

O USO DE AUTOVALORES ATUALIZADOS NA INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DA CINÉTICA QUÍMICA

Durigon Ailton

Universidade do Planalto Catarinense - UNIPLAC
Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas
Av. Castelo Branco, 170, Cx.P. 525,
88509-900, Lages, SC - Brasil
e-mail: ailton@uniplac.net

Claeyssen Julio C.R.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS
Departamento de Matemática Pura e Aplicada
Av. Bento Gonçalves, 9500
91509-900, Porto Alegre, RS – Brasil
e-mail: julio@mat.ufrgs.br

Krioukov Viktor G., Abdulline Airat L.

Universidade Técnica Estatal de Kazan – KSTU
Departamento de Engenharia
420111, Rua: Karl Marx, 10
e-mails: vkrujkov@kai.ru, ala2000@mail.ru

Resumo. O trabalho dedica-se à solução numérica das equações da cinética química, que se aplicam na modelagem dos processos de combustão, representadas por equações diferenciais ordinárias (EDOs) que são complexas e rígidas. Nos trabalhos anteriores dos autores foi apresentada a comparação do tradicional θ -método, aplicado para resolver estas equações, com o método de spline-integração por polinômio de segundo grau. Foi mostrado que o método de spline-integração é aproximadamente duas vezes mais eficaz que o método tradicional. No presente trabalho para um meio reagente real, estes métodos são analisados com o uso dos autovalores do Jacobiano, obtidos no processo de integração das equações. A simulação para o meio reagente pesquisado mostrou que estas equações são muito rígidas e fortemente não lineares. Também foi revelada uma das causas da redução do volume computacional no uso do método de spline-integração.

Palavras chave: modelagem matemática, equações rígidas, spline-integração, autovalores, combustão.

1. Introdução

Na modelagem dos processos de combustão, um papel central pertence às equações da cinética química detalhada que descrevem as transformações das substâncias no meio reagente (Oran & Boris, 1987). Como regra, estes meios são complexos e incluem muitas espécies (até 100) entre as quais ocorrem centenas de reações químicas. Por isso, estas equações (do tipo EDOs) são bastante complicadas. Para resolvê-las usam-se atualmente os algoritmos e softwares universais (por exemplo, Kee et al., 2000; Krioukov et al., 1997) relativos ao meio reagente com a transformação da forma simbólica das reações em equações da cinética química. Os computadores contemporâneos permitem facilmente resolver estas equações para problemas unidimensionais. Mas simulações dos processos de combustão em dispositivos reais (câmaras de combustão, geradores de gás) exigem como regra a abordagem em duas ou três dimensões. Neste caso o esforço computacional torna-se gigantesco.

Por exemplo, Blom & Verwer (2000) para a modelagem dos processos de formação de NO_x na atmosfera usando somente 26 espécies e 55 reações (mas na abordagem tridimensional) envolveram ao mesmo tempo os recursos computacionais de algumas universidades e institutos de pesquisa. Por isso pesquisar e aplicar novos esquemas numéricos (ou esquemas conhecidos, mas ainda não aplicados nos softwares universais) com o objetivo de reduzir o volume do cálculo é um problema importante. No trabalho de Durigon et al. (2003) pesquisou-se as propriedades do método de spline-integração (Sallam, 2000) junto com o θ -método, aplicando-os dentro do software invariante (Krioukov et al., 1997) para as condições de um reator adiabático. No presente trabalho continua-se a análise destes métodos com o uso dos autovalores. As equações da cinética química apresentam-se na forma exponencial:

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \equiv f_{\gamma_i}; \quad i, q = 1, \dots, n_s; \quad j = 1, \dots, m_s; \quad (1)$$

onde: $\Omega_j = k_j (P / R_0 T)^{\bar{m}_j} \exp\left(-\sum_p n_{pj} \gamma_p\right)$; $\gamma_i = \ln(r_i)$; $\bar{m}_j = m_j - 1 + \sum_i n_{ij}$; k_j - coeficiente de

velocidade da j -ésima reação; P - pressão; R_0 - constante universal de gás; T - temperatura; τ - tempo; m_j - índice de participação na reação j da espécie catalítica M ($m_j = 1$ se a espécie M participa na j -ésima reação; $m_j = 0$ - na ausência da espécie M); r_i é a fração molar da i -ésima espécie; v_{ij} , n_{pj} - coeficientes estequiométricos da espécie i ou p na reação j ; n_s - número total de substâncias; m_s - número total de reações.

Uma das equações (que descreve a alteração da espécie predominante) é substituída pela relação de normalização:

$$F_z \equiv 1 - \sum_i e^{-\gamma_i} = 0 \quad (2)$$

Também foi incluído no modelo a equação da energia que está apresentada neste trabalho na forma:

$$F_T \equiv T - T_{ap} - \sum_q (I_p \mu_q - H_q^{ap}) r_q / \sum_q C_{pq}^{ap} r_q = 0 \quad q = 1, \dots, n_s; \quad (3)$$

onde I_p é a entalpia mássica do bipropelente; μ_q - massa molecular da espécie q ; H_q^{ap} , C_{pq}^{ap} são a entalpia e o calor específico molares de referência da q -ésima espécie; T_{ap} é a temperatura de referência (Krioukov et al., 1997).

Então o sistema em que se aplicam os esquemas numéricos pesquisados compõe-se por $(n_s - 1)$ equações diferenciais ordinárias e duas equações algébricas. As grandezas incógnitas são γ_i e T .

2. Integração das equações da cinética química pelos métodos de spline-integração e θ -método

O sistema de equações diferenciais (1) é rígido e pode ser resolvido somente por métodos implícitos (Oran & Boris, 1987) com o envolvimento do Jacobiano e uso posterior do método de Newton que se aplicam em esquemas conhecidos (Gear, 1971b; Pirumov & Kamzolov, 1966). Em particular no esquema de Pirumov as Eqs. (1) transformam-se em cada passo de integração nas equações algébricas:

$$F_{\gamma_i}^{n+1} \equiv \gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n - h(s f_{\gamma_i}(\langle \gamma_k^n \rangle) + (1-s) f_{\gamma_i}(\langle \gamma_k^{n+1} \rangle)) = 0 \quad (4)$$

onde: n é o número do passo; h é o passo de integração; s é o parâmetro de aproximação ($s = 0,4$); $\langle \gamma_k \rangle \equiv \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{n_s}$; $\gamma_i^n, \gamma_i^{n+1}$ são valores de γ_i no começo e no fim do passo h .

Observa-se que as Eqs. (2, 3) já estão prontas para aplicar o método de Newton. As grandezas γ_i^{n+1}, T^{n+1} são incógnitas em cada passo de integração e determinam-se pelas equações (com alguma aproximação nula de $\gamma_i^{n+1,0}, T^{n+1,0}$):

$$\left[\frac{\partial F_{\eta_i}}{\partial x_k} \right] \Delta x_k^{m+1} = -F_{\eta_i}^m \quad x = \gamma_i, T; \quad i, k = 1, \dots, (n_s + 1); \quad \eta \in \gamma, z, T \quad (5)$$

onde m é o número de iterações.

Habitualmente durante a integração, o Jacobiano uma vez calculado é usado em alguns passos (esquema "congelado") reduzindo o volume computacional. No nosso modelo de combustão em um reator adiabático, no algoritmo são usados os indicadores de cálculo:

- o número de iterações (m_n) no n -ésimo passo;
- a diferença máxima entre as iterações $\max_i \left| \Delta x_i^{m+1} / x_i^n \right|$;
- a alteração máxima de x_i num passo $\max_i \left| (x_i^{n+1} - x_i^n) / x_i^n \right|$;

- o número de passos (I_j) sem o recálculo do Jacobiano.

Os parâmetros de controle do passo de integração (e também do volume e da precisão dos cálculos) são:

- a alteração admissível (Δ_x) das incógnitas para aumentar o passo;
- o erro admissível (ε_N) para terminar as iterações num passo;
- o número máximo admissível de iterações (m_p);
- o número mínimo admissível (J_2) do índice I_j para aumentar o passo;

- o número de iterações admissíveis (m_a) para conservar o Jacobiano.

O processo iterativo num passo termina se $m_n > m_p$ ou $\max_i |\Delta x_i^{m+1} / x_i^n| < \varepsilon_N$.

O Jacobiano é recalculado no n -ésimo passo se $m_n > m_a$.

O passo de integração aumenta se $m_n \leq m_a$ e $\max_i |\Delta x_i^{m+1} / x_i^n| < \varepsilon_N$ e $I_j > J_2$ e $\max_i |(x_i^{n+1} - x_i^n) / x_i^n| \leq \Delta_x$.

O passo de integração diminui se $\max_i |\Delta x_i^{m+1} / x_i^n| > 3\varepsilon_N$ ou $\max_i |(x_i^{n+1} - x_i^n) / x_i^n| > 3\Delta_x$.

Em outros casos o passo de integração conserva-se.

A argumentação e valores dos parâmetros de controle foram apresentados em Krioukov et al. (2003). No algoritmo realiza-se o cálculo analítico das derivadas do Jacobiano. As derivadas parciais de γ_k , T para o sistema formado pelas Eq. (1-3) são:

$$\frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} = \delta_i^k + h \cdot (1-s) \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right] \quad i, k, p = 1, \dots, n_s; \quad j = 1, \dots, 2m_c; \quad (6)$$

$$\frac{\partial F_z}{\partial \gamma_k} = e^{-\gamma_k}; \quad \frac{\partial F_T}{\partial T} = 1; \quad (7)$$

$$\frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial T} = h \cdot (1-s) \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) - \sum_p \sum_j v_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) \right] \quad (8)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} = \left[(I_p \mu_k - H_k^{ap}) r_k - C_{pk}^{ap} r_k (T - T_{ap}) \right] / \sum_q C_{pq}^{ap} r_q \quad k, q = 1, \dots, n_s; \quad (9)$$

onde, δ_i^k - símbolo do Delta de Kronecker; E_j - Energia de ativação da espécie j .

Para o cálculo do incremento (Δx_n^{m+1}) usa-se a LU-decomposição preliminar do Jacobiano.

No método de spline-integração por polinômios quadráticos as variáveis γ_i em cada passo de integração ($\tau_n, \dots, \tau_{n+1}$) apresentam-se pela expressão:

$$\gamma_i^{n+1}(\bar{\tau}) = a_i^{n+1} + b_i^{n+1} \bar{\tau} + c_i^{n+1} \bar{\tau}^2 \quad (10)$$

onde: $\bar{\tau} = (\tau - \tau_n) / h_{n+1}$; $0 \leq \bar{\tau} \leq 1$; e $\gamma_i^{n+1}(0) = \gamma_i^n$; $\gamma_i^{n+1}(1) = \gamma_i^{n+1}$ são valores de γ_i no início e no fim do passo; a_i^{n+1} , b_i^{n+1} , c_i^{n+1} são coeficientes polinomiais a determinar.

As duas versões do método são analisadas no trabalho de Krioukov et al. (2003). Uma versão principal (CK-método) considerando a Eq. (10) conduz às equações transcendentais:

$$F_{ci}^{n+1} \equiv b_i^{n+1} + 2c_i^{n+1} - h_{n+1} f_i(< c_k^{n+1} >) = 0 \quad (11)$$

que é necessário resolver em cada passo junto com as Eqs. (2,3). Na resolução das Eqs. (11) também é usado o método de Newton-Raphson e para calcular o Jacobiano obtém-se as derivadas parciais:

$$\frac{\partial F_{ci}}{\partial c_k} = 2\delta_i^k + h_{n+1} \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right] \quad (12)$$

$$\frac{\partial F_{ci}}{\partial T} = h \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) - \sum_p \sum_j v_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) \right] \quad (13)$$

Após a solução das Eqs. (11) e determinação dos valores b_i^{n+1} , c_i^{n+1} , γ_i^{n+1} realiza-se a correção dos coeficientes b_i^{n+2} , que se calculam executando a interpolação pelos pontos γ_i^{n-1} , γ_i^n , γ_i^{n+1} . Neste caso obtemos:

$$b_{ic}^{n+2} = (q_i + 2s_i(h_n + h_{n+1})) / h_{n+2} \quad (14)$$

onde: $s_i = \left(\frac{h_n}{h_{n+1}} (\gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n) - \gamma_i^n + \gamma_i^{n-1} \right) / (h_n^2 + h_{n+1}h_n)$; $q_i = (\gamma_i^n - \gamma_i^{n-1} - s_i h_n^2) / h_n$.

Para comparar o método de spline-integração e θ -método foi usado um meio reagente simples “O₂ + H₂” com as espécies H, H₂, O, O₂, H₂O, OH, HO₂ e 10 reações elementares (LEEDS, 2000), com as condições: coeficiente de excesso do oxidante $\alpha_{ox} = 2,016$; $P = 1$ atm e $T_{in} = 1000$ K;

Na Fig. 1 para o meio reagente considerado são mostradas as alterações da temperatura e das substâncias O, O₂, OH, H₂, H₂O em condições do reator adiabático. O método de spline-integração (CK-método) mostrou melhores características em comparação com o θ -método. Por exemplo, o volume computacional para CK-método é duas vezes menor do que para o θ -método de acordo com a Fig. 2. onde: N_p é a soma de número total de iterações com o número de passos de integração; N_J é a quantidade de recálculos do Jacobiano. Note também que o CK-método possui o menor erro somatório de cálculo conforme Tab. 1.

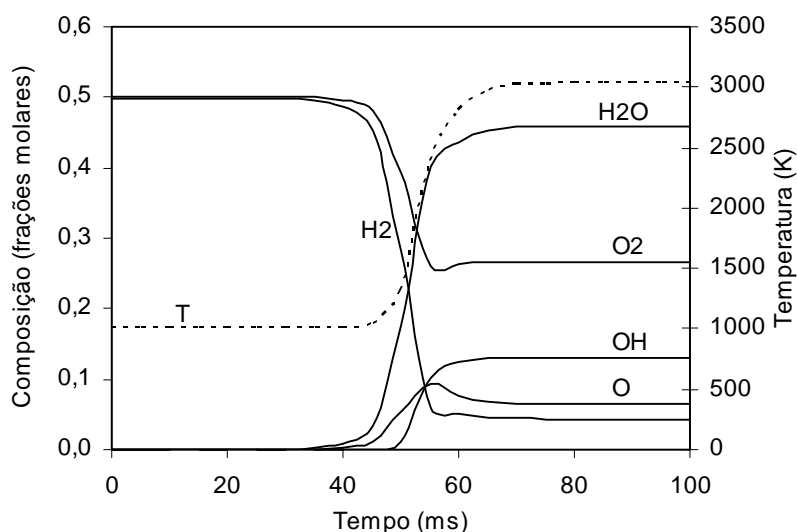


Figura 1. Evolução da temperatura e das concentrações das espécies para o meio reagente “H₂+O₂”

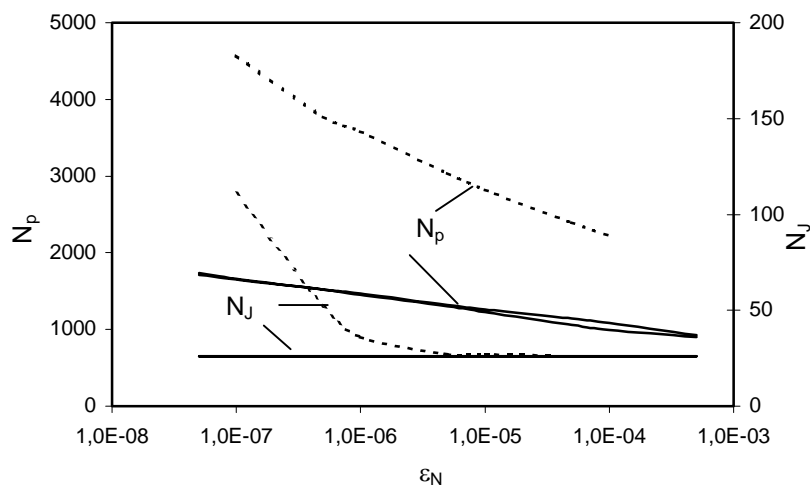


Figura 2. O volume computacional em função da precisão (— CK; --- θ)

Tabela 1. Influência da precisão ϵ_N nos erros somatórios δ_m para os dois esquemas numéricos.

Precisão ϵ_N	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
$\delta_m(\text{CK}) \cdot 10^4$	2,69	2,69	2,69	2,69	2,74	4,04	7,92
$\delta_m(\theta) \cdot 10^4$	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5

3. Determinação e análise dos autovalores do Jacobiano

Em trabalhos anteriores (Durigon et al., 2003) foi constatado que o método de spline-integração é mais eficaz que o θ -método. Mas a causa principal desta vantagem não foi descoberta, não permitindo escolher a direção na qual é melhor desenvolver a abordagem de spline. Por exemplo, seria mais vantajoso usar a spline-integração por polinômios de terceiro grau do que por polinômios de segundo grau? É evidente que uma ajuda para resolver este problema é pesquisar a superfície de resolução (ou a área na qual esta integração se realiza).

Uma das fortes abordagens para as pesquisas desta natureza é a aplicação dos autovalores (λ_i) do Jacobiano $\partial f_{\gamma_i} / \partial \gamma_k$ das equações da cinética química Eqs. (1). É conhecido que os autovalores são usados amplamente na análise de estabilidade de um esquema numérico, na determinação da taxa de rigidez (stiff-propriedade) e também para avaliar a velocidade de convergência do método de integração (Lambert, 1993; Gear, 1971a). Considerando estas possibilidades no trabalho concomitantemente ao andamento das simulações para um meio reagente foi realizado o cálculo dos autovalores da matriz $\partial f_{\gamma_i} / \partial \gamma_k$ para cada Jacobiano recalculado. Para isso no aplicativo foram introduzidos alguns subprogramas originados dos métodos: de balance, de Householder e QR-algoritmo (Stoer, 1980; Golub, 1983). No resultado foi acompanhada a evolução dos autovalores e conseqüentemente da superfície de resolução. Observa-se que os valores λ_i não dependem do método numérico e do passo de integração caracterizando somente esta superfície. Os cálculos foram realizados para o meio "H₂ + O₂", já descrito. As Tab. 2 e 3 mostram as matrizes $\partial f_{\gamma_i} / \partial \gamma_k$ ($i, k = 1 \dots 7$) e seus valores λ_i para diferentes intervalos de tempo $\tau = 0.507\text{E-}12(\text{s})$ e $\tau = 0.527\text{E-}04(\text{s})$. Analisando estas tabelas pode-se concluir:

- a) as Eqs. (1) possuem um grande nível de rigidez, por exemplo, no instante $\tau = 0.507\text{E-}12(\text{s})$ temos

$$Jt = \frac{\lambda_i(i=1, \max)}{\lambda_k(k=7, \min)} \approx 10^{18}, \text{ onde } Jt \text{ é a rigidez};$$

- b) estas equações também têm um alto grau de não-linearidade, ou seja, os valores λ_i variam-se amplamente pelo tempo, por exemplo, λ_i altera-se de $-1.7\text{E}+12$ até $-4.07\text{E}+07$;
- c) a maioria dos valores λ_i são negativos, o que indica a evolução do sistema reagente a um estado de estabilidade (equilíbrio químico), mas encontram-se os valores positivos e complexos que diminuem (ou tornam-se nulos) aproximando ao equilíbrio.

Tabela 2. Jacobiano $\partial f_{\gamma_i} / \partial \gamma_k$ e seus autovalores para $\tau = 0.507\text{E-}12$ (s), onde: H $\approx k = 1$; H₂ $\approx k = 2$; O $\approx k = 3$; O₂ $\approx k = 4$; H₂O $\approx k = 5$; OH $\approx k = 6$; HO₂ $\approx k = 7$.

		$k = 1 \rightarrow 7$						
$i =$ 1 ↓ 7		-3.68E+05	3.68E+05	3.12E+05	-2.70E+05	-4.86E-11	5.59E+04	0
		1.31E-16	-1.34E-12	-3.12E-06	-4.56E-02	4.86E-22	-5.59E-07	0
		2.67E+05	-3.10E+05	-2.67E+05	2.67E+05	-3.47E-10	-3.35E-06	0
		-2.67E-06	-4.53E-02	1.26E-16	-3.27E-15	-8.15E-22	3.49E-17	9.58E-21
		6.89E-04	2.78E+08	-1.74E-06	-4.09E-07	-2.78E+08	2.78E+08	4.81E-06
		5.08E+07	1.72E+12	5.89E+07	1.72E+12	1.56E-07	-1.72E+12	-1.82E-07
		7.91E-17	-1.34E-12	6.56E-17	4.09E-07	4.09E-07	-4.81E-06	-4.09E-07
	$Re(\lambda_i)$	-1.72E+12	-2.78E+08	-6.11E+05	-2.44E+04	-1.33E+00	5.24E-02	-4.09E-07
	$Im(\lambda_i)$	0	0	0	0	0	0	0

Considerando os resultados da simulação junto com os autovalores é útil dividir todo o intervalo de integração (no sentido matemático) em 4 sub-intervalos (etapas):

- S1 – do início até a recuperação do passo inicial (P1);
- S2 – do ponto P1 até o surgimento dos autovalores complexos (P2);
- S3 – do ponto P2 até o desaparecimento dos autovalores complexos (P3);
- S4 – do ponto P3 até o fim da integração.

As Figs. 3 - 6 mostram evoluções de algumas importantes características físicas (O, H, OH, T) e matemáticas (h , λ_{max} , λ_{min} , λ^+ , $Re(\lambda_c)$, $Im(\lambda_c)$) onde λ_{max} - autovalor máximo em módulo, ou seja, $\lambda_{max} = \text{Max} |\lambda_i|$; λ_{min} - autovalor mínimo em módulo, ou seja, $\lambda_{min} = \text{Min} |\lambda_i|$; λ^+ - autovalor positivo; λ_c - autovalor complexo.

O primeiro sub-intervalo é introduzido devido a uma propriedade da forma exponencial das Eqs. (1) que ocorre em consequência de sua sensibilidade às concentrações muito pequenas. A saber, usando as grandezas $\gamma_i = \ln(r_i)$ não podemos atribuir a algumas espécies (por exemplo, H, O) os valores iniciais nulos. É necessário neste caso escolhermos alguns valores bem pequenos, por exemplo, $r_H = 10^{-10}$, ou $r_{OH} = 10^{-15}$.

Tabela 3. Jacobiano $\partial f_{\gamma_i} / \partial \gamma_k$ e seus autovalores para $\tau = 0.527E-04$ (s)

		$k = 1 \rightarrow 7$						
$i = 1$ \downarrow 7		-6.57E+06	1.71E+06	4.92E+06	-4.96E+06	-1.52E+06	6.24E+06	0
		3.07E+06	-3.02E+06	-2.16E+05	-2.41E+02	2.78E+06	-2.69E+06	0
		5.82E+06	-1.41E+05	-1.05E+07	5.73E+06	-4.70E+06	3.77E+06	0
		-2.16E+06	-5.81E+01	2.15E+06	-2.14E+06	-1.71E+01	2.15E+06	1.41E+01
		-4.33E+05	5.08E+05	-1.29E+06	-1.23E+01	-1.81E+06	3.10E+06	1.02E+01
		1.01E+07	-2.35E+06	5.53E+06	7.92E+06	1.54E+07	-3.63E+07	-5.10E+01
		2.12E+04	-2.79E-02	7.61E+03	1.12E+07	1.12E+07	-9.26E+06	-1.12E+07
$Re(\lambda_i)$		-4.07E+07	-3.56E+06	-1.60E+07	-2.71E+04	-2.71E+04	5.59E+04	-1.12E+07
$Im(\lambda_i)$		0	0	0	-3.14E+04	3.14E+04	0	0

É evidente que estes valores podem se distinguir bastante dos valores que correspondem à situação inicial no meio reagente. Por exemplo, o valor inicial de r_H para o meio pesquisado tem que corresponder a $r_H = 10^{-14}$. Esta diferença não influi absolutamente no desenvolvimento das transformações químicas, mas influi no tamanho do passo de integração que pode ser dividido muitas vezes no aplicativo antes de começar a integração. Então na etapa S1 ($n_p = 0$ até 30) o passo depois das divisões começa a recuperar-se durante a integração até o seu valor inicial ($h_m = 10^{-11}$ s). Nesta etapa os reagentes H₂ e O₂ não se alteram pois têm altas concentrações (por exemplo, $r_{H_2} = 0,502$). Mas os radicais alteram-se essencialmente, em particular, r_{OH} cresce de 1.0E-15 até 1.79E-12 adaptando às condições do meio reagente. O autovalor máximo também se altera de $\lambda_{max}(\tau = 0) = 4.54E+13$ até $\lambda_{max}(\tau = 4.0E-11) = 2.53E+10$; o autovalor $\lambda_{min} = 4.09E-7$ quase não se altera. Nesta etapa ocorrem 30 passos apesar de que as transformações reais não acontecem, o que é uma pequena desvantagem da forma exponencial das Eqs. (1).

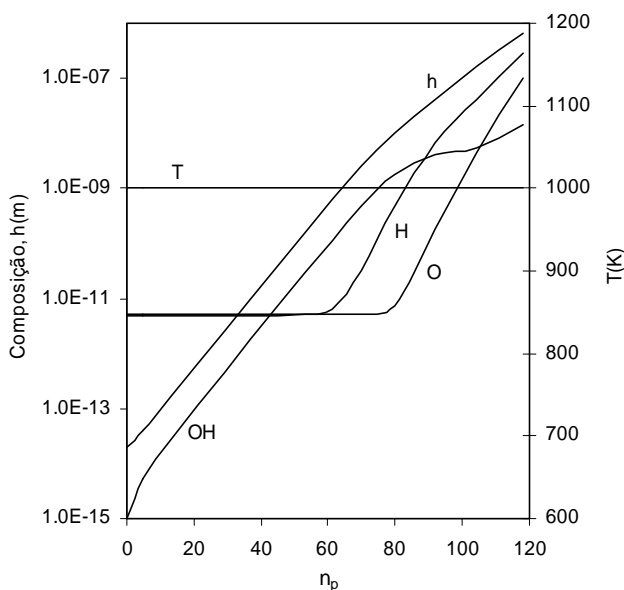


Figura 3. Alteração do passo h, das concentrações H, O, OH em função do número de passo corrente n_p , etapas S1 e S2

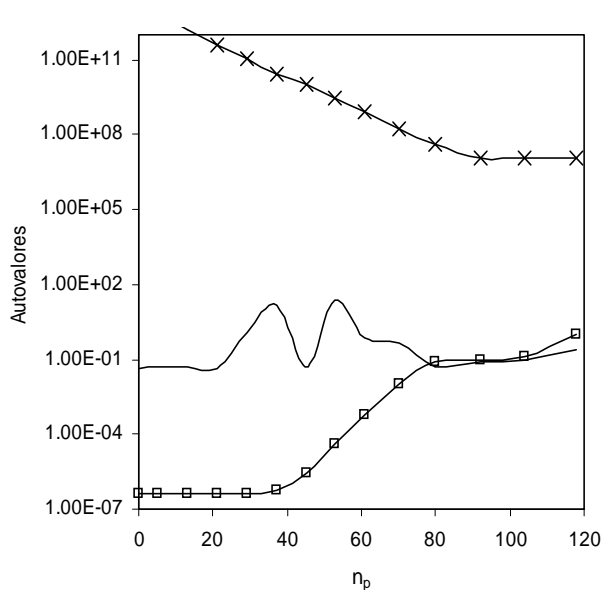


Figura 4. Alteração dos autovalores: λ_{max} - x; λ_{min} - □; λ^+ - — em função do número de passo corrente n_p , etapas S1, S2

Na etapa S2 que ocupa 90 passos ($n_p = 30$ até 120) o tamanho do passo de integração começa a aumentar (Fig. (3)) depois de cada 4 passos (uma limitação do esquema numérico) de $1.0E-11$ (s) até $6.5E-7$ (s) sendo constante até o fim da etapa. Observamos que este tamanho do passo é normal para o meio reagente pesquisado. Os radicais H, O, OH continuam a crescer, porém, os reagentes começam a alterar-se somente no fim da etapa. A rigidez, sendo no início da etapa S2 ($Jt = 5.0E+15$) diminui até $Jt \approx 1.0E+7$ por causa tanto da diminuição de λ_{max} como do aumento de λ_{min} . Estas alterações também mostram uma grande não-linearidade das Eqs. (1) na etapa S2. Se os λ_i não se alterassem o problema seria linear. O autovalor positivo neste sub-intervalo altera-se em 10 vezes sendo insignificante, $\lambda^+ = 0.04 \dots 0.4$. Os autovalores complexos não foram revelados. O segundo intervalo corresponde ao período de indução que antecipa o início da combustão principal.

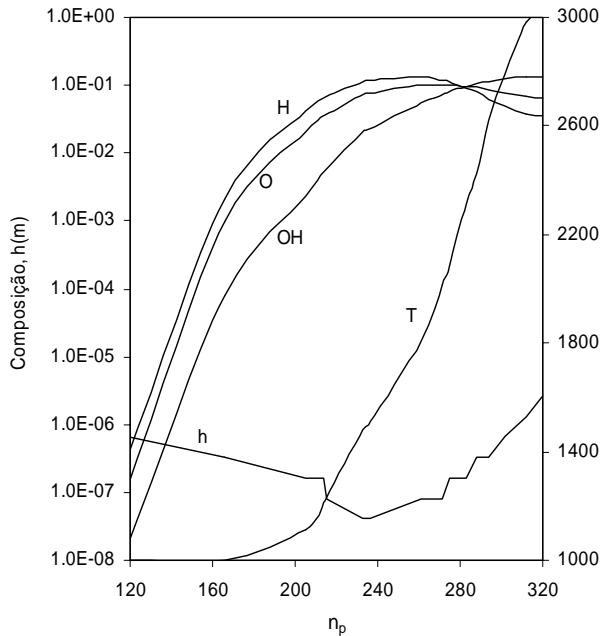


Figura 5. Alteração do passo h, das concentrações H, O, OH em função do número de passo corrente n_p , etapas S3 e S4

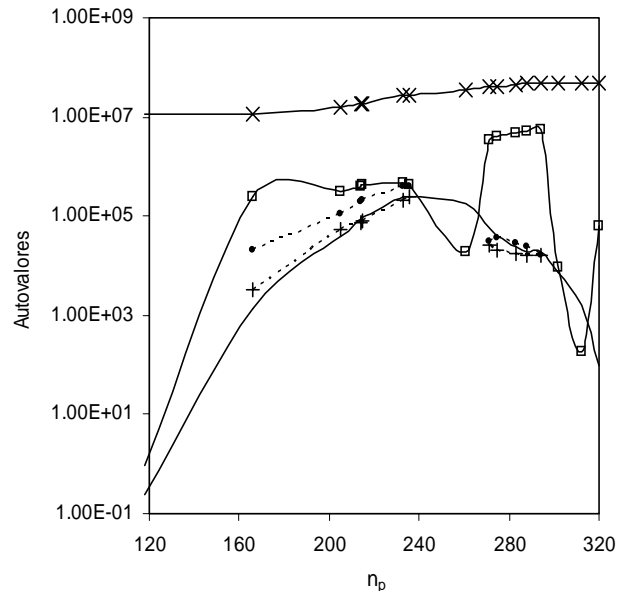


Figura 6. Alteração dos autovalores: λ_{max} - x; λ_{min} - □; λ^+ - —; $Re(\lambda_c)$ - +; $Im(\lambda_c)$ - • em função do número de passo corrente n_p , etapas S3, S4

É muito interessante observar que neste instante, entre os autovalores se revelam os autovalores complexos e começa a etapa S3 que ocupa 170 passos ($n_p = 120$ até 290 Fig. 5 e 6). Nesta etapa os reagentes decrescem e crescem rapidamente a temperatura e a concentração de H_2O , aparecem em quantias notáveis os radicais O, H (em concentrações superequilibradas) que se reduzem no fim da etapa S3. Por causa das rápidas alterações das grandezas principais, já no início de S3 o tamanho do passo reduz-se em 8 vezes e depois à medida que ocorre a redução das velocidades de alterações, o tamanho do passo recupera-se.

Na Fig. 6 são mostradas as evoluções dos módulos dos autovalores λ_{max} , λ_{min} , λ^+ , $|Re(\lambda_c)|$, $|Im(\lambda_c)|$. O autovalor λ_{max} altera-se pouco (aumenta em 3 vezes), mas o valor λ_{min} cresce fortemente até $4.2E+5$, ou seja, em $4.0E+5$ vezes diminuindo o grau de rigidez até $Jt = 10$ (se não considerar os valores λ^+ , λ_c). Então o nível de não-linearidade continua sendo alto. O autovalor positivo evolui-se muito na etapa S3 de 0,25 com o máximo $2.5E+5$ até $1.22E+4$ no fim da etapa. Os valores λ_c aparecem somente na etapa S3 e mostram as alterações interessantes com 2 máximos e valores nulos na metade do intervalo. Os valores $|Im(\lambda_c)|$ são sempre maiores do que os valores $|Re(\lambda_c)|$. O valor $Re(\lambda_c)$ é negativo nesta etapa.

Na etapa S4 (30 passos) o meio reagente está evoluindo ao equilíbrio químico. O passo de integração cresce na medida que as alterações da temperatura e da composição diminuem. São interessantes as evoluções dos autovalores, a saber:

- o valor λ_{max} quase não se altera;
- o valor λ_{min} está diminuindo em 1000 vezes;
- o valor λ^+ decresce em 100 vezes.

Então aproximando ao equilíbrio o sistema de Eqs. (1) aumenta o grau de rigidez de $Jt = 2000$ até $Jt = 1.0E+6$. Além disso o sub-intervalo S4 ocupa quase a metade de todo o intervalo de integração (pelo tempo e não pelo número de passos). Esta situação está mostrando que a etapa S4 é mais difícil para aplicar os métodos explícitos ou métodos implícitos sem o uso do Jacobiano.

4. Comparação das condições de convergência entre o θ -método e o método de spline-integração

Para a integração das Eqs. (1) transformam-se em cada passo nas formas algébricas, a saber:

- em Eq. (4) para θ -método;
- em Eq. (11) para o método de spline-integração.

Com a aplicação posterior do esquema de Newton-Raphson. É conhecido que para este esquema a condição de convergência é:

$$(15) \quad \left\| F_{\eta q} \left(F_{\eta i} \right)_{x_p, x_q} \left[\left\{ \frac{\partial F_{\eta p}}{\partial x_k} \right\}^{-1} \right]^2 \right\| = M < 1; \quad i, k, p, q = 1, \dots, n_s + 1$$

onde, para o caso de um reator adiabático $x_k = \gamma_k, T$ (no θ -método) e $x_k = c_k, T$ (no CK-método); $\| \|$ - símbolo de

norma da matriz; $\left(F_{\eta i} \right)_{x_p, x_q} = \frac{\partial^2 F_{\eta i}}{\partial x_p \partial x_q}$ - tensor das segundas derivadas, $\eta \in \gamma, z, T$ para θ -método; $\eta \in c, z, T$ para

CK-método;

A convergência realiza-se mais rapidamente para menores normas M . Se $M_{CK} < M_{\theta}$ (onde M_{θ} - norma para θ -método e M_{CK} - norma para CK-método) o método de spline-integração em princípio exige um menor número de iterações em cada passo de integração. Então é necessário avaliar e comparar os termos nas normas M_{CK} e M_{θ} . Primeiramente observamos que F_z, F_T e as derivadas:

$$\partial F_z / \partial x_k, \partial F_T / \partial x_k, \frac{\partial^2 F_z}{\partial x_p \partial x_k}, \frac{\partial^2 F_T}{\partial x_p \partial x_k} \quad (16)$$

são iguais para ambos os métodos.

Por exemplo, das Eqs. (7) obtemos:

$$\frac{\partial^2 F_z}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k} = \frac{\partial^2 F_z}{\partial c_q \partial c_k} = -\delta_k^q e^{-\gamma_k}, \quad \frac{\partial^2 F_T}{\partial T \partial \gamma_k} = \frac{\partial^2 F_T}{\partial T \partial c_k} = 0 \quad (17)$$

e das Eqs. (8, 13) deduzimos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_{\gamma i}}{\partial T \partial \gamma_k} = h \cdot (1-s) & \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_k^i - n_{ij}) \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) - \right. \\ & \left. - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) \right] \quad (18) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 F_{ci}}{\partial T \partial c_k} = h \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_k^i - n_{ij}) \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{pj} \Omega_j \left(\frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) \right] \quad (19)$$

Em seguida determinamos as derivadas $\frac{\partial^2 F_{\gamma i}}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k}$. Usando as Eqs. (6) obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_{\gamma i}}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k} &= \frac{\partial}{\partial \gamma_q} \left\{ \delta_i^k + h \cdot (1-s) \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right] \right\} = \\ &= h \cdot (1-s) \frac{\partial}{\partial \gamma_q} \left\{ \delta_i^k e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j - e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} n_{kj} \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right\} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= h \cdot (1-s) \left\{ \delta_i^k \delta_i^q e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j + \delta_i^k e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (-n_{qj}) \Omega_j - \delta_i^q e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} n_{kj} \Omega_j + \right. \\
 &\quad \left. + e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} n_{kj} n_{qj} \Omega_j + \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} n_{qj} \Omega_j \right\} = \\
 &= h \cdot (1-s) \left\{ e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \left(\delta_i^k \delta_i^q - \delta_i^k n_{qj} - \delta_i^q n_{kj} + n_{kj} n_{qj} \right) \Omega_j + \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} n_{qj} \Omega_j \right\} \quad (20)
 \end{aligned}$$

Por analogia usando as Eqs. (12) e considerando que $\frac{\partial \gamma_i}{\partial c_k} = \delta_i^k$ e as derivadas $\frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k}$ são distintas de $\frac{\partial F_{c_i}}{\partial c_k}$ pelos termos δ_i^k , $2\delta_i^k$ e $h(1-s)$, h concluímos que $\frac{\partial^2 F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_q \partial \gamma_k} = (1-s) \frac{\partial^2 F_{c_i}}{\partial c_q \partial c_k}$. Também observando que c_i é menor que γ_i aceitamos $F_{c_i} \leq F_{\gamma_i}$ (Krioukov et al., 2003). Mas pelas Eqs. (6) é fácil constatar que $\frac{\partial F_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} < \frac{\partial F_{c_i}}{\partial c_k}$. No resultado considerando as aplicações acima apresentadas pode-se constatar que $M_\theta > M_{CK}$ até para $h \rightarrow 0$ obtemos $M_\theta = 4(1-s)M_{CK}$, ou seja, o método de spline-integração converge mais rápido do que o θ -método.

5. Conclusão

1. Neste trabalho continua-se a pesquisa comparativa entre o θ -método e o método de spline-integração desenvolvido em trabalhos anteriores (Krioukov et al., 2003; Durigon et al., 2003) com o uso dos autovalores do Jacobiano $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k}$.
2. Baseando nos autovalores calculados durante a integração das Eqs. (1) foram estabelecidos 4 sub-intervalos:
S1 – divisão e recuperação do passo;
S2 – alterações invisíveis com o aumento do passo;
S3 – existência dos autovalores complexos;
S4 – aproximação ao estado estacionário.
3. Foi determinado que o sistema formado pelas Eqs. (1) é essencialmente rígido até $Jt = 10^{+18}$ e não linear. Este sistema pode ter os autovalores positivos (em todo intervalo) e complexos (na etapa S3 onde se realizam as alterações principais do meio reagente).
4. Foi mostrado com o uso das segundas derivadas que o método spline-integração possui a convergência das iterações mais rápida do que o θ -método.

6. References

- Blom, J.G. and Verwer, J.G., 2000, "A Comparison of Integration Methods for Atmospheric Transport-Chemistry Problems", Journal of computational and Applied Mathematics, No. 126, pp. 381-396.
- Durigon, A., Abdulline, A.L., Krioukov, V.G. and Iskhakova, R.L., 2003, "Method of Spline-integration: Application in Chemical Kinetic Equations", Proceedings of the 17th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Vol.1, São Paulo, Brazil.
- Gear C.W., 1971a, "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs New Jersey.
- Gear, C.W., 1971b, "DIFSUB for Solution of Ordinary Differential Equations", Communication of ACM, Vol. 14, No. 3, pp. 185-190.
- Golub, G.H., Van Loan, C.F., 1983, "Matrix Computations", Ed. Johns Hopkins University, Baltimore.
- Kee, R.J., Rupley, F.M., Meeks, E. & Miller J.A., 2000, "CHEMKIN: A Software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics", Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, CA.
- Krioukov, V.G., Iskhakova, R.L., Durigon, A., and Claeysen, J.C.R., 2003, "Application of the Method of Spline-Integration for the Modeling of Combustion Processes", Proceedings of the 24th Iberan Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering", Ouro Preto - MG, Brazil.
- Krioukov, V.G., Naoumov, V.I., Diomin, A.V., Abdulline, A.L. and Trinos, T.V., 1997, "Combustion and Flow in the Units of the Energy Installations: Modeling, Energy, Ecology", Janus, Moscow.
- Lambert, J.D., 1993, "Numerical Methods for Ordinary Differential Systems", John Wiley Sous.
- LEEDS Reaction Kinetics Database, 2000, School of Chemistry, University of Leeds.

- Oran, E.S. and Boris, J.P., 1987, "Numerical Simulation of Reactive Flow", Ed. Elsevier, New York.
- Pirumov, U.G. and Kamsolov, V.N., 1966, "Calculation of Unequilibrium Flow in Nozzles", Bulletin of AC USSR, Mechanics of Liquid and Gas, No. 6, pp.25-33.
- Sallam, S., 2000, "Stable Quadratic Spline Integration Method for Solving Stiff Ordinary Differential Equation", Applied Mathematics and Computation, Vol. 116, No. 3, pp. 245-255.
- Stoer, J and Bulirsch, R., 1980, "Introduction to Numerical Analysis", Ed. Springer Verlag, New York.

THE USE OF UP-DATING EIGENVALUES IN THE INTEGRATION OF THE CHEMICAL KINETICS EQUATIONS

Durigon Ailton

University of Planalto Catarinense - UNIPLAC,
Department of Exact and Technological Sciences
Av. Castelo Branco, 170, PoB 525,
88509-900, Lages, SC - Brazil
e-mail: ailton@uniplac.net

Claeyssen Julio C.R.

University Federal of Rio Grande of the Sul - UFRGS
Department of Pure and Applied Mathematics
Av. Bento Gonçalves, 9500
91509-900, Porto Alegre, RS - Brazil
julio@mat.ufrgs.br

Krioukov Viktor G., Abdulline Airat .L.

Kazan State Technical University - KSTU
Department of Engines
PoB 420111, Karl Marx Street, 10
e-mails: vkrujkov@kai.ru, ala2000@mail.ru

Abstract

The work is dedicated to the numerical solution of the chemical kinetic equations that are employed in the modeling of the combustion processes, represented by ODE's that are stiff and complex. In previous works of the authors it was comprised of traditional θ -method with the spline-integration method for polynomial of second degree. It was shown that the spline-integration method is approximately twice more effective than the traditional method. In the present work for a real media reactant, these methods are analyzed with the use of eigenvalues of Jacobian, obtained in the integration process of the equations. The simulations for investigating reacting media had shown that these equations are very stiff and highly not linear. A cause of the computational volume reduction in the use of spline-integration method was also revealed.

Keywords: mathematical modeling, stiff equations, spline-integration, eigenvalues, combustion.