

# Aspectos Matemáticos da Análise de sensibilidade de mecanismos de reações usando o modelo do reator de mistura ideal

**A. Patricia Spilimbergo**

UNIJUÍ – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Departamento de Física, Estatística e Matemática, Caixa Postal 560 - 98700-000, Ijuí – RS, Brasil, [patspi@unijui.tche.br](mailto:patspi@unijui.tche.br)

**Viktor G. Krioukov., Raísa L. Iskhakova**

Kazan State Technical University – KSTU, Department of Engines  
PoB 420111, Karl Marx Street, 10, [vkrujkov@kai.ru](mailto:vkrujkov@kai.ru)

## 1. Introdução

Uma ferramenta importante na modelagem dos processos de combustão é a análise de sensibilidade da composição e da temperatura do meio reagente em relação as constantes de velocidades das reações químicas. Os mecanismos contemporâneos para os meios reagentes incluem algumas dezenas de espécies e até 1000 reações [9]. Para resolver os problemas relacionados à combustão em instalações reais com fluxos bi e tridimensionais é necessário reduzir estes mecanismos, eliminando as reações e espécies com influências insignificantes. A análise de sensibilidade permite revelar estes fragmentos do mecanismo. Além disso é conhecido [4, 6 e 8] que as constantes de velocidade das reações ( $k_i$ ) são determinadas com erros consideráveis (até 2 ou 3 ordens). Devido a isso, surgem problemas em relação:

- a avaliação da alteração das constantes  $k_s$  nas principais características da combustão;
- a determinação das reações para as quais é necessário determinar as constantes  $k_s$  com erros mínimos.

A elaboração da técnica da análise de sensibilidade foi iniciada a dezenas de anos atrás e já foram publicadas numerosas pesquisas sobre esta temática [2, 11 e 12]. Nestas publicações são apresentadas várias abordagens para realizar esta análise. A mais conhecida e eficaz entre elas, é a abordagem com o uso do modelo de um reator de mistura ideal [2 e 5]. O esquema deste reator (R1) está apresentado na Fig. 1 onde:  $P$  – pressão;  $T$  – temperatura;  $m^+$ ,  $m$  – fluxos de entrada e de escape;  $r_i^+$ ,  $r_i$  - frações molares no fluxo de entrada e dentro do reator;  $h^+$ ,  $h$  – entalpias mássicas correspondentes;  $M_v$ ,  $V$  – massa e volume do meio reagente dentro do reator;  $Q$  – perdas de calor do meio reagente por unidade de massa. Inicialmente no reator R1 o meio com parâmetros  $r_i^o$ ,  $T_o$  está em equilíbrio químico. Durante a substituição do meio inicial pela mistura de entrada ocorrem processos de combustão que são limitados pelo tempo de permanência ( $\hat{\delta}_p$ ). Assim o sistema reagente não pode estar em equilíbrio químico e quanto menor o

$\hat{\delta}_p$ , maior o desvio deste equilíbrio. O uso do esquema R1 é cômodo pois alterando  $P$ ,  $\hat{\delta}_p$ ,  $r_i^+$  pode-se determinar o papel de qualquer reação nos intervalos de interesse das temperaturas, das pressões e composições.

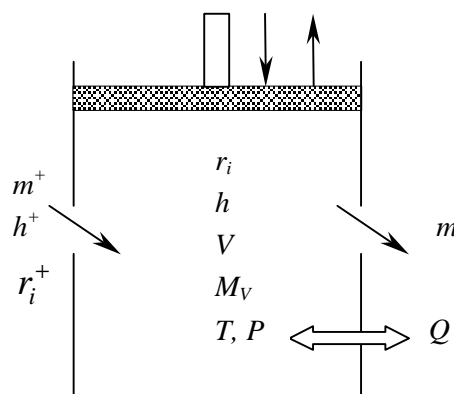


Figura 1: Esquema da combustão em reator de mistura ideal (R1)

No presente trabalho é proposta uma nova técnica de cálculo dos coeficientes de sensibilidade, baseada na determinação analítica desses coeficientes. Além disso, o modelo do reator R1 é apresentado de uma outra forma, com as equações de cinética química na forma exponencial. Assim, a seguir primeiramente é apresentado este modelo (do Reator R1).

## 2. Modelo matemático do reator de mistura ideal.

O modelo matemático do reator R1 baseia-se nas seguintes considerações:

- as espécies que entram no reator misturam-se instantaneamente com o meio reagente, dentro dele;
- a pressão no reator é constante durante a evolução da composição e da temperatura;
- o meio reagente no reator é isotrópico;
- este meio submete-se às leis de cinética química detalhada;
- no estado inicial o meio reagente dentro do reator ( $r_i^o$ ,  $T_o$ ,  $h_o$ ) está em equilíbrio químico;
- as entalpias mássicas do fluxo de entrada ( $h^+$ ) e do meio reagente ( $h$ ) são iguais e não se alteram durante a

evolução, ou seja,  $h = h^+ = h_0$ . Para casos onde  $h^+ \neq h$ , no modelo é implantado fluxo de calor ( $Q$ ) para eliminar a diferença entre estas entalpias;  
- os fluxos mássicos de entrada e de saída são iguais ( $m^+ = m^-$ ).

As equações da cinética química neste modelo são diferentes das equações tradicionais, por isso abaixo é apresentada a dedução delas de acordo com a técnica apresentada em [7]. A forma inicial das equações retiradas de [4] é:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \sum_j n_{ij} k_j \left( \prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} + W_i^+ - W_i^- \quad (1)$$

onde:  $i, p = 1 \dots n_c; j = 1 \dots 2m_c$ ;

$$n_{ij} = n''_{is} - n'_{is}; \quad n_{ij} = n'_{is}; \quad j = s; \quad s = 1 \dots m_c;$$

$$n_{ij} = n'_{is} - n''_{is}; \quad n_{ij} = n''_{is}; \quad j = s + m_c; \quad s = 1 \dots m_c;$$

$n'_{is}, n''_{is}$  - coeficientes estequiométricos no conjunto das reações reversíveis:

$$\sum_i n'_{is} B_i \Leftrightarrow \sum_i n''_{is} B_i; \quad s = 1, \dots, m_c; \quad (2)$$

onde:  $B_i$  - símbolo de  $i$ -ésima substância;  $m_j$  - índice de participação na reação  $j$  da partícula catalítica  $M$  ( $m_j = 1$ , se a partícula  $M$  participa na  $j$ -ésima reação e  $m_j = 0$  de maneira oposta);  $n_i$  - número de moles de  $i$ -ésima espécie;  $C_i = r_i C$  - concentração da  $i$ -ésima espécie;  $C = P/R_o T = N/V$  - concentração total;  $N$  - número total de moles no volume  $V$ ;  $W_i^+, W_i^-$  - velocidades molares (por unidade de volume no reator) de aparecimento e de desaparecimento da  $i$ -ésima espécie, provocadas pelos fluxos  $m^+$  e  $m^-$ .

As velocidades molares são expressas por:

$$W_i^+ = \frac{0,001 m^+ Y_i^+}{m_i V} = \frac{0,001 m^+ r_i^+ P m_S}{m_i M_v R_o T} = \frac{0,001 P}{m^+ t_p R_o} \cdot \frac{r_i^+ m_S}{T} = S_+ \frac{r_i^+ m_S}{T} \quad (3)$$

e

$$W_i^- = \frac{m^- r_i P}{M_v R_o T} \quad i = 1, \dots, n_c; \quad (4)$$

onde:  $t_p = M_v / m^+$ ;  $S_+ = 0,001 P / (m^+ t_p R_o)$  - constante que não depende de  $r_i, T, r_i^+$ ;  $m_S = \sum_i r_i m_i$  - massa molecular média no reator

R1. O valor "0,001" aparece nas Eq. (3) para transformar do sistema SI (kg, m, s) para o sistema tradicional (gmol, cm, s) usado nas Eq. (1).

Nas Eq. (1) o conjunto de constantes de velocidade  $k_j$  ( $j = 1, \dots, 2m_c$ ) inclui tanto constantes  $k_s^+$  na direção direta ( $j = 1, \dots, m_c$ ) como constantes  $k_s^-$  na direção inversa ( $j = m_c + 1, \dots, 2m_c$ ) as quais são ligadas entre si:

$$k_s^- = k_s^+ / K_s; \quad s = 1, \dots, m_c; \quad (5)$$

Todas estas constantes são funções da temperatura e são apresentadas na forma de Arrhenius [8], por exemplo:

$$k_s = A_s T^{n_s} \exp(-E_s / R_o T). \quad (6)$$

onde:  $A_s, n_s, E_s$  - parâmetros inalteráveis.

Substituindo  $W_i^+, W_i^-$  pelas Eq. (3) - (4) e considerando que  $C = P/R_o T$ ;  $C_i = r_i C$ ;  $n_i = r_i N$ ; das Eq. (1) obtém-se

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{N}{V} \frac{dr_i}{dt} + \frac{r_i}{V} \frac{dN}{dt} = \sum_j n_{ij} k_j \left( \frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj}} \times \times \prod_p r_p^{n_{pj}} + \frac{S_+ r_i^+ m_S}{T} - \frac{m^- r_i P}{M_v R_o T}. \quad (7)$$

Daqui, pela maneira proposta em [7] pode-se obter:

$$\frac{dr_i}{dt} = \sum_j n_{ij} k_j \left( \frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \frac{S_+ r_i^+ m_S}{T} - \left( \sum_q \sum_j n_{qj} k_j \left( \frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \sum_q \frac{S_+ r_q^+ m_S}{T} \right) \quad (8)$$

onde:  $i, p, q = 1, \dots, n_c; j = 1, \dots, 2m_c$ .

Estas equações da cinética química na forma tradicional são expressas por frações molares mas é mais conveniente apresentá-las fazendo a troca de variáveis:  $\tilde{a}_i = -\ln r_i$ . No resultado finalmente obtém-se:

$$\frac{d\tilde{a}_i}{dt} = -e^{\tilde{a}_i} \sum_j n_{ij} W_j + \frac{S_+ r_i^+ m_S}{T} + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{S_+ r_q^+ \mu_\Sigma}{T} \equiv f_{\tilde{a}_i} \quad (9)$$

onde:  $W_j = k_j \left( \frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \exp\left(-\sum_p n_{pj} \tilde{a}_p\right)$

$$e \bar{m}_j = m_j + \sum n_{pj} - 1.$$

Diferentemente do modelo utilizado no pacote CHEMKIN, a equação da energia é aplicada na forma integral (considerando  $h_o = h$ ):

$$h_o = \sum_i H_i r_i / \sum_i m_i r_i \quad (10)$$

onde:  $H_i$  – entalpia molar de  $i$ -ésima espécie, que é função da temperatura, habitualmente apresentada na forma polinomial [3]. Para reduzir o volume computacional esta entalpia  $H_i$  é utilizada no modelo por um conjunto de trechos lineares ( $\Delta T = 100K$ ):

$$H_i = H_i^{rf} + C_{pi}^{rf} (T - T_{rf}) \quad (11)$$

onde: o índice  $rf$  corresponde aos pontos de referência;  $C_{pi}^{rf}$  é o calor específico molar (para  $P = \text{const}$ ) da  $i$ -ésima espécie. Usando as Eq. (11), da Eq. (10) obtém-se:

$$F_T \equiv T - T_{rf} - \sum_i \left( h_o m_i - H_i^{rf} \right) r_i / \sum_i C_{pi}^{rf} r_i = 0 \quad (12)$$

onde:  $i = 1, \dots, n_c$ . Os detalhes desta abordagem estão mostrados em [10].

Assim o modelo do reator R1 é apresentado pelas Eq. (9) – (12) com as incógnitas  $\mathbf{g}_i, T$  e é preciso determinar as evoluções destas incógnitas até o estado estacionário, o que praticamente é atingido para o tempo  $\tau_f \approx 1000\tau_p$ .

As Equações (9) são muito rígidas e para a sua solução é necessário aplicar um dos métodos numéricos implícitos com o uso do jacobiano. No algoritmo de cálculo utiliza-se o método de spline-integração [1]. De acordo com o algoritmo, foi realizado o código “RIS1” que é invariante relativamente a meios reagentes (como o código correspondente no pacote CHEMKIN). Para as primeiras simulações foi escolhido o meio simples “H+O”, que inclui as espécies: H, H<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, HO<sub>2</sub> com os mecanismos de reações apresentados na Tabela 1, onde a dimensão da energia de ativação ( $E$ ) é cal/mol.

Outros dados iniciais (variante V1) são os seguintes:  $r_{H_2}^+ = 0,25$ ,  $r_{O_2}^+ = 0,75$ , restantes  $r_i^+ = 0$ ,  $h_o = 0$ ;  $\tau_p = 0,3 \cdot 10^{-7}$ s. O meio reagente inicial correspondeu ao estado de equilíbrio químico:  $- T_o = 2099K$ ;

$$\begin{aligned} - r_H^o &= 0,433 \cdot 10^{-4}; & r_{H_2}^o &= 0,194 \cdot 10^{-3}; \\ - r_O^o &= 0,116 \cdot 10^{-2}; & r_{O_2}^o &= 0,710; & r_{H_2O}^o &= 0,281; \\ - r_{OH}^o &= 0,752 \cdot 10^{-2}; & r_{HO_2}^o &= 0,195 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Reações	lgA	n	E
O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ HO <sub>2</sub> + OH	14,800	0	73060
O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ⇌ 2OH	12,403	0	39000
H <sub>2</sub> + O ⇌ H <sub>2</sub> O + H	13,382	0	52000
O + H <sub>2</sub> ⇌ OH + H	12,397	0	7700
H + O <sub>2</sub> ⇌ OH + O	14,300	0	16700
2OH ⇌ H <sub>2</sub> O + O	13,159	0	0
2H + M ⇌ H <sub>2</sub> + M	15,659	0	0
2O + M ⇌ O <sub>2</sub> + M	15,258	0	0
H + M + OH ⇌ H <sub>2</sub> O + M	16,559	0	0
O + H + M ⇌ OH + M	16,162	0	0

Tabela 1: Mecanismo de reações para o meio “H+O”

### 3. Técnica da análise de sensibilidade

O objetivo da análise de sensibilidade é determinar os coeficientes de sensibilidade (ou seja, as derivadas do tipo  $\partial r_i / \partial k_s$ ,  $\partial T / \partial k_s$ ) no estado estacionário do reator R1, para cada uma das reações de mecanismo. A maneira evidente para determinar estes coeficientes para uma  $s$ -ésima reação, é calcular dois estados estacionários do reator com diferentes valores de  $k_s$  e determinar estas derivadas numericamente. Esta abordagem é usada nas elaborações tanto tradicionais [12] como contemporâneas [5]. Se, por exemplo, o mecanismo de interação química inclui 500 reações, então para encontrar todos os coeficientes de sensibilidade, é necessário executar pelo menos 501 variantes de cálculo para o reator R1 pelas Eq. (9) – (12), o que exige um volume computacional considerável.

Neste item é mostrado como obter os coeficientes  $\partial r_i / \partial k_s$ ,  $\partial T / \partial k_s$  analiticamente. A análise de sensibilidade para estado estacionário do meio reagente é realizada quando as partes diretas nas Eq. (9) são zeradas. Os parâmetros pelos quais se executa esta análise são somente  $k_s^+$  ( $s = 1, \dots, m_c$ ) pois as constantes das reações inversas são calculadas pelas fórmulas:  $k_s^- = k_s^+ / K_s$  e não são parâmetros independentes. Então das equações  $f_{g_i} = 0$ ;  $F_T = 0$  escreve-se:

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\partial f_{g_i}}{\partial \mathbf{g}_k} \frac{\partial \mathbf{g}_k}{\partial k_s^+} + \frac{\partial f_{g_i}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s^+} &= - \frac{\partial f_{g_i}}{\partial k_s^+} \\ \sum_k \frac{\partial F_T}{\partial \mathbf{g}_k} \frac{\partial \mathbf{g}_k}{\partial k_s^+} + \frac{\partial F_T}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s^+} &= - \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} \end{aligned} \quad (13)$$

com  $i, k = 1, \dots, n_c$ ;  $s = 1, \dots, m_c$  e onde as incógnitas são:  $\frac{\partial \mathbf{g}_k}{\partial k_s^+}, \frac{\partial T}{\partial k_s^+}$  (no total  $(n_c + 1)$  incógnitas para cada  $s$ -ésima reação reversível). Mas como indicado em [2], é mais cômodo usar os coeficientes de sensibilidade na forma:

$$R_{is} = \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln k_s^+} = - \frac{k_s^+ \partial \mathbf{g}_k}{\partial k_s^+};$$

$$R_{Ts} = \frac{\partial \ln T}{\partial \ln k_s^+} = \frac{k_s^+ \partial T}{T \partial k_s^+}.$$

Estes coeficientes mostram as alterações em relação a  $r_i$  e  $T$  se a constante  $k_s^+$  cresce em  $e = 2,72$  vezes. Orientando os coeficientes  $R_{is}$  e  $R_{Ts}$ , escreve-se o sistema de Eq. (13), lineares na forma:

$$\sum_k \frac{\partial f_{gi}}{\partial \mathbf{g}_k} \left( k_s^+ \frac{\partial \mathbf{g}_k}{\partial k_s^+} \right) + \frac{\partial f_{gi}}{\partial T} \left( k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = -k_s^+ \frac{\partial f_{gi}}{\partial k_s^+}$$

$$\sum_k \frac{\partial F_T}{\partial \mathbf{g}_k} \left( k_s^+ \frac{\partial \mathbf{g}_k}{\partial k_s^+} \right) + \frac{\partial F_T}{\partial T} \left( k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = -k_s^+ \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+}$$

onde as incógnitas são:

$$X_s \equiv [X_{is}, X_{Ts}] \equiv \left[ k_s^+ \frac{\partial \mathbf{g}_k}{\partial k_s^+}, k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right].$$

Reescrevendo o sistema (15) na forma:

$$A \cdot X_s = B_s \quad (16)$$

observa-se que o momento principal, que caracteriza esta técnica de cálculo dos  $R_{is}$ ,  $R_{Ts}$ , é a determinação analítica da matriz  $A$  e do vetor  $B_s$ . Assim são deduzidas as derivadas incluídas em  $A$  e  $B_s$ , e destaca-se que a matriz  $A$  é calculada somente uma vez para todas as reações. Derivadas mais simples para calcular são:

$$\frac{\partial F_T}{\partial T} = 1; \quad \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} = 0$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \mathbf{g}_k} = \frac{(I_p \mathbf{m}_k - H_k^{rf}) r_k - C_{pk}^{rf} r_k (T - T_{rf})}{\sum_q C_{pq}^{rf} r_q}.$$

Considerando que:

$$\frac{\partial r_k}{\partial \mathbf{g}_k} = -e^{-\mathbf{g}_k} = -r_k; \quad \frac{\partial \mathbf{m}_s}{\partial \mathbf{g}_k} = \frac{\partial (\sum \mathbf{m}_i r_i)}{\partial \mathbf{g}_k} = -\mathbf{m}_k r_k;$$

$$\frac{\partial (\exp(-\sum n_{pj} \mathbf{g}_p))}{\partial \mathbf{g}_k} = -n_{kj} \exp(-\sum n_{pj} \mathbf{g}_p)$$

e daqui  $\frac{\partial W_j}{\partial \mathbf{g}_k} = -n_{kj} W_j$ , obtém-se:

$$\frac{\partial f_{gi}}{\partial \mathbf{g}_k} = -d_i^k e^{\mathbf{g}_i} \left( \sum_j n_{ij} W_j + \frac{S_+ r_i^+ \mathbf{m}_s}{T} \right) + e^{\mathbf{g}_i} \left( \sum_j n_{ij} n_{kj} W_j + \frac{S_+ r_i^+ \mathbf{m}_k r_k}{T} \right) - \sum_q \left( \sum_j n_{qj} n_{kj} W_j + \frac{S_+ r_q^+ \mathbf{m}_k r_k}{T} \right) \quad (19)$$

Considerando também que

$$\frac{\partial \left( \frac{S_+ r_i^+ \mathbf{m}_s}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{S_+ r_i^+ \mathbf{m}_s}{T^2}$$

e

$$\frac{\partial W_j}{\partial T} = W_j \frac{\partial (\ln W_j)}{\partial T} = \frac{W_j \partial (\ln k_i^+ + \bar{m}_j \ln(P/R_0 T) - \sum n_{pj} \mathbf{g}_p)}{\partial T} = -W_j \frac{\bar{m}_j}{T}$$

obtém-se:

$$\frac{\partial f_{gi}}{\partial T} = e^{\mathbf{g}_i} \left( \sum_j n_{ij} W_j \frac{\bar{m}_j}{T} + \frac{S_+ r_i^+ \mathbf{m}_s}{T^2} \right) - \sum_q \sum_j n_{qj} W_j \frac{\bar{m}_j}{T} - \sum_q \frac{S_+ r_q^+ \mathbf{m}_s}{T^2}. \quad (20)$$

Deduzindo as derivadas  $\frac{\partial f_{gi}}{\partial k_s^+}$ , se considera que:

$$\text{- para a direção direita da } s\text{-ésima reação reversível:}$$

$$\frac{\partial W_s}{\partial k_s^+} = \frac{\partial (k_s^+ (P/R_0 T)^{\bar{m}_s} \exp(-\sum n_{ps} \mathbf{g}_p))}{\partial k_s^+} = \frac{W_s}{k_s^+},$$

$$\text{- para a direção inversa desta reação:}$$

$$\frac{\partial W_{s+m_c}}{\partial k_s^+} = \frac{\partial \left( \frac{k_s^+}{K_s} \left( \frac{P}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_{s+m_c}} \exp(-\sum n_{p,s+m_c} g_p) \right)}{\partial k_s^+} = \frac{W_{s+m_c}}{k_s^+}$$

Daqui obtém-se:

$$\frac{\partial f_{g_i}}{\partial k_s^+} = -e^{g_i} \left( \mathbf{n}_{is} \frac{W_s}{k_s^+} + \mathbf{n}_{i,s+m_c} \frac{W_{s+m_c}}{k_s^+} \right) + \sum_q \left( \mathbf{n}_{qs} \frac{W_s}{k_s^+} + \mathbf{n}_{q,s+m_c} \frac{W_{s+m_c}}{k_s^+} \right) \quad (21)$$

Continuando a dedução e levando em conta que  $\mathbf{n}_{i,s+m_c} = -\mathbf{n}_{is}$ ;  $\sum_q \mathbf{n}_{q,s+m_c} = -\sum_q \mathbf{n}_{is}$  obtém-se:

$$\frac{\partial f_{g_i}}{\partial k_s^+} = -\frac{e^{g_i}}{k_s^+} \mathbf{n}_{is} (W_s - W_{s+m_c}) + \frac{1}{k_s^+} \left( W_s \sum_q \mathbf{n}_{qs} - W_{s+m_c} \sum_q \mathbf{n}_{qs} \right) = \frac{W_s - W_{s+m_c}}{k_s^+} \left( -e^{g_i} \mathbf{n}_{is} + \sum_q \mathbf{n}_{qs} \right) \quad (22)$$

Então o vetor  $B_s \equiv [B_{is}, B_{Ts}]$  é:

$$B_{is} = -k_s^+ \frac{\partial f_{g_i}}{\partial k_s^+} = (W_s - W_{s+m_c}) \left( e^{g_i} \mathbf{n}_{is} - \sum_q \mathbf{n}_{qs} \right) \quad (23)$$

$B_{Ts} = 0$ .

Resolvendo o sistema de equações lineares (16) obtém-se as raízes  $X_s$ , das quais determinam-se os coeficientes de sensibilidade:

$$R_{is} = -X_{is}; \quad R_{Ts} = X_{Ts}/T; \quad i = 1, \dots, n_c. \quad (24)$$

O procedimento de cálculo dos coeficientes para todas as reações de mecanismo ( $s = 1, \dots, m_c$ ) foi implantado no código RIS1. Na Tabela 2 são apresentados alguns valores  $R_{is}$  e  $R_{Ts}$  para a variante V1, onde os coeficientes  $R_{is}$  e  $R_{Ts}$  são mostrados na forma reduzida. Por exemplo:  $R_{O2,7} = 0,23 \cdot 10^{-4}$  significa  $R_{O2,7} = 0,23 \cdot 10^{-4}$ .

A verificação do bloco de sensibilidade foi realizada pela comparação com o método tradicional, onde os coeficientes  $R_{is}$  e  $R_{Ts}$  são

determinados pelas derivadas calculadas numericamente, como em CHEMKIN. Para isso foi necessário realizar 11 variantes de simulações para o reator R1 alterando a constante  $k_s^+$  para cada  $s$ -ésima reação em 25%. Ambas técnicas mostraram valores semelhantes dos coeficientes de sensibilidade.

Reação	$R_{H_2}$	$R_{O_2}$	$R_T$
$O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2 + OH$	0,11 <sup>-9</sup>	-0,13 <sup>-9</sup>	-0,33 <sup>-9</sup>
$O_2 + H_2 \rightleftharpoons 2OH$	-0,54 <sup>-4</sup>	-0,49 <sup>-7</sup>	0,14 <sup>-6</sup>
$H_2 + O1 \rightleftharpoons H_2O + H$	-0,55 <sup>-1</sup>	-0,24 <sup>-4</sup>	0,21 <sup>-3</sup>
$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	-0,14 <sup>-2</sup>	-0,56 <sup>-6</sup>	0,53 <sup>-5</sup>
$H + O2 \rightleftharpoons OH + O$	-0,18 <sup>-2</sup>	-0,19 <sup>-4</sup>	-0,37 <sup>-4</sup>
$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	-0,25 <sup>-3</sup>	0,54 <sup>-6</sup>	0,31 <sup>-6</sup>
$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	-0,13 <sup>-2</sup>	0,23 <sup>-4</sup>	0,72 <sup>-4</sup>
$2O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	-0,64 <sup>-1</sup>	0,10 <sup>-2</sup>	0,33 <sup>-2</sup>
$H + M + OH \rightleftharpoons H_2O + M$	-0,30	0,48 <sup>-2</sup>	0,15 <sup>-1</sup>
$O + H + M \rightleftharpoons OH + M$	-0,54 <sup>-1</sup>	0,86 <sup>-3</sup>	0,28 <sup>-2</sup>

Tabela 2: Coeficientes  $R_{H_2}$ ,  $R_{O_2}$  e  $R_T$  para o meio "H+O"

Analisando a Tabela 2 pode-se fazer algumas considerações:

- a primeira reação influi muito pouco nos coeficientes  $R_{is}$  e  $R_{Ts}$ . Não é necessário então determinar sua constante de velocidade  $k_1^+$  com alta precisão. Esta reação pode ser eliminada do mecanismo junto com a espécie  $HO_2$ ;
- a segunda reação também possui uma influência fraca nos processos de combustão. A sua influência máxima é observada para a espécie  $H_2$  ( $R_{H_2,2} = -0,54 \cdot 10^{-4}$ ). Por exemplo, o aumento de  $k_2^+$  em 100 vezes, provoca a diminuição relativa de  $H_2$ :

$$Dr_{H_2}/r_{H_2} = R_{H_2,2} \ln 100 = -2,48 \cdot 10^{-3} \quad (25)$$

ou seja, a influência desta reação é menor do que a precisão de cálculo do  $r_{H_2}$ ;

- a terceira reação tem a pequena influência na temperatura mas influi bastante em  $r_{H_2}$ . Se aumentar  $k_3^+$  em  $e = 2,72$  vezes obtém-se a redução:

$$Dr_{H_2}/r_{H_2} = R_{H_2,3} \ln e = -0,055 = -5,5\%; \quad (26)$$

- a nona reação é mais influente em toda combustão, a saber, o aumento  $k_9^+$  em "e" vezes:

- aumenta relativamente à temperatura:

$$DT/T = R_{T,9} \ln e = 0,015 \quad (27)$$

ou seja, em  $\Delta T = 2000 - 0,015 = 30K$ ;  
- diminui relativamente à fração molar  $r_{H_2}$

$$Dr_{H_2}/r_{H_2} = R_{H_2,9} \ln e = -0,3 \cdot \ln e \approx -30\% \quad (28)$$

Assim a reação 9 é muito importante e é necessário determinar a sua constante de velocidade  $k_9^+$  de forma teórica ou experimental, com erro mínimo.

## Conclusão

1. Foi elaborado o modelo de reator de mistura ideal baseando nas equações de cinética química em forma exponencial. Este modelo é utilizado amplamente para a análise de sensibilidade da composição e temperatura de meio reagente em relação as constantes de velocidade das reações.

2. Foi proposta uma nova técnica de análise de sensibilidade que diferentemente de técnicas tradicionais [2 e 5] utiliza o cálculo analítico das derivadas parciais necessárias para a análise. No resultado, o volume de cálculo é reduzido especialmente para mecanismos complexos.

3. Foi mostrado um exemplo de análise de sensibilidade para o meio reagente "H+O". No resultado foram reveladas as reações de pouca e forte influências no processo de combustão. Posteriormente planeja-se pesquisar (utilizando a ferramenta elaborada) mecanismos mais complexos, uma vez que esta ferramenta é invariante.

## Referências

- [1] A. Durigon; V. G. Krioukov; J. C. R. Claeysen, "Análise da integração das equações da cinética química com o uso dos autovalores do jacobiano". In Proceedings of 25 Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, Recife, V. 1, pp. 1-12, 2004.
- [2] P. Glarborg; J. A. Miller; R. J. Kee "Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors", *Combustion and Flame*, 65, pp.177-202, 1986.
- [3] S. Gordon; B. J. McBride, NASA SP-273 Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations, NASA, Washington, 1971.
- [4] N. M. Emanuel; D. G. Knorre, Chemical kinetics; homogeneous reactions. Translated from Russian by R. Kondor. Translation edited by D. Slutzkin. New York, Wiley, 447 p., 1973.
- [5] R. J. Kee; F. M. Rupley; E. Meeks; J. A. Miller, "CHEMKIN: A Software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics", Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, CA, 2000.
- [6] V. N. Kondratiev, Constantes de Velocidade das Reações Gasosas, Guia, Nauka, Moscou, 512 p., 1974.
- [7] V. G. Krioukov; V. I. Naoumov; A. L. Abdullin; A. V. Demin; T. V. Trinos, Combustion and flow in propulsion and power generation systems: modeling, energy, ecology. Yanus, Moscow, 1997.
- [8] K. K. Kuo, Principles of Combustion, John Wiley & Sons, 1986.
- [9] R. P. Lindstedt; L. Q. Maurice, Detailed Chemical Kinetic Model for Aviation Fuels, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 16, No 2, pp. 187-195, 2000.
- [10] V. I. Naoumov; V. G. Krioukov; A. L. Abdulline, "Chemical Kinetics Software System for the Propulsion and Power Engineering. In: Proceeding's of 41st-Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics", Vol. 1, pp.1-12, 2003.
- [11] E. S. Oran; J. P. Boris, "Numerical Simulation of Reactive Flow", Ed. Elsevier, New York, 1987.
- [12] H. Rabitz; M. Kramer; D. Dacol, Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34, pp. 419-461, 1983.