

## Redução do Mecanismo de Reações para Fluxos Quimicamente Não-Equilibrados em Tubeiras Supersônicas

A. P. Spilimbergo<sup>1</sup>

Departamento de Ciências Exatas e Engenharias, UNIJUÍ, Ijuí, RS

V. G. Krioukov<sup>2</sup> e R. L. Iskhakova<sup>3</sup>

Department of Automobile Engines and Service, KNITU-KAI, Kazan, Rússia

**Resumo.** Atualmente, o cálculo de fluxos quimicamente não-equilibrados em tubeiras é baseado na cinética química detalhada. Neste trabalho propõem-se o procedimento de redução dos mecanismos de reações que é constituído pelos métodos DRGEP e de Engajamento. Este procedimento foi aplicado ao problema do cálculo de fluxos não-equilibrados dos produtos de combustão dos bipropelentes: “*Querosene + O<sub>2</sub>*” e “*N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>*”. Como resultado foi atingida uma redução significativa do mecanismo inicial de reações com pequenos erros na previsão das características de fluxos.

**Palavras-chave.** Tubeira Supersônica, Redução de Mecanismo, Cinética Química.

### 1 Introdução

O cálculo dos processos quimicamente não-equilibrados em tubeiras supersônicas é um problema tradicional, e o interesse neste problema não diminui devido a pesquisas de novos propelentes e de desenvolvimento de novos esquemas de motores de foguetes [2, 5]. Atualmente, os modelos matemáticos desses fluxos baseiam-se na cinética química detalhada. Os mecanismos das transformações químicas (usados nessa abordagem) são constituídos por muitas reações (100 ou mais), o que leva a um grande volume de cálculo. Mas, ao mesmo tempo a maioria das reações influi minimamente nas características de combustão e para determinar tais reações desenvolvem-se vários métodos de redução: métodos de análise das velocidades das reações [7, 8]; métodos que utilizam autovalores [6, 7]; métodos que operam com dados preliminarmente tabulados [4, 6], etc. Mas, todos estes métodos (e suas combinações) são aplicados somente em esquemas simples de combustão: “Batch Reactor” (BR), “Perfectly Stirred Reactor” (PSR), “Plug Flow Reactor” (PFR). Neste trabalho o algoritmo proposto em [6] é aplicado a tubeira supersônica (cujo esquema de combustão é mais complexo).

Para tubeiras o problema de redução do mecanismo tem as seguintes particularidades:

---

<sup>1</sup>patspi@unijui.edu.br

<sup>2</sup>vkrujkov@mail.ru

<sup>3</sup>vkrujkov@kai.ru

- na entrada da tubeira o meio reagente é quimicamente equilibrado e após, a medida que ocorre o movimento, a composição é alterada de acordo com o mecanismo de reações;
- a característica mais importante do fluxo não-equilibrado é o coeficiente de perda do impulso específico devido ao desequilíbrio químico ( $\xi_{dq}$ ), e com a redução do mecanismo o erro deste coeficiente deve permanecer minimal.

## 2 Técnica de Cálculo do Fluxo Não-Equilibrado e o Algoritmo de Redução

O fluxo unidimensional não-equilibrado é descrito pelas equações [4] a seguir.

(a) Equação da Cinética Química, na forma exponencial:

$$\frac{d\gamma_i}{dx} = \frac{1}{V_g} \left( -e^{\gamma_i} \sum_j \nu_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j \nu_{qj} \Omega_j \right) \equiv f_i^\gamma \quad (1)$$

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

$$\nu_{ij} = \nu''_{is} - \nu'_{is}; \quad n_{ij} = \nu'_{is}; \quad j = s; \quad s = 1, \dots, m_c \quad (2)$$

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

com  $i, p, q = 1, \dots, n_c$ ;  $j = 1, \dots, 2m_c$  e  $\nu'_{is}$  e  $\nu''_{is}$  coeficientes estequiométricos no conjunto de reações reversíveis:

$$\sum_i \nu'_{is} B_i \iff \sum_i \nu''_{is} B_i; \quad s = 1, \dots, m_c \quad (4)$$

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);  $k_j$  é a constante de velocidade da  $j$ -ésima reação;  $n_c$  e  $m_c$  correspondem ao número de espécies e reações no meio reagente;  $R_o$  a constante universal de gás;  $P$  a pressão e  $T$  a temperatura.

(b) Equação do Movimento e da Energia:

$$\frac{dV_g}{dx} = \frac{R_o T}{V_g \sum_i r_i \mu_i} \varphi'(x); \quad h_{oc} - \frac{V_g^2}{2} = \frac{\sum_i H_i r_i}{\sum_i r_i \mu_i} \quad (5)$$

onde:  $h_{oc}$  é a entalpia mássica na entrada da tubeira;  $V_g$  a velocidade do gás;  $r_i$ ,  $\mu_i$  e  $H_i$  são fração molar, massa molecular e entalpia molar da  $i$ -ésima substância.

(c) Equação da Dependência  $P = P(x)$  :

$$\varphi(x) = -\ln(P/P_{oc}) \quad (6)$$

onde  $P_{oc}$  é a pressão na entrada da tubeira.

A Figura 1 mostra a alteração geral das características do fluxo ao longo da tubeira, onde: 1 - câmara de combustão; 2 - tubeira; oc - índice da secção de entrada; M - índice da secção mínima e a - saída da tubeira.

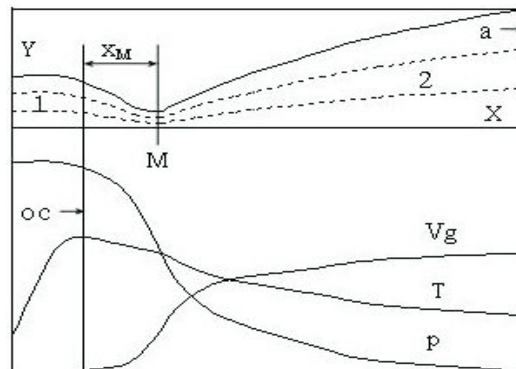


Figura 1: Alteração das características  $V_g$ ,  $T$  e  $P$  ao longo da tubeira [1].

Para determinar o coeficiente  $\xi_{dq}$  é necessário aplicar modelos de fluxo quimicamente equilibrado, que são amplamente conhecidos [1] e fluxo quimicamente não-equilibrado apresentado pelas Eq.(1)-(6). Depois disso, é necessário calcular os impulsos específicos: de equilíbrio ( $I_1^{es}$ ) e de não-equilíbrio ( $I_2^{es}$ ) por (7).

$$I_z^{es} = V_{gza} + P_{za}/(\rho_{za} \cdot V_{gza}); \quad z = 1; 2 \quad (7)$$

onde  $V_{gza}$  é a velocidade;  $P_{za}$  a pressão e  $\rho_{za}$  a densidade dos produtos de combustão na saída da tubeira e, em seguida, encontrar o coeficiente de perda do impulso específico dado em (8).

$$\xi_{dq} = (I_1^{es} - I_2^{es})/I_1^{es} \quad (8)$$

O algoritmo de redução do mecanismos de reações utiliza as seguintes etapas:

- inicialmente constitui-se o mecanismo original (ou  $C$ -mecanismo) de reações, que deve ser reduzido, também é necessário definir a área de variação dos parâmetros envolvidos no mecanismo de redução;
- o mecanismo de redução para um ponto dos parâmetros é chamado local ( $L$ -mecanismo) e para uma área de alteração dos parâmetros é indicado por  $G$ -mecanismo. Geralmente o  $G$ -mecanismo é formado pelo acoplamento dos  $L$ -mecanismos;
- especificação de um conjunto de substâncias prescritas que durante a redução não podem ser removidas do mecanismo diferentemente de outras substâncias (sondadas);
- escolha dos indicadores de redução (limiares) e para cada método usado no algoritmo é definido o seu próprio limiar. Quanto maior o valor do limiar, maior será o grau da redução do mecanismo original, mas também maior o erro de cálculo (previsão).

Em [8] foi apresentado o algoritmo que é constituído pelo método DRGEP (Directed Relation Graph Error Propagation) [7] e pelo método de Engajamento [8]. Diferentemente de outros algoritmos de redução [3, 6, 7, 9] esse procedimento requer um pequeno volume computacional e reduz efetivamente o mecanismo original.

### 3 Exemplos de Redução dos Mecanismo de Reações para os Fluxos em Tubeiras

Para a validação do procedimento proposto foram formados  $G$ -mecanismos para tubeiras perfiladas para a seguinte área de alteração dos parâmetros:

$$\alpha_{ox} = 0.7, \dots, 1.2; \quad P_{oc} = 20, \dots, 100atm \quad r_M = 0.006, \dots, 0.06m \quad (9)$$

onde  $\alpha_{ox}$  é o coeficiente de excesso do oxidante e  $r_M$  o raio da seção mínima da tubeira. A) *Bipropelente "Querosene + O<sub>2</sub>".* O mecanismo inicial foi constituído por 16 substâncias e 47 reações, retiradas de [3]. Foram selecionadas como substâncias prescritas:  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  e  $CO$ . Inicialmente, no regime de fluxo com parâmetros:  $\alpha_{ox} = 1.0$ ;  $P_{oc} = 20atm$ ;  $r_M = 0.006m$  (regime básico) foram estabelecidos os limiares  $\zeta_d$  (para o método DRGEP) e  $\zeta_{ao}$  (para o método de Engajamento) para toda área de abrangência do  $G$ -mecanismo, conforme (9). A redução significativa do mecanismo inicial é alcançada já para pequenos limiares  $\zeta_L \leq 0.02$  (Tabela 1) e no  $L$ -mecanismo permanecem 9 substâncias:  $H$ ,  $H_2$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $OH$  e  $HCO$ .

Tabela 1: Características do fluxo na saída da tubeira (regime básico) em função dos limiares.

Mecanismo	$B_i(L)$	$R_f(L)$	$T_a(^{\circ}K)$	$CO_2$	$O_2$	$H_2O$	$CO$	$\xi_{X_M}(\%)$
$C$ -mecanismo	16	47	1515	0.2875	0.0933	0.3447	0.1577	5.213
$\zeta_L = 0.01$	9	13	1515	0.2875	0.0933	0.3447	0.1577	5.215
$\zeta_L = 0.02$	9	13	1515	0.2875	0.0933	0.3447	0.1577	5.215
$\zeta_L = 0.04$	8	10	1501	0.2859	0.0941	0.3435	0.1583	5.329

Para a Tabela 1 foi considerado que  $\zeta_d = \zeta_{ao} = \zeta_L$ , que as concentrações das substâncias são dadas em frações molares e que  $B_i(L)$  e  $R_f(L)$  correspondem ao número de substâncias e reações nos  $L$ -mecanismos, respectivamente.

Ao longo do comprimento da tubeira os erros também são quase invisíveis, como pode ser visto na Fig. 2. Assim, o limiar  $\zeta_G = \zeta_L = 0.02$  foi estabelecido para outros regimes de fluxos não-equilibrados. Depois foram selecionados cerca de 40 pontos  $\{\alpha_{ox}; P_{oc}; r_M\}$  na área (9) e para cada ponto foi realizado o cálculo do fluxo supersônico e foi gerado um  $L$ -mecanismo. Alguns resultados para esses mecanismos são mostrados na Tabela 2, onde:  $T_a(C)$ ,  $T_a(L)$ ,  $\xi_{dq}(C)$  e  $\xi_{dq}(L)$  são características na saída de tubeira obtidas pelo  $C$ -mecanismo e pelo  $L$ -mecanismo. Nas colunas de 2 a 7 são dadas as características do  $L$ -mecanismo para os pontos  $P_{oc} = 20atm$ ;  $r_M = 0.006m$ , sendo  $\alpha_{ox}$  variando de 0.7 a 1.2 com passo  $\Delta\alpha_{ox} = 0.1$ , e nas colunas 8 e 9 estão mostradas as mesmas características para os pontos:

$$P1 = \{\alpha_{ox} = 1.0; \quad P_{oc} = 100atm; \quad r_M = 0.006m\}$$

$$P2 = \{\alpha_{ox} = 1.0; \quad P_{oc} = 100atm \quad e \quad r_M = 0.06m\}$$

Como pode ser visto cada  $L$ -mecanismo contém 9 substâncias acima mencionadas, mas com diferentes números de reações (de 11 a 14 reações). A temperatura de saída da tubeira

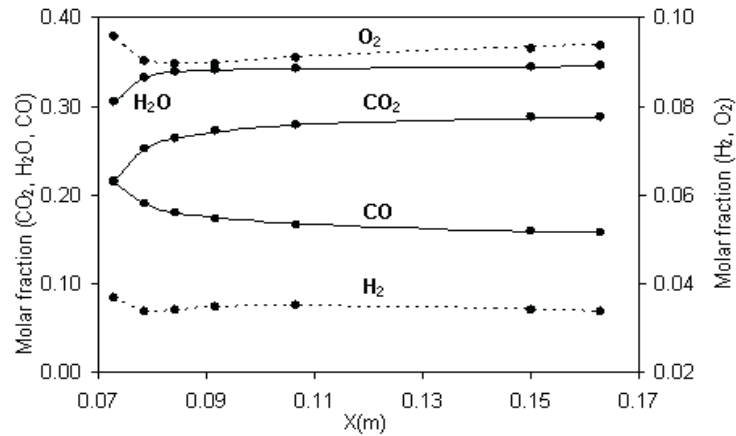


Figura 2: Alteração da composição e da temperatura ao longo da tubeira (regime básico) para o C-mecanismo (•) e L-mecanismo ( $\zeta_L = 0.02$ ) para o bipropelente “Querosene +  $O_2$ ”.

Tabela 2: Comparação das características dos fluxos para os produtos de combustão do bipropelente “Querosene +  $O_2$ ”, utilizando C e L mecanismos ( $\zeta_G = 0.02$ ).

	$P_{oc} = 20atm; r_M=0.006m$						(P1)	(P2)
$\alpha_{ox}$	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.0	1.0
$B_i(L)$	9	9	9	9	9	9	9	9
$R_f(L)$	11	12	13	13	14	12	13	11
$T_a(C)^\circ K$	1258	1436	1509	1515	1493	1461	1850	2055
$T_a(L)^\circ K$	1258	1435	1510	1515	1493	1461	1851	2055
$\xi_{dq}(C)\%$	2.372	4.119	5.037	5.213	5.310	5.335	2.362	1.080
$\xi_{dq}(L)\%$	2.383	4.163	4.983	5.215	5.261	5.354	2.369	1.080

$T_a(L)$  é prevista com erro muito pequeno. Conjugando todos os L-mecanismos gerados, obtém-se o G-mecanismo reduzido (Tabela 3) para toda a área (9).

De acordo com a regra: “O volume de cálculo é proporcional ao número de reações e ao cubo do número de substâncias” [6, 9], pode ser estimado o indicador da relação dos volumes computacionais entre C e G mecanismos:

$$\eta(G, C) = \frac{Volume(C)}{Volume(G)} = \left(\frac{47}{15}\right) \times \left(\frac{16}{9}\right)^3 \approx 17.6 \tag{10}$$

B) *Bipropelente* “ $N_2O_4+C_2H_8N_2$ ”. Este sistema reagente é mais complexo e as substâncias prescritas foram:  $CO_2, O_2, H_2O, CO$  e  $N_2$ . O mecanismo original foi constituído por 26 substâncias e 80 reações, retiradas de [3]. Inicialmente de acordo com os resultados dos cálculos para o regime básico (por analogia com o exemplo A) foram estabelecidos limiares  $\zeta_G = \zeta_L = \zeta_d = \zeta_{ao} = 0.02$  para toda área que abrange o G-mecanismo.

A formação do G-mecanismo foi realizada para a mesma área (9) de alterações dos parâmetros:  $\alpha_{ox}, P_{oc}$  e  $r_M$ . Para isso foram selecionados 40 pontos  $\{\alpha_{ox}, P_{oc}, r_M\}$  e para

Tabela 3:  $G$ -mecanismo para prever as características dos fluxos dos produtos de combustão do bipropelente “*Querosene + O<sub>2</sub>*” para a área (9) ( $\zeta_G = 0.02$ ).

Reação	Reação	Reação
$H_2 + OH = H_2O + H$	$2O + M = O_2 + M$	$CO + O + M = CO_2 + M$
$O + H_2 = OH + H$	$H + M + OH = H_2O + M$	$CO_2 + H_2 = OH + HCO$
$H + O_2 = OH + O$	$O + H + M = OH + M$	$CO_2 + H = O + HCO$
$2OH = H_2O + O$	$CO + O_2 = CO_2 + O$	$HCO + M = H + CO + M$
$2H + M = H_2 + M$	$CO + OH = CO_2 + H$	$HCO + H = CO + H_2$

cada um deles foi gerado um  $L$ -mecanismo.

Conjugando todos os  $L$ -mecanismos foi formado um  $G$ -mecanismo, constituído por 27 reações mostradas na Tabela 4 e pelas substâncias:  $H$ ,  $H_2$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $OH$ ,  $N$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $NH$ ,  $HCO$ ,  $HNO$  e  $N_2O$ .

Tabela 4:  $G$ -mecanismo para prever as características dos fluxos dos produtos de combustão do bipropelente “*N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>*” para a área (9) ( $\zeta_G = 0.02$ ).

Reação	Reação	Reação
$H_2 + OH = H_2O + H$	$CO_2 + H_2 = OH + HCO$	$HNO + OH = NO + H_2O$
$O + H_2 = OH + H$	$CO_2 + H = O + HCO$	$N + OH = NO + H$
$H + O_2 = OH + O$	$HCO + M = H + CO + M$	$N_2O + H = N_2 + OH$
$2OH = H_2O + O$	$HCO + H = CO + H_2$	$HNO + H = H_2 + NO$
$2H + M = H_2 + M$	$CO + O + M = CO_2 + M$	$NH + NO = N_2O + H$
$2O + M = O_2 + M$	$N + NO = N_2 + O$	$NH + O_2 = HNO + O$
$H + M + OH = H_2O + M$	$N + O_2 = NO + O$	$HNO + M = H + NO + M$
$O + H + M = OH + M$	$NH + H = N + H_2$	$NH + OH = N + H_2O$
$CO + OH = CO_2 + H$	$N_2O + M = N_2 + O + M$	$NH + OH = HNO + H$

## 4 Conclusões

1. Neste trabalho foi proposto um procedimento para reduzir o mecanismo original (redundante) a um tamanho aceitável, fornecendo, na previsão das características do fluxo em tubearias supersônicas, um erro controlado.
2. Este procedimento que contém os métodos DRGEP e de Engajamento, foi introduzido no código de cálculo dos processos quimicamente não-equilibrados em tubearias.
3. Aplicando este procedimento para uma ampla área de alterações dos parâmetros ( $\alpha_{ox} = 0.7, \dots, 1.2$ ;  $P_{oc} = 20, \dots, 100atm$ ;  $r_M = 0.006, \dots, 0.06m$ ) foram obtidos os seguintes  $G$ -mecanismos (com pequenos erros nas características do fluxo):
  - para o bipropelente “*Querosene + O<sub>2</sub>*” o mecanismo de combustão foi reduzido de 47 reações e 16 substâncias para 15 reações e 9 substâncias; (com  $\eta(G, C) \approx 17.6$ );

- para o bipropelente “ $N_2O_4 + C_2H_8N_2$ ” o mecanismo de combustão foi reduzido de 80 reações e 26 substâncias para 27 reações e 15 substâncias, (com  $\eta(G, C) \approx 15.4$ ).

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Fundo de Pesquisas Fundamentais Russo (RFFI) e República do Tatarstan (projeto  $N^\circ 15-48-02454 / 2017$ ) pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] V. E. Aleksov, A. F. Dregalin, A. P. Tishin, V. A. Khudiakov and V. N. Kostin. *Thermodynamic and Thermophysical Properties of Combustion Products*. VINITI, Moscow, 1971.
- [2] E. A. Barbour and R. K. Hanson. Chemical nonequilibrium, heat transfer, and friction in a detonation tube with nozzles, *Journal of Propulsion and Power*, 26:230–239, 2010.
- [3] P. Glarborg, J. A. Miller and R. J. Kee. Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors, *Combustion and Flame*, 65:177–202, 1986.
- [4] V. G. Krioukov, A. L. Abdullin and A. V. Demin. Difference schemes in computations for chemically non-equilibrium processes in the nozzles of rocket engines, *Russian Aeronautica*, 1:98–103, 2017.
- [5] C. K. Law. Fuel options for next-generation chemical propulsion, *AIAA Journal*, 50:19–36, 2012.
- [6] A. V. Lebedev, M. V. Okun’ and A. E. Baranov. Simplification of kinetic mechanisms of physicochemical processes on the basis of combined mathematical methods, *Chemical Physics and mZoskopija*, 13:43–52, 2011.
- [7] P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms, *Combustion and Flame*, 154:67–81, 2008.
- [8] A. P. Spilimbergo, V. G. Krioukov and M. V. Nicandrova. Reduction of reaction mechanism by methods of DRGEP and of engagement. In *Anais do Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional (XXVII CNMAC)*, São José dos Campos, São Paulo, Brasil, 2017.
- [9] L. Tianfeng, J. Yiguang and C. K. Lam. Complex CSP for chemistry reduction and analysis, *Combustion and Flame*, 126:1445–1455, 2001.