

Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics

Redução dos Mecanismos de Reações por Combinação dos Métodos DRGEP e Engajamento

A. P. Spilimbergo¹

Departamento de Ciências Exatas e Engenharias - DCEEng, UNIJUÍ, Ijuí, RS.

Viktor G. Krioukov²

Kazan National Research Technical University, KNITU - KAI, Department of Automobile Engines and Service, Kazan, Tatarstan, Russia

Marina V. Nikandrova³

Kazan National Research Technical University, KNITU - KAI, Department of Automobile Engines and Service, Kazan, Tatarstan, Russia

Resumo. Neste trabalho é proposta uma nova técnica de redução dos mecanismos de reações de combustão. Esta técnica inclui o método DRGEP (Directed Relation Graph Error-Propagation) e o método de Engajamento modificado (com limiar adaptativo). De forma diferente do algoritmo de redução proposto anteriormente, a nova técnica exige menor volume computacional e facilmente pode ser incluída em vários modelos matemáticos de combustão. Neste trabalho esta técnica é aplicada no modelo de combustão do reator de mistura ideal e foi verificada para o sistema reagente " $CH_4 + ar$ ". O mecanismo inicial era constituído por 131 reações e após a redução ele passou a ter 15 reações com precisão de cálculo admissível.

Palavras-chave. Combustão, Mecanismo de Reações, Redução de Mecanismo, Grafo Orientado.

1 Introdução

Em trabalhos anteriores, foram propostos vários métodos para reduzir os mecanismos de combustão de combustíveis hidrocarbonetos. No entanto, é conhecido que o problema de redução é o problema "inverso" e não tem uma solução definitiva, ou seja, a melhor técnica para a redução ainda não foi estabelecida. Portanto, muitos investigadores continuam a desenvolver novos métodos e criar uma variedade de técnicas de redução [3, 4, 6, 7]. No trabalho [5] desenvolveu-se uma técnica de redução que inclui três etapas, a saber: o método de Engajamento, análise de espécies e análise das reações. Essa técnica mostrou uma boa efetividade pela qualidade da redução, mas requer um grande volume de cálculo, especialmente na aplicação do esquema da combustão em reator de deslocamento ideal. Portanto, criou-se uma nova técnica combinada que utiliza o algoritmo de Dijkstra [1] e o método de Engajamento modificado.

¹patspi@unijui.edu.br

²vkrujkov@mail.ru

³magnolia11@mail.ru

2 Modelo Matemático de Combustão e Condições de Redução

A nova técnica de redução pode ser aplicada para vários esquemas de combustão, mas neste estudo ela está orientada para o esquema do reator de mistura ideal. O modelo matemático deste reator apresenta-se pelas equações:

- da cinética química na forma exponencial [2]:

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \left(\sum_j \nu_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \sum_j \nu_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \quad (1)$$

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

$$\Omega_j = k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \cdot \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_p \right); \quad \bar{m}_j = m_j + \sum n_{pj} - 1; \quad \gamma_i = -\ln r_i; \quad (2)$$

$$\nu_{ij} = \nu''_{is} - \nu'_{is}; \quad n_{ij} = \nu'_{is}; \quad j = s; \quad k_j = k_s^+; \quad s = 1, \dots, m_c; \quad (3)$$

$$\nu_{ij} = \nu'_{is} - \nu''_{is}; \quad n_{ij} = \nu''_{is}; \quad j = s + m_c; \quad k_j = k_s^-; \quad s = 1, \dots, m_c; \quad (4)$$

sendo que ν'_{is}, ν''_{is} são os coeficientes estequiométricos no conjunto de reações reversíveis:

$$\sum_i \nu'_{is} B_i \iff \sum_i \nu''_{is} B_i; \quad s = 1, \dots, m_c; \quad (5)$$

onde B_i é o símbolo da i -ésima substância; m_j é o índice de participação na j -ésima reação da partícula catalítica M ($m_j = 1$ se a partícula M participa na j -ésima reação e $m_j = 0$ de maneira oposta); k_s^+ e k_s^- são as constantes de velocidade da s -ésima reação com $k_s^- = k_s^+ / K_s^p$; K_s^p é a constante de equilíbrio; r_i e r_i^+ são as frações molares da i -ésima espécie no reator e nos reagentes; n_c e m_c correspondem ao número de espécies e reações no meio reagente; τ_p o tempo de residência; $\mu_\Sigma = \sum_i r_i \mu_i$ é a massa molecular média no reator; μ_i é a massa molecular da i -ésima espécie; R_o a constante universal de gás; μ^+ a massa molecular média dos reagentes e Ω_j a velocidade da j -ésima reação.

- da energia na forma integral:

$$h = h^+ - Q = \sum_i H_i r_i / \sum_i \mu_i r_i \quad (6)$$

onde: h - entalpia específica mássica do meio reagente; H_i - entalpia molar de i -ésima espécie, h^+ - entalpia específica mássica dos reagentes e Q - perdas de calor no reator por unidade de massa. O método de integração dessas equações está apresentada em [2].

A maioria dos pesquisadores [3, 4, 6, 7] para desenvolver a técnica da redução admite as condições a seguir.

- Em primeiro lugar determina-se o mecanismo “completo” e detalhado de reações (C -mecanismo) para o sistema reagente pesquisado e este mecanismo necessita ser reduzido.

- É escolhido o conjunto das espécies prescritas (B_t ($t = 1, \dots, n_t$)): reagentes, principais produtos de combustão e espécies de interesse para o pesquisador; por exemplo: $B_t \subset CH_4, O_2, CO_2, H_2O, NO$ (n_t - número de espécies prescritas).
- São prescritos os limiares da redução, por exemplo: o limiar para o método de Engajamento (ζ_1) e o limiar para o método DRGEP (ζ_d).
- Neste trabalho considera-se que deve ser obtido somente o mecanismo local (L -mecanismo) para um ponto do espaço (α_{ox}, T_o, P), onde α_{ox} indica a relação entre os reagentes, T_o a temperatura inicial e P a pressão.

O método de Engajamento é um dos passos da nova técnica e de acordo com esse método a redução é executada no andamento da comparação das velocidades relativas das reações (Ω_j) incluídas no C -mecanismo. A reação é incluída se :

$$abs(\nu_{ij}\Omega_j) \geq \zeta_1 K_i \Omega_{im} \quad j = 1, \dots, 2m_c \quad (7)$$

onde Ω_{im} é a velocidade máxima relativa na equação da cinética química da i -ésima substância.

As reações e substâncias do C - mecanismo que não foram “engajadas” são consideradas insignificantes para o regime pesquisado de combustão e são removidas. O Método de Engajamento requer um pequeno volume computacional. No entanto, este método com limiar constante $\zeta_{1i} = K_i \zeta_1$ (quando $K_i = 1$) provou ser ineficaz e no mecanismo reduzido foram incluídas reações insignificantes com substâncias de pouca influência para o processo de combustão. Assim, no presente trabalho propõem-se uma técnica combinada usando o algoritmo de Dijkstra [1], que é utilizado nos problemas da teoria de grafos. Este algoritmo aplica-se no método DRGEP [4] para reduzir os mecanismos de reação.

3 Problema de Dijkstra e o Método DRGEP de Redução dos Mecanismos

Suponha que se tem um grafo direcionado com vértices e arcos ponderados ligando os vértices (Fig. 1). O problema de Dijkstra é encontrar os caminhos mais curtos de um vértice específico do grafo, até todos os outros vértices, e o algoritmo de Dijkstra encontra esses caminhos. Com sua ajuda, se tem todas as informações necessárias, e pode-se, por exemplo, determinar qual a melhor sequência de estradas para ir de uma cidade para todas outras, ou em quais países é melhor exportar petróleo e afins.

De acordo com o método de DRGEP os vértices do grafo correspondem às substâncias e os arcos representam as “forças de conexão” entre elas. Entre quaisquer duas substâncias podem existir uma conexão direta e várias conexões intermediárias (Fig. 1). A finalidade desse método é identificar as relações mais influentes entre as substâncias prescritas (t) e as outras substâncias (i). Se alguma i -ésima substância apresenta pouca influência em cada t -ésima substância, ela será excluída do mecanismo redundante.

Os pontos de partida para o cálculo das “forças” de conexões são os vértices das substâncias prescritas. As forças de conexões diretas entre quaisquer duas i -ésima e k -ésima substâncias serão calculadas pela fórmula:

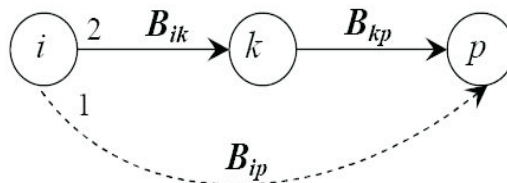


Figura 1: Fragmento do grafo de reações com arcos ponderados. 1-conexão direta; 2-conexão através de um vértice intermediário.

$$B_{ik} = \frac{G_{ik}}{F_i} = \frac{\sum_j \text{abs}[\nu_{ij}(\Omega_j - \Omega_{j+m_c})]_k}{\sum_j \text{abs}[\nu_{ij}(\Omega_j - \Omega_{j+m_c})]} \quad j = 1, \dots, m_c \quad i, k = 1, \dots, n_c \quad (8)$$

onde $F_i = \sum_j \text{abs}[\nu_{ij}(\Omega_j - \Omega_{j+m_c})]$ é a soma das diferenças absolutas das velocidades de todas reações que envolvem a i -ésima substância; $G_{ik} = \sum_j \text{abs}[\nu_{ij}(\Omega_j - \Omega_{j+m_c})]_k$ é a soma das diferenças absolutas das velocidades de todas as reações que envolvem a i -ésima substância e a k -ésima substância.

Se houverem vértices intermediários entre as substâncias, a força de conexão é determinada pelo produto das forças de conexões dos arcos ligados a essas substâncias. Por exemplo, para o caminho 2 do grafo (Fig. 1) tem-se:

$$B_{ip}^{(2)} = B_{ik} \cdot B_{kp} \quad (9)$$

Entre a i -ésima e a p -ésima substâncias podem existir mais algumas conexões, e aplicando o procedimento de Dijkstra, pode-se determinar a conexão mais influente entre a i -ésima e a t -ésima substância. No entanto, o algoritmo de Dijkstra opera apenas com números positivos e usa a operação de adição. Portanto, é necessário fazer uma conversão:

$$F_{ip} = -\ln B_{ik} \quad (10)$$

e então pode-se aplicar este algoritmo para cada espécie prescrita. Como resultado, obtém-se a matriz Z_{it}^d com dimensão $\{i = 1, \dots, n_c \text{ e } t = 1, \dots, n_t\}$, aplicando a transformação inversa: $Z_n = \exp(-Z_{it}^d)$ tem-se a matriz desejada das conexões mais influentes entre cada i -ésima substância com todas as substâncias prescritas. Escolhendo de cada i -ésima linha o maior número $G_i = \max(Z_{it})$, obtém-se o indicador geral da influência da i -ésima substância nas substâncias prescritas. Se o valor de G_i for menor do que o limiar dado, ou seja $G_i \leq \zeta_d$, então a i -ésima substância é removida do mecanismo reduzido juntamente com as reações correspondentes.

Na técnica que se está propondo o indicador G_i também pode ser usado para remover as reações pelo método de Engajamento com limiar variável, quando as reações, que correspondem a relação (7), devem ser deixadas no mecanismo reduzido. Como resultado da combinação dos dois métodos (DRGEP e Engajamento) obtém-se o mecanismo reduzido.

Tabela 1: Matriz das conexões mais influentes entre as i -ésimas substâncias e as substâncias prescritas.

Espécies	O_2	H_2O	CO_2	CH_4	Indicador G_i
C	7,30E-03	1,00E-20	1,18E-06	1,46E-07	7,30E-03
H	9,66E-01	2,71E-01	9,82E-01	3,69E-01	9,82E-01
O	9,59E-01	1,09E-01	7,47E-02	1,17E-01	9,59E-01
N	1,00E-20	1,00E-20	1,00E-20	1,00E-20	0,00E+00
N_2	1,00E-20	1,00E-20	1,00E-20	1,00E-20	0,00E+00
O_2	1,00E+00	4,48E-03	1,38E-02	1,00E-20	1,00E+00
OH	9,43E-01	1,00E+00	9,08E-01	6,31E-01	1,00E+00
H_2	3,88E-03	2,47E-01	4,22E-03	3,67E-01	3,67E-01
H_2O	5,09E-03	1,00E+00	1,00E-20	5,14E-01	1,00E+00
HO_2	3,89E-02	5,82E-03	6,22E-04	1,00E-20	3,89E-02
H_2O_2	1,80E-06	1,38E-06	1,00E-20	1,00E-20	1,38E-03
HCO	1,02E-02	2,65E-01	6,95E-01	1,00E-20	2,65E-01
HC_2O	3,46E-06	2,46E-06	1,00E-20	1,00E-20	3,46E-06
CO	9,94E-03	5,39E-03	9,21E-01	1,00E-20	9,21E-01
CO_2	3,93E-03	1,00E-20	1,00E+00	1,00E-20	1,00E+00
CH	7,72E-03	2,88E-02	3,71E-03	1,75E-05	2,88E-02
CH_2	9,88E-03	8,37E-02	1,40E-02	2,80E-06	8,37E-02
CH_3	1,12E-03	3,20E-01	1,00E-20	1,00E+00	1,00E+00
CH_4	1,00E-20	2,65E-01	1,00E-20	1,00E+00	1,00E+00
CH_2O	6,73E-03	2,60E-01	9,30E-04	1,00E-20	2,60E-01
CH_3O	4,31E-04	6,39E-05	1,00E-20	1,00E-20	4,31E-04
C_2H	3,06E-07	1,84E-07	1,00E-20	1,00E-20	3,06E-07
C_2H_2	1,00E-20	6,39E-06	1,00E-20	1,00E-20	6,39E-06
C_2H_3	7,98E-06	3,17E-05	1,00E-20	1,00E-20	3,17E-05
C_2H_4	8,58E-09	2,55E-05	1,00E-20	1,73E-05	2,55E-05
C_2H_5	8,58E-09	2,28E-06	1,00E-20	1,10E-07	2,28E-06
C_2H_6	1,00E-20	2,28E-06	1,00E-20	1,00E-20	2,28E-06
C_2H_2O	1,00E-20	2,46E-06	1,00E-20	1,00E-20	2,46E-06

4 Teste Numérico

A verificação da técnica proposta foi realizada para a mistura reagente “ $CH_4 + ar$ ”. O mecanismo completo de sua queima, apresenta-se em [2] e contém 28 substâncias e 131 reações. A formação do mecanismo reduzido foi realizada para as condições do reator de mistura ideal com: $\alpha_{ox} = 1,0$; $T_o = 2700$ K; $P = 1$ atm e tempo de residência $\tau_{rf} = 0,39 \times 10^{-4}s$. A substância N_2 foi considerada inerte. O conjunto de substâncias prescritas foi: CH_4 , O_2 , CO_2 e H_2O . No cálculo os limiares tomados foram: $\zeta_d = 0,01$

e $\zeta_1 = 0,04$. Na Tabela 1 são mostrados os valores das conexões mais influentes entre as i -ésimas substâncias e as substâncias prescritas, bem como os valores dos G_i . Na primeira etapa (após da aplicação do método DRGEP) o mecanismo reduzido consistiu de 15 substâncias e 58 reações. Na segunda etapa (após de aplicação do método do Engajamento) o número de substâncias não diminuiu, mas o número de reações foi reduzido para 15 reações. Esse mecanismo final reduzido é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Mecanismo final reduzido após a aplicação do método DRGEP e do método do Engajamento.

N^o	Reação	N^o	Reação
2	$H + O_2 = O + OH$	33	$CH_3 + O = CH_2O + H$
3	$H_2 + O = H + OH$	35	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$
4	$H_2 + OH = H_2O + H$	45	$CH_2O + H = HCO + H_2$
5	$OH + OH = H_2O + O$	47	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$
24	$CO + OH = CO_2 + H$	48	$HCO + M = CO + H + M$
27	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	49	$HCO + H = CO + H_2$
28	$CH_4 + O = CH_3 + OH$	51	$HCO + O = CO_2 + H$
29	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$		

Por último para verificar a eficácia da redução desta técnica combinada, no código, temporariamente, foram introduzidos os blocos de “análise de substâncias” e de “análise de reações” [5]. O uso destes blocos requer um grande volume computacional, mas eles são mais confiáveis para reduzir o mecanismo de reação. O mecanismo de reações (Tabela 2) foi reduzido ainda até 13 substâncias e 14 reações. Assim, a técnica desenvolvida é suficientemente eficaz.

5 Conclusões

1. Em trabalhos anteriores para reduzir os mecanismos de combustão, foi proposta uma técnica de redução que é constituída de três etapas: método de Engajamento, análise de espécies e análise das reações. Esta técnica mostrou que a redução é mais confiável, mas requer um grande volume de cálculo e para ser incluída em modelos matemáticos da combustão são necessários esforços consideráveis.
2. No presente trabalho é proposta uma nova técnica de redução dos mecanismos de reações. Esta técnica inclui o método DRGEP e o método de Engajamento modificado (com limiar variável). Esta técnica pode ser facilmente introduzida em modelos matemáticos da combustão e exige um volume insignificante de cálculos.
3. A verificação da nova técnica foi realizada para a mistura reagente “ $CH_4 + ar$ ”. O mecanismo completo da combustão continha 28 substâncias e 131 reações. No resultado o mecanismo foi reduzido até 15 substâncias e 15 reações, o que mostrou a efetividade da técnica proposta.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Fundo de Pesquisas Fundamentais Russo(RFFI) e República Tatarstan (projeto N^o15 – 48 – 02454/2016) com cujos apoios foi realizado o presente trabalho.

Referências

- [1] E. W. Dijkstra. *Discipline of programming*. Mir, Moscou, 1978.
- [2] V. G. Krioukov, A. L. Abdullin, I. I. Safiullin. Method of reduction by steps of the reaction mechanism for complex reacting systems. *Bulletin of University of Technology*, 17:168-173, 2014.
- [3] T. Nagy, T. Turanyi. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization, *Combustion and Flame*, 156:417-428, 2009.
- [4] P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms, *Combustion and Flame*, 154:67-81, 2008.
- [5] A. P. Spilimbergo, V. G. Krioukov, I. I. Safiullin. Redução do mecanismo de combustão para fluxos reagentes com base em reatores sucessivos. In *Proceedings of Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering (XXXVI CIL-AMCE)*, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- [6] W. Sun, Z. Chen, X. Gou, Y. Ju. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms, *Combustion and Flame*, 157:1298-1307, 2010.
- [7] Y. Xin, Z. Song, Y. Z. Tan, D. Wang. The directed relation graph method for mechanism reduction in the oxidative coupling of methane, *Catalysis Today*, 131:483-488, 2008.