

ANÁLISE NUMÉRICA DA CONCENTRAÇÃO DE H₂ NO MECANISMO DE REAÇÃO DO SISTEMA H₂-O₂

RAFAELA SEHNEM¹; RÉGIS SPEROTTO DE QUADROS²

¹Universidade Federal de Pelotas, PPGMMAT – rafa-sehnem@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas, IFM/DME – regis.quadros@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O mecanismo de reação da oxidação do hidrogênio é bastante utilizado na propulsão de foguetes e também se torna importante como um subsistema na oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono, conforme visto em TURNS (2000). Dessa forma, o estudo desse tipo de sistema e de seu comportamento é fundamental para avanços na área da combustão e de biocombustíveis.

Para a oxidação do hidrogênio são necessárias dez espécies químicas e vinte reações elementares, conforme mostrado por MARINOV (1999). As simulações numéricas desse e de outros mecanismos de reação é delicada, já que as reações apresentam radicais altamente reativos que levam rigidez às equações (DE BORTOLI et al, 2012). Equações são chamadas rígidas quando a solução do sistema possui algumas componentes que decaem muito mais rápido que outras, o que exige diferentes tamanhos de passo para manter a solução dentro da região de estabilidade do método numérico.

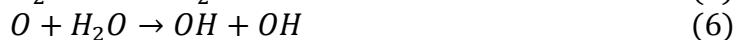
Apresentaremos as reações e as espécies envolvidas no sistema de oxidação do hidrogênio e a metodologia para cálculo da taxa de produção e destruição de cada espécie. A partir disso, mostra-se os resultados numéricos obtidos através do método de Rosenbrock para a molécula de hidrogênio.

2. METODOLOGIA

As reações iniciais do mecanismo de reação da oxidação do hidrogênio são, segundo TURNS (2000), em que *M* é um catalisador:



As reações em cadeia envolvendo os radicais *O*, *H* e *OH* são:



As reações em cadeia envolvendo *O*, *H* e *OH* podem ser também reações de recombinação:



Para completar o mecanismo, é necessário que incluamos as reações que envolvem o radical hidroperoxila *HO*₂ e o peróxido de hidrogênio *H*₂*O*₂. No momento em que a reação abaixo se torna ativa,



Então as reações seguintes entram no sistema:





e



com



Dependendo das condições de temperatura e pressão, as reações reversas podem ser relevantes. Então, na modelagem do sistema H_2-O_2 podem ser levadas em consideração até quarenta reações envolvendo as oito espécies: H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , H , HO_2 e H_2O_2 .

Em qualquer reação, podemos medir a taxa com a qual uma espécie é consumida (TURN, 2000):

$$\frac{d[A]}{dt} = k(T)[A][B] \quad (21)$$

Em que a velocidade específica k de cada reação é uma função da temperatura T da forma $k = AT^b \exp(-E_A/R_u T)$, com A sendo um fator de frequência, b o expoente de temperatura, E_A a energia de ativação e R_u a constante universal dos gases. Os coeficientes A , b e E_A são obtidos empiricamente. O sinal negativo é adicionado em reações nas quais a espécie em análise está do lado esquerdo da reação – isto é, em processo de destruição. Assim, a taxa de variação de hidrogênio será descrita como:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_1[H_2][M] - k_2[H_2][O_2] - k_5[H_2][OH] + 2k_7[H][M] + k_{19}[H_2O_2][H]$$

Ao realizar o mesmo procedimento com as demais espécies, e com uma condição inicial fornecida, teremos um sistema de equações diferenciais que podem determinar as concentrações das espécies em qualquer tempo t . O valor de k assume valores muito grandes nas reações em que a reação é muito rápida e valores de ordem muito pequena nas reações lentas, o que indica a rigidez das equações.

Em um sistema de equações diferenciais ordinárias, é importante classificá-lo quando a sua rigidez. Matematicamente, podemos definir um raio de rigidez S como (SARTORI, 2014): $S = \frac{\max(Re(\lambda_i))}{\min(Re(\lambda_i))}$, em que λ_i são os autovalores correspondentes ao sistema. Tipicamente, um sistema com $S > 10^3$ é considerado rígido e um sistema com $S > 10^6$ é chamado muito rígido. A matriz jacobiana obtida nesse trabalho apresenta um valor de S na ordem 10^{153} , confirmando a extrema rigidez do nosso sistema.

Exemplos numéricos como os apresentados em LAMBERT (1991) mostram que ao aplicarmos métodos explícitos em equações rígidas serão necessários passos muito pequenos a fim de garantir a estabilidade, o que resulta em um número grande de passos para concluir a solução, gerando assim altos gastos computacionais. Em alternativa, ao utilizarmos métodos implícitos que tenham uma região de estabilidade grande o suficiente poderemos escolher o passo tão grande quanto quisermos. Os métodos de Rosenbrock são também conhecidos como Runge-Kutta linearmente implícitos, ou ainda como diagonalmente implícitos.

Um método Rosenbrock de s-estágios é dado por (SARTORI, 2014):

$$\begin{aligned}\kappa_i &= hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} \kappa_j \right) + hJ \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} \kappa_j, \quad i = 1, \dots, s \\ y_{n+1} &= y_n + \sum_{i=1}^s b_i \kappa_i\end{aligned}\tag{22}$$

Com $J = J_f(y_n)$, onde s e os coeficientes α_{ij} , γ_{ij} e b_i são determinados de forma que obtenhamos a ordem de estabilidade necessária para os problemas rígidos.

O método de Rosenbrock também se torna atrativo ao utilizarmos a fórmula para controle do tamanho do passo, cujo ajuste é feito de forma automatizada para alcançar a tolerância desejada para o erro. Esse controle utiliza os vetores de incremento κ_i já calculados,

$$\tilde{y}_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^s \tilde{b}_i \kappa_i \tag{23}$$

Devemos escolher os pesos \tilde{b}_i de forma que a ordem de (23) seja $\tilde{p} = p - 1$, sendo p a ordem do método de Rosenbrock implementado. A partir disso definimos um estimador de erro local e o erro que depende da tolerância informada. Assim, caso o erro seja maior do que o desejado, o passo de integração é rejeitado e refeito.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a obtenção do comportamento da concentração de hidrogênio em relação ao tempo, implementamos o método de Rosenbrock de 4^a ordem com a utilização de uma mudança de variáveis para reduzir os gastos computacionais e uma fórmula para controle adaptativo para o passo de integração. Na figura 1 encontram-se os gráficos da evolução da convergência numérica para o hidrogênio assim como a avaliação do erro no processo de iteração.

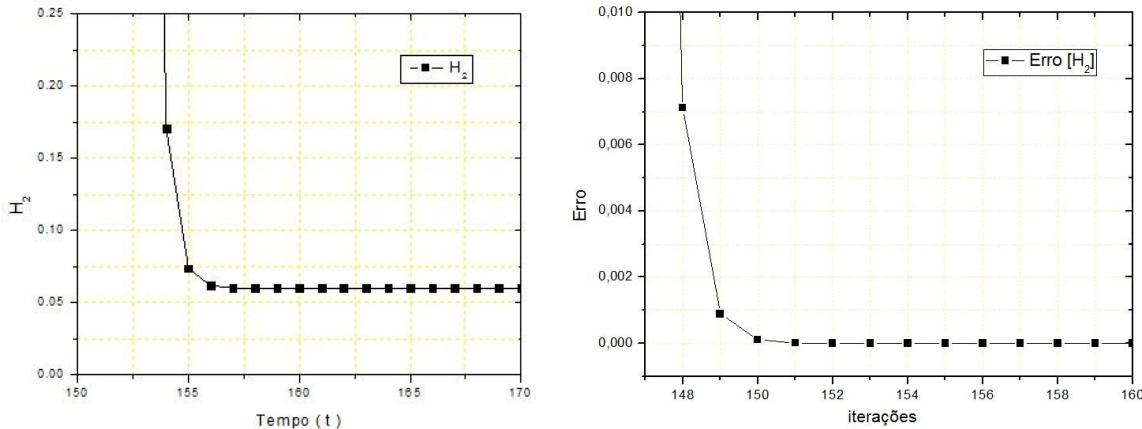


Figura 1: Gráfico da concentração de hidrogênio em relação ao tempo (à esquerda) e gráfico do erro conforme o número de iterações realizadas.

Os métodos numéricos foram implementados em linguagem Fortran e os algoritmos executados em um computador com processador Intel® Core™ i5 e Windows® 8.1 64-bit. Utilizou-se uma tolerância para o erro $\varepsilon = 10^{-4}$ e foram necessárias 159 iterações para a convergência numérica da concentração de hidrogênio no sistema. Nas primeiras quarenta iterações a simulação apresenta-se

muito instável e alterna os resultados em muitas ordens de grandeza, dificultando a análise dos dados.

Na tabela 1, apresentam-se os valores encontrados para três espécies químicas avaliadas na solução do sistema. Esses valores são comparados com os dados obtidos por DE BORTOLI et al (2012). Nota-se que há uma boa concordância com os valores obtidos.

Tabela 1: Resultado de três espécies químicas encontradas na solução do sistema.

Espécies químicas	H ₂	O ₂	H ₂ O
Presente	0.0600	0.2300	0.1800
Literatura	0.0600	0.2300	0.1801

4. CONCLUSÕES

Foi resolvido numericamente o sistema de equações diferenciais ordinárias através do método de Rosenbrock de 4^a ordem com uma mudança de variável e controle adaptativo no passo de integração. Os dados obtidos para o comportamento da molécula de hidrogênio têm uma boa concordância com a literatura. A continuidade do trabalho inclui a análise de todo o subsistema de oxidação do hidrogênio a fim de compreender o sistema de combustão do etanol e do metanol.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao apoio financeiro recebido pela CAPES na realização deste trabalho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DE BORTOLI, A.L.; ANDREIS G. S. L. **Asymptotic Analysis for coupled Hydrogen, Carbon Monoxide, Methanol and Ethanol Reduced Kinetic Mechanisms.** Latin American Applied Research, v. 42, p. 299-304, 2012.
- LAMBERT, J. D. **Numerical Methods for Ordinary Differential Systems: The Initial Value Problem.** Wiley, ilustrada edição, 1991.
- MARINOV, N. M. **A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation.** International Journal of Chemical Kinetics, v.31, p. 183-220, 1999.
- SARTORI, L. M. **Métodos para resolução de EDOs stiff resultantes de modelos químicos atmosféricos.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Curso de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Universidade de São Paulo.
- TURNS, S. R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications.** Mc Graw-Hill series in mechanical engineering, 2000.