

## SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE UM MECANISMO DE SEIS ETAPAS PARA A COMBUSTÃO DO METANOL VIA MÉTODO DE ROSENROCK

LETÍCIA MACHADO KAUFMANN<sup>1</sup>; RÉGIS SPEROTTO DE QUADROS<sup>2</sup>;  
GUILHERME JAHNECKE WEYMAR<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas, PPGMMat- leticiamachadokaufmann@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas, IFM-DME/PPGMMat –quadros99@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas, CENG/PPGMMat- guilhermejahnecke@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

A modelagem da cinética química tornou-se uma ferramenta fundamental para a compreensão da combustão, levando ao desenvolvimento de diferentes mecanismos cinéticos. Mecanismos de combustão de combustíveis e biocombustíveis são descritos por sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDO's) extremamente rígidos. Estes modelos obtidos por cinética química possuem grau de rigidez elevada, pela existência de radicais altamente reativos. Logo, se faz necessário desenvolver mecanismos reduzidos com menos número de variáveis e com rigidez moderada, mantendo boa precisão e o comportamento geral do mecanismo (LU; LAW, 2006).

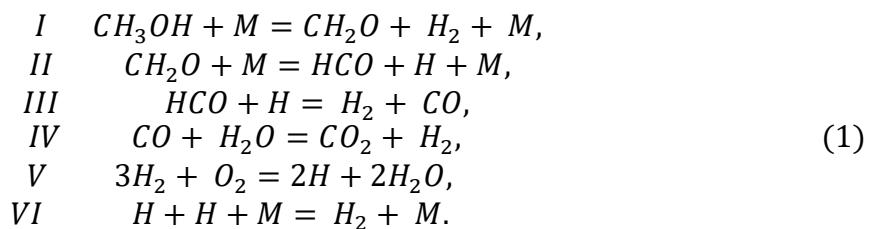
A solução de um sistema de EDO's rígido, sujeito à condições iniciais, requer métodos numéricos, de modo que a solução seja estável a um custo computacional aceitável. Embora sejam freqüentes problemas com sistema de EDO's rígidos, não se tem conhecimento de uma definição matematicamente precisa que descreva essa característica. Problemas rígidos necessitam de métodos implícitos para que se tenha a região de estabilidade necessária (CURTISS; HIRSCHFELDER, 1952).

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

Este trabalho tem como objetivo aplicar um método implícito, para que se tenham resultados com maior estabilidade na simulação de sistema de EDO's gerados pelo mecanismo reduzido de seis etapas de combustão do metanol, o qual possui alta rigidez.

### 2. METODOLOGIA

A combustão do metanol é um exemplo de mecanismo cinético rígido. O mecanismo completo do metanol é apresentado por MARINOV (1999) contendo 129 reações e 31 espécies, a partir deste se utiliza uma estratégia de redução de quatro etapas, com base em conceitos de cinética química, desenvolvida por ANDREIS (2011) chega-se a uma mecanismo reduzido para o metanol de 6 reações e 9 espécies que é expresso como:



Para um sistema com  $n_r$  reações envolvendo  $n_e$  espécies, a taxa de produção  $\omega_{E_j} = \frac{dE_j}{dt}$  da espécie  $E_j$  é:

$$\omega_{E_j} = \sum_{i=1}^{n_r} (v''_{ji} - v'_{ji}) \omega_i, \tag{2}$$

em que  $\omega_i$  é a taxa de reação  $i$  dado por:

$$\omega_i = k_{fi} \prod_{j=1}^{n_e} [E_j] v''_{ji} - k_{ri} \prod_{j=1}^{n_e} [E_j] v'_{ji}, \tag{3}$$

com  $[E_j]$  representando a concentração das espécies  $E_j$ ,  $k_{fi}$  e  $k_{ri}$  as taxas específicas da reação  $i$  direta e inversa, respectivamente. A taxa de reação é dada pela equação de Arrhenius:

$$k_i = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right), \tag{4}$$

onde  $A$  é o fator de frequência,  $T$  é a temperatura,  $\beta$  é o expoente de temperatura,  $E_A$  é a energia de ativação e  $R$  é a constante universal dos gases (MARINOV, 1999).

Assim um problema de cinética química pode ser expresso como um sistema de EDO's, como:

$$\frac{dc}{dt} = f(c, k), \quad \text{com } c(0) = c_0 \tag{5}$$

em que  $c(t)$  é o vetor das concentrações e  $k$  é o vetor das velocidades específicas.

Para resolver numericamente estes problemas oriundos de cinética química, utilizou-se o método de Rosenbrock. Os métodos de Rosenbrock são também conhecidos como Runge-Kutta linearmente implícitos, ou ainda como diagonalmente implícitos (BUTCHER, 1964; LAMBERT, 1991). O método de Runge-Kutta de  $\sigma$ -estágios é dado por:

$$\begin{aligned}
 \kappa_i &= h_f \left( y_n + \sum_{j=1}^{\sigma} c_{ij} \kappa_j \right), \quad i = 1, \dots, \sigma \\
 y_{n+1} &= y_n + \sum_{i=1}^{\sigma} b_i \kappa_i.
 \end{aligned} \tag{6}$$

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  $c_{ij} \neq 0$ , tem-se um método implícito. Rosenbrock utilizou como base os métodos diagonalmente implícitos, devido a sua estabilidade. Um método Rosenbrock de  $\sigma$ -estágios é dado por:

$$\kappa_i = h_f \left( y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} \kappa_j \right) + hJ \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} \kappa_j, \quad i = 1, \dots, \sigma \tag{7}$$

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

em que  $J = J_f(y_n)$  e os coeficientes  $\alpha_{ij}$ ,  $\gamma_{ij}$  e  $b_i$  são determinados a fim de 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  $J_f(y_n)$ , o que traz ganhos computacionais visto que estes fatores são calculados somente uma vez.

O método usado neste trabalho é Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios, que é dado por:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 \gamma_i \kappa_i, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= f(y_n)/A(y_n), \\ \kappa_2 &= f(y_n + h a_{21} \kappa_1)/A(y_n), \\ \kappa_3 &= f(y_n + h(a_{31} \kappa_1 + a_{32} \kappa_2))/A(y_n), \\ \kappa_4 &= f(y_n + h(a_{41} \kappa_1 + a_{42} \kappa_2 + a_{43} \kappa_3))/A(y_n), \end{aligned}$$

onde,

$$A(y_n) = \left[ I - h d \frac{\partial f(y_n)}{\partial y} \right],$$

os parâmetros usados podem ser encontrados em BUI (1978).

Segundo (SEHNEM, 2018), ao invés de utilizar um passo temporal pequeno em todo o intervalo de integração para controlar as regiões com maior rigidez, usamos um controle de passo adaptativo. Assim, nas regiões em que o incremento temporal deva ser reduzido, ele é feito, enquanto que em regiões com rigidez menor o passo é aumentado a fim de diminuir o tempo computacional. Para evitar a convergência durante o processo iterativo o incremento para o passo precisa ser limitado, o que pode ser feito pela seguinte equação:

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

Também é necessário que os valores para o passo 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 (9).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método foi implementando em linguagem FORTRAN 90 usando dupla precisão e impondo uma tolerância de  $10^{-7}$ . O intervalo de integração foi de  $[10^{-3}, 10^1]$ , sendo necessárias pouco mais de 20 mil iterações para atingir o equilíbrio químico. Na Figura 1, apresenta-se o resultado do método proposto para as concentrações das espécies existentes no mecanismo reduzido, equação (1). O comportamento das concentrações das espécies do mecanismo reduzido mostra um resultado fisicamente satisfatório, pois está de acordo com a reação global da combustão do metanol:  $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$  apresentada por ANDREIS (2011). Nota-se que considerando uma concentração inicial de  $0,2\text{ mol}/$

$cm^3$  de  $CH_3OH$  e  $0,3\ mol/cm^3$  de  $O_2$  (segundo a proporcionalidade dos coeficientes estequiométricos da reação global), os produtos obtidos foram  $CO_2$  ( $0,2\ mol/cm^3$ ) e  $H_2O$  ( $0,4\ mol/cm^3$ ), que estão de acordo com os produtos da reação global, como esperado.

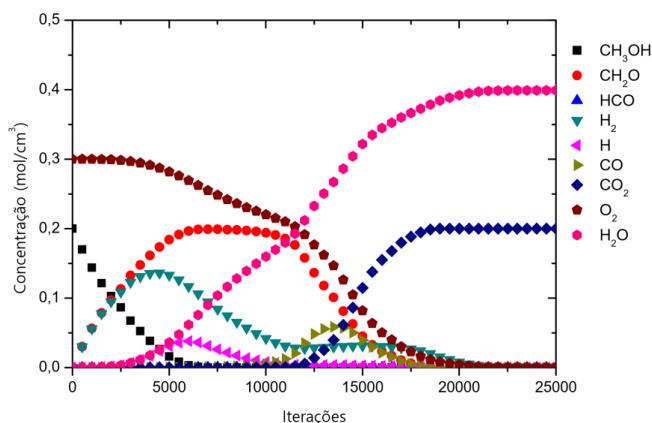


Figura 1: Simulação das concentrações das espécies existentes no mecanismo reduzido da combustão do metanol.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se um método numérico eficiente para as resolução de um sistema de EDO's rígido. Para a combustão do metanol o método gerou um comportamento fisicamente satisfatório comparado com a reação global. Como perspectiva futura pretende-se validar o método fazendo comparações com o software Gaseq e assim obter maiores informações sobre este processo de combustão.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREIS, G. S. L. "Solução via LES de chamas difusivas de metano, metanol e etanol." 2011. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BUI, T.D.; BUI, T.R. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. **Applied Mathematical Modelling**, v. 5, 355 – 358, 1979.
- BUTCHER, J.C. Implicit Runge-Kutta processes. **Mathematics of Computation**, v. 85, 50 – 64, 1964.
- CURTISS, C.F.; HIRSCHFELDER, J.O. Integration of stiff equations. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 3, 235 – 243, 1952.
- LAMBERT, J.D. **Numerical Methods for Ordinary Differential Equations: The Initial Value Problem**. New Jersey: Wiley, 1991.
- LU, Tianfeng; LAW, Chung K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-Heptane and iso-octane. **Combustion and flame**, v. 144, n. 1-2, p. 24-36, 2006.
- MARINOV, Nick M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 31, n. 3, p. 183-220, 1999.
- SEHNEM, R. "Modelagem numérica para obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metanol." 2018. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pelotas.