2.090\times 10^{01}$	$1.2246\times 10^{11}$
59d	$\text{C}_2\text{H}_5+(\text{M})\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}+(\text{M})$	$2.000\times 10^{13}$	0.00	$1.660\times 10^{02}$	$4.6376\times 10^{03}$

59i	$C_2H_4+H\rightarrow C_2H_5$	$3.189\times 10^{13}$	0.00	$1.261\times 10^{01}$	$5.9124\times 10^{12}$
60	$C_2H_6+H\rightarrow C_2H_5+H_2$	$5.400\times 10^{02}$	3.50	$2.180\times 10^{01}$	$6.4115\times 10^{11}$
61	$C_2H_6+O\rightarrow C_2H_5+OH$	$3.000\times 10^{07}$	2.00	$2.140\times 10^{01}$	$1.3917\times 10^{12}$
62	$C_2H_6+OH\rightarrow C_2H_5+H_2O$	$6.300\times 10^{06}$	2.00	$2.700\times 10^{00}$	$3.5573\times 10^{12}$
63	$C_3H_3+O_2\rightarrow CHCO+CH_2O$	$6.000\times 10^{12}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$6.0000\times 10^{12}$
64	$C_3H_3+O\rightarrow C_2H_3+CO$	$3.800\times 10^{13}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$3.8000\times 10^{13}$
65d	$C_3H_4\rightarrow C_3H_3+H$	$5.000\times 10^{14}$	0.00	$3.700\times 10^{02}$	$1.6748\times 10^{-07}$
65i	$C_3H_3+H\rightarrow C_3H_4$	$1.700\times 10^{13}$	0.00	$1.988\times 10^{01}$	$1.1929\times 10^{12}$
66	$C_3H_4+O\rightarrow C_2H_2+CH_2O$	$1.000\times 10^{12}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$1.0000\times 10^{12}$
67	$C_3H_4+O\rightarrow C_2H_3+CHO$	$1.000\times 10^{12}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$1.0000\times 10^{12}$
68	$C_3H_4+OH\rightarrow C_2H_3+CH_2O$	$1.000\times 10^{12}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$1.0000\times 10^{12}$
69	$C_3H_4+OH\rightarrow C_2H_4+CHO$	$1.000\times 10^{12}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$1.0000\times 10^{12}$
70d	$C_3H_5\rightarrow C_3H_4+H$	$3.980\times 10^{13}$	0.00	$2.931\times 10^{02}$	$3.8742\times 10^{-04}$
70i	$C_3H_4+H\rightarrow C_3H_5$	$1.267\times 10^{13}$	0.00	$3.248\times 10^{01}$	$1.6505\times 10^{11}$
71	$C_3H_5+H\rightarrow C_3H_4+H_2$	$1.000\times 10^{13}$	0.00	$0.000\times 10^{00}$	$1.0000\times 10^{13}$
72d	$C_3H_6\rightarrow C_2H_3+CH_3$	$3.150\times 10^{15}$	0.00	$3.593\times 10^{02}$	$4.4089\times 10^{-06}$
72i	$C_2H_3+CH_3\rightarrow C_3H_6$	$2.511\times 10^{12}$	0.00	$-3.469\times 10^{01}$	$2.5898\times 10^{14}$
73	$C_3H_6+H\rightarrow C_3H_5+H_2$	$5.000\times 10^{12}$	0.00	$6.300\times 10^{00}$	$2.1543\times 10^{12}$
74	$n-C_3H_7\rightarrow C_2H_4+CH_3$	$9.600\times 10^{13}$	0.00	$1.298\times 10^{02}$	$2.8093\times 10^{06}$
75d	$n-C_3H_7\rightarrow C_3H_6+H$	$1.250\times 10^{14}$	0.00	$1.549\times 10^{02}$	$1.2777\times 10^{05}$
75i	$C_3H_6+H\rightarrow n-C_3H_7$	$4.609\times 10^{14}$	0.00	$2.149\times 10^{01}$	$2.6080\times 10^{13}$
76	$i-C_3H_7\rightarrow C_2H_4+CH_3$	$6.300\times 10^{13}$	0.00	$1.545\times 10^{02}$	$6.7931\times 10^{04}$
77	$i-C_3H_7+O_2\rightarrow C_3H_6+HO_2$	$1.000\times 10^{12}$	0.00	$2.090\times 10^{01}$	$6.1228\times 10^{10}$
78	$C_3H_8+H\rightarrow n-C_3H_7+H_2$	$1.300\times 10^{14}$	0.00	$4.060\times 10^{01}$	$5.7213\times 10^{11}$
79	$C_3H_8+H\rightarrow i-C_3H_7+H_2$	$1.000\times 10^{14}$	0.00	$3.490\times 10^{01}$	$9.4272\times 10^{11}$
80	$C_3H_8+O\rightarrow n-C_3H_7+OH$	$3.000\times 10^{13}$	0.00	$2.410\times 10^{01}$	$1.1977\times 10^{12}$
81	$C_3H_8+O\rightarrow i-C_3H_7+OH$	$2.600\times 10^{13}$	0.00	$1.870\times 10^{01}$	$2.1361\times 10^{12}$
82	$C_3H_8+OH\rightarrow n-C_3H_7+H_2O$	$3.700\times 10^{12}$	0.00	$6.900\times 10^{00}$	$1.4714\times 10^{12}$
83	$C_3H_8+OH\rightarrow i-C_3H_7+H_2O$	$2.800\times 10^{12}$	0.00	$3.600\times 10^{00}$	$1.7307\times 10^{12}$
84	$C_4H_8 + H + H \rightarrow C_2H_5 + C_2H_5$	$8.020\times 10^{06}$	–	$-4.890\times 10^{03}$	$1.8359\times 10^{09}$
85	$C_4H_8 + H + H \rightarrow CH_3 + C_3H_7$	$1.340\times 10^{06}$	–	$-4.670\times 10^{03}$	$2.4022\times 10^{08}$
86	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_8 + H_2$	$4.490\times 10^{08}$	–	$1.900\times 10^{02}$	$3.6355\times 10^{08}$
87	$CH_3 + C_3H_7 \rightarrow C_4H_8 + H_2$	$2.680\times 10^{09}$	–	$1.880\times 10^{02}$	$2.1748\times 10^{09}$
88	$C_4H_7 + O \rightarrow C_2H_5O + C_2H_2$	$2.270\times 10^{11}$	–	$-1.050\times 10^{03}$	$7.2896\times 10^{11}$
89	$C_4H_7 + O \rightarrow C_3H_7 + CO$	$1.680\times 10^{10}$	–	$-3.390\times 10^{02}$	$2.4485\times 10^{10}$
90	$C_4H_7 + H \rightarrow C_2H_6 + C_2H_2$	$2.780\times 10^{10}$	–	$6.790\times 10^{00}$	$2.7591\times 10^{10}$
91	$C_4H_7 + OH \rightarrow C_3H_7 + HCO$	$1.680\times 10^{10}$	–	$-3.390\times 10^{02}$	$2.4485\times 10^{10}$
92	$C_4H_8 + O \rightarrow C_3H_7 + HCO$	$3.730\times 10^{09}$	–	$5.650\times 10^{02}$	$1.9910\times 10^{09}$
93	$C_4H_8 + O_2 \rightarrow C_4H_7 + HO_2$	$1.610\times 10^{10}$	–	$2.150\times 10^{04}$	$6.7922\times 10^{-01}$
94	$C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 + CH_3$	$2.680\times 10^{12}$	–	$4.290\times 10^{04}$	$5.3305\times 10^{-09}$
95	$C_4H_8 \rightarrow C_2H_3 + C_2H_5$	$4.460\times 10^{13}$	–	$3.690\times 10^{04}$	$6.9705\times 10^{-05}$
96	$C_2H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_7$	$3.300\times 10^{08}$	–	$1.760\times 10^{03}$	$4.6690\times 10^{07}$



97	$C_4H_8 + C_3H_7 \rightarrow C_4H_7 + C_3H_8$	$1.120 \times 10^{07}$	-	$-1.120 \times 10^{03}$	$3.8875 \times 10^{07}$
98	$C_4H_8 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_7 + C_2H_6$	$7.970 \times 10^{06}$	-	$-1.050 \times 10^{03}$	$2.5594 \times 10^{07}$
99	$C_4H_8 + CH_3 \rightarrow C_4H_7 + CH_4$	$2.860 \times 10^{07}$	-	$3.360 \times 10^{03}$	$6.8391 \times 10^{05}$
100	$C_4H_8 + HCO \rightarrow C_4H_7 + H_2CO$	$1.610 \times 10^{10}$	-	$6.980 \times 10^{03}$	$6.8965 \times 10^{06}$
101	$C_4H_7 + O_2 \rightarrow C_2H_5O_2 + C_2H_2$	$6.080 \times 10^{10}$	-	$5.470 \times 10^{03}$	$1.3943 \times 10^{08}$
102	$C_4H_7 + H_2 \rightarrow C_4H_8 + H$	$3.190 \times 10^{11}$	-	$7.350 \times 10^{03}$	$9.0584 \times 10^{07}$
103	$C_4H_8 + OH \rightarrow C_4H_7 + H_2O$	$2.410 \times 10^{10}$	-	$3.920 \times 10^{03}$	$3.0933 \times 10^{08}$
104	$C_4H_7O + O \rightarrow C_3H_7O + CO$	$3.810 \times 10^{09}$	-	$7.800 \times 10^{02}$	$1.6015 \times 10^{09}$
105	$C_4H_7O + H \rightarrow C_3H_7 + HCO$	$5.010 \times 10^{09}$	-	$2.530 \times 10^{03}$	$3.0129 \times 10^{08}$
106	$C_3H_7 + CO \rightarrow C_4H_7O$	$1.810 \times 10^{08}$	-	$2.290 \times 10^{03}$	$1.4212 \times 10^{07}$
107	$C_3H_7 + HCO \rightarrow C_4H_8O$	$2.160 \times 10^{10}$	-	$-6.790 \times 10^{01}$	$2.3293 \times 10^{10}$
108	$C_4H_8O + HO_2 \rightarrow C_4H_7O + H_2O_2$	$6.000 \times 10^{08}$	-	$4.940 \times 10^{03}$	$2.4795 \times 10^{06}$
109	$C_4H_8O + O \rightarrow C_4H_7O + OH$	$5.680 \times 10^{09}$	-	$7.170 \times 10^{02}$	$2.5607 \times 10^{09}$
110	$C_4H_8O + H \rightarrow C_4H_7O + H_2$	$1.400 \times 10^{10}$	-	$1.590 \times 10^{03}$	$2.3926 \times 10^{09}$
111	$C_4H_8O + OH \rightarrow C_4H_7O + H_2O$	$1.000 \times 10^{10}$	-	$-6.290 \times 10^{01}$	$1.0724 \times 10^{10}$
112	$C_4H_7O + HO_2 \rightarrow C_4H_8O + O_2$	$5.300 \times 10^{07}$	-	$6.290 \times 10^{01}$	$4.9422 \times 10^{07}$
113	$P-C_4H_9 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_4$	$2.500 \times 10^{13}$	0.00	$1.210 \times 10^{02}$	$2.3715 \times 10^{06}$
114	$C_4H_9 + O \rightarrow C_3H_7 + H_2CO$	$2.000 \times 10^{11}$	-	$-2.520 \times 10^{00}$	$2.0056 \times 10^{11}$
115	$C_4H_9 + O \rightarrow C_2H_5 + CH_3CHO$	$4.870 \times 10^{11}$	-	$-1.110 \times 10^{03}$	$1.6717 \times 10^{12}$
116	$C_4H_9 + O \rightarrow CH_3 + C_2H_5CHO$	$9.790 \times 10^{10}$	-	$-9.510 \times 10^{02}$	$2.8164 \times 10^{11}$
117	$C_4H_9 + O \rightarrow H + C_4H_8O$	$8.420 \times 10^{08}$	-	$4.940 \times 10^{02}$	$4.8633 \times 10^{08}$
118	$C_4H_9 + H \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$2.320 \times 10^{09}$	-	$-7.110 \times 10^{03}$	$6.2577 \times 10^{12}$
119	$C_4H_9 + H \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$1.270 \times 10^{09}$	-	$-6.430 \times 10^{03}$	$1.6091 \times 10^{12}$
120	$C_4H_9 + H \rightarrow CH_2 + C_3H_8$	$8.450 \times 10^{09}$	-	$3.020 \times 10^{03}$	$2.9482 \times 10^{08}$
121	$C_4H_9 + H \rightarrow C_2H_5 + C_2H_5$	$2.870 \times 10^{11}$	-	$3.220 \times 10^{02}$	$2.0068 \times 10^{11}$
122	$C_4H_9 + H \rightarrow CH_3 + C_3H_7$	$4.800 \times 10^{10}$	-	$5.470 \times 10^{02}$	$2.6139 \times 10^{10}$
123	$C_4H_9 + OH \rightarrow C_3H_7 + CH_3O$	$1.320 \times 10^{10}$	-	$4.810 \times 10^{02}$	$7.7351 \times 10^{09}$
124	$C_4H_9 + OH \rightarrow C_2H_5 + C_2H_5O$	$1.790 \times 10^{11}$	-	$-2.280 \times 10^{02}$	$2.3061 \times 10^{11}$
125	$C_4H_9 + OH \rightarrow CH_3 + C_3H_7O$	$2.290 \times 10^{10}$	-	$-1.940 \times 10^{03}$	$1.9769 \times 10^{11}$
126	$C_4H_9 + O_2 \rightarrow C_2H_5CHO + CH_3O$	$4.000 \times 10^{08}$	-	$5.000 \times 10^{03}$	$1.5464 \times 10^{06}$
127	$C_4H_9 + O_2 \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5O$	$4.000 \times 10^{08}$	-	$5.000 \times 10^{03}$	$1.5464 \times 10^{06}$
128	$C_4H_9 + O_2 \rightarrow H_2CO + C_3H_7O$	$4.000 \times 10^{08}$	-	$5.000 \times 10^{03}$	$1.5464 \times 10^{06}$
129	$C_4H_9 + C_4H_9 \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$	$3.920 \times 10^{09}$	-	$-3.170 \times 10^{02}$	$5.5751 \times 10^{09}$
130	$C_4H_9 + C_3H_7 \rightarrow C_4H_{10} + C_3H_6$	$2.930 \times 10^{09}$	-	$2.010 \times 10^{01}$	$2.8653 \times 10^{09}$
131	$C_4H_9 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10} + C_2H_4$	$9.630 \times 10^{08}$	-	$3.550 \times 10^{02}$	$6.4911 \times 10^{08}$
132	$C_4H_9 + O_2 \rightarrow C_4H_8O + OH$	$4.790 \times 10^{09}$	-	$8.930 \times 10^{03}$	$2.3505 \times 10^{05}$
133	$C_4H_9 + HO_2 \rightarrow C_4H_9O + OH$	$2.290 \times 10^{10}$	-	$6.220 \times 10^{02}$	$1.1473 \times 10^{10}$
134	$C_4H_9O_2 + C_4H_8O \rightarrow C_4H_{10}O_2 + C_4H_7O$	$1.090 \times 10^{07}$	-	$4.010 \times 10^{03}$	$1.2659 \times 10^{05}$
135	$C_4H_9O_2 + C_2H_5CHO \rightarrow C_4H_{10}O_2 + C_2H_5CO$	$1.090 \times 10^{07}$	-	$3.820 \times 10^{03}$	$1.5635 \times 10^{05}$
136	$C_4H_9O_2 + CH_3CHO \rightarrow C_4H_{10}O_2 + CH_3CO$	$1.090 \times 10^{07}$	-	$3.640 \times 10^{03}$	$1.9096 \times 10^{05}$
137	$C_4H_9O_2 + H_2CO \rightarrow C_4H_{10}O_2 + HCO$	$1.110 \times 10^{07}$	-	$3.530 \times 10^{03}$	$2.1975 \times 10^{05}$
138	$C_4H_9O_2 + C_4H_9 \rightarrow C_4H_9O + C_4H_9O$	$2.140 \times 10^{07}$	-	$1.400 \times 10^{03}$	$4.5169 \times 10^{06}$

139	$C_4H_9O_2 + C_3H_7 \rightarrow C_4H_9O + C_3H_7O$	$2.810 \times 10^{07}$	-	$7.800 \times 10^{02}$	$1.1812 \times 10^{07}$
140	$C_4H_9O_2 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_9O + C_2H_5O$	$3.690 \times 10^{07}$	-	$1.310 \times 10^{02}$	$3.1902 \times 10^{07}$
141	$C_4H_9O_2 + CH_3 \rightarrow C_4H_9O + CH_3O$	$1.620 \times 10^{07}$	-	$6.140 \times 10^{02}$	$8.1890 \times 10^{06}$
142	$C_4H_9O_2 + H \rightarrow C_4H_9O + OH$	$1.050 \times 10^{09}$	-	$-8.300 \times 10^{02}$	$2.6406 \times 10^{09}$
143	$C_4H_9O \rightarrow C_4H_8O + H$	$1.080 \times 10^{12}$	-	$8.340 \times 10^{03}$	$1.0208 \times 10^{08}$
144	$C_4H_9O \rightarrow C_2H_5CHO + CH_3$	$1.260 \times 10^{14}$	-	$9.910 \times 10^{03}$	$2.0812 \times 10^{09}$
145	$C_4H_9O \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5$	$6.270 \times 10^{14}$	-	$9.750 \times 10^{03}$	$1.2371 \times 10^{10}$
146	$C_4H_9O \rightarrow H_2CO + C_3H_7$	$2.570 \times 10^{14}$	-	$9.830 \times 10^{03}$	$4.6395 \times 10^{09}$
147	$C_4H_9O_2H \rightarrow C_4H_9O + OH$	$6.430 \times 10^{15}$	-	$1.980 \times 10^{04}$	$1.7936 \times 10^{06}$
148	$C_4H_{10} + C_4H_9O_2 \rightarrow C_4H_9 + C_4H_9O_2H$	$8.900 \times 10^{09}$	-	$6.000 \times 10^{03}$	$1.1326 \times 10^{07}$
149	$C_4H_{10} + C_3H_7O_2 \rightarrow C_4H_9 + C_3H_7O_2H$	$8.900 \times 10^{09}$	-	$6.000 \times 10^{03}$	$1.1326 \times 10^{07}$
150	$C_4H_{10} + C_2H_5O_2 \rightarrow C_4H_9 + C_2H_5O_2H$	$8.900 \times 10^{09}$	-	$6.000 \times 10^{03}$	$1.1326 \times 10^{07}$
151	$C_4H_{10} + CH_3O_2 \rightarrow C_4H_9 + CH_3O_2H$	$8.900 \times 10^{09}$	-	$6.000 \times 10^{03}$	$1.1326 \times 10^{07}$
152	$C_4H_9 + O_2 \rightarrow C_4H_9O_2$	$6.840 \times 10^{08}$	-	$-6.590 \times 10^{02}$	$1.4225 \times 10^{09}$
153	$C_4H_9 + O \rightarrow C_4H_8 + OH$	$2.680 \times 10^{11}$	-	$-3.370 \times 10^{02}$	$3.8972 \times 10^{11}$
154	$C_4H_9 + C_3H_7 \rightarrow C_4H_8 + C_3H_8$	$1.840 \times 10^{08}$	-	$1.510 \times 10^{02}$	$1.5558 \times 10^{08}$
155	$C_4H_9 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_8 + C_2H_6$	$1.310 \times 10^{08}$	-	$1.280 \times 10^{02}$	$1.1363 \times 10^{08}$
156	$C_4H_9 + CH_3 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	$4.700 \times 10^{08}$	-	$-4.430 \times 10^{02}$	$7.6890 \times 10^{08}$
157	$C_4H_9 + H \rightarrow C_4H_8 + H_2$	$8.030 \times 10^{09}$	-	$-3.370 \times 10^{02}$	$1.1677 \times 10^{10}$
158	$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_5 + C_2H_5$	$1.940 \times 10^{16}$	-	$4.280 \times 10^{04}$	$4.3121 \times 10^{05}$
159	$C_4H_{10} \rightarrow CH_3 + C_3H_7$	$3.240 \times 10^{15}$	-	$4.220 \times 10^{04}$	$1.4027 \times 10^{05}$
160	$C_4H_{10} \rightarrow H + C_4H_9$	$2.330 \times 10^{13}$	-	$3.760 \times 10^{04}$	$1.6730 \times 10^{05}$
161	$C_4H_9 + OH \rightarrow C_4H_8 + H_2O$	$8.030 \times 10^{09}$	-	$-3.370 \times 10^{02}$	$1.1677 \times 10^{10}$
162	$C_4H_9 + O_2 \rightarrow C_4H_8 + HO_2$	$3.000 \times 10^{10}$	-	$7.000 \times 10^{03}$	$1.2568 \times 10^{07}$
163	$C_4H_8 + H \rightarrow C_4H_9$	$1.410 \times 10^{09}$	-	$6.520 \times 10^{02}$	$6.8328 \times 10^{08}$
164	$C_4H_{10} + HO_2 \rightarrow C_4H_9 + H_2O_2$	$3.890 \times 10^{08}$	-	$8.620 \times 10^{03}$	$2.6939 \times 10^{04}$
165	$C_4H_{10} + O \rightarrow C_4H_9 + OH$	$3.280 \times 10^{11}$	-	$4.810 \times 10^{03}$	$1.5661 \times 10^{09}$
166	$C_4H_{10} + H \rightarrow C_4H_9 + H_2$	$6.030 \times 10^{10}$	-	$4.010 \times 10^{03}$	$7.0032 \times 10^{08}$
167	$C_4H_{10} + OH \rightarrow C_4H_9 + H_2O$	$4.090 \times 10^{09}$	-	$5.800 \times 10^{02}$	$2.1471 \times 10^{09}$
168	$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow C_4H_9 + HO_2$	$2.590 \times 10^{09}$	-	$2.400 \times 10^{04}$	$6.7938 \times 10^{03}$
169	$C_5H_{10} + H + H \rightarrow C_2H_5 + C_3H_7$	$1.720 \times 10^{10}$	-	$-4.380 \times 10^{03}$	$2.2341 \times 10^{12}$
170	$C_5H_{10} + H + H \rightarrow CH_3 + C_4H_9$	$3.560 \times 10^{09}$	-	$-4.150 \times 10^{03}$	$3.5812 \times 10^{11}$
171	$C_2H_5 + C_3H_7 \rightarrow C_5H_{10} + H_2$	$5.130 \times 10^{12}$	-	$1.930 \times 10^{04}$	$2.4941 \times 10^{03}$
172	$CH_3 + C_4H_9 \rightarrow C_5H_{10} + H_2$	$2.480 \times 10^{13}$	-	$1.910 \times 10^{04}$	$1.5058 \times 10^{04}$
173	$C_5H_9 + O \rightarrow C_3H_7O + C_2H_2$	$4.050 \times 10^{10}$	-	$-6.620 \times 10^{01}$	$4.3591 \times 10^{10}$
174	$C_5H_9 + O \rightarrow C_4H_9 + CO$	$4.850 \times 10^{09}$	-	$-3.520 \times 10^{00}$	$4.8690 \times 10^{09}$
175	$C_5H_9 + H \rightarrow C_3H_8 + C_2H_2$	$9.170 \times 10^{09}$	-	$3.620 \times 10^{02}$	$6.1332 \times 10^{09}$
176	$C_5H_9 + OH \rightarrow C_4H_9 + HCO$	$4.850 \times 10^{09}$	-	$-3.520 \times 10^{00}$	$4.8690 \times 10^{09}$
177	$C_5H_{10} + O \rightarrow C_4H_9 + HCO$	$4.040 \times 10^{09}$	-	$2.260 \times 10^{02}$	$3.1429 \times 10^{09}$
178	$C_5H_{10} + O_2 \rightarrow C_5H_9 + HO_2$	$6.000 \times 10^{10}$	-	$2.360 \times 10^{04}$	$2.4546 \times 10^{01}$
179	$C_5H_{10} \rightarrow C_4H_7 + CH_3$	$2.890 \times 10^{12}$	-	$4.390 \times 10^{04}$	$1.8922 \times 10^{09}$
180	$C_5H_{10} \rightarrow C_3H_5 + C_2H_5$	$1.400 \times 10^{13}$	-	$4.460 \times 10^{04}$	$4.2114 \times 10^{09}$

181	$C_5H_{10} \rightarrow C_2H_3 + C_3H_7$	$3.900 \times 10^{13}$	–	$3.790 \times 10^{04}$	$2.0065 \times 10^{-05}$
182	$C_3H_7 + C_2H_2 \rightarrow C_5H_9$	$1.410 \times 10^{09}$	–	$1.430 \times 10^{03}$	$2.8785 \times 10^{08}$
183	$C_5H_{10} + C_4H_9 \rightarrow C_5H_9 + C_4H_{10}$	$4.200 \times 10^{07}$	–	$3.280 \times 10^{03}$	$1.0977 \times 10^{06}$
184	$C_5H_{10} + C_3H_7 \rightarrow C_5H_9 + C_3H_8$	$4.200 \times 10^{07}$	–	$3.280 \times 10^{03}$	$1.0977 \times 10^{06}$
185	$C_5H_{10} + C_2H_5 \rightarrow C_5H_9 + C_2H_6$	$4.810 \times 10^{09}$	–	$3.250 \times 10^{03}$	$1.2997 \times 10^{08}$
186	$C_5H_{10} + CH_3 \rightarrow C_5H_9 + CH_4$	$1.070 \times 10^{08}$	–	$2.680 \times 10^{03}$	$5.4469 \times 10^{06}$
187	$C_5H_{10} + HCO \rightarrow C_5H_9 + CH_2O$	$6.000 \times 10^{10}$	–	$9.000 \times 10^{03}$	$2.7240 \times 10^{06}$
188	$C_5H_9 + O_2 \rightarrow C_3H_7O_2 + C_2H_2$	$2.420 \times 10^{10}$	–	$3.960 \times 10^{03}$	$2.9711 \times 10^{08}$
189	$C_5H_9 + H_2 \rightarrow C_5H_{10} + H$	$8.530 \times 10^{10}$	–	$5.330 \times 10^{03}$	$2.2854 \times 10^{08}$
190	$C_5H_{10} + OH \rightarrow C_5H_9 + H_2O$	$9.000 \times 10^{10}$	–	$3.250 \times 10^{03}$	$2.4320 \times 10^{09}$
191	$C_5H_9O + O \rightarrow C_4H_9O + CO$	$3.690 \times 10^{09}$	–	$6.460 \times 10^{02}$	$1.8001 \times 10^{09}$
192	$C_5H_9O + H \rightarrow C_4H_9 + HCO$	$4.850 \times 10^{09}$	–	$2.400 \times 10^{03}$	$3.3699 \times 10^{08}$
193	$C_4H_9 + CO \rightarrow C_5H_9O$	$1.870 \times 10^{08}$	–	$2.420 \times 10^{03}$	$1.2708 \times 10^{07}$
194	$C_4H_9 + HCO \rightarrow C_5H_{10}O$	$2.230 \times 10^{10}$	–	$3.520 \times 10^{00}$	$2.2213 \times 10^{10}$
195	$C_5H_{10}O + HO_2 \rightarrow C_5H_9O + H_2O_2$	$6.000 \times 10^{08}$	–	$5.000 \times 10^{03}$	$2.3196 \times 10^{06}$
196	$C_5H_{10}O + O \rightarrow C_5H_9O + OH$	$5.680 \times 10^{09}$	–	$7.800 \times 10^{02}$	$2.3876 \times 10^{09}$
197	$C_5H_{10}O + H \rightarrow C_5H_9O + H_2$	$1.400 \times 10^{10}$	–	$1.650 \times 10^{03}$	$2.2383 \times 10^{09}$
198	$C_5H_{10}O + OH \rightarrow C_5H_9O + H_2O$	$1.000 \times 10^{10}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$1.0000 \times 10^{10}$
199	$C_5H_9O + HO_2 \rightarrow C_5H_{10}O + O_2$	$5.300 \times 10^{07}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$5.3000 \times 10^{07}$
200	$C_5H_{11} + O \rightarrow C_4H_9 + CH_2O$	$1.620 \times 10^{11}$	–	$-3.520 \times 10^{00}$	$1.6263 \times 10^{11}$
201	$C_5H_{11} + O \rightarrow C_3H_7 + CH_3CHO$	$3.180 \times 10^{11}$	–	$-1.110 \times 10^{03}$	$1.0916 \times 10^{12}$
202	$C_5H_{11} + O \rightarrow C_2H_5 + C_2H_5CHO$	$3.810 \times 10^{11}$	–	$-1.180 \times 10^{03}$	$1.4136 \times 10^{12}$
203	$C_5H_{11} + O \rightarrow CH_3 + C_4H_8O$	$7.910 \times 10^{10}$	–	$-9.520 \times 10^{02}$	$2.2781 \times 10^{11}$
204	$C_5H_{11} + O \rightarrow H + C_5H_{10}O$	$7.020 \times 10^{08}$	–	$5.650 \times 10^{02}$	$3.7471 \times 10^{08}$
205	$C_5H_{11} + H \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	$1.160 \times 10^{07}$	–	$-7.110 \times 10^{03}$	$3.1288 \times 10^{10}$
206	$C_5H_{11} + H \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	$2.510 \times 10^{09}$	–	$-6.770 \times 10^{03}$	$4.6402 \times 10^{12}$
207	$C_5H_{11} + H \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8$	$7.220 \times 10^{06}$	–	$-6.410 \times 10^{03}$	$8.9470 \times 10^{09}$
208	$C_5H_{11} + H \rightarrow CH_2 + C_4H_{10}$	$4.230 \times 10^{07}$	–	$3.020 \times 10^{03}$	$1.4758 \times 10^{06}$
209	$C_5H_{11} + H \rightarrow C_2H_5 + C_3H_7$	$1.870 \times 10^{11}$	–	$3.180 \times 10^{02}$	$1.3134 \times 10^{11}$
210	$C_5H_{11} + H \rightarrow CH_3 + C_4H_9$	$3.880 \times 10^{10}$	–	$5.460 \times 10^{02}$	$2.1152 \times 10^{10}$
211	$C_5H_{11} + OH \rightarrow C_4H_9 + CH_3O$	$1.070 \times 10^{10}$	–	$4.800 \times 10^{02}$	$6.2771 \times 10^{09}$
212	$C_5H_{11} + OH \rightarrow C_3H_7 + C_2H_5O$	$1.170 \times 10^{11}$	–	$-2.320 \times 10^{02}$	$1.5140 \times 10^{11}$
213	$C_5H_{11} + OH \rightarrow C_2H_5 + C_3H_7O$	$8.910 \times 10^{10}$	–	$4.170 \times 10^{02}$	$5.6060 \times 10^{10}$
214	$C_5H_{11} + OH \rightarrow CH_3 + C_4H_9O$	$1.850 \times 10^{10}$	–	$-1.940 \times 10^{03}$	$1.5970 \times 10^{11}$
215	$C_5H_{11} + O_2 \rightarrow C_4H_8O + CH_3O$	$4.000 \times 10^{08}$	–	$7.000 \times 10^{03}$	$1.6758 \times 10^{05}$
216	$C_5H_{11} + O_2 \rightarrow C_2H_5CHO + C_2H_5O$	$4.000 \times 10^{08}$	–	$7.000 \times 10^{03}$	$1.6758 \times 10^{05}$
217	$C_5H_{11} + O_2 \rightarrow CH_3CHO + C_3H_7O$	$4.000 \times 10^{08}$	–	$7.000 \times 10^{03}$	$1.6758 \times 10^{05}$
218	$C_5H_{11} + O_2 \rightarrow CH_2O + C_4H_9O$	$4.000 \times 10^{08}$	–	$7.000 \times 10^{03}$	$1.6758 \times 10^{05}$
219	$C_5H_{11} + C_5H_{11} \rightarrow C_5H_{12} + C_5H_{10}$	$1.900 \times 10^{09}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$1.9000 \times 10^{09}$
220	$C_5H_{11} + C_4H_9 \rightarrow C_5H_{12} + C_4H_8$	$1.900 \times 10^{09}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$1.9000 \times 10^{09}$
221	$C_5H_{11} + C_3H_7 \rightarrow C_5H_{12} + C_3H_6$	$1.900 \times 10^{09}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$1.9000 \times 10^{09}$
222	$C_5H_{11} + C_2H_5 \rightarrow C_5H_{12} + C_2H_4$	$6.250 \times 10^{08}$	–	$3.350 \times 10^{02}$	$4.3075 \times 10^{08}$

223	$C_5H_{11} + O_2 \rightarrow C_5H_{10}O + OH$	$4.000 \times 10^{09}$	–	$9.000 \times 10^{03}$	$1.8160 \times 10^{05}$
224	$C_5H_{11} + HO_2 \rightarrow C_5H_{11}O + OH$	$3.000 \times 10^{10}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$3.0000 \times 10^{10}$
225	$C_5H_{11}O_2 + C_5H_{10}O \rightarrow C_5H_{12}O_2 + C_5H_9O$	$3.150 \times 10^{08}$	–	$5.540 \times 10^{03}$	$6.6832 \times 10^{05}$
226	$C_5H_{11}O_2 + C_4H_8O \rightarrow C_5H_{12}O_2 + C_4H_7O$	$3.150 \times 10^{08}$	–	$5.540 \times 10^{03}$	$6.6832 \times 10^{05}$
227	$C_5H_{11}O_2 + C_2H_5CHO \rightarrow C_5H_{12}O_2 + C_2H_5CO$	$3.150 \times 10^{08}$	–	$5.540 \times 10^{03}$	$6.6832 \times 10^{05}$
228	$C_5H_{11}O_2 + CH_3CHO \rightarrow C_5H_{12}O_2 + CH_3CO$	$3.150 \times 10^{08}$	–	$5.600 \times 10^{03}$	$6.2522 \times 10^{05}$
229	$C_5H_{11}O_2 + CH_2O \rightarrow C_5H_{12}O_2 + HCO$	$3.200 \times 10^{08}$	–	$5.640 \times 10^{03}$	$6.0753 \times 10^{05}$
230	$C_5H_{11}O_2 + C_5H_{11} \rightarrow C_5H_{11}O + C_5H_{11}O$	$6.300 \times 10^{08}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$6.3000 \times 10^{08}$
231	$C_5H_{11}O_2 + C_4H_9 \rightarrow C_5H_{11}O + C_4H_9O$	$6.300 \times 10^{08}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$6.3000 \times 10^{08}$
232	$C_5H_{11}O_2 + C_3H_7 \rightarrow C_5H_{11}O + C_3H_7O$	$6.300 \times 10^{08}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$6.3000 \times 10^{08}$
233	$C_5H_{11}O_2 + C_2H_5 \rightarrow C_5H_{11}O + C_2H_5O$	$8.270 \times 10^{08}$	–	$-6.490 \times 10^{02}$	$1.7009 \times 10^{09}$
234	$C_5H_{11}O_2 + CH_3 \rightarrow C_5H_{11}O + CH_3O$	$3.640 \times 10^{08}$	–	$-1.660 \times 10^{02}$	$4.3773 \times 10^{08}$
235	$C_5H_{11}O_2 + H \rightarrow C_5H_{11}O + OH$	$2.360 \times 10^{10}$	–	$-1.610 \times 10^{03}$	$1.4119 \times 10^{11}$
236	$C_5H_{11}O \rightarrow C_5H_{10}O + H$	$6.880 \times 10^{11}$	–	$6.260 \times 10^{03}$	$6.5589 \times 10^{08}$
237	$C_5H_{11}O \rightarrow C_4H_8O + CH_3$	$7.750 \times 10^{13}$	–	$1.080 \times 10^{04}$	$4.7618 \times 10^{08}$
238	$C_5H_{11}O \rightarrow C_2H_5CHO + C_2H_5$	$3.740 \times 10^{14}$	–	$1.030 \times 10^{04}$	$4.0051 \times 10^{09}$
239	$C_5H_{11}O \rightarrow CH_3CHO + C_3H_7$	$3.120 \times 10^{14}$	–	$1.130 \times 10^{04}$	$1.0999 \times 10^{09}$
240	$C_5H_{11}O \rightarrow CH_2O + C_4H_9$	$1.580 \times 10^{14}$	–	$7.970 \times 10^{03}$	$2.2529 \times 10^{10}$
241	$C_5H_{12}O_2 \rightarrow C_5H_{11}O + OH$	$5.000 \times 10^{15}$	–	$2.000 \times 10^{04}$	$1.1168 \times 10^{06}$
242	$C_5H_{12} + C_5H_{11}O_2 \rightarrow C_5H_{11} + C_5H_{12}O_2$	$1.000 \times 10^{10}$	–	$6.500 \times 10^{03}$	$7.3018 \times 10^{06}$
243	$C_5H_{12} + C_4H_9O_2 \rightarrow C_5H_{11} + C_4H_{10}O_2$	$1.000 \times 10^{10}$	–	$6.500 \times 10^{03}$	$7.3018 \times 10^{06}$
244	$C_5H_{12} + C_3H_7O_2 \rightarrow C_5H_{11} + C_3H_7O_2H$	$1.000 \times 10^{10}$	–	$6.500 \times 10^{03}$	$7.3018 \times 10^{06}$
245	$C_5H_{12} + C_2H_5O_2 \rightarrow C_5H_{11} + C_2H_5O_2H$	$1.000 \times 10^{10}$	–	$6.500 \times 10^{03}$	$7.3018 \times 10^{06}$
246	$C_5H_{12} + CH_3O_2 \rightarrow C_5H_{11} + CH_3O_2H$	$1.000 \times 10^{10}$	–	$6.500 \times 10^{03}$	$7.3018 \times 10^{06}$
247	$C_5H_{11} + O_2 \rightarrow C_5H_{11}O_2$	$4.000 \times 10^{07}$	–	$-5.000 \times 10^{02}$	$6.9716 \times 10^{07}$
248	$C_5H_{11} + O \rightarrow C_5H_{10} + OH$	$2.000 \times 10^{11}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$2.0000 \times 10^{11}$
249	$C_5H_{11} + C_4H_9 \rightarrow C_5H_{10} + C_4H_{10}$	$1.380 \times 10^{08}$	–	$4.880 \times 10^{02}$	$8.0241 \times 10^{07}$
250	$C_5H_{11} + C_3H_7 \rightarrow C_5H_{10} + C_3H_8$	$1.380 \times 10^{08}$	–	$4.880 \times 10^{02}$	$8.0241 \times 10^{07}$
251	$C_5H_{11} + C_2H_5 \rightarrow C_5H_{10} + C_2H_6$	$1.580 \times 10^{10}$	–	$4.660 \times 10^{02}$	$9.4143 \times 10^{09}$
252	$C_5H_{11} + CH_3 \rightarrow C_5H_{10} + CH_4$	$3.510 \times 10^{08}$	–	$-1.060 \times 10^{02}$	$3.9487 \times 10^{08}$
253	$C_5H_{11} + H \rightarrow C_5H_{10} + H_2$	$6.000 \times 10^{09}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$6.0000 \times 10^{09}$
254	$C_5H_{12} \rightarrow C_2H_5 + C_3H_7$	$1.950 \times 10^{16}$	–	$4.280 \times 10^{04}$	$4.3343 \times 10^{05}$
255	$C_5H_{12} \rightarrow CH_3 + C_4H_9$	$4.040 \times 10^{15}$	–	$4.210 \times 10^{04}$	$1.9546 \times 10^{05}$
256	$C_5H_{12} \rightarrow H + C_5H_{11}$	$3.590 \times 10^{13}$	–	$3.760 \times 10^{04}$	$2.5777 \times 10^{05}$
257	$C_5H_{11} + OH \rightarrow C_5H_{10} + H_2O$	$6.000 \times 10^{09}$	–	$0.000 \times 10^{00}$	$6.0000 \times 10^{09}$
258	$C_5H_{11} + O_2 \rightarrow C_5H_{10} + HO_2$	$2.200 \times 10^{09}$	–	$8.000 \times 10^{03}$	$3.0341 \times 10^{05}$
259	$C_5H_{10} + H \rightarrow C_5H_{11}$	$1.890 \times 10^{09}$	–	$3.150 \times 10^{02}$	$1.3319 \times 10^{09}$
260	$C_5H_{12} + HO_2 \rightarrow C_5H_{11} + H_2O_2$	$6.000 \times 10^{08}$	–	$8.560 \times 10^{03}$	$4.4415 \times 10^{04}$
261	$C_5H_{12} + O \rightarrow C_5H_{11} + OH$	$5.050 \times 10^{11}$	–	$4.830 \times 10^{03}$	$2.3582 \times 10^{09}$
262	$C_5H_{12} + H \rightarrow C_5H_{11} + H_2$	$9.300 \times 10^{10}$	–	$4.030 \times 10^{03}$	$1.0564 \times 10^{09}$
263	$C_5H_{12} + OH \rightarrow C_5H_{11} + H_2O$	$6.300 \times 10^{09}$	–	$6.000 \times 10^{02}$	$3.2345 \times 10^{09}$
264	$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow C_5H_{11} + HO_2$	$4.000 \times 10^{09}$	–	$2.390 \times 10^{04}$	$1.1725 \times 10^{02}$

265	$C_3H_6OOH1-3 \rightarrow C_3H_6O1-3 + OH$	$4.310 \times 10^{15}$	-1.31	$1.824 \times 10^{04}$	$2.1616 \times 10^{07}$
266	$C_3H_6OOH1-3 \rightarrow OH + CH_2O + C_2H_4$	$1.160 \times 10^{17}$	-1.10	$3.257 \times 10^{04}$	$8.0364 \times 10^{05}$
267	$nC_3H_7O_2 + CH_2O \rightarrow nC_3H_7O_2H + HCO$	$5.600 \times 10^{12}$	0.00	$1.360 \times 10^{04}$	$2.7886 \times 10^{09}$
268	$nC_3H_7O_2 + CH_3CHO \rightarrow nC_3H_7O_2H + CH_3CO$	$2.800 \times 10^{12}$	0.00	$1.360 \times 10^{04}$	$1.3943 \times 10^{09}$
269	$iC_3H_7O_2 + CH_2O \rightarrow iC_3H_7O_2H + HCO$	$5.600 \times 10^{12}$	0.00	$1.360 \times 10^{04}$	$2.7886 \times 10^{09}$
270	$iC_3H_7O_2 + CH_3CHO \rightarrow iC_3H_7O_2H + CH_3CO$	$2.800 \times 10^{12}$	0.00	$1.360 \times 10^{04}$	$1.3943 \times 10^{09}$
271	$nC_3H_7O_2 + HO_2 \rightarrow nC_3H_7O_2H + O_2$	$1.750 \times 10^{10}$	0.00	$-3.275 \times 10^{03}$	$1.0924 \times 10^{11}$
272	$iC_3H_7O_2 + HO_2 \rightarrow iC_3H_7O_2H + O_2$	$1.750 \times 10^{10}$	0.00	$-3.275 \times 10^{03}$	$1.0924 \times 10^{11}$
273	$C_2H_4 + nC_3H_7O_2 \rightarrow C_2H_3 + nC_3H_7O_2H$	$1.130 \times 10^{13}$	0.00	$3.043 \times 10^{04}$	$4.6031 \times 10^{05}$
274	$C_2H_4 + iC_3H_7O_2 \rightarrow C_2H_3 + iC_3H_7O_2H$	$1.130 \times 10^{13}$	0.00	$3.043 \times 10^{04}$	$4.6031 \times 10^{05}$
275	$CH_3OH + nC_3H_7O_2 \rightarrow CH_2OH + nC_3H_7O_2H$	$6.300 \times 10^{12}$	0.00	$1.936 \times 10^{04}$	$1.2523 \times 10^{08}$
276	$CH_3OH + iC_3H_7O_2 \rightarrow CH_2OH + iC_3H_7O_2H$	$6.300 \times 10^{12}$	0.00	$1.936 \times 10^{04}$	$1.2523 \times 10^{08}$
277	$C_2H_3CHO + nC_3H_7O_2 \rightarrow C_2H_3CO + nC_3H_7O_2H$	$2.800 \times 10^{12}$	0.00	$1.360 \times 10^{04}$	$1.3943 \times 10^{09}$
278	$C_2H_3CHO + iC_3H_7O_2 \rightarrow C_2H_3CO + iC_3H_7O_2H$	$2.800 \times 10^{12}$	0.00	$1.360 \times 10^{04}$	$1.3943 \times 10^{09}$
279	$CH_4 + nC_3H_7O_2 \rightarrow CH_3 + nC_3H_7O_2H$	$1.120 \times 10^{13}$	0.00	$2.464 \times 10^{04}$	$1.1623 \times 10^{07}$
280	$CH_4 + iC_3H_7O_2 \rightarrow CH_3 + iC_3H_7O_2H$	$1.120 \times 10^{13}$	0.00	$2.464 \times 10^{04}$	$1.1623 \times 10^{07}$
281	$nC_3H_7O_2 + CH_3O_2 \rightarrow nC_3H_7O + CH_3O + O_2$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
282	$iC_3H_7O_2 + CH_3O_2 \rightarrow iC_3H_7O + CH_3O + O_2$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
283	$H_2 + nC_3H_7O_2 \rightarrow H + nC_3H_7O_2H$	$3.010 \times 10^{13}$	0.00	$2.603 \times 10^{04}$	$1.4358 \times 10^{07}$
284	$H_2 + iC_3H_7O_2 \rightarrow H + iC_3H_7O_2H$	$3.010 \times 10^{13}$	0.00	$2.603 \times 10^{04}$	$1.4358 \times 10^{07}$
285	$nC_3H_7O_2 \rightarrow C_3H_6OOH1-2$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$2.685 \times 10^{04}$	$6.0314 \times 10^{04}$
286	$nC_3H_7O_2 \rightarrow C_3H_6OOH1-3$	$3.750 \times 10^{10}$	0.00	$2.440 \times 10^{04}$	$4.4505 \times 10^{04}$
287	$iC_3H_7O_2 \rightarrow C_3H_6OOH2-1$	$6.000 \times 10^{11}$	0.00	$2.940 \times 10^{04}$	$4.3478 \times 10^{04}$
288	$iC_3H_7O_2 + C_2H_6 \rightarrow iC_3H_7O_2H + C_2H_5$	$1.700 \times 10^{13}$	0.00	$2.046 \times 10^{04}$	$1.8267 \times 10^{08}$
289	$nC_3H_7O_2 + C_2H_6 \rightarrow nC_3H_7O_2H + C_2H_5$	$1.700 \times 10^{13}$	0.00	$2.046 \times 10^{04}$	$1.8267 \times 10^{08}$
290	$iC_3H_7O_2 + C_2H_5CHO \rightarrow iC_3H_7O_2H + C_2H_5CO$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$9.500 \times 10^{03}$	$9.8611 \times 10^{08}$
291	$nC_3H_7O_2 + C_2H_5CHO \rightarrow nC_3H_7O_2H + C_2H_5CO$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$9.500 \times 10^{03}$	$9.8611 \times 10^{08}$
292	$iC_3H_7O_2 + CH_3CO_3 \rightarrow iC_3H_7O + CH_3CO_2 + O_2$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
293	$nC_3H_7O_2 + CH_3CO_3 \rightarrow nC_3H_7O + CH_3CO_2 + O_2$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
294	$iC_3H_7O_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow iC_3H_7O + C_2H_5O + O_2$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
295	$nC_3H_7O_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow nC_3H_7O + C_2H_5O + O_2$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
296	$iC_3H_7O_2 + iC_3H_7O_2 \rightarrow O_2 + iC_3H_7O + iC_3H_7O$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
297	$nC_3H_7O_2 + nC_3H_7O_2 \rightarrow O_2 + nC_3H_7O + nC_3H_7O$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
298	$iC_3H_7O_2 + nC_3H_7O_2 \rightarrow iC_3H_7O + nC_3H_7O + O_2$	$1.400 \times 10^{16}$	-1.61	$1.860 \times 10^{03}$	$8.6714 \times 10^{10}$
299	$iC_3H_7O_2 + CH_3 \rightarrow iC_3H_7O + CH_3O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
300	$iC_3H_7O_2 + C_2H_5 \rightarrow iC_3H_7O + C_2H_5O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
301	$iC_3H_7O_2 + iC_3H_7 \rightarrow iC_3H_7O + iC_3H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$

302	$iC_3H_7O_2 + nC_3H_7 \rightarrow iC_3H_7O + nC_3H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
303	$iC_3H_7O_2 + pC_4H_9 \rightarrow iC_3H_7O + pC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
304	$iC_3H_7O_2 + sC_4H_9 \rightarrow iC_3H_7O + sC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
305	$iC_3H_7O_2 + iC_4H_9 \rightarrow iC_3H_7O + iC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
306	$iC_3H_7O_2 + tC_4H_9 \rightarrow iC_3H_7O + tC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
307	$iC_3H_7O_2 + C_3H_5-a \rightarrow iC_3H_7O + C_3H_5O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
308	$iC_3H_7O_2 + C_4H_7 \rightarrow iC_3H_7O + C_4H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
309	$iC_3H_7O_2 + iC_4H_7 \rightarrow iC_3H_7O + iC_4H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
310	$nC_3H_7O_2 + CH_3 \rightarrow nC_3H_7O + CH_3O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
311	$nC_3H_7O_2 + C_2H_5 \rightarrow nC_3H_7O + C_2H_5O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
3 <sup>12</sup>	$nC_3H_7O_2 + iC_3H_7 \rightarrow nC_3H_7O + iC_3H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
313	$nC_3H_7O_2 + nC_3H_7 \rightarrow nC_3H_7O + nC_3H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
314	$nC_3H_7O_2 + pC_4H_9 \rightarrow nC_3H_7O + pC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
315	$nC_3H_7O_2 + sC_4H_9 \rightarrow nC_3H_7O + sC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
316	$nC_3H_7O_2 + iC_4H_9 \rightarrow nC_3H_7O + iC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
317	$nC_3H_7O_2 + tC_4H_9 \rightarrow nC_3H_7O + tC_4H_9O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
318	$nC_3H_7O_2 + C_3H_5-a \rightarrow nC_3H_7O + C_3H_5O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
319	$nC_3H_7O_2 + C_4H_7 \rightarrow nC_3H_7O + C_4H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
320	$nC_3H_7O_2 + iC_4H_7 \rightarrow nC_3H_7O + iC_4H_7O$	$7.000 \times 10^{12}$	0.00	$-1.000 \times 10^{03}$	$1.2245 \times 10^{13}$
321	$C_3H_6 + C_2H_5O_2 \rightarrow C_3H_5-a + C_2H_5O_2H$	$3.240 \times 10^{11}$	0.00	$1.490 \times 10^{04}$	$7.7989 \times 10^{07}$
322	$C_3H_6 + nC_3H_7O_2 \rightarrow C_3H_5-a + nC_3H_7O_2H$	$3.240 \times 10^{11}$	0.00	$1.490 \times 10^{04}$	$7.7989 \times 10^{07}$
323	$C_3H_6 + iC_3H_7O_2 \rightarrow C_3H_5-a + iC_3H_7O_2H$	$3.240 \times 10^{11}$	0.00	$1.490 \times 10^{04}$	$7.7989 \times 10^{07}$
324	$C_6H_{12-1} + OH \rightarrow C_6H_{11} + H_2O$ 3	$3.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.230 \times 10^{03}$	$1.5080 \times 10^{13}$
325	$C_6H_{12-2} + OH \rightarrow C_6H_{11} + H_2O$	$3.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.230 \times 10^{03}$	$1.5080 \times 10^{13}$
326	$C_6H_{12-3} + OH \rightarrow C_6H_{11} + H_2O$	$3.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.230 \times 10^{03}$	$1.5080 \times 10^{13}$
327	$C_6H_{12-1} + H \rightarrow C_6H_{11} + H_2$ 3	$3.000 \times 10^{13}$	0.00	$3.900 \times 10^{03}$	$3.3884 \times 10^{12}$
328	$C_6H_{12-2} + H \rightarrow C_6H_{11} + H_2$ 3	$3.700 \times 10^{13}$	0.00	$3.900 \times 10^{03}$	$4.1790 \times 10^{12}$
329	$C_6H_{12-3} + H \rightarrow C_6H_{11} + H_2$ 3	$3.700 \times 10^{13}$	0.00	$3.900 \times 10^{03}$	$4.1790 \times 10^{12}$
330	$C_6H_{12-1} + CH_3 \rightarrow C_6H_{11} + CH_4$	$1.000 \times 10^{12}$	0.00	$7.300 \times 10^{03}$	$1.6872 \times 10^{10}$
331	$C_6H_{12-2} + CH_3 \rightarrow C_6H_{11} + CH_4$	$1.000 \times 10^{12}$	0.00	$7.300 \times 10^{03}$	$1.6872 \times 10^{10}$
332	$C_6H_{12-3} + CH_3 \rightarrow C_6H_{11} + CH_4$	$1.000 \times 10^{12}$	0.00	$7.300 \times 10^{03}$	$1.6872 \times 10^{10}$
333	$C_6H_{12-1} + O \rightarrow C_6H_{11} + OH$ 2	$2.120 \times 10^{11}$	0.13	$9.125 \times 10^{03}$	$3.1214 \times 10^{09}$
334	$C_6H_{12-2} + O \rightarrow C_6H_{11} + OH$ 1	$1.042 \times 10^{11}$	0.31	$1.200 \times 10^{04}$	$1.0458 \times 10^{09}$
335	$C_6H_{12-3} + O \rightarrow C_6H_{11} + OH$	$2.843 \times 10^{11}$	0.24	$1.190 \times 10^{04}$	$1.8743 \times 10^{09}$
336	$C_6H_{12-1} + OH \rightarrow C_5H_{11-1} + CH$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$-4.000 \times 10^{03}$	$9.3630 \times 10^{11}$
337	$C_6H_{12-2} + OH \rightarrow pC_4H_9 + CH_3COH$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$-4.000 \times 10^{03}$	$9.3630 \times 10^{11}$
338	$C_6H_{12-3} + OH \rightarrow pC_4H_9 + CH_3COH$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$-4.000 \times 10^{03}$	$9.3630 \times 10^{11}$

339	$C_6H_{12-1} + O \rightarrow C_5H_{11-1} + HCO$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$-1.050 \times 10^{03}$	$1.7989 \times 10^{11}$
340	$C_6H_{12-2} + O \rightarrow pC_4H_9 + CH_3CO$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$-1.050 \times 10^{03}$	$1.7989 \times 10^{11}$
341	$C_6H_{12-3} \rightarrow CH_3 + C_5H_9$	$1.000 \times 10^{16}$	0.00	$7.100 \times 10^{04}$	$5.7203 \times 10^{-02}$
342	$C_6H_{13-1} + O_2 \rightarrow C_6H_{12-1} + HO_2$	$3.000 \times 10^{-19}$	0.00	$3.000 \times 10^{03}$	$5.6048 \times 10^{-20}$
343	$C_6H_{13-2} + O_2 \rightarrow C_6H_{12-1} + HO_2$	$4.500 \times 10^{-19}$	0.00	$5.020 \times 10^{03}$	$2.7170 \times 10^{-20}$
344	$C_6H_{13-2} + O_2 \rightarrow C_6H_{12-2} + HO_2$	$3.000 \times 10^{-19}$	0.00	$3.000 \times 10^{03}$	$5.6048 \times 10^{-20}$
345	$C_6H_{13-3} + O_2 \rightarrow C_6H_{12-2} + HO_2$	$3.000 \times 10^{-19}$	0.00	$3.000 \times 10^{03}$	$5.6048 \times 10^{-20}$
346	$C_6H_{13-3} + O_2 \rightarrow C_6H_{12-3} + HO_2$	$3.000 \times 10^{-19}$	0.00	$3.000 \times 10^{03}$	$5.6048 \times 10^{-20}$
347	$C_6H_{13-1} \rightarrow C_2H_4 + pC_4H_9$	$5.446 \times 10^{17}$	-1.29	$2.958 \times 10^{04}$	$5.5145 \times 10^{06}$
348	$C_6H_{13-1} \rightarrow C_6H_{12-1} + H$	$2.091 \times 10^{16}$	-0.89	$3.789 \times 10^{00}$	$4.8996 \times 10^{13}$
349	$C_6H_{13-2} \rightarrow C_3H_6 + nC_3H_7$	$2.082 \times 10^{16}$	-0.86	$2.940 \times 10^{04}$	$4.3446 \times 10^{06}$
350	$C_6H_{13-2} \rightarrow C_6H_{12-1} + H$	$1.358 \times 10^{15}$	-0.55	$3.876 \times 10^{04}$	$1.2447 \times 10^{04}$
351	$C_6H_{13-2} \rightarrow C_6H_{12-2} + H$	$2.762 \times 10^{15}$	-0.72	$3.759 \times 10^{04}$	$1.5322 \times 10^{04}$
352	$C_6H_{13-3} \rightarrow C_4H_8-1 + C_2H_5$	$5.612 \times 10^{17}$	-1.31	$2.960 \times 10^{04}$	$4.9046 \times 10^{06}$
353	$C_6H_{13-3} \rightarrow C_5H_{10-1} + CH_3$	$6.266 \times 10^{12}$	0.01	$2.868 \times 10^{04}$	$7.2694 \times 10^{05}$
354	$C_6H_{13-3} \rightarrow C_6H_{12-2} + H$	$2.762 \times 10^{15}$	-0.72	$3.759 \times 10^{04}$	$1.5322 \times 10^{04}$
355	$C_6H_{13-3} \rightarrow C_6H_{12-3} + H$	$1.013 \times 10^{15}$	-0.66	$3.768 \times 10^{04}$	$8.0371 \times 10^{03}$
356	$C_6H_{13-1} \rightarrow C_6H_{13-2}$	$5.478 \times 10^{08}$	1.62	$3.876 \times 10^{04}$	$1.2927 \times 10^{04}$
357	$C_6H_{13-1} \rightarrow C_6H_{13-3}$	$1.495 \times 10^{09}$	0.97	$3.376 \times 10^{04}$	$6.9427 \times 10^{03}$
358	$nC_6H_{14} \rightarrow C_5H_{11-1} + CH_3$	$6.032 \times 10^{18}$	-0.67	$8.655 \times 10^{04}$	$6.0558 \times 10^{-05}$
359	$nC_6H_{14} \rightarrow nC_3H_7 + nC_3H_7$	$2.616 \times 10^{22}$	-1.56	$8.794 \times 10^{04}$	$2.8347 \times 10^{-04}$
360	$nC_6H_{14} \rightarrow pC_4H_9 + C_2H_5$	$1.624 \times 10^{22}$	-1.49	$8.719 \times 10^{04}$	$4.3091 \times 10^{-04}$
361	$nC_6H_{14} \rightarrow C_6H_{13-1} + H$	$2.947 \times 10^{19}$	-1.00	$1.032 \times 10^{05}$	$2.8358 \times 10^{-09}$
362	$nC_6H_{14} \rightarrow C_6H_{13-2} + H$	$4.538 \times 10^{20}$	-1.34	$1.007 \times 10^{05}$	$1.7493 \times 10^{-08}$
363	$nC_6H_{14} \rightarrow C_6H_{13-3} + H$	$4.538 \times 10^{20}$	-1.34	$1.007 \times 10^{05}$	$1.7493 \times 10^{-08}$
364	$nC_6H_{14} + H \rightarrow C_6H_{13-1} + H$	$1.880 \times 10^{05}$	2.75	$6.280 \times 10^{03}$	$7.4680 \times 10^{11}$
365	$nC_6H_{14} + H \rightarrow C_6H_{13-2} + H$	$2.600 \times 10^{06}$	2.40	$4.471 \times 10^{03}$	$2.6264 \times 10^{12}$
366	$nC_6H_{14} + H \rightarrow C_6H_{13-3} + H$	$2.600 \times 10^{06}$	2.40	$4.471 \times 10^{03}$	$2.6264 \times 10^{12}$
367	$nC_6H_{14} + O \rightarrow C_6H_{13-1} + OH$	$2.092 \times 10^{06}$	2.42	$4.766 \times 10^{03}$	$2.0530 \times 10^{12}$
368	$nC_6H_{14} + O \rightarrow C_6H_{13-2} + OH$	$1.189 \times 10^{06}$	2.44	$2.846 \times 10^{03}$	$3.9118 \times 10^{12}$
369	$nC_6H_{14} + O \rightarrow C_6H_{13-3} + OH$	$1.189 \times 10^{06}$	2.44	$2.846 \times 10^{03}$	$3.9118 \times 10^{12}$
370	$nC_6H_{14} + OH \rightarrow C_6H_{13-1} + H_2O$	$1.050 \times 10^{10}$	0.97	$1.590 \times 10^{03}$	$3.1671 \times 10^{12}$
371	$nC_6H_{14} + OH \rightarrow C_6H_{13-2} + H_2O$	$9.360 \times 10^{07}$	1.61	$-3.500 \times 10^{01}$	$5.4464 \times 10^{12}$
372	$nC_6H_{14} + OH \rightarrow C_6H_{13-3} + H_2O$	$9.360 \times 10^{07}$	1.61	$-3.500 \times 10^{01}$	$5.4464 \times 10^{12}$
373	$nC_6H_{14} + CH_3 \rightarrow C_6H_{13-1}$	$9.040 \times 10^{-01}$	3.65	$7.154 \times 10^{03}$	$1.0041 \times 10^{09}$
374	$nC_6H_{14} + CH_3 \rightarrow C_6H_{13-3}$	$1.680 \times 10^{05}$	2.13	$7.574 \times 10^{03}$	$4.7695 \times 10^{09}$
375	$nC_6H_{14} + CH_3 \rightarrow C_6H_{13-2}$	$1.680 \times 10^{05}$	2.13	$7.574 \times 10^{03}$	$4.7695 \times 10^{09}$
376	$nC_6H_{14} + HO_2 \rightarrow C_6H_{13-1}$	$1.680 \times 10^{13}$	0.00	$2.044 \times 10^{04}$	$1.8255 \times 10^{08}$
377	$nC_6H_{14} + HO_2 \rightarrow C_6H_{13-2}$	$1.120 \times 10^{13}$	0.00	$1.769 \times 10^{04}$	$5.6643 \times 10^{08}$
378	$nC_6H_{14} + HO_2 \rightarrow C_6H_{13-3}$	$1.120 \times 10^{13}$	0.00	$1.769 \times 10^{04}$	$5.6643 \times 10^{08}$

379	$nC_6H_{14} + CH_3O \rightarrow C_6H_{13-1} + CH_3OH$	$3.160 \times 10^{11}$	0.00	$7.000 \times 10^{03}$	$6.3054 \times 10^{09}$
380	$nC_6H_{14} + CH_3O \rightarrow C_6H_{13-2} + CH_3OH$	$2.190 \times 10^{11}$	0.00	$5.000 \times 10^{03}$	$1.3371 \times 10^{10}$
381	$nC_6H_{14} + CH_3O \rightarrow C_6H_{13-3} + CH_3OH$	$2.190 \times 10^{11}$	0.00	$5.000 \times 10^{03}$	$1.3371 \times 10^{10}$
382	$nC_6H_{14} + O_2 \rightarrow C_6H_{13-1} + HO_2$	$4.200 \times 10^{13}$	0.00	$5.280 \times 10^{04}$	$6.3183 \times 10^{00}$
383	$nC_6H_{14} + O_2 \rightarrow C_6H_{13-2} + HO_2$	$2.800 \times 10^{13}$	0.00	$5.016 \times 10^{04}$	$1.8435 \times 10^{01}$
384	$nC_6H_{14} + O_2 \rightarrow C_6H_{13-3} + HO_2$	$2.800 \times 10^{13}$	0.00	$5.016 \times 10^{04}$	$1.8435 \times 10^{01}$
385	$nC_6H_{14} + C_2H_5 \rightarrow C_6H_{13-1} + C_2H_6$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$1.340 \times 10^{04}$	$5.5689 \times 10^{07}$
386	$nC_6H_{14} + C_2H_5 \rightarrow C_6H_{13-2} + C_2H_6$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$1.040 \times 10^{04}$	$2.9808 \times 10^{08}$
387	$nC_6H_{14} + C_2H_5 \rightarrow C_6H_{13-3} + C_2H_6$	$1.000 \times 10^{11}$	0.00	$1.040 \times 10^{04}$	$2.9808 \times 10^{08}$
388	$nC_6H_{14} + C_2H_3 \rightarrow C_6H_{13-1} + C_2H_4$	$1.000 \times 10^{12}$	0.00	$1.800 \times 10^{04}$	$4.2525 \times 10^{07}$
389	$nC_6H_{14} + C_2H_3 \rightarrow C_6H_{13-2} + C_2H_4$	$8.000 \times 10^{11}$	0.00	$1.680 \times 10^{04}$	$6.6551 \times 10^{07}$
390	$nC_6H_{14} + C_2H_3 \rightarrow C_6H_{13-3} + C_2H_4$	$8.000 \times 10^{11}$	0.00	$1.680 \times 10^{04}$	$6.6551 \times 10^{07}$
391	$nC_6H_{14} + CH_3O_2 \rightarrow C_6H_{13-1} + CH_3O_2H$	$1.680 \times 10^{13}$	0.00	$2.044 \times 10^{04}$	$1.8255 \times 10^{08}$
392	$nC_6H_{14} + CH_3O_2 \rightarrow C_6H_{13-2} + CH_3O_2H$	$1.120 \times 10^{13}$	0.00	$1.769 \times 10^{04}$	$5.6643 \times 10^{08}$
393	$nC_6H_{14} + CH_3O_2 \rightarrow C_6H_{13-3} + CH_3O_2H$	$1.120 \times 10^{13}$	0.00	$1.769 \times 10^{04}$	$5.6643 \times 10^{08}$
394	$A-C_7H_{14} \rightarrow P-C_4H_9 + C_3H_5$	$2.500 \times 10^{16}$	0.00	$2.980 \times 10^{02}$	$1.2643 \times 10^{-01}$
395	$P-C_4H_9 + C_3H_5 \rightarrow A-C_7H_{14}$	$1.000 \times 10^{13}$	0.00	$0.000 \times 10^{00}$	$1.0000 \times 10^{13}$
396	$A-C_7H_{15} \rightarrow A-C_5H_{11} + C_2H_4$	$2.500 \times 10^{13}$	0.00	$1.210 \times 10^{02}$	$2.3715 \times 10^{06}$
397	$B-C_7H_{15} \rightarrow A-C_7H_{14} + H$	$2.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.690 \times 10^{02}$	$3.1058 \times 10^{03}$
398	$B-C_7H_{15} \rightarrow P-C_4H_9 + C_3H_6$	$1.600 \times 10^{13}$	0.00	$1.180 \times 10^{02}$	$2.2664 \times 10^{06}$
399	$C-C_7H_{15} \rightarrow A-C_6H_{12} + CH_3$	$8.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.380 \times 10^{02}$	$7.8251 \times 10^{05}$
400	$C-C_7H_{15} \rightarrow A-C_4H_8 + N-C_3H_7$	$5.000 \times 10^{12}$	0.00	$1.220 \times 10^{02}$	$4.1497 \times 10^{05}$
401	$D-C_7H_{15} \rightarrow C_2H_5 + A-C_5H_{10}$	$1.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.170 \times 10^{02}$	$1.6190 \times 10^{06}$
402	$D-C_7H_{15} \rightarrow A-C_7H_{14} + H$	$1.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.590 \times 10^{02}$	$5.9094 \times 10^{03}$
403	$A-C_7H_{15} \rightarrow C-C_7H_{15}$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$4.650 \times 10^{01}$	$4.0008 \times 10^{08}$
404	$C-C_7H_{15} \rightarrow A-C_7H_{15}$	$3.000 \times 10^{11}$	0.00	$5.900 \times 10^{01}$	$1.1291 \times 10^{08}$
405	$A-C_7H_{15} \rightarrow D-C_7H_{15}$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$7.580 \times 10^{01}$	$7.9717 \times 10^{06}$
406	$D-C_7H_{15} \rightarrow A-C_7H_{15}$	$6.000 \times 10^{11}$	0.00	$8.840 \times 10^{01}$	$4.4398 \times 10^{06}$
407	$B-C_7H_{15} \rightarrow C-C_7H_{15}$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$7.580 \times 10^{01}$	$7.9717 \times 10^{06}$
408	$C-C_7H_{15} \rightarrow B-C_7H_{15}$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$7.580 \times 10^{01}$	$7.9717 \times 10^{06}$
409	$A-C_7H_{15} \rightarrow B-C_7H_{15}$	$2.000 \times 10^{11}$	0.00	$7.580 \times 10^{01}$	$7.9717 \times 10^{06}$
410	$B-C_7H_{15} \rightarrow A-C_7H_{15}$	$3.000 \times 10^{11}$	0.00	$8.840 \times 10^{01}$	$2.2199 \times 10^{06}$
411	$A-C_7H_{15} + O_2 \rightarrow A-C_7H_{14} + HO_2$	$1.000 \times 10^{10}$	0.00	$8.400 \times 10^{00}$	$3.2543 \times 10^{09}$
412	$B-C_7H_{15} + O_2 \rightarrow A-C_7H_{14} + HO_2$	$1.000 \times 10^{10}$	0.00	$8.400 \times 10^{00}$	$3.2543 \times 10^{09}$
413	$C-C_7H_{15} + O_2 \rightarrow A-C_7H_{14} + HO_2$	$1.000 \times 10^{10}$	0.00	$8.400 \times 10^{00}$	$3.2543 \times 10^{09}$
414	$D-C_7H_{15} + O_2 \rightarrow A-C_7H_{14} + HO_2$	$1.000 \times 10^{10}$	0.00	$8.400 \times 10^{00}$	$3.2543 \times 10^{09}$
415	$N-C_7H_{16} \rightarrow P-C_4H_9 + N-C_3H_7$	$3.160 \times 10^{16}$	0.00	$3.390 \times 10^{02}$	$6.6670 \times 10^{-04}$
416	$N-C_7H_{16} + H \rightarrow A-C_7H_{15} + H_2$	$5.600 \times 10^{07}$	2.00	$3.220 \times 10^{01}$	$6.1343 \times 10^{11}$
417	$N-C_7H_{16} + H \rightarrow B-C_7H_{15} + H_2$	$1.750 \times 10^{07}$	2.00	$2.090 \times 10^{01}$	$8.6791 \times 10^{11}$
418	$N-C_7H_{16} + H \rightarrow C-C_7H_{15} + H_2$	$1.750 \times 10^{07}$	2.00	$2.090 \times 10^{01}$	$8.6791 \times 10^{11}$
419	$N-C_7H_{16} + H \rightarrow D-C_7H_{15} + H_2$	$8.780 \times 10^{06}$	2.00	$2.090 \times 10^{01}$	$4.3544 \times 10^{11}$
420	$N-C_7H_{16} + O \rightarrow A-C_7H_{15} + OH$	$1.000 \times 10^{14}$	0.00	$3.290 \times 10^{01}$	$1.2316 \times 10^{12}$



421	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{O} \rightarrow \text{B-C}_7\text{H}_{15} + \text{OH}$	$5.600 \times 10^{13}$	0.00	$2.180 \times 10^{01}$	$3.0402 \times 10^{12}$
422	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{O} \rightarrow \text{C-C}_7\text{H}_{15} + \text{OH}$	$5.600 \times 10^{13}$	0.00	$2.180 \times 10^{01}$	$3.0402 \times 10^{12}$
423	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{O} \rightarrow \text{D-C}_7\text{H}_{15} + \text{OH}$	$2.800 \times 10^{13}$	0.00	$2.180 \times 10^{01}$	$1.5201 \times 10^{12}$
424	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightarrow \text{A-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}$	$8.610 \times 10^{09}$	1.10	$7.600 \times 10^{00}$	$5.5407 \times 10^{12}$
425	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightarrow \text{B-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}$	$2.600 \times 10^{09}$	1.30	$2.900 \times 10^{00}$	$1.2223 \times 10^{13}$
426	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightarrow \text{C-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}$	$2.600 \times 10^{09}$	1.30	$2.900 \times 10^{00}$	$1.2223 \times 10^{13}$
427	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightarrow \text{D-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}$	$1.300 \times 10^{09}$	1.30	$2.900 \times 10^{00}$	$6.1114 \times 10^{12}$
428	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{A-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.120 \times 10^{13}$	0.00	$8.120 \times 10^{01}$	$2.1693 \times 10^{08}$
429	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{B-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6.700 \times 10^{12}$	0.00	$7.120 \times 10^{01}$	$4.9384 \times 10^{08}$
430	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6.700 \times 10^{12}$	0.00	$7.120 \times 10^{01}$	$4.9384 \times 10^{08}$
431	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{D-C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.350 \times 10^{12}$	0.00	$7.120 \times 10^{01}$	$2.4692 \times 10^{08}$
432	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{A-C}_7\text{H}_{15} + \text{CH}_4$	$1.300 \times 10^{12}$	0.00	$4.860 \times 10^{01}$	$1.9641 \times 10^{09}$
433	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{B-C}_7\text{H}_{15} + \text{CH}_4$	$8.000 \times 10^{11}$	0.00	$3.980 \times 10^{01}$	$3.9181 \times 10^{09}$
434	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C-C}_7\text{H}_{15} + \text{CH}_4$	$8.000 \times 10^{11}$	0.00	$3.980 \times 10^{01}$	$3.9181 \times 10^{09}$
435	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{D-C}_7\text{H}_{15} + \text{CH}_4$	$4.000 \times 10^{11}$	0.00	$3.980 \times 10^{01}$	$1.9590 \times 10^{09}$
436	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{O}_2 \rightarrow \text{A-C}_7\text{H}_{15} + \text{HO}_2$	$2.500 \times 10^{13}$	0.00	$2.050 \times 10^{02}$	$3.1595 \times 10^{01}$
437	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{O}_2 \rightarrow \text{B-C}_7\text{H}_{15} + \text{HO}_2$	$4.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.990 \times 10^{02}$	$1.1272 \times 10^{02}$
438	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C-C}_7\text{H}_{15} + \text{HO}_2$	$4.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.990 \times 10^{02}$	$1.1272 \times 10^{02}$
439	$\text{N-C}_7\text{H}_{16} + \text{O}_2 \rightarrow \text{D-C}_7\text{H}_{15} + \text{HO}_2$	$2.000 \times 10^{13}$	0.00	$1.990 \times 10^{02}$	$5.6358 \times 10^{01}$