

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática



Dissertação

Análise numérica de um mecanismo reduzido na combustão do metanol

Letícia Machado Kaufmann

Pelotas, 2020

Letícia Machado Kaufmann

Análise numérica de um mecanismo reduzido da combustão do metanol

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Modelagem Matemática.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jahnecke Weymar
Coorientador: Prof. Dr. Régis Sperotto de Quadros

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

K21a Kaufmann, Letícia Machado

Análise numérica de um mecanismo reduzido na combustão do metanol / Letícia Machado Kaufmann ; Guilherme Jahnecke Weymer, orientador ; Régis Sperotto de Quadros, coorientador. — Pelotas, 2020.

55 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Combustão. 2. Metanol. 3. Método de Rosenbrock. 4. Cinética química. I. Weymer, Guilherme Jahnecke, orient. II. Quadros, Régis Sperotto de, coorient. III. Título.

CDD : 541.39

Análise numérica de um mecanismo reduzido na combustão do metanol

por

Letícia Machado Kaufmann

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, PPGMMat, do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Modelagem Matemática

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Jahnecke Weymer - Orientador (Universidade Federal de Pelotas)

Prof. Dr. Régis Sperotto de Quadros – Coorientador (Universidade Federal de Pelotas)

Prof. Dr. Álvaro Luiz de Botoli (Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Profa. Dra. Francieli Aparecida Vaz (Universidade Federal do Pampa)

Profa. Dra. Fernanda Tumelero (Universidade Federal de Pelotas)

Profa. Dra. Daniela Buske (Universidade Federal de Pelotas)

Prof. Dr. Glênio Aguiar Gonçalves (Universidade Federal de Pelotas)

Pelotas, 24 de abril de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado força para superar as dificuldades.

Agradeço aos meus pais que com toda humildade e simplicidade ensinaram-me a ser uma pessoa decente a respeitar e buscar meus sonhos de forma honesta ainda que seja com muito trabalho, mas sem nunca passar por cima de nenhum semelhante.

Agradeço também a minha família por estar ao meu lado todo esse tempo me dando força, apoio e confiança.

Agradeço a todos os professores por me proporcionarem o conhecimento necessário para chegar até aqui.

Agradeço aos meus orientadores Dr. Régis Sperotto de Quadros e Dr. Guilherme Jahnecke Weymar por todo apoio e orientação nestes dois anos de mestrado.

Agradeço ao grupo de pesquisa de dispersão de poluentes e engenharia nuclear (GDISPEN) por tantos anos de estudo durante a graduação e o mestrado e todos amigos que no laboratório encontrei. Em especial, Danieli Morales de Lima Martins minha dupla na pesquisa na área de combustão e Rafael Zanovelo Perin pelo apoio no último ano de curso.

Agradeço a professora Dra. Daniela Buske por tantos anos de orientação na iniciação científica que me fizeram seguir meus estudos.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior–Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

**Devemos gerar coragem igual
ao tamanho das dificuldades
que enfrentamos.
—Dalai Lama**

RESUMO

MACHADO KAUFMANN, Letícia. **Análise numérica de um mecanismo reduzido da combustão do metanol**. 2020. 55 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática.) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Neste trabalho, apresenta-se a modelagem das reações químicas presentes no caminho preferencial do processo de combustão do metanol, no qual estão incluídos os submecanismos do monóxido de carbono e do hidrogênio, importantes na oxidação de outros hidrocarbonetos e biocombustíveis de cadeias maiores, como a do etanol. Com base em conceitos de cinética química, tais como: as taxas de reação, as hipóteses de estado estacionário e de equilíbrio parcial, apresenta-se o mecanismo completo para a combustão do metanol. O modelo de combustão do mecanismo completo apresentado possui grau de rigidez elevado, o que dificulta a resolução numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias envolvidas neste processo. A fim de moderar o grau de rigidez e diminuir o número de espécies envolvidas no modelo, a partir de conceitos de cinética química propõe-se uma estratégia de quatro passos para obter o mecanismo cinético reduzido. Para a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias, aplica-se o método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios e usa-se um controle adaptativo do incremento temporal e parâmetros específicos para garantir a estabilidade do método. Apresenta-se também uma comparação dos resultados obtidos com o software Gaseq, a fim de verificar se este modelo apresenta boa precisão no processo de combustão do metanol e assim obter maiores informações sobre ele.

Palavras-chave: Combustão. Metanol. Método de Rosenbrock. Cinética química.

ABSTRACT

MACHADO KAUFMANN, Letícia. **Numerical analysis of a reduced methanol combustion mechanism.** 2020. 55 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática.) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

This work presents the modeling of the chemical reactions present in the preferential path of the methanol combustion process, which includes the submechanisms of carbon monoxide and hydrogen, important in the oxidation of other hydrocarbons and biofuels of larger chains, such as ethanol. Based on concepts of chemical kinetics, such as reaction rates, steady state and partial equilibrium hypotheses, the complete mechanism for methanol combustion is presented. The combustion model of the complete mechanism presented has a high degree of rigidity, which makes it difficult to solve numerically the system of ordinary differential equations involved in this process. In order to moderate the degree of rigidity and reduce the number of species involved in the model, based on concepts of chemical kinetics a four-step strategy is proposed to obtain the reduced kinetic mechanism. For the resolution of the system of ordinary differential equations, the fourth order Rosenbrock method with four stages is applied and an adaptive control of the time increment and specific parameters is used to guarantee the stability of the method. A comparison of the results obtained with the Gaseq software is also presented, in order to check if this model presents good precision in the methanol combustion process and thus obtain more information about it.

Keywords: Combustion. Methanol. Rosenbrock Method. Chemical kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Caminho preferencial para a combustão do metanol (ANDREIS, 2011).	24
Figura 2	Fluxograma do código (SEHNEM, 2018).	35
Figura 3	Simulação das concentrações do mecanismo reduzido do metanol em relação ao tempo AUTOR (2020).	36
Figura 4	Fração molar da combustão do metanol AUTOR (2020).	38
Figura 5	Fração mássica da combustão do metanol AUTOR (2020).	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Taxas de reações para o mecanismo de combustão do metanol (unidades são: mol , cm^3 , s , K e cal/mol) (DE BORTOLI; ANDREIS,2012).	25
Tabela 2	Parâmetros para o método Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios (BUI, 1977).	33
Tabela 3	Concentrações das espécies no mecanismo reduzido da combustão do metanol AUTOR (2020).	37
Tabela 4	Comparação da fração molar dos resultados obtidos com o software Gaseq AUTOR (2020).	39
Tabela 5	Comparação da fração mássica dos resultados obtidos com o software Gaseq AUTOR (2020).	39
6	Mecanismo de oxidação para chamas de Metanol/Ar (MARINOV, 1999). .	44

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

Espécies Químicas

N	Azoto ou nitrogênio
M	Catalisador
N_2	Dinitrogênio
CO_2	Dióxido de carbono
N_2O_2	Dióxido de dinitrogênio
NO_2	Dióxido de nitrogênio ou óxido nítrico
HCO	Formil
H	Hidrogênio
HO_2	Hidroperoxila
OH	Hidroxila
CH_2O	Metanal ou formol
CH_4	Metano
CH_3OH	Metanol
CH_3	Metil ou metila
CH_2	Metileno
CH	Metino ou metilidino
CH_3O	Metoxilo ou metóxi
H_2O	Molécula da água
H_2	Molécula de hidrogênio
O_2	Molécula de oxigênio
CO	Monóxido de carbono
NO	Monóxido de nitrogênio
O	Oxigênio
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio

Caracteres Gregos

β	Expoente de temperatura
Δt	Intervalo de tempo (s)
ρ	Ordem
ς	Quantidade de estágios
α_i, γ_i	Parâmetros de Rosenbrock
ω_i	Taxa da reação i
ν	Velocidade constante ($dm^{-3}mols^{-1}$)

Outros símbolos

c_{ij}, b_i	Coefficientes da tabela de Butcher
k_j	Coefficiente de taxa da j -ésima reação ($m^3kmol^{-1}s^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ($Jmol^{-1}K^{-1}$)
E_A	Energia de ativação (cal/mol)
A	Fator de frequência
h	Incremento temporal (s)
J_F	Matriz jacobiana de F
T	Temperatura (K)
a_{ij}, d	Parâmetros de Rosenbrock

L Polinômio de Laguerre
 $y^{*,1}, y^{*,2}$ Variáveis auxiliares para o método de Rosenbrock

Setas

\rightarrow Reação direta
 \rightleftharpoons Reações direta e inversa

Siglas

EDO's Equações diferenciais ordinárias
DIRK Método diagonalmente implícito
IRK Método implícito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	CINÉTICA QUÍMICA	14
2.1	Velocidade de uma reação	14
2.1.1	Velocidade de reação e estequiometria	15
2.1.2	Leis de Velocidade e Constantes de Velocidade	15
2.2	Ordem de Reação	16
2.3	Energia de ativação e dependência das constantes de velocidade em relação à temperatura	16
2.3.1	Teoria das colisões da cinética química	17
2.3.2	Equação de Arrhenius	18
2.4	Mecanismos de reação	18
2.5	Aproximação ao Estado Estacionário e Equilíbrio Parcial	20
3	MECANISMOS CINÉTICOS	23
3.1	Mecanismo completo para a combustão do metanol	24
3.2	Mecanismo reduzido para a combustão do metanol	26
4	MÉTODO ROSENBROCK	30
4.1	Condições de ordem	31
4.2	Estabilidade	32
4.3	Implementação	32
5	RESULTADOS	36
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	40
	ANEXO A	44
A.1	Tabela do mecanismo completo de combustão do Metanol	44
	ANEXO B	50
B.1	Problemas Rígidos	50
B.2	Rigidez Numérica	51
	ANEXO C	53
C.1	Fração Mássica e Fração Molar	53
C.1.1	Fração Molar	53
C.1.2	Fração Mássica	53

1 INTRODUÇÃO

A combustão é o processo de conversão da energia química, presente em combustíveis, em energia térmica através de reações químicas (DE BORTOLI; ANDREIS, 2010). Combustível e oxigênio reagem para formar produtos tais como dióxido de carbono e vapor d'água. A base para qualquer modelo de combustão é a formulação das equações do balanço para a energia e para as espécies químicas envolvidas no processo. Para que se obtenha uma reação química são necessários calor em alta temperatura, combustível e comburente (substância que intensifica a combustão, na maioria dos casos, o gás oxigênio, O_2). O processo de combustão pode ocorrer nos modos com chama ou sem chama e as chamas, por sua vez, podem ser classificadas como chamas pré-misturadas ou não pré-misturadas (ou de difusão).

A poluição é uma das consequências da geração de energia pelo processo de combustão de uma sociedade industrial, os impactos causados por essa poluição estão associados a problemas ambientais. Para Wark e Warner (1976) as emissões de um processo são classificadas em: emissões atmosféricas (através do ar), emissões em correntes líquidas (através das correntes de água), resíduos sólidos e emissões térmicas.

No começo do século XXI, em torno de 90% da energia usada em todo mundo (no transporte, na geração de energia elétrica, no aquecimento, entre outros) era derivada da combustão de líquidos (álcool e gasolina), sólidos (carvão e madeira) e gases (gás natural composto de metano e outros hidrocarbonetos como etano, o propano, os butanos e os pentanos) (WAR-NATZ; MAAS; DIBBLE, 2006). O emprego de metanol, de etanol e de outros combustíveis derivados de biomassa, vem encontrando um mercado crescente como consequência de políticas econômicas ou de esforços em prol da redução da poluição atmosférica, causada por emissões veiculares. Os biocombustíveis são originários de biomassa renovável que podem substituir os combustíveis oriundos de petróleo e gás natural. Os dois principais biocombustíveis utilizados no Brasil, atualmente, são o etanol, feito da cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido com óleos vegetais ou gorduras minerais e acrescido ao diesel de petróleo.

A biomassa, tida como qualquer material orgânico que pode ser utilizado para algum tipo de produção de energia, é uma alternativa econômica e ambiental para reduzir a queima dos combustíveis fósseis. Uma ação importante e conhecida para essa redução de poluição é o Protocolo de Kyoto, que tem como objetivo firmar acordos e discussões internacionais para

conjuntamente estabelecer metas de redução na emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, principalmente por parte dos países industrializados, além de criar formas de desenvolvimento de maneira menos impactante àqueles países em pleno desenvolvimento (FREITAS, 2018).

As vantagens de se usar biocombustíveis são muitas, como por exemplo: redução da poluição com a sua queima e processamento; podem ser cultivados e, assim sendo renováveis; geram empregos em sua cadeia produtiva; minimizam a dependência em relação aos combustíveis fósseis; além de elevar os índices de exportações do país, favorecendo a balança comercial. No entanto, existem algumas desvantagens, tais como: a necessidade de amplas áreas agricultáveis, podendo intensificar o desmatamento pela expansão da fronteira agrícola, pressão sobre o preço dos alimentos, que podem ter sua produção diminuída para dar lugar à produção de biomassa, entre outros fatores.

O metanol ou álcool metílico é um dos principais compostos do grupo orgânico dos alcoóis. Sua fórmula molecular é CH_3OH , possui ponto de fusão igual a $-97\text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $64,7\text{ }^\circ\text{C}$, é usado na produção de biodiesel e pode ser empregado como substituição possível para combustíveis de motores convencionais (DEMIRBAS, 2007), possui vantagens em relação aos combustíveis tradicionais de hidrocarbonetos derivados do óleo mineral, pois podem ser produzidos a partir de fontes biológicas. Durante muitos anos, essa substância foi obtida unicamente pela destilação da madeira a seco e na ausência de ar, o que tornou o metanol conhecido como álcool de madeira. Atualmente a substância é obtida sinteticamente a partir do monóxido de carbono (processo carboquímico) ou por oxidação controlada do metano (processo petroquímico). Sua solubilidade em água é infinita, pois, por possuir moléculas pequenas, como o grupo OH , grupo característico dos alcoóis, suas moléculas formam ligações de hidrogênio com a água (JOVELINO, 2015).

O etanol pode ser usado como um extensor de combustível de aditivo de oxigênio, potenciador de octano, ou como combustível alternativo para substituir a gasolina reformulada. Embora a maioria do etanol seja gerada atualmente pela fermentação, desenvolvimentos recentes sugerem que o combustível etanol pode ser derivado de forma mais eficiente de outros tipos de biomassa, oferecendo assim o potencial de reduzir dependência de recursos de energia de combustíveis fósseis (LI; KAZAKOV; DRYER, 2004).

Em 1970 foram modeladas chamas de combustíveis simples como o hidrogênio, mecanismo com aproximadamente 10 espécies e 20 reações, e este estudo vem contribuindo até os dias atuais para a compreensão de mecanismos com cadeias maiores e mais complexas como o metanol e etanol (GRIFFITHS, 1995). Na década de 80, grupos de pesquisa focaram sua atenção em chamas de metano, desenvolvendo técnicas úteis na redução sistemática de mecanismos cinéticos detalhados (PETERS; ROGG, 1993), concluiu-se que os modelos cinéticos para hidrocarbonetos possuem uma lógica hierárquica, onde o mecanismo cinético de qualquer combustível contém, como um subconjunto, os mecanismos dos combustíveis de moléculas menores.

Wang, Rogg e Williams (1993) apresentaram um mecanismo reduzido de três passos para

chamas de monóxido de carbono úmidas que proporcionaram concordância razoável com previsões em relação ao mecanismo composto por 67 passos elementares entre 12 espécies que reagiram. Mecanismos cinéticos para a combustão do metanol foram propostos por Westbrook e Dryer (1980), Dove e Warnatz (1983), Norton e Dryer (1990) e um mecanismo reduzido baseado nesses trabalhos foi derivado por Paczko, Lefdal e Peters (1988). A cinética química da combustão do etanol foi estudada por Marinov (1999), Li, Kazakov e Dryer (2004), Saxena e Williams (2007), Seiser et al. (2007), entre outros. A análise numérica do mecanismo cinético reduzido do metano foi estudado por Sehnem (2018).

Para se obter as resoluções de problemas de valor inicial rígidos, métodos numéricos adequados devem ser usados de modo que a solução numérica seja estável e convergente a custo computacional aceitável. Ainda que o tratamento de sistemas rígidos seja bem frequente não existe uma definição matematicamente precisa que descreva essa característica. Geralmente, são usados termos mais práticos, com embasamento em experimentos numéricos. Curtiss e Hirschfelder (1952) foram os primeiros a concluir que problemas rígidos precisam de métodos implícitos, pois têm a região de estabilidade necessária.

Shampine e Gear (1979) obtiveram bastante experiência em testes computacionais, disponibilizando uma definição: o problema de valor inicial para EDO's é rígido se a matriz jacobiana do sistema tiver pelo menos um autovalor para o qual a parte real é negativa com módulo grande, enquanto a solução na maior parte do intervalo de integração muda lentamente. Essa definição é a que melhor caracteriza a rigidez, mostrando que esses problemas apresentam soluções nas quais alguns componentes decrescem muito mais rapidamente do que outros.

Espécies como o metanol possuem cadeias bem detalhadas, com grande número de reações e de variáveis. Esses modelos produzidos por cinéticas químicas das reações, quando feitas com mecanismos muito detalhados têm difícil resolução, por conta da existência de radicais altamente reativos, o que leva a rigidez do sistema de equações. Logo, se faz necessário desenvolver mecanismos reduzidos com menor número de variáveis e com rigidez moderada, mantendo boa precisão e o comportamento do mecanismo (BJUREL et al., 1970).

Este trabalho tem como objetivo geral aplicar o método de Rosenbrock na simulação de sistemas de EDO's gerados pelos mecanismos cinéticos de combustão, os quais possuem alta rigidez, para que se obtenha resultados com o menor gasto computacional. Para facilitar a simulação numérica do problema é feita uma redução dos mecanismos completos. Essa redução é feita através de uma estratégia de quatro etapas que consiste em: definir uma cadeia principal para o mecanismo, aplicar as hipóteses de equilíbrio parcial e de estado estacionário e por fim verificar os mecanismos reduzidos usando uma análise assintótica.

Para atingir o objetivo proposto, o trabalho encontra-se organizado da seguinte maneira: no capítulo 2 são apresentados os conceitos de cinética química utilizados no desenvolvimento deste trabalho, tais como: as taxas de reações e as hipóteses de estado estacionário e de equilíbrio parcial. No capítulo 3 são apresentados os mecanismos completo e reduzido do metanol obtidos através dos conceitos definidos no capítulo 2. O método de Rosenbrock é

apresentado no capítulo 4. O capítulo 5 trata-se da implementação do método de Rosenbrock para a simulação numérica do mecanismo reduzido para a combustão do metanol. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras.

2 CINÉTICA QUÍMICA

Neste capítulo são definidos alguns conceitos importantes para este trabalho e são fundamentado nas seguintes referências: os capítulos 4 e 5 de Turns (2000), o capítulo 14 de Raymond (2010) e o capítulo 25 de Atkins e Paula (2012).

A cinética química é a área da química que estuda as velocidades com que ocorrem as reações químicas. A palavra “cinética” sugere movimento ou mudança; a energia cinética é definida como a energia disponível associada ao movimento de um objeto. Então, a cinética refere-se aqui à velocidade de uma reação, isto é, à variação da concentração de um reagente ou de um produto com o tempo.

2.1 Velocidade de uma reação

A velocidade de uma reação mede o quão rápido um reagente é consumido ou um produto é formado. A velocidade é expressa como a razão entre a variação na concentração (do reagente ao produto) e o tempo decorrido. Qualquer reação pode ser representada por uma equação geral do tipo:



Essa equação mostra que, no decurso de uma reação, reagentes são consumidos enquanto produtos são formados. Assim, pode-se definir o progresso da reação, medindo tanto a diminuição da concentração dos reagentes como o aumento da concentração dos produtos.

Em geral, é conveniente expressar a velocidade de uma reação em termos de variação da concentração com o tempo, como por exemplo, para a reação:



pode-se definir a velocidade como:

$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad \text{velocidade} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}, \quad (3)$$

onde $\Delta[A]$ e $\Delta[B]$ representam as variações das concentrações das espécies A e B (em molaridade) durante o intervalo de tempo Δt . Visto que a concentração de A decresce com o

tempo, $\Delta[A]$ é uma quantidade negativa, como velocidade é uma quantidade positiva faz-se necessário introduzir o sinal negativo. Por outro lado, a concentração de B aumenta com o tempo, uma vez que $\Delta[B]$ é uma quantidade positiva não se faz necessário o sinal de negativo.

2.1.1 Velocidade de reação e estequiometria

Para reações de estequiometria simples como $A \rightarrow B$, podemos escrever a velocidade em função da diminuição da concentração do reagente com o tempo, $-\Delta[A]/\Delta t$, ou do aumento da concentração do produto com o tempo, $\Delta[B]/\Delta t$. Para as reações mais complexas, devemos ter cuidado ao escrever as expressões para a velocidade da reação. Considere, por exemplo, a reação:



onde, a cada mol de B formado são consumidos dois mols de A , isto é, velocidade de formação de B é metade da velocidade com que A é consumido. Portanto, a velocidade pode ser expressa como:

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}. \quad (5)$$

De uma forma mais geral, para a reação:



a velocidade é dada por:

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}. \quad (7)$$

2.1.2 Leis de Velocidade e Constantes de Velocidade

Uma observação empírica da maior importância é que a velocidade de reação é, muitas vezes, proporcional às concentrações molares dos reagentes elevadas a uma potência simples. Por exemplo, pode-se observar que a velocidade é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes A e B . Desse modo, pode-se expressar a velocidade como:

$$\nu = k_r[A][B]. \quad (8)$$

O coeficiente k_r , que é característico da reação em estudo, é chamado de constante da velocidade (ou coeficiente de velocidade). A constante da velocidade é independente das concentrações das espécies que fazem parte na reação, mas depende da temperatura. Uma equação experimentalmente determinada é chamada de 'lei de velocidade' da reação. De maneira mais formal, uma lei de velocidade é uma equação que expressa a velocidade de reação em termos das concentrações molares (ou pressões parciais) das espécies presentes na reação global (inclusive, possivelmente, os produtos e os catalisadores que possam estar presentes).

As unidades de k_r são sempre tais que podem converter o produto das concentrações em uma velocidade expressa como uma variação da concentração dividida pelo tempo. Por exemplo, se a lei de velocidade é aquela mostrada na equação (8), com as concentrações expressas em mol dm^{-3} , então as unidades de k_r serão $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, pois:

$$\underbrace{\text{unidades de } k_r}_{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \times \underbrace{\text{unidades de } [A]}_{\text{mol dm}^{-3}} \times \underbrace{\text{unidades de } [B]}_{\text{mol dm}^{-3}} = \underbrace{\text{unidades de } \nu}_{\text{dm}^{-3} \text{ mol s}^{-1}}$$

Uma vez conhecidas a lei de velocidade e a constante de velocidade de reação, podemos prever a velocidade da reação para qualquer composição dada mistura reacional. Além disso, uma lei de velocidade é também uma importante guia do mecanismo da reação, pois qualquer mecanismo proposto tem que ser consistente com a lei de velocidade observada.

2.2 Ordem de Reação

Uma lei de velocidade oferece uma base para a classificação de reações de acordo com a sua cinética. A vantagem de se ter tal classificação é que as reações que pertencem à mesma classe têm comportamento cinético semelhante nas suas velocidades e as concentrações dos reagentes e dos produtos variam com a composição de maneira similar. A classificação das reações baseia-se em sua ordem, a potência à qual é elevada a concentração de uma espécie na lei de velocidade. Por exemplo:

$$\text{Primeira ordem em } A : \quad \nu = k_r[A], \quad (9)$$

$$\text{Primeira ordem em } A \text{ e primeira ordem em } B : \quad \nu = k_r[A][B], \quad (10)$$

$$\text{Segunda ordem em } A : \quad \nu = k_r[A]^2. \quad (11)$$

A ordem global de uma reação com a lei de velocidade da forma $\nu = k_r[A]^a[B]^b[C]^c\dots$ é a soma, $a + b + c + \dots$, das ordens de todos os componentes.

Uma reação não necessita ter uma ordem inteira, e muitas reações de fase gasosa não têm. Por exemplo, se observamos que uma reação tem a lei de velocidade:

$$\nu = k_r[A]^{1/2}[B], \quad (12)$$

então, a reação é de ordem meio em A , primeira ordem em B e de ordem três meios no global.

2.3 Energia de ativação e dependência das constantes de velocidade em relação à temperatura

Com exceção de poucos casos, as velocidades de reação aumentam com a elevação da temperatura. Por exemplo, o tempo necessário para cozinhar um ovo é muito menor se a

“reação” for realizada a $100^{\circ}C$ (cerca de 10 minutos) do que a 80° (cerca de 30 minutos). Por outro lado, manter alimentos a temperaturas abaixo de zero constitui uma maneira eficaz de preservá-los, pois isso diminui a atividade das bactérias. Para entender este comportamento, devemos ver como as reações se desencadeiam.

2.3.1 Teoria das colisões da cinética química

A teoria cinética dos gases postula que as moléculas de um gás colidem frequentemente umas com as outras. Assim, as reações químicas ocorrem como consequência de colisões entre as moléculas dos reagentes. Em termos da teoria das colisões da cinética química, a velocidade de reação é diretamente proporcional ao número de colisões moleculares por segundo, ou à frequência das colisões moleculares:

$$\text{velocidade} \propto \frac{\text{número de colisões}}{s}. \quad (13)$$

Embora a teoria das colisões seja intuitivamente muito atrativa, a relação entre a velocidade de reação e a frequência de colisões moleculares é mais complexa do que o esperado. A implicação da teoria das colisões é que sempre que uma molécula A colide com uma molécula B , ocorre reação. Contudo, nem todas as colisões conduzem à formação de produtos.

Cálculos feitos com base na teoria cinética dos gases mostram que, a pressões e temperaturas comuns (por exemplo, 1atm e $298K$), ocorre cerca de 1×10^{27} colisões binárias (colisões entre duas moléculas) por segundo no volume de 1ml na fase gasosa. Nos líquidos, o número de colisões é ainda maior. Se cada colisão binária conduzisse à formação de produtos, então a maioria das reações ficaria concluída quase instantaneamente. Na prática, verifica-se que as velocidades das reações diferem de várias ordens de grandeza. Isso significa que, em muitos casos, as colisões por si só não garantem que a reação ocorra.

Qualquer molécula em movimento possui energia cinética; assim, quanto mais rapidamente ela se mover, maior será a sua energia cinética. Mas uma molécula que se desloca a uma velocidade elevada não se fragmenta por si só. A fim de reagir, ela terá de colidir com outra molécula. Quando as moléculas colidem, parte da sua energia cinética é convertida em energia vibracional. Se as energias cinéticas iniciais forem elevadas, então a vibração das moléculas que colidem será suficientemente forte para quebrar algumas ligações químicas. Esta quebra de ligações é o primeiro passo no sentido da formação do produto. Se a energia cinética inicial for pequena, a energia vibracional será insuficiente para quebrar as ligações químicas e as moléculas se afastarão intactas. Do ponto de vista energético, existe um valor mínimo de energia de colisão, abaixo do qual não pode haver reação. Na falta desta energia, as moléculas permanecem intactas e não resultam mudanças da colisão.

No âmbito da teoria das colisões, postula-se que, para que possam reagir, as moléculas que colidem têm de possuir uma energia cinética total igual ou superior à energia de ativação (E_a), isto é, a energia mínima necessária para que se inicie uma dada reação química. Quando

as moléculas colidem, elas formam um complexo ativado (também designado por estado de transição), que é uma espécie transitória formada pelas moléculas de reagente como resultado da colisão antes da formação do produto. Pode-se considerar a energia de ativação como uma barreira que impede as moléculas de menor energia de reagir. Uma vez que em uma reação comum, o número de moléculas reagentes é muito grande, as velocidades e, conseqüentemente, as energias cinéticas das moléculas variam muito. Em geral, apenas uma pequena fração das moléculas que colidem - as que se movem mais rapidamente - tem energia cinética suficiente para ultrapassar a energia de ativação. Apenas estas moléculas podem participar da reação.

2.3.2 Equação de Arrhenius

A dependência da constante de velocidade de uma reação à temperatura pode ser expressa pela seguinte equação, conhecida como equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (14)$$

onde A é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. A quantidade A , que representa a frequência das colisões, pode ser considerada uma constante para um dado sistema reacional em uma ampla gama de temperaturas. A equação (14) mostra que a constante de velocidade é diretamente proporcional a A e, portanto, à frequência das colisões. Além disso, o sinal negativo associado ao expoente, $-E_a/RT$, implica uma diminuição da constante de velocidade com o aumento da energia de ativação e um aumento da constante de velocidade com o aumento da temperatura. Esta equação pode ser escrita de outro modo, aplicando logaritmos naturais a cada um dos membros:

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT} \quad (15)$$

ou

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (16)$$

A equação (16) pode ser reformulada como uma relação linear:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln k & = & \left(\frac{-E_a}{R}\right) & \left(\frac{1}{T}\right) & + & \ln A & \\ \downarrow & & \downarrow & \downarrow & & \downarrow & \\ y & = & m & x & + & b & \end{array} \quad (17)$$

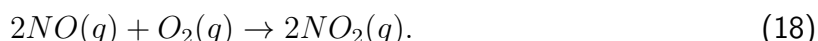
Assim, a representação $\ln k$ em função de $1/T$ é uma linha reta, cuja a inclinação m é igual a $-E_a/RT$ e cuja intersecção no eixo dos y é $\ln A$.

2.4 Mecanismos de reação

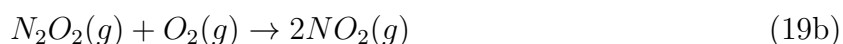
Uma equação química global com estequiometria correta não nos dá muitas informações sobre o modo como se processa uma determinada reação química. Em muitos casos, essa

equação é meramente a soma de um conjunto de reações simples chamadas de etapas elementares, ou reações elementares, que representam o progresso da reação global em nível molecular. Chama-se mecanismo de uma reação, a sequência de etapas elementares que conduzem à formação do produto. O mecanismo de reação é comparável ao itinerário seguido durante uma viagem, enquanto a equação química global especifica apenas a origem e o destino da viagem.

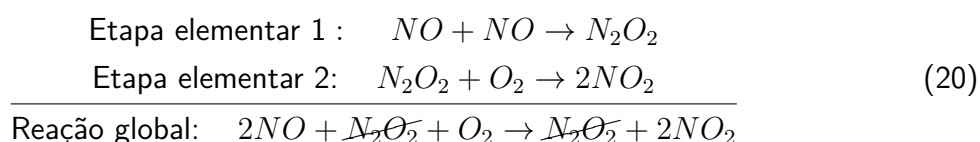
Como exemplo de um mecanismo de reação, vamos considerar a reação entre o óxido de nitrogênio e o oxigênio:



Sabe-se que da colisão de duas moléculas de NO com uma molécula de O_2 não resulta diretamente a formação do produto, pois detecta-se a espécie N_2O_2 no decorrer da reação. Vamos supor que a reação se dá por meio de uma sequência de duas etapas elementares da seguinte forma:



Na primeira etapa elementar, duas moléculas de NO colidem para formar uma molécula de N_2O_2 . Em seguida, ocorre a reação entre N_2O_2 e O_2 , da qual resulta a formação de duas moléculas de NO_2 . A equação química da reação representa a mudança global e é dada pela soma das equações que descrevem cada uma das etapas elementares:



Espécies como N_2O_2 são chamadas de intermediárias pois aparecem no mecanismo da reação (isto é, nas etapas elementares), mas não aparecem na equação química global balanceada, isto é, uma espécie intermediária é sempre formada em uma das etapas elementares iniciais e consumida posteriormente em outra etapa elementar.

A molecularidade de uma reação é o número de moléculas que intervêm em uma etapa elementar. Estas moléculas podem ser do mesmo tipo ou de tipos diferentes. Uma reação unimolecular é uma etapa elementar na qual participa apenas uma molécula de reagente, as reações em uma etapa elementar em que estão envolvidas duas moléculas são chamadas de reações bimoleculares. São conhecidas poucas reações trimoleculares, reações que envolvem a participação de três moléculas em uma etapa elementar, em virtude de um encontro simultâneo de três moléculas ser muito menos provável do que uma colisão bimolecular.

2.5 Aproximação ao Estado Estacionário e Equilíbrio Parcial

As hipóteses de equilíbrio parcial e de estado estacionário auxiliam na simplificação do sistema de EDO's oriundos das reações de cinética química, diminuindo o custo computacional da sua solução, mas não são aplicadas em regime de baixas temperaturas. Estas hipóteses podem ser usadas desde que o erro entre a solução completa e simplificada seja reduzido a um nível aceitável (GLASSMAKER, 1999).

Diversos processos de combustão envolvem tanto reações rápidas como reações lentas, sendo que as reações rápidas ocorrem com alta velocidade na duas direções, de ida e de retorno. Essas reações de maior velocidade são normalmente de propagação ou ramificação de cadeia, enquanto que as reações lentas normamente são reações de recombinação.

No decurso de um esquema complexo de reação química conducente à conversão dos reagentes aos produtos, são produzidos intermediários de reação. Alguns destes intermediários são portadores de correntes que desempenham um papel crucial na propagação do esquema geral, pois fornecem a ligação entre as reações individuais. As reações individuais em que estes intermediários participam frequentemente prosseguem a ritmos rápidos. O consumo e a produção dos intermediários ocorrem em taxas rápidas, mas aproximadamente iguais, de modo que suas concentrações podem ser consideradas constantes. Assim, se a espécie i for intermediária sua taxa de reação pode ser expressa como:

$$\omega_i = \frac{d[i]}{dt} = \omega_i^+ - \omega_i^-, \quad (21)$$

onde ω_i^+ e ω_i^- representam todas as taxas de produção e consumo, respectivamente. Então a aproximação ao estado estacionário assume:

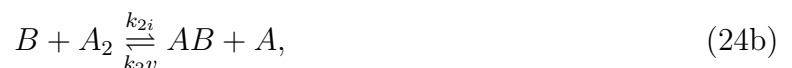
$$\left| \frac{d[i]}{dt} \right| \ll (\omega_i^+, \omega_i^-), \quad (22)$$

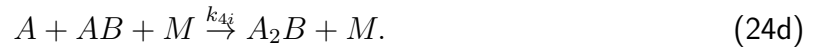
de modo que:

$$\omega_i^+ = \omega_i^-. \quad (23)$$

Esta aproximação reduz, portanto, a solução de uma equação diferencial, equação (21), a uma equação algébrica, equação (23), para a concentração da espécie i , que pode então ser utilizada no esquema de reação global.

Ao tratar as reações rápidas como equilibradas, a cinética química é simplificada já que elimina-se a necessidade de escrever as taxas para as espécies envolvidas. Esse processo é chamado de aproximação por equilíbrio parcial. Pode-se ilustrar essa ideia com o seguinte mecanismo hipotético, sugerido por (TURNS, 2000):





Nesse mecanismo, as espécies intermediárias são A , B e AB , enquanto que as espécies estáveis são A_2 , B_2 e A_2B . As reações bimoleculares foram agrupadas pelos pares de ida e de retorno (por exemplo k_{1i} e k_{1v}). Supõe-se que as taxas de reação dos três pares de reações bimoleculares são muito maiores que a reação de recombinação k_{4i} . A seguir, assume-se que as taxas de reações de ida e de retorno de cada par são iguais, isto é:

$$k_{1i}[A][B_2] = k_{1v}[AB][B], \quad (25a)$$

$$k_{2i}[B][A_2] = k_{2v}[AB][A], \quad (25b)$$

$$k_{3i}[AB][A_2] = k_{3v}[A_2B][A], \quad (25c)$$

ou ainda

$$\frac{[AB][B]}{[A][B_2]} = k_1, \quad (26a)$$

$$\frac{[AB][A]}{[B][A_2]} = k_2, \quad (26b)$$

$$\frac{[A_2B][A]}{[AB][A_2]} = k_3. \quad (26c)$$

Ao resolver simultaneamente as equações (26a), (26b) e (26c), pode-se expressar as concentrações molares das espécies A , B e AB em termos das espécies estáveis A_2 , B_2 e A_2B , o que elimina a necessidade das taxas para as espécies radicais:

$$[A] = k_3(k_1k_2[B_2])^{1/2} \frac{[A_2]^{1/2}}{[A_2B]}, \quad (27a)$$

$$[B] = k_3k_1 \frac{[A_2][B_2]}{[A_2B]}, \quad (27b)$$

$$[AB] = (k_1k_2[A_2][B_2])^{1/2}. \quad (27c)$$

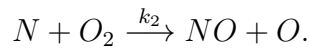
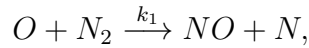
Sabendo as concentrações através das equações (26), pode-se calcular a taxa de formação de produto a partir da reação trimolecular:

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = k_4[A][AB][M]. \quad (28)$$

Para integrar a equação (28), $[A_2]$ e $[B_2]$ devem ser conhecidas ou calculadas a partir de integração de expressões similares.

A aproximação pelo equilíbrio parcial aplica-se às reações específicas (e não espécies); não exige equilíbrio químico do sistema completo; é normalmente associada com reações rápidas sem fontes rápidas das espécies envolvidas.

Na maioria dos sistemas de interesse da combustão, espécies intermediárias (radicais) altamente reativas são formadas. Simplificações podem ser feitas em alguns casos aplicando a aproximação para o estado estacionário nesses radicais. Fisicamente, o que ocorre é que o radical é consumido tão rapidamente quanto é produzido, então a taxa de formação e a taxa de consumo são iguais. Esses casos normalmente acontecem quando a reação que forma as espécies intermediárias é lenta, enquanto que a reação que consome é muito rápida. Assim, a concentração do radical é pequena em comparação aos reagentes e produtos. Um exemplo com interesse no átomo de nitrogênio (N) é:



A primeira reação é lenta enquanto a segunda é muito rápida. Pode-se escrever a produção de átomos de nitrogênio como

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2]. \quad (29)$$

Após um transiente rápido, permitindo um acúmulo de átomos de nitrogênio à baixa concentração, os dois termos do lado direito da equação (29) se tornam iguais, e $d[N]/dt$ se aproxima de zero. Com $d[N]/dt \rightarrow 0$, a concentração em estado estacionário de N é:

$$0 = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2],$$

ou

$$[N] = \frac{k_1[O][N_2]}{k_2[O_2]}. \quad (30)$$

Embora a aproximação do estado estacionário assuma que $[N]$ não varia com o tempo, $[N]$ pode mudar rapidamente à medida que se reajusta conforme a equação (30). Para obter a taxa de variação em relação ao tempo, é preciso fazer a diferenciação da equação (30), ao invés de aplicar a equação (29):

$$\frac{d[N]}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{k_1[O][N_2]}{k_2[O_2]} \right]. \quad (31)$$

É importante destacar que a suposição do estado estacionário: se aplica às espécies e não às reações; normalmente é assumida para espécies intermediárias; é associada às condições em que as espécies são determinadas pelo balanço entre as taxas de produção e consumo; e não significa obrigatoriamente que a concentração é invariante no tempo, ela pode ainda adaptar-se rapidamente a outras mudanças.

Constata-se que o resultado de assumir tanto o equilíbrio quanto o estado estacionário é similar: uma concentração é determinada por uma equação algébrica ao invés da integração de uma equação diferencial ordinária. Porém, há diferenças entre as duas aproximações, enquanto a aproximação pelo equilíbrio parcial força uma reação, ou um conjunto de reações, a serem equilibradas, a aproximação de estado estacionário força a taxa de produção de uma ou mais espécies a ser zero.

3 MECANISMOS CINÉTICOS

Neste capítulo são apresentados os mecanismos cinéticos completos e reduzidos do metanol. Apresenta-se uma estratégia para as reduções dos mecanismos utilizando os conceitos exibidos no capítulo anterior, com o objetivo de reduzir a rigidez do sistema de EDO's proveniente da física do mecanismo.

A estratégia proposta para se obter a redução do mecanismo, apresentada por De Bortoli e Andreis (2012) é dividida em 4 etapas:

1. Estimar a ordem de magnitude das taxas de reação;
2. Definir a cadeia principal;
3. Aplicar as hipóteses de estado estacionário e de equilíbrio parcial;
4. Justificar as hipóteses por uma análise assintótica.

Segundo TURNS (2000), em um sistema homogêneo, a hipótese de estado estacionário é válida para as espécies intermediárias que são produzidas por reações lentas e consumidas por reações rápidas, o que faz com que as suas concentrações permaneçam pequenas. A hipótese de equilíbrio parcial é justificada quando as velocidades das reações de ida e de retorno são muito maiores do que as outras velocidades específicas do mecanismo (PACZKO; LEFDAL; PETERS, 1988).

A análise assintótica consiste em assumir o estado estacionário para determinadas espécies, obtendo equações algébricas entre as taxas de reações. Desse modo, o mecanismo reduzido será determinado através da estequiometria dessas reações (ANDREIS, 2011).

A velocidade específica de cada reação elementar é obtida através da relação:

$$k_i = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (32)$$

onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β é o expoente de temperatura, E_A é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases, sendo que esses parâmetros são encontrados em Marinov (1999). Com esses valores, estima-se a magnitude das taxas de reação e define-se uma cadeia principal para o processo de combustão.

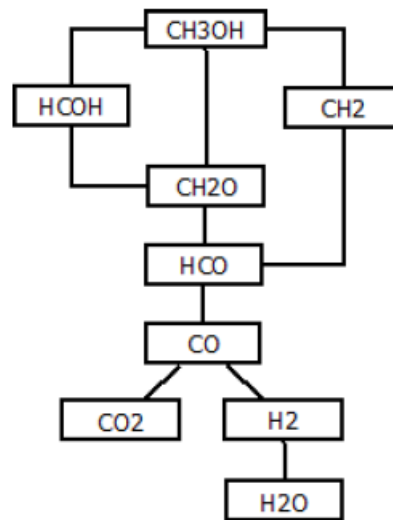


Figura 1: Caminho preferencial para a combustão do metanol (ANDREIS, 2011).

O caminho preferencial para a combustão do metanol é apresentado na Figura 1, o qual contém os submecanismos do monóxido de carbono (CO) e do hidrogênio (H_2). Este caminho é determinado através do cálculo das velocidades específicas de cada reação elementar, a partir da equação (32), com uma temperatura de $T = 800K$.

3.1 Mecanismo completo para a combustão do metanol

Para a combustão do metanol, consideramos as 129 primeiras reações entre 31 espécies da tabela para chamas do etanol/ar listadas por Marinov (1999), apresentada no Anexo A.1, com uma temperatura $T = 800K$. A partir desse mecanismo completo, foi proposto por De Bortoli e Andreis (2012), um mecanismo esqueleto para a combustão do metanol composto por 22 reações e 21 espécies (apresentado na Tabela 1).

Tabela 1: Taxas de reações para o mecanismo de combustão do metanol (unidades são: mol, cm^3, s, K e cal/mol) (DE BORTOLI; ANDREIS,2012).

Número	Reação	A	β	E_A
7.	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$6,63E + 13$	0,00	2126
26.	$CH_4 + HO_2 \rightarrow CH_3 + H_2O_2$	$1,12E + 13$	0,00	24640
30.	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$	$1,45E + 13$	0,00	29209
31.	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	$2,51E + 11$	0,00	14640
38.	$CH_3 + M \rightarrow CH + H_2 + M$	$6,90E + 14$	0,00	82469
39.	$CH_3 + M \rightarrow CH_2 + H + M$	$1,90E + 16$	0,00	91411
40.	$CH_3 + OH + M \rightarrow CH_3OH + M$	$8,70E + 13$	0,10	0
41.	$CH_3OH + M \rightarrow CH_2 + H_2O + M$	$2,84E + 10$	1,00	83871
42.	$CH_3OH + M \rightarrow HCOH + H_2 + M$	$4,20E + 09$	1,12	85604
43.	$CH_3OH + M \rightarrow CH_2O + H_2 + M$	$2,03E + 09$	1,00	91443
49.	$CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_2OH + CH_4$	$3,19E + 01$	3,17	7171
50.	$CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_3O + CH_4$	$1,45E + 01$	3,10	6935
51.	$CH_3OH + HO_2 \rightarrow CH_2OH + H_2O_2$	$9,64E + 10$	0,00	12578
68.	$HCOH \rightarrow CH_2O$	$2,10E + 19$	-3,07	31700
109.	$CH_2O + M \rightarrow HCO + H + M$	$3,31E + 16$	0,00	81000
111.	$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	$7,58E + 12$	0,00	410
112.	$HCO + M \rightarrow H + CO + M$	$1,86E + 17$	-1,00	17000
117.	$HCOOH + M \rightarrow CO + H_2O + M$	$2,09E + 14$	0,00	40400
118.	$HCOOH + M \rightarrow CO_2 + H_2 + M$	$1,35E + 15$	0,00	60600
124.	$HCOOH + HO_2 \rightarrow CO + H_2O_2 + OH$	$2,40E + 19$	-2,00	14030
128.	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	$2,53E + 12$	0,00	47688
129.	$CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH$	$5,80E12$	0,00	22934

As espécies envolvidas nesse mecanismo são: $H, O_2, O, H_2O, OH, HO_2, H_2O_2, CO, CO_2, CH_4, CH_3, CH_2, CH, CH_3O, CH_3OH, CH_2O, CH_2OH, HCO, HCOH$ e $HCOOH$. Dessa maneira, o sistema de EDO's será dado por:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = +\omega_7 + \omega_{38} + \omega_{42} + \omega_{43} + \omega_{118}, \quad (33a)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = -\omega_7 + \omega_{39} + \omega_{109} + \omega_{112}, \quad (33b)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = +\omega_7 - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{111} - \omega_{128}, \quad (33c)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = +\omega_{30} + \omega_{128}, \quad (33d)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = +\omega_{41} + \omega_{117}, \quad (33e)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = +\omega_{31} + \omega_{124} + \omega_{129}, \quad (33f)$$

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = -\omega_7 - \omega_{26} - \omega_{51} + \omega_{111} - \omega_{124} - \omega_{129}, \quad (33g)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = +\omega_{26} + \omega_{51} + \omega_{124}, \quad (33h)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = +\omega_{111} + \omega_{112} + \omega_{117} + \omega_{124} - \omega_{128} - \omega_{129}, \quad (33i)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{118} + \omega_{128} + \omega_{129}, \quad (33j)$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\omega_{26} + \omega_{49} + \omega_{50}, \quad (33k)$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = +\omega_{26} - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{38} - \omega_{39} - \omega_{49} - \omega_{50}, \quad (33k)$$

$$\frac{d[CH_2]}{dt} = +\omega_{39} + \omega_{41}, \quad (33m)$$

$$\frac{d[CH]}{dt} = +\omega_{38}, \quad (33n)$$

$$\frac{d[CH_3O]}{dt} = +\omega_{30} + \omega_{50}, \quad (33o)$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = -\omega_{41} - \omega_{42} - \omega_{43} - \omega_{49} - \omega_{50} - \omega_{51}, \quad (33p)$$

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = +\omega_{31} + \omega_{43} + \omega_{68} - \omega_{109}, \quad (33q)$$

$$\frac{d[HCO]}{dt} = +\omega_{109} - \omega_{111} - \omega_{112}, \quad (33r)$$

$$\frac{d[CH_2OH]}{dt} = +\omega_{49} + \omega_{51}, \quad (33s)$$

$$\frac{d[HCOH]}{dt} = +\omega_{42} - \omega_{68}, \quad (33t)$$

$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = -\omega_{117} - \omega_{118} - \omega_{124}, \quad (33u)$$

onde $\omega_i = k_i[A][B]$ para a reação i por $A + B \rightarrow C + D$. Considera-se o sinal positivo para as espécies do lado direito da reação (produtos) e o sinal negativo para as espécies do lado esquerdo da reação (reagentes).

3.2 Mecanismo reduzido para a combustão do metanol

Assume-se o estado estacionário para as espécies: $O_2, O, H_2O, OH, HO_2, H_2O_2, CO_2, CH_3, CH_2OH, CH_3O, CH_4, CH, HCOOH$ e $HCOH$. Seus operadores diferenciais lineares são igualados a zero, resultando num conjunto de quinze equações algébricas, representadas a

seguir:

$$0 = \frac{d[O_2]}{dt} = +\omega_7 - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{111} - \omega_{128}, \quad (34a)$$

$$0 = \frac{d[O]}{dt} = +\omega_{30} + \omega_{128}, \quad (34b)$$

$$0 = \frac{d[H_2O]}{dt} = +\omega_{41} + \omega_{117}, \quad (34c)$$

$$0 = \frac{d[OH]}{dt} = +\omega_{31} + \omega_{124} + \omega_{129}, \quad (34d)$$

$$0 = \frac{d[HO_2]}{dt} = -\omega_7 - \omega_{26} - \omega_{51} + \omega_{111} - \omega_{124} - \omega_{129}, \quad (34e)$$

$$0 = \frac{d[H_2O_2]}{dt} = +\omega_{26} + \omega_{51} + \omega_{124}, \quad (34f)$$

$$0 = \frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{118} + \omega_{128} + \omega_{129}, \quad (34g)$$

$$0 = \frac{d[CH_2OH]}{dt} = +\omega_{49} + \omega_{51}, \quad (34h)$$

$$0 = \frac{d[CH_3O]}{dt} = +\omega_{30} + \omega_{50}, \quad (34i)$$

$$0 = \frac{d[CH_4]}{dt} = -\omega_{26} + \omega_{49} + \omega_{50}, \quad (34j)$$

$$0 = \frac{d[CH_3]}{dt} = +\omega_{26} - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{38} - \omega_{39} - \omega_{49} - \omega_{50}, \quad (34k)$$

$$0 = \frac{d[CH_2]}{dt} = +\omega_{39} + \omega_{41}, \quad (34l)$$

$$0 = \frac{d[CH]}{dt} = +\omega_{38}, \quad (34m)$$

$$0 = \frac{d[HCOOH]}{dt} = -\omega_{117} - \omega_{118} - \omega_{124}, \quad (34n)$$

$$0 = \frac{d[HCOH]}{dt} = +\omega_{42} - \omega_{68}. \quad (34o)$$

Das equações (34b), (34c), (34l), (34m), (34o), (34h) e (34i) têm-se, respectivamente, $\omega_{30} = -\omega_{128}$, $\omega_{41} = -\omega_{117}$, $\omega_{39} = -\omega_{41}$, $\omega_{38} = 0$, $\omega_{42} = \omega_{68}$, $\omega_{49} = -\omega_{51}$ e $\omega_{30} = -\omega_{50}$. E usa-se ainda $\omega_7 = \omega_{111} + \omega_{112}$. Fazendo todas as simplificações possíveis, chega-se ao seguinte sistema:

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = -\omega_{42} - \omega_{43} - \omega_{112}, \quad (35a)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = +\omega_{111} + \omega_{112}, \quad (35b)$$

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = +\omega_{42} + \omega_{43} - \omega_{109} + \omega_{112}, \quad (35c)$$

$$\frac{d[HCO]}{dt} = +\omega_{109} - \omega_{111} - \omega_{112}, \quad (35d)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = +\omega_{109} - \omega_{111} - \omega_{112}, \quad (35e)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = +\omega_{42} + \omega_{43} + \omega_{111} + \omega_{112}. \quad (35f)$$

Utiliza-se as seguintes taxas:

$$W_{I'} = +\omega_{42} + \omega_{43} + \omega_{112}, \quad (36a)$$

$$W_{II'} = +\omega_{109}, \quad (36b)$$

$$W_{III'} = +\omega_{111} + \omega_{112}. \quad (36c)$$

Assim, têm-se as seguintes combinações lineares para as equações (35):

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = -W_{I'}, \quad (37a)$$

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = -W_{I'} + W_{II'}, \quad (37b)$$

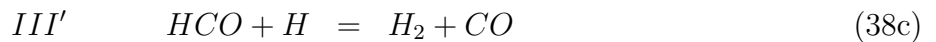
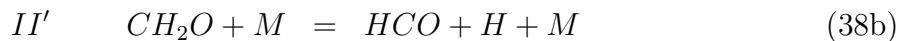
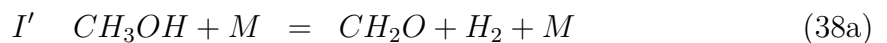
$$\frac{d[H_2]}{dt} = -W_{I'} + W_{III'}, \quad (37c)$$

$$\frac{d[HCO]}{dt} = +W_{II'} - W_{III'}, \quad (37d)$$

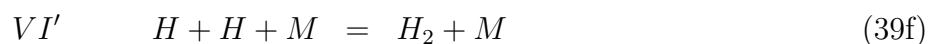
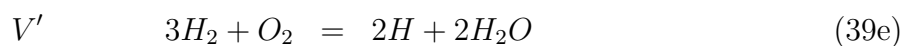
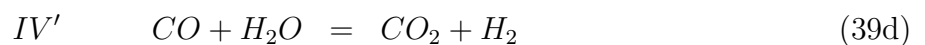
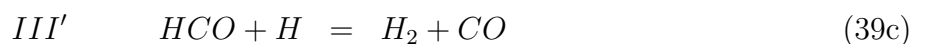
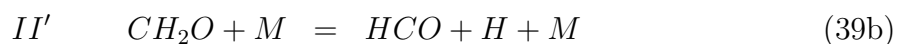
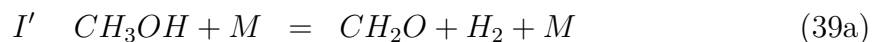
$$\frac{d[H]}{dt} = +W_{II'} - W_{III'}, \quad (37e)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = +W_{III'}. \quad (37f)$$

A estequiometria dessas equações corresponde ao mecanismo reduzido do metanol:



Como o monóxido de carbono (CO_2) é uma importante espécie intermediária no principal caminho de oxidação do metanol, obtêm-se seu mecanismo de seis etapas:



Portanto, obteve-se uma redução de um mecanismo esqueleto do metanol de 22 reações e 21 espécies para um mecanismo reduzido do metanol de 6 reações e 9 espécies.

4 MÉTODO ROSENBROCK

Nesse capítulo, implementa-se um método L-estável baseado em uma classe dos métodos Runge-Kutta conhecido como método de Rosenbrock. As condições para a L-estabilidade requerem que o método seja implícito. Métodos Runge-Kutta implícitos ou semi-implícitos são conhecidos por satisfazerem condições para uma boa estabilidade (BUTCHER, 1964).

Rosenbrock (1963) apresenta um novo método para a resolução de equações implícitas, até então resolvidas por processos iterativos, onde desenvolve uma nova classe de métodos de passo único, baseado em linearizações dos métodos Runge-Kutta implícitos. Dessa maneira, evita-se a resolução de sistemas não lineares, partindo, então, de uma sequência de sistemas lineares, o que facilita a implementação do método.

Definição 1: Um método Runge-Kutta de σ -estágio é dado por:

$$\kappa_i = hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{\sigma} c_{ij} \kappa_j \right), i = 1, \dots, \sigma \quad (40)$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^{\sigma} b_i \kappa_i.$$

Se $c_{ij} = 0 \forall i \geq j$ tem-se um método explícito. Caso $c_{ij} = 0 \forall i > j$ e pelo menos um elemento $c_{ii} \neq 0$, tem-se um método diagonalmente implícito (DIRK). Nos casos restantes, tem-se um método implícito (IRK). Rosenbrock utilizou como base os métodos diagonalmente implícitos, devido a sua estabilidade.

Definição 2: Um método Rosenbrock de σ -estágios é dado por :

$$\kappa_i = hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} \kappa_j \right) + hJ \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} \kappa_j, i = 1, \dots, \sigma \quad (41)$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^{\sigma} b_i \kappa_i.$$

em que $J = J_f(y_n)$ e os coeficientes α_{ij}, γ_{ij} e b_i são determinados a fim que se obtenha

uma ordem de estabilidade e consistência para problemas rígidos. Assim, Rosenbrock propôs a substituição da matriz jacobiana calculada em $g_i(J_f(g_i))$ por $J_f(y_n) = J$, o que traz ganhos computacionais já que esses fatores são calculados somente uma vez. As multiplicações $J \cdot k_j$ nas equações de κ_i são substituídas por uma multiplicação com uma combinação linear dos κ_j .

4.1 Condições de ordem

Para que se obtenha um método de Runge-Kutta de p -ésima ordem, deve-se expandir a equação (41) em série de Taylor até o termo da ordem desejada e comparar com a série de Taylor da solução exata correspondente. Maiores detalhes quanto ao desenvolvimento para os métodos Runge-Kutta de alta ordem estão apresentados em Butcher (1964). Neste trabalho, usa-se o método de Rosenbrock de quarta ordem, no qual suas condições de ordem, igualmente, são:

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i = 1 \quad (42a)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i = \frac{1}{2} - d \quad (42b)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i^2 = \frac{1}{3} \quad (42c)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i^3 = \frac{1}{4} \quad (42d)$$

$$\alpha_2 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2 a_{42} + \alpha_3 a_{43}) \gamma_4 = d^2 - d + \frac{1}{6} \quad (42e)$$

$$\alpha_2^2 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2^2 a_{42} + \alpha_3^2 a_{43}) \gamma_4 = \frac{1}{12} - \frac{d}{3} \quad (42f)$$

$$\alpha_2 \alpha_3 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2 a_{42} + \alpha_3 a_{43}) \alpha_4 \gamma_4 = \frac{1}{24} - \frac{d}{3} \quad (42g)$$

$$\alpha_2 a_{32} a_{43} \gamma_4 = -d^3 + \frac{3}{2} d^2 - \frac{1}{2} d + \frac{1}{24} \quad (42h)$$

$$\alpha_2 = a_{21} \quad (42i)$$

$$\alpha_3 = a_{31} + a_{32} \quad (42j)$$

$$\alpha_4 = a_{41} + a_{42} + a_{43} \quad (42k)$$

sendo $\alpha_1 = 0$.

O sistema apresentado nas equações (54) possui 14 coeficientes em suas 11 equações. Como há mais coeficientes do que equações para serem satisfeitas, esses parâmetros podem ser determinados de modo que: (i) controle a estabilidade numérica, (ii) aumente a eficiência computacional, e (iii) minimize erros. Após determinar o parâmetro d , α_2 e α_3 são definidos de modo que $|a_{ij}| \geq 1$ e $|\alpha_i| \geq 1$, visando diminuir o acúmulo de erros de arredondamento.

4.2 Estabilidade

Definição 3: Um método é chamado A-estável, segundo Dahlquist (1963), se e somente se $|y_{n+1}/y_n| = c \leq 1$ quando o método é aplicado com qualquer h positivo na equação teste

$$y' = \lambda y, \quad (43)$$

onde λ são autovalores complexos com parte real negativa.

Definição 4: Um método é chamado L-estável se ele é A-estável e $c \rightarrow 0$ quando $\lambda h \rightarrow -\infty$ (LAMBERT, 1973).

O método utilizado neste trabalho é L-estável, pois apresenta uma região de estabilidade ilimitada no semiplano complexo negativo, o que favorece a integração de problemas rígidos. O conceito de L-estabilidade é de extrema importância, visto que métodos A-estáveis que não são controlados ao máximo quando $\lambda h \rightarrow -\infty$ não produzem resultados satisfatórios (BUI; BUI, 1979). Esse comportamento assintótico indesejável normalmente resulta em soluções oscilatórias para esse tipo de sistema. Portanto, para sistemas extremamente rígidos é desejável desenvolver métodos L-estáveis ao invés de A-estáveis.

4.3 Implementação

Teorema 1: Quando um método Rosenbrock de σ -estágios é aplicado à equação teste (43), o m-se a uma função racional em λh :

$$\frac{y_{n+1}}{y_n} = \frac{\sum_{i=0}^r \alpha_i \lambda h^i}{\prod_{i=1}^s (1 - d_i \lambda h)} = R_{r,p}(\lambda h), \quad \text{em que } r \leq p \quad \text{e} \quad \alpha_0 = 1. \quad (44)$$

a prova deste teorema gera uma matriz em que todos os elementos na parte triangular superior e diagonal são iguais a zero.

Definição 5: Um polinômio de Laguerre de ordem ρ é definido por:

$$L_\rho(x) = \left(\frac{1}{\rho!} \right) e^x \frac{d^\rho}{dx^\rho} (x^\rho e^{-x}). \quad (45)$$

Teorema 2: Quando $d_i = d \forall i$ é o inverso das raízes do polinômio de Laguerre de grau ρ ,

$L_\rho(x) = 0$, então o método de Rosenbrock correspondente tem uma aproximação racional $R_{r,p}$ com $r = \rho - 1$ cuja ordem é ρ .

A prova do teorema acima encontra-se em Bui (1979b).

Para o método de Rosenbrock, a condição de L-estabilidade é equivalente às duas condições:

1. $|y_{n+1}/y_n| \leq 1$ com $R_e(\lambda h) = 0$.
2. y_{n+1}/y_n tem numerador com grau menor que o denominador em λh .

A segunda condição é alcançada quando o Teorema 2 é satisfeito.

Enfim, para a implementação inicia-se com um polinômio de Laguerre de ordem 4:

$$L_4(x) = \left(\frac{1}{24}\right) (x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24), \quad (46)$$

cujas raízes são: 0,3225476896; 1,7457611012; 4,5366202969 e 9,3950709123. Dessa maneira, a condição para L-estabilidade requer que o parâmetro d tenha um dos seguintes valores: $d_1 = 3,100316735$, $d_2 = 0,5728160625$, $d_3 = 0,2204284103$ ou $d_4 = 0,1064387921$. Ao escolher o valor de d_2 para d , Bui (1977) desenvolveu um método L-estável de quarta ordem. Esse método é determinado pelo conjunto de parâmetros descritos na Tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros para o método Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios (BUI, 1977).

$\gamma_1 = 0,9451564786$	$\gamma_2 = 0,341323172$
$\gamma_3 = 0,5655139575$	$\gamma_4 = -0,8519936081$
$a_{21} = -0,5$	$a_{31} = -0,1012236115$
$a_{32} = 0,9762236115$	$a_{41} = -0,3922096763$
$a_{42} = 0,7151140251$	$a_{43} = 0,1430371625$

O método de Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios é dado por:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 \gamma_i \kappa_i, \quad (47)$$

$$\kappa_1 = f(y_n)/A(y_n), \quad (48a)$$

$$\kappa_2 = f(y_n + ha_{21}\kappa_1)/A(y_n), \quad (48b)$$

$$\kappa_3 = f(y_n + h(a_{31}\kappa_1 + a_{32}\kappa_2))/A(y_n), \quad (48c)$$

$$\kappa_4 = f(y_n + h(a_{41}\kappa_1 + a_{42}\kappa_2 + a_{43}\kappa_3))/A(y_n), \quad (48d)$$

onde

$$A(y_n) = \left[I - hd \frac{\partial f(y_n)}{\partial y} \right]. \quad (49)$$

Segundo De Bortoli, Andreis e Pereira (2015), a estimativa de erro local é :

$$E_{n+1} = \frac{\|y_{n+1}^* - y_{n+1}\|}{2^\rho - 1}, \quad (50)$$

onde ρ é a ordem do método e a norma $\| \cdot \|$ é dada por:

$$\|y\| = \left[\frac{1}{\phi} \sum_{i=1}^{\phi} \left(\frac{y_{n+1}^i}{y_{max}^i} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (51)$$

onde ϕ é o número de espécies envolvidas no mecanismo.

Levando em consideração uma tolerância ε , pode-se optar pelo procedimento a seguir para determinar o passo temporal:

- Se $E_{n+1} > \varepsilon$, o incremento é rejeitado e h deve ser reduzido.
- Se $\frac{3\varepsilon}{4} < E_{n+1} < \varepsilon$, o incremento é aceito, mas h deve ser reduzido.
- Se $\frac{\varepsilon}{10} < E_{n+1} < \frac{3\varepsilon}{4}$, o incremento é aceito e h deve ser mantido o mesmo.
- Se $E_{n+1} < \frac{\varepsilon}{10}$, o incremento é aceito e h pode ser aumentado.

Desse modo, segundo Sehnem (2018), ao invés de utilizar um passo temporal pequeno em todo intervalo de integração para controlar as regiões com maior rigidez, usa-se um controle de passo adaptativo. Assim, para captar mudanças significativas das concentrações das espécies em algumas regiões reduz-se o incremento temporal, enquanto que em regiões com rigidez menor o passo é aumentado a fim de diminuir o custo computacional.

Na equação (50), calculam-se as variáveis y_{n+1}^* e y_{n+1} usando o passo de tempo h e $h/2$, respectivamente. Para evitar a divergência durante o processo iterativo, o incremento para o passo precisa ser limitado, o que pode ser feito pela seguinte relação:

$$h_{n+1} = h_n \min \left[10, \max \left(0, 1; \frac{0,9}{\delta y} \right)^2 \right]. \quad (52)$$

Também é necessário que os valores para os passos sejam limitados por um passo máximo e mínimo, o incremento temporal inicial deve ser suficientemente pequeno e, no caso de rejeição de h_{n+1} o fator de crescimento na próxima iteração deve ser igual a 1, ao invés de 10, como consta na equação (52).

Na Figura 2 apresenta-se o fluxograma do algoritmo desenvolvido por Sehnem (2018), onde as variáveis $y^{*,1}$ e $y^{*,2}$ são auxiliares no código, t_{final} é o limite do intervalo de integração, tol é a tolerância escolhida, h é o incremento temporal e $passo_{máx}$ e $passo_{min}$ são parâmetros selecionados.

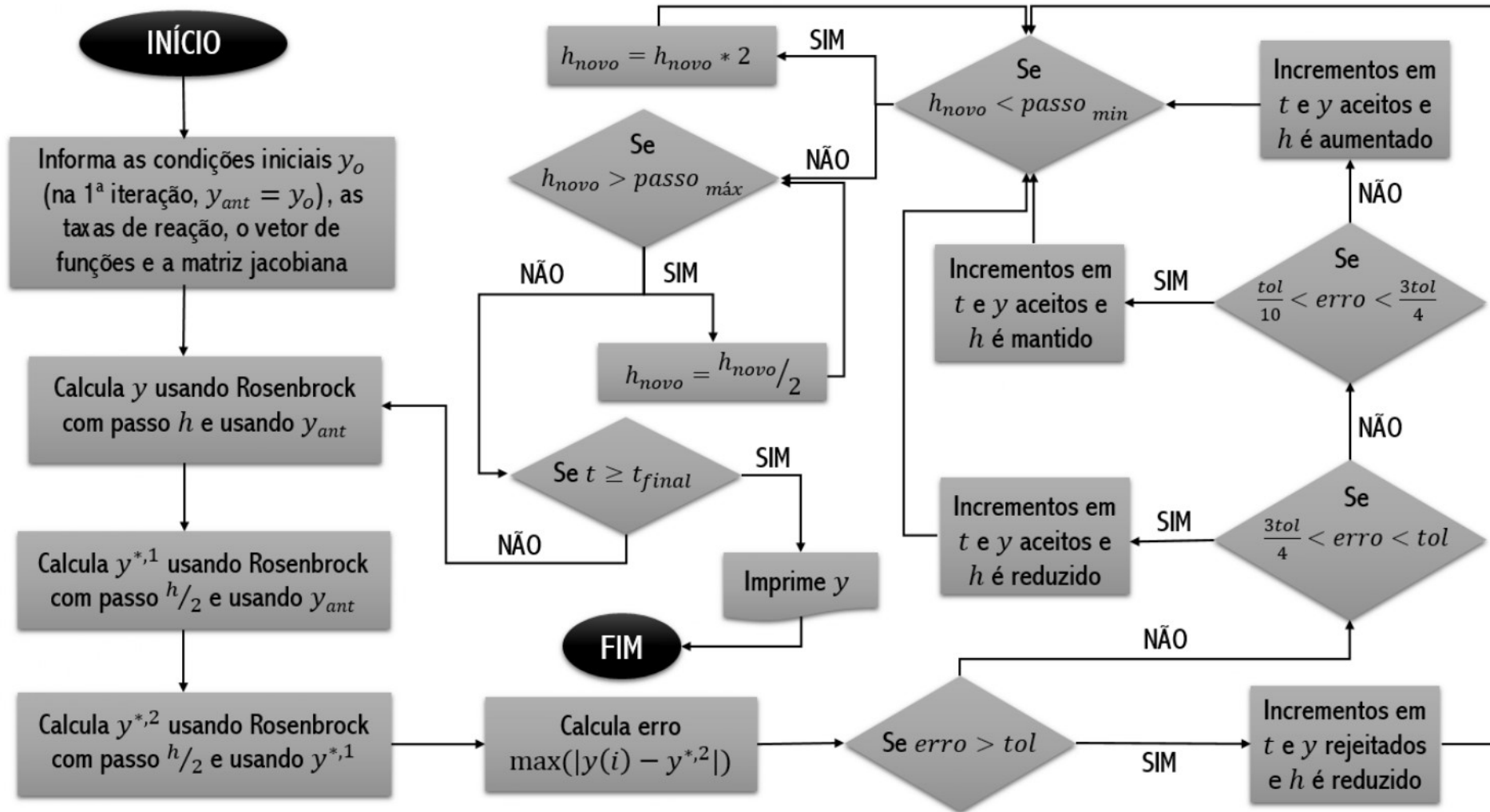


Figura 2: Fluxograma do código (SEHNEM, 2018).

5 RESULTADOS

Neste capítulo apresenta-se a simulação das concentrações do mecanismo reduzido do metanol pelo método de Rosenbrock. Para a validação do método usado, os gráficos das frações molares e mássicas (conceitos definidos no Anexo C1) são apresentados e comparados com os dados do software Gaseq nas Tabelas 4 e 5.

O método de Rosenbrock foi implementado em linguagem FORTRAN 90 usando dupla precisão e impondo uma tolerância de 10^{-7} , o intervalo de integração foi de $[10^{-3}, 10^1]$. Utiliza-se as condições iniciais do comburente ($\frac{3}{2}O_2$) em relação ao combustível metanol (CH_3OH), sendo necessárias aproximadamente 0,6 s para atingir o equilíbrio químico (restando $2H_2O$ em relação ao CO_2). Assim, a Figura 3 apresenta um resultado fisicamente satisfatório quando comparado com a cadeia principal do metanol apresentada na Figura 1 e com a reação global para a combustão completa do metanol: $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (ANDREIS, 2011). Pode-se observar na Tabela 3, as concentrações resultantes de cada espécie química no mecanismo reduzido ao decorrer do tempo, as quais possuem boa concordância com a reação global para a combustão do metanol.

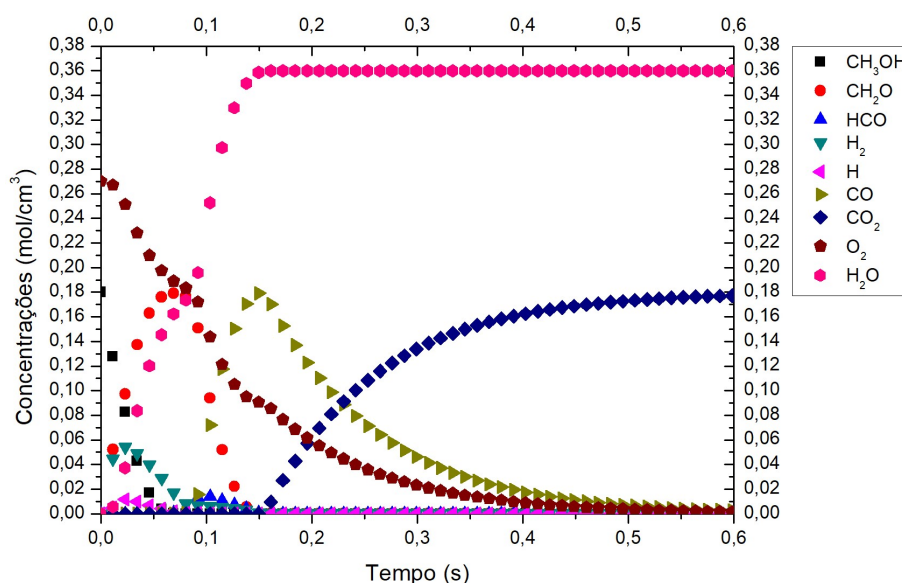


Figura 3: Simulação das concentrações do mecanismo reduzido do metanol em relação ao tempo AUTOR (2020).

Tabela 3: Concentrações das espécies no mecanismo reduzido da combustão do metanol AUTOR (2020).

Espécies	Tempo (s)			
	$0,0 \times 10^0$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$
CH_3OH	$1,8 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-60}$	$1,0 \times 10^{-60}$
CH_2O	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-60}$
HCO	$1,0 \times 10^{-14}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-58}$
H_2	$1,0 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
H	$1,0 \times 10^{-12}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-7}$
CO	$1,0 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$
CO_2	$1,0 \times 10^{-12}$	$9,1 \times 10^{-8}$	$6,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-1}$
O_2	$2,7 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$	$5,9 \times 10^{-2}$
H_2O	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$

Espécies	Tempo (s)			
	$3,0 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$
CH_3OH	$1,0 \times 10^{-60}$	$1,0 \times 10^{-60}$	$1,0 \times 10^{-60}$	$1,0 \times 10^{-60}$
CH_2O	$1,0 \times 10^{-60}$	$1,0 \times 10^{-60}$	$1,0 \times 10^{-60}$	$1,0 \times 10^{-60}$
HCO	$2,5 \times 10^{-59}$	$4,1 \times 10^{-59}$	$1,0 \times 10^{-59}$	$4,2 \times 10^{-59}$
H_2	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
H	$7,3 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-7}$
CO	$4,6 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
CO_2	$1,3 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$
O_2	$2,3 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$
H_2O	$3,5 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$

Os resultados foram comparados com o software Gaseq que utiliza um método numérico baseado na minimização de energia livre de Gibbs, este pode ser utilizado como ferramenta para se obter as concentrações dos reagentes e produtos das reações químicas da combustão (MORLEY, 2005). A principal função deste software é gerar dados indicativos sobre as emissões para diferentes combustíveis, no caso deste trabalho, a combustão do metanol.

Considera-se o ar como uma mistura composta por 23,7% de O_2 e de 76,3% de N_2 . O nitrogênio (N_2) é inerte no processo de combustão, não alterando o equilíbrio químico. As frações molares iniciais são: 13,43% de CH_3OH , 20,13% de O_2 e de 66,44% de N_2 . Os resultados numéricos obtidos são apresentados na Figura 4.

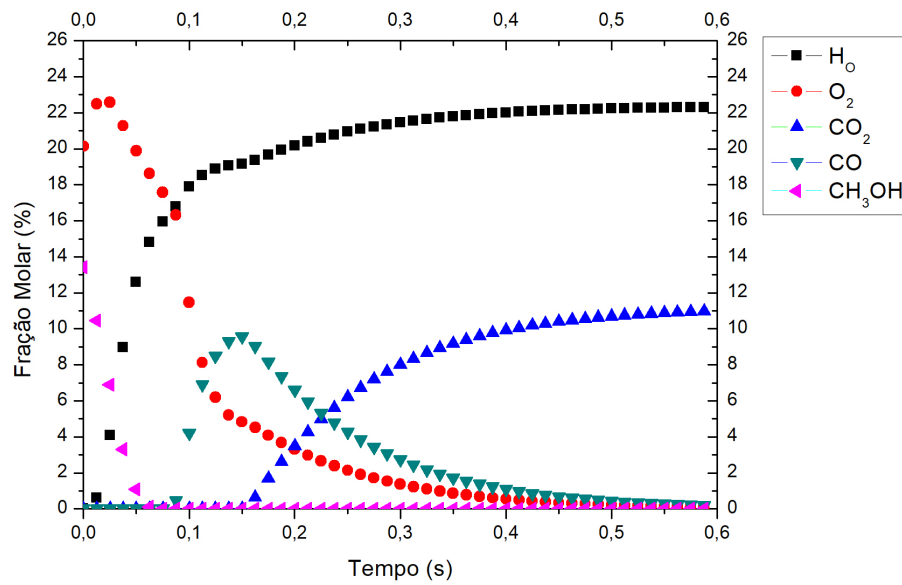


Figura 4: Fração molar da combustão do metanol AUTOR (2020).

Feitas as conversões necessárias, tem-se que as frações mássicas iniciais são: 13,43% de CH_3OH , 20,12% de O_2 e 66,45% de N_2 . Os resultados numéricos obtidos são apresentados na Figura 5.

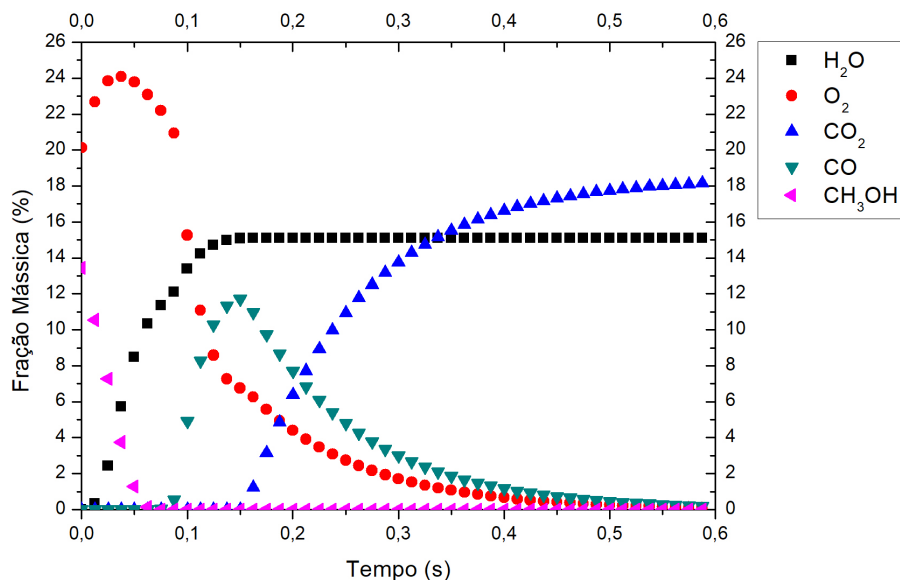


Figura 5: Fração mássica da combustão do metanol AUTOR (2020).

Foram obtidos resultados das frações molares e das frações mássicas dos produtos da combustão do metanol através do software Gaseq. As comparações dos dados obtidos através

do método de Rosenbrock (apresentados nas Figuras 4 e 5) com os dados do software são apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Comparação da fração molar dos resultados obtidos com o software Gaseq AUTOR (2020).

Espécie	Presente trabalho (%)	Gaseq (%)
H_2O	22,30	22,36
O_2	0,08	0,50
CO_2	11,00	10,50
CO	0,17	1,00
N_2	66,45	64,65

Tabela 5: Comparação da fração mássica dos resultados obtidos com o software Gaseq AUTOR (2020).

Espécie	Presente trabalho (%)	Gaseq (%)
H_2O	15,10	14,74
O_2	0,10	0,10
CO_2	18,17	16,87
CO	0,18	1,00
N_2	66,45	66,30

Os resultados obtidos através do método de Rosenbrock são satisfatórios em comparação ao software Gaseq, por apresentar resultados muito semelhantes. Destaca-se ainda que com o método de Rosenbrock pode-se observar o que acontece com as concentrações dos reagentes e dos produtos durante o processo de combustão.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho apresentou-se o mecanismo cinético de combustão do metanol, na sua forma completa e, a partir deste mecanismo completo obteve-se um mecanismo reduzido usando conceitos fundamentais de cinética química para reduzir o problema de rigidez. O mecanismo reduzido do metanol apresentado gerou uma redução de custo computacional de aproximadamente uma ordem de magnitude, facilitando a simulação numérica deste mecanismo.

Mecanismos de combustão de combustíveis e biocombustíveis são descritos na forma de EDO's extremamente rígidas. A solução de um sistema de EDO's rígido, sujeito a condições iniciais, de modo que a solução seja estável a um custo computacional aceitável, é bem determinada por métodos numéricos L-estáveis. Assim, para resolver numericamente este mecanismo reduzido, foi apresentado um método implícito eficaz para a simulação de EDO's rígidas, o método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios, utilizando um controle adaptativo do incremento temporal necessário para o problema de cinética química.

Foram apresentados resultados da aplicação do método de Rosenbrock para a combustão do metanol, constatando-se que o comportamento das concentrações das espécies assemelha-se à sua reação global e com seu caminho preferencial de oxidação apresentado, gerando um resultado fisicamente satisfatório, obtendo como produto água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) nas suas devidas proporções.

A validação do método foi feita através da comparação com o software Gaseq. A partir das concentrações obtidas utilizando o método de Rosenbrock foram gerados os gráficos das frações molar e mássica da combustão do metanol. Os dados comparados apresentaram resultados satisfatórios, em vista que os produtos formados são próximos aos do Gaseq.

Este trabalho teve como objetivo contribuir com pesquisas que envolvam problemas rígidos, principalmente na área de combustão. A partir dele, como trabalhos futuros, pode-se: buscar comparar com o mecanismo completo usando o software Cantera; testar o método de Rosenbrock para mecanismos menores do metanol, alguns já conhecidos, como por exemplo o de 5 equações e oito espécies e o de 4 equações e 7 espécies; e ainda aplicar o método para mecanismos de cadeias superiores a do metanol como o mecanismo de combustão do butano.

REFERÊNCIAS

- ANDREIS, G. S. L. **Solução via LES de chamas difusivas de metano, metanol e etanol**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. E.C. da Silva, M.J.E. de. M. Cardoso e O.E. Barcia, LTC, Rio de Janeiro, v. 2, 2012.
- BJUREL, G. et al. **Survey of Stiff Ordinary Differential Equations**. Stockholm Univ. Royal Inst. Technol. Inst. Inform., 1970.
- BUI, T. D. On an I-stable method for stiff differential equations. **Information Processing Letters**, v. 6, p. 158–161, 1977.
- BUI, T. D. A note on the rosenbrock procedure. **Mathematics of Computation**, v. 33, n. 147, p. 971–975, 1979b.
- BUI, T. D.; BUI, T. R. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. **Applied Mathematical Modelling**, v. 3, n. 5, p. 355–358, 1979.
- BUTCHER, J. C. Implicit runge-kutta processes. **Mathematics of Computation**, v. 18, n. 85, p. 50–64, 1964.
- CURTISS, C. F.; HIRSCHFELDER, J. O. Integration of stiff equations. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, n. 38, p. 235, 1952.
- DAHLQUIST, G. G. A special stability problem for linear multistep methods. **BIT Numerical Mathematics**, v. 3, n. 1, p. 27–43, 1963.
- DE BORTOLI, Á. L.; ANDREIS, G. S. L. **Introdução à combustão**. Fundação Biblioteca Nacional, Rio de Janeiro, 2010.
- DE BORTOLI, Á. L.; ANDREIS, G. S. L. Asymptotic analysis for coupled hydrogen, carbon monoxide, methanol and ethanol reduced kinetic mechanisms. **Latin American Applied Research**, v. 42, n. 3, p. 299–304, 2012.
- DE BORTOLI, Á. L.; ANDREIS, G. S. L.; PEREIRA, F. **Modeling and simulation of reactive flows**. Elsevier, 2015.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 33, n. 1, p. 1–18, 2007.

DOVE, J.; WARNATZ, J. Calculation of burning velocity and flame structure in methanol–air mixtures. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 87, n. 11, p. 1040–1044, 1983.

FREITAS, E. Protocolo de kyoto. 2018. **Brasil Escola**. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/geografia/protocolo-kyoto.htm>>. Acesso em: 20 março de 2019.

GLASSMAKER, N. Intrinsic low-dimensional manifold method for rational simplification of chemical kinetics. **University of Notre Dame, Department of Aerospace and Mechanical Engineering**, p. 1–37, 1999.

GRIFFITHS, J. F. Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. **Progress in energy and combustion science**, v. 21, n. 1, p. 25–107, 1995.

JOVELINO, J. R. Análise do processo de produção do metanol a partir da gaseificação da biomassa para aplicações industriais. **III Workshop de Engenharia de Petróleo**, 2015.

LAMBERT, J. D. **Computational methods in ordinary differential equations**. Wiley, 1973.

LI, J.; KAZAKOV, A.; DRYER, F. L. Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 38, p. 7671–7680, 2004.

MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 31, n. 3, p. 183–220, 1999.

MORLEY, C. Gaseq chemical equilibrium program. 2005. **Software Gaseq**. Disponível em: <<http://www.gaseq.co.uk>>. Acesso em: 15 novembro de 2019.

NORTON, T. S.; DRYER, F. L. Toward a comprehensive mechanism for methanol pyrolysis. **International journal of chemical kinetics**, v. 22, n. 3, p. 219–241, 1990.

PACZKO, G.; LEFDAL, P.; PETERS, N. Reduced reaction schemes for methane, methanol and propane flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 21, n. 1, p. 739–748, 1988.

PETERS, N.; ROGG, B. **Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems**. Springer Science & Business Media, 1993.

RAYMOND, C. **Química geral**. McGrawHill Bookman, 2010.

ROSENBROCK, H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. **The Computer Journal**, v. 5, n. 4, p. 329–330, 1963.

SAXENA, P.; WILLIAMS, F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 1, p. 1149–1156, 2007.

SEHNEM, R. **Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano**. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática) — Universidade Federal de Pelotas, 2018.

SEISER, R. et al. Experimental investigation of methanol and ethanol flames in nonuniform flows. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 1, p. 1173–1180, 2007.

SHAMPINE, L. F.; GEAR, C. W. A user's view of solving stiff ordinary differential equations. **SIAM review**, v. 21, n. 1, p. 1–17, 1979.

TURNES, S. R. **An introduction to combustion**. Boston: McGraw Hill, 2000.

WANG, W.; ROGG, B.; WILLIAMS, F. Reduced kinetic mechanisms and their numerical treatment i: Wet co flames. **Combustion and flame**, v. 94, n. 3, p. 271–292, 1993.

WARK, K.; WARNER, C. F. **Solutions Manual: Air Pollution, Its Origin and Control**. IEP, 1976.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. **Combustion**. Springer, v. 4, 2006.

WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures. **Combustion and flame**, v. 37, p. 171–192, 1980.

Anexo A

A.1 Tabela do mecanismo completo de combustão do Metanol

Tabela 6: Mecanismo de oxidação para chamas de Metanol/Ar (MARINOV, 1999).

Nº	Reação	A	β	E_A
	Submecanismo Hidrogênio/Oxigênio			
1	$OH + H_2 = H + H_2O$	$2,14E + 08$	1,52	3449
2	$O + OH = O_2 + H$	$2,02E + 14$	-0,4	0
3	$O + H_2 = OH + H$	$5,06E + 04$	2,67	6290
4	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)^\alpha$	$4,52E + 13$	0	0
	Limite a baixa pressão	$1,05E + 19$	-1,257	0
	Eficiência do elemento M : $H_2O = 0, H_2 = 0, N_2 = 0,$ $CH_4 = 10, CO_2 = 3,8$ e $CO = 1,9$			
5	$OH + H_2O = H_2O + O_2$	$2,13E + 28$	-4,827	3500
6	$H + HO_2 = OH + OH$	$1,50E + 14$	0	1000
7	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$6,63E + 13$	0	2126
8	$H + HO_2 = O + H_2O$	$3,01E + 13$	0	1721
9	$O + HO_2 = O_2 + OH$	$3,25E + 13$	0	0
10	$2OH = O + H_2O$	$3,57E + 04$	2,4	-2112
11	$H + H + M = H_2 + M$	$1,00E + 18$	-1	0
	Eficiência do elemento M : $H_2O = 0, H_2 = 0$			
12	$H + OH + M = H_2O + M$	$2,21E + 22$	-2	0
	Eficiência do elemento M : $H_2O = 6,4$			
13	$H + O + M = OH + M$	$4,71E + 18$	-1	0

Continua na próxima página

Tabela 6 – Continuação

Nº	Reação	A	β	E_A
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 6,4$			
14	$O + O + M = O_2 + M$	$1,89E + 13$	0	-1788
15	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$4,20E + 14$	0	11982
16	$OH + OH(+M) = H_2O_2(+M)^\gamma$	$1,24E + 14$	-0,37	0
	Limite a baixa pressão	$3,04E + 30$	-4,63	2049
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,47,$ $T^* = 2000, T^{**} = 1,00E+, T^{***} = 100$			
17	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	$1,98E + 06$	2	2435
18	$H_2O_2 + H = OH + H_2O$	$3,07E + 13$	0	4217
19	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	$9,55E + 06$	2	3970
20	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$2,40E + 00$	4,042	-2162
	Submecanismo do Hidrocarboneto C1			
21	$CH_3 + CH_3(+M) = C_2H_6(+M)$	$9,22E + 16$	-1,174	636
	Limite a baixa pressão	$1,14E + 36$	-5,246	1705
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,405,$ $T^* = 69,6, T^{**} = 1,00E + 15, T^{***} = 1120$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
22	$CH_3 + H(+M) = CH_4(+M)$	$2,14E + 15$	-0,4	0
	Limite a baixa pressão	$3,31E + 30$	-4	2108
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,$ $T^* = 1,00E - 15, T^{**} = 40, T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
23	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	$2,20E + 04$	3	8750
24	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	$4,19E + 06$	2	2547
25	$CH_4 + O = CH_3 + OH$	$6,92E + 08$	1,56	8485
26	$CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$	$1,12E + 13$	0	24640
27	$CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$	$7,00E + 12$	0	0
28	$CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$	$3,00E + 12$	0	0
29	$CH_3 + O = CH_2O + H$	$8,00E + 13$	0	0
30	$CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	$1,45E + 13$	0	29209
31	$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	$2,51E + 11$	0	14640
32	$CH_3O + H = CH_3 + OH$	$1,00E + 13$	0	0
33	$CH_2OH + H = CH_3 + OH$	$1,00E + 13$	0	0

Continua na próxima página

Tabela 6 – Continuação

Nº	Reação	A	β	E_A
34	$CH_3 + OH = CH_2(s) + H_2O$	$2,00E + 13$	0	550
35	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	$3,00E + 06$	2	2500
36	$CH_3 + OH = HCH + H_2$	$1,00E + 13$	0	-415
37	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	$9,00E + 13$	0	15100
38	$CH_3 + M = CH + H_2 + M$	$6,90E + 14$	0	82469
39	$CH_3 + M = CH_2 + H + M$	$1,90E + 16$	0	91411
40	$CH_3 + OH(+M) = CH_3OH(+M)$	$8,70E + 13$	0,1	0
	Limite a baixa pressão	$5,75E + 41$	-7,4	626
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a = 0,025$, $T^* = 8000$, $T^{**} = 3000$, $T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento <i>M</i> : $H_2O = 10$, $H_2 = 2$, $CO_2 = 3$, $CO = 2$			
41	$CH_3OH(+M) = CH_2(s) + H_2O(+M)$	$2,84E + 10$	1	83871
	Limite a baixa pressão	$1,78E + 49$	-8,81	93369
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a = 0,9$, $T^* = 980$, $T^{**} = 5100$, $T^{***} = 740$			
	Eficiência do elemento <i>M</i> : $H_2O = 10$, $H_2 = 2$, $CO_2 = 3$, $CO = 2$			
42	$CH_3OH(+M) = HCOH + H_2(+M)$	$4,20E + 09$	1,12	85604
	Limite a baixa pressão	$5,02E + 47$	-8,4	94823
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a = 0,9$, $T^{***} = 915$, $T^{**} = 4615$, $T^{****} = 615$			
	Eficiência do elemento <i>M</i> : $H_2O = 10$, $H_2 = 2$, $CO_2 = 3$, $CO = 2$			
43	$CH_3OH(+M) = CH_2O + H_2(+M)$	$2,03E + 09$	1	91443
	Limite a baixa pressão	$9,78E + 47$	-8,4	101761
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a = 0,9$, $T^* = 1125$, $T^{**} = 5700$, $T^{***} = 825$			
	Eficiência do elemento <i>M</i> : $H_2O = 10$, $H_2 = 2$, $CO_2 = 3$, $CO = 2$			
44	$CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$	$2,61E + 05$	2,182	-1344
45	$CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$	$2,62E + 06$	2,056	916
46	$CH_3OH + O = CH_2OH + OH$	$3,88E + 05$	2,5	3080
47	$CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$	$1,70E + 07$	2,1	4868
48	$CH_3OH + H = CH_3O + H_2$	$4,24E + 06$	2,1	4868
49	$CH_3OH + CH_3 = CH_2OH + CH_4$	$3,19E + 01$	3,17	7171

Continua na próxima página

Tabela 6 – Continuação

Nº	Reação	A	β	E_A
50	$CH_3OH + CH_3 = CH_3O + CH_4$	$1,45E + 01$	3,1	6935
51	$CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$	$9,64E + 10$	0	12578
52	$CH_2O + H(+M) = CH_3O(+M)$	$5,40E + 11$	0,454	2600
	Limite a baixa pressão	$1,50E + 30$	-4,8	5560
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,758$,			
	$T^* = 1555$, $T^{**} = 4200$, $T^{***} = 94$			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5$			
53	$CH_2O + H(+M) = CH_2OH(+M)$	$5,40E + 11$	0,454	3600
	Limite a baixa pressão	$9,10E + 31$	-4,82	6530
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,719$,			
	$T^* = 1291$, $T^{**} = 4160$, $T^{***} = 103$			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5$			
54	$CH_3O + CH_3 = CH_2O + CH_4$	$1,20E + 13$	0	0
55	$CH_3O + H = CH_2O + H_2$	$2,00E + 13$	0	0
56	$CH_2OH + H = CH_2O + H_2$	$2,00E + 13$	0	0
57	$CH_3O + OH = CH_2O + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
58	$CH_2OH + OH = CH_2O + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
59	$CH_3O + O = CH_2O + OH$	$1,00E + 13$	0	0
60	$CH_2OH + O = CH_2O + OH$	$1,00E + 13$	0	0
61	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	$6,30E + 10$	0	2600
62	$CH_2OH + O_2 = CH_2O + HO_2$	$1,57E + 15$	-1	0
63	$HCOH + OH = HCO + H_2O$	$2,00E + 13$	0	0
64	$HCOH + H = CH_2O + H$	$2,00E + 14$	0	0
65	$HCOH + O = CO + OH + H$	$8,00E + 13$	0	0
66	$HCOH + O_2 = CO + OH + OH$	$1,00E + 13$	0	0
67	$HCOH + O_2 = CO_2 + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
68	$HCOH = CH_2O$	$2,10E + 19$	-3,07	31700
69	$CH_2 + H = CH + H_2$	$1,00E + 18$	-1,56	0
70	$CH_2 + OH = CH + H_2O$	$1,13E + 07$	2	3000
71	$CH_2 + OH = CH_2O + H$	$2,50E + 13$	0	0
72	$CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$	$1,10E + 11$	0	1000
73	$CH_2 + O = CO + H + H$	$5,00E + 13$	0	0
74	$CH_2 + O = CO + H_2$	$3,00E + 13$	0	0
75	$CH_2 + O_2 = CH_2O + O$	$3,29E + 21$	-3,3	2868

Continua na próxima página

Tabela 6 – Continuação

Nº	Reação	A	β	E_A
76	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$	$3,29E + 21$	-3,3	2868
77	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H_2$	$1,01E + 21$	-3,3	1508
78	$CH_2 + O_2 = CO + H_2O$	$7,28E + 19$	-2,54	1809
79	$CH_2 + O_2 = HCO + OH$	$1,29E + 20$	-3,3	284
80	$CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$	$4,00E + 13$	0	0
81	$CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H + H$	$4,00E + 13$	0	0
82	$CH_2 + HCCO = C_2H_3 + CO$	$3,00E + 13$	0	0
83	$CH_2 + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	$1,20E + 13$	0	6600
84	$CH_2(s) + M = CH_2 + M$	$1,00E + 13$	0	0
	Eficiência do elemento M:			
	$H = 12, C_2H_2 = 4, H_2O = 3$			
85	$CH_2(s) + CH_4 = CH_3 + CH_3$	$4,00E + 13$	0	0
86	$CH_2(s) + C_2H_6 = CH_3 + C_2H_5$	$1,20E + 14$	0	0
87	$CH_2(s) + O_2 = CO + OH + H$	$7,00E + 13$	0	0
88	$CH_2(s) + H_2 = CH_3 + H$	$7,00E + 13$	0	0
89	$CH_2(s) + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	$1,50E + 14$	0	0
90	$CH_2(s) + C_2H_4 = AC_3H_5 + H$	$1,30E + 14$	0	0
91	$CH_2(s) + O = CO + H + H$	$3,00E + 13$	0	0
92	$CH_2(s) + OH = CH_2O + H$	$3,00E + 13$	0	0
93	$CH_2(s) + H = CH + H_2$	$3,00E + 13$	0	0
94	$CH_2(s) + CO_2 = CH_2O + CO$	$3,00E + 12$	0	0
95	$CH_2(s) + CH_3 = C_2H_4 + H$	$2,00E + 13$	0	0
96	$CH_2(s) + CH_2CO = C_2H_4 + CO$	$1,60E + 14$	0	0
97	$CH + O_2 = HCO + O$	$3,30E + 13$	0	0
98	$CH + O = CO + H$	$5,70E + 13$	0	0
99	$CH + OH = HCO + H$	$3,00E + 13$	0	0
100	$CH + CO_2 = HCO + CO$	$3,40E + 12$	0	690
101	$CH + H_2O = CH_2O + H$	$1,17E + 15$	-0,75	0
102	$CH + CH_2O = CH_2CO + H$	$9,46E + 13$	0	-515
104	$CH + CH_2 = C_2H_2 + H$	$4,00E + 13$	0	0
105	$CH + CH_3 = C_2H_3 + H$	$3,00E + 13$	0	0
106	$CH + CH_4 = C_2H_4 + H$	$6,00E + 13$	0	0
107	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	$3,43E + 09$	1,18	-447
108	$CH_2O + H = HCO + H_2$	$2,19E + 08$	1,77	3000
109	$CH_2O + M = HCO + H + M$	$3,31E + 16$	0	81000
110	$CH_2O + O = HCO + OH$	$1,80E + 13$	0	3080

Continua na próxima página

Tabela 6 – Continuação

Nº	Reação	A	β	E_A
111	$HCO + O_2 = HO_2 + CO$	$7,58E + 12$	0	410
112	$HCO + M = H + CO + M$	$1,86E + 17$	-1	17000
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 1,87, CO_2 = 3,$ $CO = 1,87, CH_4 = 2,81$			
113	$HCO + OH = H_2O + CO$	$1,00E + 14$	0	0
114	$HCO + H = CO + H_2$	$1,19E + 13$	0,25	0
115	$HCO + O = CO + OH$	$3,00E + 13$	0	0
116	$HCO + O = CO_2 + H$	$3,00E + 13$	0	0
117	$HCOOH + M = CO + H_2O + M$	$2,09E + 14$	0	40400
118	$HCOOH + M = CO_2 + H_2 + M$	$1,35E + 15$	0	60600
119	$HCOOH + OH = CO_2 + H_2O + H$	$2,62E + 06$	2,056	916
120	$HCOOH + OH = CO + H_2O + OH$	$1,85E + 07$	1,5	-962
121	$HCOOH + H = CO_2 + H_2 + H$	$4,24E + 06$	2,1	4868
122	$HCOOH + H = CO + H_2 + OH$	$6,06E + 13$	-0,35	2988
123	$HCOOH + CH_3 = CH_4 + CO + OH$	$3,90E - 07$	5,8	2200
124	$HCOOH + HO_2 = CO + H_2O_2 + OH$	$2,40E + 19$	-2,2	14030
125	$HCOOH + O = CO + OH + OH$	$1,77E + 18$	-1,9	2975
126	$CO + OH = CO_2 + H$	$9,42E + 03$	2,25	-2351
127	$CO + O + M = CO_2 + M$	$6,17E + 14$	0	3000
128	$CO + O_2 = CO_2 + O$	$2,53E + 12$	0	47688
129	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	$5,80E + 13$	0	22934

Anexo B

B.1 Problemas Rígidos

Uma classe importante de problemas de valor inicial são denominadas como equações diferenciais rígidas, estes problemas resultam de fenômenos com amplas escalas de tempo diferentes e ocorrem em diferentes campos da ciência da engenharia tais como: circuitos elétricos, vibrações, reações químicas, entre outros.

Um conjunto de equações diferenciais é dito como rígido quando faz-se necessário um passo excessivamente pequeno para obter integração correta do problema. Pode-se dizer também que um conjunto de equações diferenciais é rígido quando contém pelo menos duas constantes de tempo, onde o tempo é a variável independente conjunta, que diferem por várias ordens de magnitude.

Por um problema rígido, queremos dizer um para o qual nenhum componente de solução é instável (nenhum valor próprio da matriz Jacobiana tem uma parte real que é de módulo grande e positiva) e pelo menos algum componente é muito estável (pelo menos um valor próprio tem uma parte real que é grande e negativa). Além disso, não chamaremos rígido um problema a menos que sua solução varie lentamente em relação à maior parte negativa dos valores próprios. Conseqüentemente, um problema pode ser rígido por alguns intervalos e não para os outros. Ao resolver o sistema (vetorial) de equações:

$$y' = f(t, y), \quad y(t_0) = a, \quad (53)$$

onde a é dado, devemos considerar o comportamento de soluções próximas àquela que procuramos. Isto porque à medida que passamos de $y_n = y(x_n)$ para y_{n+1} aproximando $y(x_n + h)$ cometemos erros inevitáveis que nos levam a passar da curva integral desejada para uma curva próxima. Se não cometermos mais erros, seguimos esta nova curva para que o erro resultante dependa do comportamento relativo das duas curvas de solução. Consideremos o exemplo da equação:

$$y' = A(y - p(t)) + p'(t), \quad y(t_0) = a, \quad (54)$$

onde A é constante. A solução analítica é:

$$y(t) = (a - p(0))\exp(At) + p(t). \quad (55)$$

Se A for grande e positivo, a solução para os vários a e dizemos que o problema é instável. Tal problema, obviamente, é difícil para qualquer método numérico geral, que procede passo a passo. Quando A é pequeno em magnitude, as curvas são mais ou menos paralelas e tais problemas neutralmente estáveis são facilmente tratados por meios convencionais. Quando A é grande e negativo, as curvas de solução convergem muito rapidamente. Na verdade, qualquer que seja o valor de $y(t_0)$, a curva da solução é praticamente idêntica à solução particular $p(t)$ após uma curta distância chamada de transiente inicial. Esta situação super estável é ideal para a propagação do erro em um esquema numérico. A última classe de problemas é chamada de rígida.

Se A é muito negativo e $p(t)$ está variando lentamente, a equação (55) representa um problema rígido após o $\exp(At)$ transitório ter desaparecido (ou seja, $\exp(At)$ está abaixo da tolerância de erro de interesse), mas não é rígido na região transitória. Se a equação (53) for linear com uma constante Jacobiana J (onde $J = \partial f / \partial y$ é a matriz Jacobiana associada), não será rígido no transiente inicial, mas será rígido depois que o transiente mais rápido tiver desaparecido. Nota-se, que em caso de problema de equação diferencial rígida a solução procurada varia lentamente, mas existem soluções próximas que variam rapidamente, por isso o método numérico deve levar poucos passos para obter resultados satisfatórios. A rigidez é uma questão de eficiência. Se não estivéssemos preocupados com o tempo que um cálculo leva, não estaríamos preocupados com a rigidez. Os métodos não rígidos podem resolver problemas rígidos, mas demoram muito tempo a fazê-lo.

B.2 Rigidez Numérica

A chamada rigidez numérica ocorre em equações diferenciais ordinárias ou sistemas de equações diferenciais ordinárias e tem diversas definições, como:

1. Uma EDO é rígida se o passo necessário para estabilidade é muito menor que o passo necessário para acurácia ou tão pequeno que o erro de arredondamento se torna significativo.
2. Uma EDO é rígida se ela contém termos transientes que decaem com rapidez bem diferentes.
3. Um sistema de EDO's é rígido se ele contém variáveis com comportamentos transientes bem diferentes, tendo pelo menos um autovalor da matriz jacobiana do sistema de equações com parte real negativa cujo valor absoluto é muito maior que os outros autovalores da matriz.

A definição (3) é a mais comum. Para que haja estabilidade, os autovalores, λ_i , do sistema devem satisfazer $|\lambda_i| \leq 1, \forall i$. Pode-se definir o grau de rigidez numérica como sendo a razão entre o maior e o menor autovalor em módulo, isto é:

$$\text{grau de rigidez} = \frac{\max |Re(\lambda_i)|}{\min |Re(\lambda_i)|}. \quad (56)$$

Um sistema com grau de rigidez da ordem 10^3 não é rígido, enquanto que se a ordem for de 10^6 ele é rígido, e se o grau de rigidez chegar a 10^6 ele é muito rígido.

Anexo C

C.1 Fração Mássica e Fração Molar

C.1.1 Fração Molar

A fração molar X de um componente em solução é a razão do número de mols daquele componente pelo número total de mols de todos os componentes. Sendo n o número de mols e A e B componentes de uma solução, têm-se:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}, \quad (57)$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots}. \quad (58)$$

C.1.1.1 Porcentagem molar

Indica o número de mols de um componente expresso como uma porcentagem de número total de mols presentes:

$$\% \text{ em mol de } A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \times 100. \quad (59)$$

C.1.2 Fração Mássica

A fração mássica Y de um componente em solução é a razão do número de massa daquele componente pelo número total de massas de todos os componentes. Sendo m o número de massa e A e B componentes de uma solução, têm-se:

$$Y_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C + \dots}, \quad (60)$$

$$Y_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C + \dots}. \quad (61)$$

C.1.2.1 Porcentagem mássica

Indica o número de massa de um componente expresso como uma porcentagem de número total de massas presentes:

$$\% \text{ em massa de } A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C + \dots} \times 100. \quad (62)$$

Análise numérica de um mecanismo reduzido da combustão do metanol – Letícia Machado Kaufmann



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática



Dissertação

Análise numérica de um mecanismo reduzido da combustão do metanol

LETÍCIA MACHADO KAUFMANN

Pelotas, 2020