

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DOS MEIOS REAGENTES COM USO DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A. P. Spilimbergo

UNIJUI – 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

V. G. Krioukov

UETK – Universidade Estatal Técnica de Kazan, Departamento de Motores de Automóveis
Caixa Postal 420111, Rua K. Marx 10, Kazan – Rússia
vkrujkov@kai.ru

M. V. Nikandrova

UETK – Universidade Estatal Técnica de Kazan, Departamento de Motores de Automóveis
Caixa Postal 420111, Rua K. Marx 10, Kazan – Rússia
magnolia11@mail.ru

Resumo. O trabalho enfoca a análise de sensibilidade na modelagem dos processos de combustão em um reator de mistura ideal. O meio reagente gasoso é considerado ao nível da cinética química detalhada. Na pesquisa é utilizada uma nova técnica para o cálculo analítico dos coeficientes de sensibilidade no código RISI. No presente trabalho foram realizadas comparações dos coeficientes de sensibilidade com os dados do código conhecido “Aurora”, do pacote CHEMKIN e foi observada uma concordância satisfatória entre eles. Também foi pesquisado o meio reagente complexo “S + O + H + (N)” e foi estabelecido que o seu mecanismo de reações pode ser classificado em 3 grupos: dois grupos com pequenos coeficientes de sensibilidade (com altas e baixas velocidades das reações) e um grupo de reações “críticas”. É observada também a segurança no cálculo destes coeficientes.

Palavras chave: Combustão, Cinética Química, Modelagem Matemática, Análise de Sensibilidade.

1. Introdução

A análise de sensibilidade da composição e da temperatura em relação as constantes de velocidade das reações químicas é uma importante ferramenta para modelar os processos de combustão e permite:

- avaliar a influência das constantes nas principais características da combustão;
- revelar as reações para as quais é necessário determinar as constantes k_s com erros mínimos;
- otimizar os mecanismos das reações.

A elaboração da técnica da análise de sensibilidade foi iniciada já a dezenas de anos atrás e atualmente existem diferentes pesquisas publicadas sobre esta temática (Oran *et al.*, 1987; Rabitz *et al.*, 1983; Glarborg *et al.* 1986; Brown *et al.*, 1995; etc.). Nestas publicações são consideradas várias abordagens para realizar esta análise e uma das mais eficazes entre elas é o modelo de mistura ideal (Alzueta *et al.*, 2001 e Kee *et al.*, 2000).

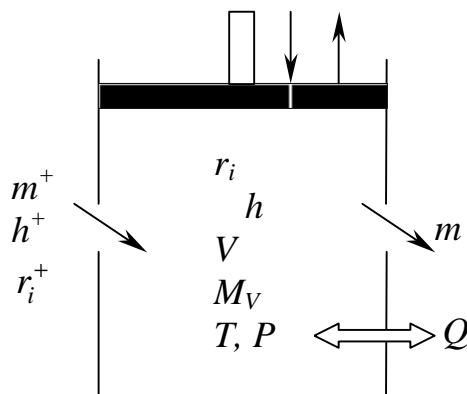


Figura 1. Esquema da combustão no reator R1.

O esquema deste reator (R1) está mostrado na Fig. 1 (onde: \hat{D} – pressão; \hat{O} – temperatura; m^+ , m^- – fluxo na entrada e na saída; r_i^+ , r_i – frações molares do fluxo na entrada e dentro do reator; h^+ , h – entalpias mássicas correspondentes; \dot{I}_v , V – massa e volume do meio reagente dentro do reator; Q – perdas de calor do meio reagente por unidade de massa). No reator R1 se considera que $m^+ = m^-$ e que inicialmente o meio reagente, com parâmetros r_i^o e T_o , está em equilíbrio químico. No andamento da substituição da mistura inicial pelo fluxo de entrada dos reagentes, ocorrem processos de combustão. Estes processos são limitados pelo tempo de permanência (\hat{o}_p), fazendo com que o sistema reagente não esteja mais em equilíbrio químico. Quanto menor o \hat{o}_p maior é o grau do desvio do equilíbrio. A aplicação do esquema R1, devido à propriedade do “desequilíbrio estacionário”, permite mais facilmente (do que, por exemplo, para o reator de deslocamento ideal) determinar a influência de qualquer reação na combustão, nos intervalos pesquisados da temperatura, da pressão e da composição.

A etapa mais importante da análise de sensibilidade é a determinação dos coeficientes de sensibilidade, ou seja, das derivadas:

$$\partial r_i / \partial k_s^+ \text{ e } \partial T / \partial k_s^+ \quad (1)$$

para cada s -ésima reação no estado estacionário do reator R1 (k_s^+ – constante de velocidade de reação, no sentido direto).

Na técnica tradicional de determinação destes coeficientes são calculados dois estados estacionários do reator R1 com valores diferentes de k_s^+ e logo após são calculadas numericamente as derivadas das Eq. (1) (Alzueta *et al.*, 2001 e Kee *et al.*, 2000). Em Spilimbergo *et al.* (2005) foi proposta outra abordagem de determinação dos coeficientes de sensibilidade, baseada no cálculo analítico das derivadas. Considera-se que a nova técnica é mais econômica e segura pois não envolve o incremento Δk_s^+ , que não é de simples determinação, de uma maneira geral, para qualquer reação. No presente trabalho é dada continuidade a pesquisa desta abordagem, verificando e investigando o meio reagente complexo “S + O + H + (N)”.

2. Modelo do reator de mistura ideal

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

- as espécies que entram no reator (os reagentes) misturam-se instantaneamente com o meio reagente, dentro do reator;
- a pressão P no reator durante o andamento da combustão não se altera;
- os fluxos mássicos na entrada e saída de reator são iguais ($m^+ = m^-$);
- o meio reagente submete-se às leis de cinética química detalhada;
- o meio reagente inicial está em equilíbrio químico com os parâmetros r_i^o , T_o e h_o ;
- entre o meio reagente e o meio ambiente ocorre transferência de calor (com fluxo de calor prescrito Q);
- as entalpias mássicas do fluxo (h^+), do meio reagente (h) e do estado inicial (h_o) são ligados entre si ($h_o = h = h^+$) e não se alteram durante da combustão.

As equações da cinética química deste modelo são utilizadas na forma exponencial (Spilimbergo *et al.*, 2005):

$$\frac{dg_i}{dt} = -e^{g_i} \sum_j n_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ m_\Sigma}{m^+ t_p} + \sum_q \sum_j n_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ m_\Sigma}{m^+ t_p} \equiv f_{gi} \quad (2)$$

$$\text{onde: } \Omega_j = k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_p n_{pj} g_p \right); \quad \bar{m}_j = m_j + \sum_p n_{pj} - 1; \quad \tilde{a}_i = - \ln r_i;$$

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

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

n_{is}' , n_{is}'' – coeficientes estequiométricos no conjunto das reações reversíveis.

$$\sum_i n_{is}' B_i \Leftrightarrow \sum_i n_{is}'' B_i; \quad i = 1, \dots, n_c; \quad s = 1, \dots, m_c; \quad (3)$$

onde: \hat{A}_i – símbolo da i -ésima substância; m_j – índice de participação da partícula catalítica M na j -ésima reação ($m_j = 1$ se a partícula M participa da j -ésima reação e caso contrário $m_j = 0$); m_i – massa molecular da i -ésima espécie; n_c –

número de substâncias no meio reagente; $t_p = M_V / m^+$; $m_\Sigma = \sum_i r_i m_i$ – massa molecular média do meio reagente no reator; m_c – número de reações reversíveis no meio reagente.

Nestas equações o conjunto das constantes de velocidade k_j ($j = 1, \dots, 2m_c$) inclui as constantes k_s^+ e k_s^- tanto na direção direta ($j = 1, \dots, m_c$) como na direção inversa ($j = m_c + 1, \dots, 2m_c$) que são ligadas entre si pela fórmula:

$$k_s^- = k_s^+ / K_s \quad s = 1, \dots, m_c. \quad (4)$$

Estas constantes são funções de temperatura e são apresentadas na forma de Arrhenius

$$k_s = A_s T^{n_s} \exp(-E_s / R_o T) \quad (5)$$

onde: A_s , n_s e E_s são parâmetros constantes.

A dedução das Eq. (2) é apresentada em Spilimbergo *et al.* (2005). A equação de energia é utilizada na forma algébrica (Krioukov *et al.*, 1997) considerando que $h_o = h$:

$$F_T \equiv T - T_{rf} - \sum_i \left(h m_i - H_i^{rf} \right) r_i / \sum_i C_{pi}^{rf} r_i = 0 \quad (6)$$

onde

$$h = \frac{\sum_i H_i r_i}{\sum_i m_i r_i} \quad i = 1, \dots, n_c \quad (7)$$

sendo: H_i a entalpia molar de i -ésima espécie, que é função de temperatura e habitualmente apresentada na forma polinomial (Gordon *et al.*, 1971). Para diminuir o volume computacional, a entalpia H_i é apresentada por um conjunto de funções lineares:

$$H_i = H_i^{rf} + C_{pi}^{rf} (T - T_{rf}) \quad (8)$$

onde o índice “ rf ” corresponde aos pontos de referência e C_{pi}^{rf} é o calor específico molar da i -ésima substância, com pressão constante.

Assim, o modelo de reator R1 é descrito pelas Eq. (2) – (7) com as incógnitas g_i e T , e é necessário determinar a evolução destas incógnitas até o estado estacionário que praticamente ocorre para um tempo $t_f \approx 10t_p$.

As Equações (2) são rígidas e para resolvê-las é necessário utilizar um dos métodos numéricos implícitos com uso do Jacobiano. No algoritmo de cálculo é aplicado o método de spline-integração (Durigon *et al.*, 2003) que é mais econômico em comparação com o método conhecido (Oran *et al.*, 1987). De acordo com este algoritmo foi criado um código “RIS1”, que é invariante em relação aos meios reagentes como o código semelhante “Aurora”, do pacote NÁÁIÉIN (Kee *et al.*, 2000).

3. Cálculo dos coeficientes de sensibilidade

A análise de sensibilidade para o estado estacionário da mistura reagente é realizada quando as partes direitas das Eq. (2) são zeradas. Os parâmetros para quais se executa esta análise são somente k_s^+ ($s = 1, \dots, m_c$), pois as constantes das direções inversas das reações são calculadas pelas Eq. (4) e não são parâmetros independentes. Neste caso os coeficientes de sensibilidade (Glarborg *et al.*, 1986):

$$R_{is} = \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln k_s^+} = - \frac{k_s^+ \partial g_k}{\partial k_s^+} \quad \text{e} \quad R_{Ts} = \frac{\partial \ln T}{\partial \ln k_s^+} = \frac{k_s^+ \partial T}{T \partial k_s^+} \quad (9)$$

são determinados pela resolução do sistema (Eq. (10)), m_c vezes:

$$A \cdot X_s = B_s \quad (10)$$

onde

$$A = \begin{Bmatrix} \frac{\partial f_{g_i}}{\partial \mathbf{g}_k} & \frac{\partial f_{g_i}}{\partial T} \\ \frac{\partial F_T}{\partial \mathbf{g}_k} & \frac{\partial F_T}{\partial T} \end{Bmatrix} \quad B_s = \begin{Bmatrix} -k_s^+ \frac{\partial f_{g_i}}{\partial k_s^+} \\ -k_s^+ \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} \end{Bmatrix} \quad i, k = 1, \dots, n_c; \quad s = 1, \dots, m_c \quad (11)$$

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

Daqui são determinados:

$$R_{is} = -X_{is} \quad \text{e} \quad R_{Ts} = X_{Ts}/T \quad i = 1, \dots, n_c. \quad (12)$$

O principal momento que caracteriza a técnica do cálculo dos coeficientes R_{is} e R_{Ts} , é a determinação analítica da matriz \hat{A} e dos vetores \hat{A}_s , cuja dedução detalhada é apresentada em Spilimbergo *et al.* (2005), pelas fórmulas

$$\frac{\partial f_{g_i}}{\partial \mathbf{g}_k} = -d_i^k e^{g_i} \left(\sum_j \mathbf{n}_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mathbf{m}_\Sigma}{\mathbf{m}^+ \mathbf{t}_p} \right) + e^{g_i} \left(\sum_j \mathbf{n}_{ij} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mathbf{m}_k r_k}{\mathbf{m}^+ \mathbf{t}_p} \right) - \sum_q \left(\sum_j \mathbf{n}_{qj} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_q^+ \mathbf{m}_k r_k}{\mathbf{m}^+ \mathbf{t}_p} \right) \quad (13)$$

$$\frac{\partial f_{g_i}}{\partial T} = e^{g_i} \left(\sum_j \mathbf{n}_{ij} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} \right) - \sum_q \sum_j \mathbf{n}_{qj} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} \quad (14)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \mathbf{g}_k} = \left[\left(h \mathbf{m}_k - H_k^{rf} \right) r_k - C_{pk}^{rf} r_k (T - T_{rf}) \right] / \sum_q C_{pq}^{rf} r_q \quad (15)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial T} = 1; \quad \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} = 0 \quad (16)$$

$$B_{is} = (\Omega_s - \Omega_{s+mc}) \cdot \left(e^{g_i} \mathbf{n}_{is} - \sum_q \mathbf{n}_{qs} \right); \quad B_{Ts} = 0. \quad (17)$$

4. Verificação dos coeficientes de sensibilidade

No algoritmo, a verificação do cálculo dos coeficientes R_{is} e R_{Ts} , foi realizada pela comparação com os mesmos coeficientes obtidos numericamente (Kee *et al.*, 2000) para as mesmas condições, a saber: o meio reagente “H + O + (N)” descrito por 8 espécies (O, O₂, H, H₂, OH, HO₂, H₂O, H₂O₂) e 19 reações, apresentadas na Tab. 1, onde símbolos e números entre “/ /” (barras) significam a espécie e o seu fator catalítico. Por exemplo, na reação 9 o fragmento “/H₂O/21/” significa que a espécie H₂O é 21 vezes mais eficaz do que a partícula comum M. Outros dados iniciais foram: $r_{O_2}^+ = 0,13051$; $r_{H_2}^+ = 0,31324$; $r_{N_2}^+ = 0,55625$; as concentrações das substâncias de entrada restantes foram negligenciadas ($r_i = 10^{-15}$); a temperatura dos reagentes na entrada do reator (T^+) foi 298K; $P = 1$ atm; $t_p = 0,3 \cdot 10^{-4}$ s. Os resultados do cálculo para o estado estacionário obtidos pelo código “Aurora” (Kee *et al.*, 2000) e RIS1 estão mostrados na Tab. 2.

Observa-se que ambos os códigos possuem resultados bastante próximos se for considerado que:

- os modelos matemáticos usados em “Aurora” e em RIS1 são diferentes. O código “Aurora” utiliza as equações da cinética química na forma tradicional e a equação de energia na forma diferencial. Enquanto que no código RIS1 são aplicadas as Eq. (2)-(7);
- as bases de dados para as espécies também são diferentes. O código RIS1 é apoiado na base de Alemassov *et al.* (1971), e o “Aurora” na base de Gordon *et al.* (1971).

A comparação dos coeficientes de sensibilidade é mostrada na Tab. 3. Os coeficientes R_{is} e R_{Ts} com valores $|R_{is}| < 0,01$ e $|R_{Ts}| < 0,01$ foram omitidas. Pode-se considerar uma boa concordância entre os dados obtidos por ambos os códigos.

Tabela 1. Mecanismo de reações usado para o meio “H + O + (N)”.

Nº	Reações	lg A_s	n_s	E_s
1	H+O2=O+O1H1	16,707	-0,82	16510
2	H2+O=H+O1H1	10,255	1,00	8830
3	H2+O1H1=H2O1+H	9,079	1,30	3630
4	O1H1+O1H1=H2O1+O	8,778	1,30	0
5	H+O1H1+M=H2O1+M H2O1 / 20	23,875	-2,60	0
6	O2+M=O+O+M	11,279	0,50	95560
7	H2+M=H+H+M H2O1 / 6 / H / 2 / H2 / 3	12,342	0,50	92600
8	H2+O2=O1H1+O1H1	13,230	0,00	47780
9	H+O2+M=H1O2+M H2 / 3 / H2O1 / 21 / O2 / 0 / N2 / 0	18,322	-1,00	0
10	H+O2+O2=H1O2+O2	19,826	-1,42	0
11	H+O2+N2=H1O2+N2	19,826	-1,42	0
12	H1O2+H=H2+O2	13,398	0,00	700
13	H1O2+H=O1H1+O1H1	14,398	0,00	1900
14	H1O2+O=O1H1+O2	13,681	0,00	1000
15	H1O2+O1H1=H2O1+O2	13,699	0,00	1000
16	H1O2+H1O2=H2O2+O2	12,301	0,00	0
17	H2O2+M=O1H1+O1H1+M	17,079	0,00	45500
18	H2O2+H=H1O2+H2	12,230	0,00	3750
19	H2O2+O1H1=H2O1+H1O2	13,000	0,00	1800

Tabela 2. Comparação de estados estacionários calculados pelos códigos “Aurora” e RIS1.

Código	T_f	r_O	r_{O2}	r_H	r_{H2}	r_{OH}	r_{HO2}	r_{H2O}	r_{H2O2}
Aurora	1429	$0,632 \cdot 10^{-2}$	$0,263 \cdot 10^{-1}$	$0,616 \cdot 10^{-1}$	$0,872 \cdot 10^{-1}$	$0,565 \cdot 10^{-2}$	$0,126 \cdot 10^{-4}$	0,2156	$0,192 \cdot 10^{-4}$
RIS1	1426	$0,619 \cdot 10^{-2}$	$0,262 \cdot 10^{-1}$	$0,620 \cdot 10^{-1}$	$0,867 \cdot 10^{-1}$	$0,630 \cdot 10^{-2}$	$0,117 \cdot 10^{-4}$	0,2152	$0,173 \cdot 10^{-4}$

5. Determinação dos coeficientes de sensibilidade para o meio reagente “S + O + H + (N)”

Atualmente são publicados numerosos trabalhos sobre a combustão no meio “S + O + H + (N)”, o que mostra a importância deste problema. É estabelecido que o mecanismo de combustão das espécies que contém enxofre (S) é bastante complexo e inclui até 30 substâncias e 130 reações. Este mecanismo se encontra em trabalhos como por exemplo Alzueta *et al.*(2001) e LEEDS (2005). Assim, existe o problema de otimizar este mecanismo, ou seja, “reduzi-lo sem perda considerável da precisão de previsão” e, a aplicação da análise de sensibilidade pode ajudar a resolver este problema.

Mas primeiramente é interessante verificar a possibilidade do código RIS1 dominar um meio tão complexo como o “S + O + H + (N)”, no sentido de segurança na obtenção dos resultados. Para isso usando o mecanismo de LEEDS (2005,) foi realizada uma série de cálculos pelo código “RIS1” considerando 27 espécies e 121 reações.

Os dados iniciais foram: $r_{O2}^+ = 0,1842$; $r_{H2S}^+ = 0,1228$; $r_{N2}^+ = 0,6930$ (mistura estequiométrica); $P = 1\text{atm}$; a composição inicial no reator foi considerada em equilíbrio químico com as temperaturas no intervalo $T_o = 1200K, \dots, 2000K$ e com o tempo de permanência $\delta_p = 10^{-4}s, \dots, 1s$.

Para todas as variantes do cálculo, o código RIS1 mostrou segurança de obtenção dos coeficientes de sensibilidade exceto nos casos do término da combustão, quando a temperatura do meio reagente foi menor que 400K. Um dos resultados (variante V1 com $T_o = 1600K$; $\delta_p = 1s$; $T^+ = 298K$; $Q = 670kJ/kg$) está mostrado nas Tab. 4, 5a e 5b. Devido a grande quantidade de coeficientes de sensibilidade das Tab. 5a e 5b foram excluídos:

- as colunas das espécies (H_2S_2 , H_2SO , H_2O_2S , HO_3S , H_2O_2 , N) cujas frações molares foram pequenas ($r_i < 10^{-8}$);
- as colunas com os coeficientes R_{N2} e R_{Ts} devido aos seus pequenos valores (somente $R_{T48} = 0,01$);

- as linhas das reações com $R_{is} < 10^{-2}$.

Tabela 3. Comparação dos coeficientes R_{is} e R_{Ts} , calculados pelos códigos "Aurora" e RIS1.

Nº	Reações	Código	Coeficientes de Sensibilidade								
			O	O ₂	H	H ₂	OH	HO ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	T _f
1	H+O ₂ =O+OH1	RIS1	0,44	-0,32	0,09	-0,18	0,34	-0,34	0,06	0,39	0,02
		Aurora	0,41	-0,29	0,09	-0,17	0,31	-0,31	0,05	0,37	0,02
2	H ₂ +O=H+O1H1	RIS1	-0,13	-0,09	0,05	-0,08	0,13	-0,11	0,02	0,11	0,01
		Aurora	-0,14	-0,10	0,06	-0,08	0,14	-0,12	0,03	0,12	0,02
3	H ₂ +O1H1=H ₂ O1+H	RIS1	0,01	-0,15	0,09	-0,12	-0,06	-0,15	0,04	-0,21	0,01
		Aurora	0,03	-0,15	0,10	-0,13	-0,08	-0,16	0,04	-0,24	0,01
4	O1H1+O1H1=H ₂ O1+O	RIS1	-0,03	-0,01	-	-0,01	0,03	-0,01	-	0,03	-
		Aurora	-0,02	-	-	-	0,02	-	-	0,02	-
5	H+O1H1+M=H ₂ O1+M	RIS1	-0,05	-0,05	-0,06	-0,01	0,05	-0,13	0,02	-0,07	0,03
		Aurora	-0,04	-0,04	-0,06	-	0,05	-0,11	0,02	-0,08	0,03
7	H ₂ +M=H+H+M	RIS1	-0,06	-0,04	-0,09	0,01	0,07	-0,14	0,02	-0,06	0,04
		Aurora	-0,06	-0,04	-0,09	-	0,07	-0,14	0,02	-0,07	0,05
9	H+O ₂ +M=H1O ₂ +M	RIS1	-	-0,13	-0,05	-0,05	0,18	0,59	0,03	0,06	0,05
		Aurora	-	-0,14	-0,05	-0,06	0,19	0,58	0,04	0,05	0,05
11	H+O ₂ +N ₂ =H1O ₂ +N ₂	RIS1	-	-0,03	-0,01	-0,01	0,03	0,12	0,01	0,01	0,01
		Aurora	-	-0,03	-	-0,01	0,04	0,11	-	-	0,01
12	H1O ₂ +H=H ₂ +O ₂	RIS1	-0,01	0,01	-0,01	0,01	-0,02	-0,11	-	-0,02	-
		Aurora	-	0,02	-	-	-0,02	-0,11	-	-0,02	-
13	H1O ₂ +H=O1H1+O1H1	RIS1	0,01	-0,02	0,01	-0,01	0,02	-0,85	-	0,02	-
		Aurora	0,01	-0,02	-	-0,01	0,02	-0,85	-	0,02	-
14	H1O ₂ +O=O1H1+O ₂	RIS1	-	-	-	-	-	-0,02	-	-	-
		Aurora	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	H1O ₂ +O1H1=H ₂ O1+O ₂	RIS1	-	-	-	-	-	-0,02	-	-	-
		Aurora	-	-	-	-	-	-0,02	-	-	-
17	H ₂ O ₂ +M=O1H1+O1H1+M	RIS1	-	-	-	-	-	0,01	-	0,83	-
		Aurora	-	-	-	-	-	-	-	0,82	-
18	H ₂ O ₂ +H=H1O ₂ +H ₂	RIS1	-	-	-	-	-	-	-	-0,36	-
		Aurora	-	-	-	-	-	-	-	-0,37	-
19	H ₂ O ₂ +O1H1=H ₂ O1+H1O ₂	RIS1	-	-	-	-	-	-	-	-0,43	-
		Aurora	-	-	-	-	-	-	-	-0,40	-

Obs.: As reações 6, 8, 10 e 16, com valores $|R_{is}| < 0,01$ e $|R_{Ts}| < 0,01$, não são apresentadas.

Tabela 4. Características do estado estacionário no reator (variante V1).

T	S	S ₂	H	H ₂	O	O ₂
1572	0,272.10 ⁻⁵	0,1664.10 ⁻³	0,2891.10 ⁻⁴	0,2524.10 ⁻²	0,2917.10 ⁻⁵	0,232.10 ⁻²
N ₂	H ₂ O	OH	HO ₂	HS	H ₂ S	SO
0,7369	0,1278	0,7720.10 ⁻⁴	0,221.10 ⁻⁶	0,7538.10 ⁻⁴	0,1923.10 ⁻³	0,7096.10 ⁻³
SO ₂	HS ₂	SO ₃	HO ₂ S	HOS	HSO	H ₂ OS
0,1292	0,1216.10 ⁻⁶	0,1015.10 ⁻⁵	0,9052.10 ⁻⁶	0,3771.10 ⁻⁶	0,5194.10 ⁻⁵	0,6833.10 ⁻⁷

Obs.: As substâncias com frações molares $r_i < 10^{-8}$ não são mostradas.

Analisando as Tabelas 5a e 5b pode-se fazer as seguintes observações:

- os valores pequenos de R_{is} mostram que a alteração das constantes k_s^+ não influi nas características do meio reagente. Por exemplo, o valor $R_{is} = 10^{-3}$ significa que a alteração de k_s^+ em 2,73 vezes provoca alteração relativa a r_i em 0,1%. Isto pode ocorrer em dois casos:
 - quando as velocidades das direções direta (W^+) e inversa (W^-) da s -ésima reação são muito pequenas ou então,
 - quando estas velocidades são muito altas;
- em ambos os casos pode-se considerar que na determinação da constante k_s^+ são admitidos erros consideráveis (10,...,100 vezes), mas isto não significa ainda que a s -ésima reação deva ser excluída do mecanismo. É necessário avaliar também os valores W^+ e W^- . Se estes valores forem pequenos, a reação pode ser excluída;

c) os altos valores de R_{is} e R_T significam que a s -ésima reação é “crítica”, ou seja, a alteração k_s^+ influi essencialmente nas características da combustão e então a constante k_s^+ deve ser determinada com erro mínimo;

d) na variante V1 (Tab. 5a e 5b) somente uma reação influi na temperatura T_f ($R_{Ts} = 0,01$ para $s = 48$) o que conduz à avaliação:

$$\frac{\partial \ln T}{\partial \ln k_{48}^+} = 0,01 \rightarrow \frac{\Delta T}{T} = 0,01 \cdot \Delta \ln k_{48}^+ \rightarrow \Delta T = 16K \text{ e } T_f = 1600K \text{ (se } \Delta \ln k_{48}^+ = 1)$$

ou seja, o erro em 2,73 vezes pela constante de velocidade k_{48}^+ provoca o erro na temperatura $\Delta T = 16K$;

Tabela 5a. Coeficientes de sensibilidade R_{is} (espécies S, S₂, H, H₂, O, O₂, H₂O, OH, HO₂) para a variante V1.

Nº	Reações	S	S2	H	H2	O	O2	H2O1	O1H1	H1O2
1	H2S1+M=H2+S+M	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	H2S1+S1O2=H2+S+S1O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	H2S1+H2O1=H2+S+H2O1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	H2S1+H=H1S1+H2	-0,07	0,80	-0,57	-0,03	-0,25	0,10	-	-0,41	-0,01
5	H2S1+O=H1S1+O1H1	-	0,04	-	-	-0,03	-	-	-	-
6	H2S1+O1H1=H1S1+H2O1	-	0,12	-0,08	-0,02	-0,04	-	-	-0,07	-
7	H2S1+S=H1S1+H1S1	0,02	-0,12	-	0,02	0,02	-	-	-	-
8	H2S1+S=H1S2+H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	S+H2=H1S1+H	0,06	-0,18	-0,15	0,04	-	0,01	-	-0,14	-0,01
10	H1S1+O=S1O1+H	-0,06	-0,06	-	0,05	-0,07	0,01	-	-0,04	0,03
11	H1S1+O1H1=H2O1+S	0,08	-0,16	-0,13	-	-	-	-	-0,13	-0,02
13	H1S1+O2=H1S1O1+O	-	-0,12	0,03	-0,02	0,03	-0,04	-	0,05	-0,04
14	S+O1H1=S1O1+H	-0,02	-	-	0,01	-	-	-	-	-
15	S+O2=S1O1+O	-0,07	-0,17	0,09	-0,02	0,05	-0,05	-	0,09	-0,05
16	2H1S1=S2+H2	-0,06	0,49	0,06	-0,03	0,05	0,03	-	0,08	0,03
17	H1S1+S=S2+H	-	-0,02	-	-	-	-	-	-	-
19	S2+H+M=H1S2+M	-	-0,03	-	-	-	-	-	-	-
20	S2+O=S1O1+S	0,05	-0,46	-0,06	0,04	-0,06	-0,02	-	-0,09	-0,02
21	H1S2+H=S2+H2	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-
23	H1S2+O1H1=S2+H2O1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	S1O1+H+M=H1S1O1+M	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	S1O1+O1H1=S1O2+H	-0,19	0,07	0,02	0,19	-0,08	0,10	-	-0,17	0,17
48	S1O1+O2=S1O2+O	-0,40	-1,42	0,68	-0,24	0,48	-0,51	-	0,82	-0,51
49	2S1O1=S1O2+S	-0,20	-0,29	0,16	0,04	0,07	-0,04	-	0,09	-
52	H1S1O1+H=H2O1+S	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
55	H1S1O1+H=S1O1+H2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
57	H1S1O1+O=S1O2+H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
59	H1S1O1+O=H1O1S1+O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	H1S1O1+O=O1H1+S1O1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	H1S1O1+O1H1=H1O2S1+H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
63	H1S1O1+O1H1=S1O1+H2O1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
64	H1S1O1+O2=S1O2+O1H1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65	H2O1S1=H1S1+O1H1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
66	H2O1S1=H2O1+S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
69	H+S1O2+M=H1O2S1+M	-	-	-	-	-	-	-	-	-
71	H1O2S1+H=S1O2+H2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
73	H1O2S1+O1H1=S1O2+H2O1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
77	H1S1O2+O2=H1O2+S1O2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
78	S1O2+H+M=H1S1O2+M	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90	S+O1H1+H1S1+O	0,06	-0,04	-0,08	-0,01	-0,20	-	-	-0,07	-0,02
91	H1S1+O2=S1O1+O1H1	-0,02	-0,08	0,03	-	-	-0,02	-	0,03	-0,02
94	H+O2=O+O1H1	-0,02	-0,35	0,15	-0,13	0,14	-0,16	-	0,25	-0,18
95	H2+O=H+O1H1	-	0,02	0,01	-	-0,03	-	-	0,01	-
96	H2+O1H1+H2O1+H	0,09	0,01	0,05	-0,12	-	-0,06	-	-0,02	-0,03
97	O1H1+O1H1=H2O1+O	-0,04	0,31	0,12	-0,05	-0,43	-	-	0,17	-
111	H+O2+H2O1=H1O2+H2O1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,85
113	H1O2+H=H2+O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,07
114	H1O2+H=O1H1+O1H1	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,47
116	H1O2+O1H1=H2O1+O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,32

Obs.: Na Tab. 5a os valores onde $|R_{is}| < 10^{-2}$, são substituídos por “-”.

e) a mesma reação possui influi consideravelmente nas concentrações dos reagentes (H_2S e O_2) e nas concentrações das substâncias intermediárias (até $R_{i48} > 1$). Por exemplo, tem-se: $R_{S_2 48} = \frac{\partial \ln r_{S_2}}{\partial \ln k_{48}^+} = -1,42$, então o aumento da k_{48}^+ em 2,73 vezes ($\Delta \ln k_{48}^+ = 1$) provoca a redução de r_{S_2} em: $dr_{S_2} = \Delta \ln r_{S_2} = (\ln r_{S_2}'' - \ln r_{S_2}') = -1,42$, ou seja, a redução de r_{S_2} em 4,14 vezes.

Tabela 5b. Coeficientes de sensibilidade R_{is} (espécies HS, H_2S , SO, SO_2 , HS_2 , SO_3 , HO_2S , HOS, HSO, H_2OS , HSO_2), para a variante V1.

Nº	H1S1	H2S1	S1O1	S1O2	H1S2	S1O3	H1O2S1	H1O1S1	H1S1O1	H2O1S1	H1S1O2
1	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
4	0,28	-0,08	-0,04	-	0,54	0,14	0,66	0,62	0,67	-0,05	-0,57
5	0,01	-	-	-	0,01	-	0,02	0,01	0,02	-	-
6	0,04	-0,02	-	-	0,08	0,01	0,08	0,08	0,09	-	-0,08
7	-0,07	0,04	0,01	-	-	-	-0,05	-0,07	-0,07	0,02	-
8	-	-	-	-	-0,14	-	-	-	-	-	-
9	-0,15	0,11	0,03	-	0,17	0,01	-	-0,05	-0,05	0,05	-0,15
10	-0,05	-	-0,01	-	-0,07	-0,05	-0,06	-0,06	-0,05	-0,06	-
11	-0,14	0,08	0,04	-	0,15	-	-0,03	-0,06	-0,06	0,06	-0,12
13	-0,05	-0,05	-	-	-0,10	0,02	0,40	0,55	0,54	-	0,03
14	-	-	-	-	-0,02	-0,01	-0,01	-	-	-0,02	-
15	-0,05	-0,10	-0,02	-	-0,23	0,01	-0,10	-0,12	-0,13	-0,07	0,09
16	-0,08	-0,09	-0,04	-	-	0,02	-0,07	-0,08	-0,09	-0,06	0,06
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-0,26	-	-	-	-	-	-
20	0,05	0,09	0,04	-	-	-0,03	0,04	0,05	0,07	0,04	-0,06
21	-	-	-	-	-0,11	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	-0,02	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-	0,02	0,03	0,03	-	-
47	0,05	0,05	-0,14	-	-0,09	-0,20	-0,08	0,03	0,05	-0,17	0,03
48	-0,45	-0,85	-0,32	-	-1,77	0,22	-0,79	-0,99	-1,10	-0,47	0,67
49	-0,08	-0,17	0,04	-	-0,46	-0,07	-0,21	-0,19	-0,20	-0,20	0,16
52	-	-	-	-	0,02	-	-0,27	-0,37	-0,37	-	-
55	-	-	-	-	-	-	-0,07	-0,09	-0,09	-	-
57	-	-	-	-	-	-	-0,02	-0,02	-0,02	-	-
59	-	-	-	-	-	-	-	0,21	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-0,03	-0,04	-0,03	-	-
62	-	-	-	-	-	-	0,66	-0,04	-0,04	-	-
63	-	-	-	-	-	-	-0,05	-0,07	-0,07	-	-
64	-	-	-	-	-	-	-0,02	-0,03	-0,03	-	-
65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-
66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,04	-
69	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-	-	-
71	-	-	-	-	-	-	-0,74	-	-	-	-
73	-	-	-	-	-	-	-0,07	-	-	-	-
77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,03
78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04
90	-0,12	0,05	0,03	-	0,13	0,01	-0,02	-0,09	-0,05	0,05	-0,08
91	-0,04	-0,04	-	-	-0,09	-	-0,05	-0,06	-0,06	-0,03	0,03
94	-0,12	-0,21	-0,02	-	-0,36	0,13	-0,15	-0,24	-0,27	-0,04	0,14
95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01
96	-	-0,06	0,06	-	-	-0,07	-0,11	-0,07	-0,07	0,07	0,05
97	0,06	-0,10	-0,04	-	-0,09	0,05	0,04	-0,05	0,04	-0,04	0,12
111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
116	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Obs.: Na Tab. 5b os valores onde $|R_{is}| < 10^{-2}$, são substituídos por “-”.

6. Conclusões

1. No resultado da comparação com os dados do código “Aurora” foi verificada uma nova técnica de cálculo dos coeficientes de sensibilidade (código RIS1). A comparação mostrou uma boa concordância entre os coeficientes determinados por ambos os códigos.
2. Para o meio reagente complexo “S + O + H + (N)” foram determinados pelo código RIS1 os coeficientes R_{is} e R_{T_s} (nas condições do reator de mistura ideal) em amplos intervalos de temperatura e tempo de permanência. Os cálculos mostraram alta segurança no cômputo dos coeficientes de sensibilidade.
3. No mecanismo de combustão das espécies do enxofre, do ponto vista da análise de sensibilidade, têm-se três tipos de reações:
 - com pequenos valores R_{is} e altas velocidades de reações W_s^+ ou W_s^- , onde as constantes de velocidade podem ser determinadas com erros notáveis;
 - com pequenos valores R_{is} e baixas velocidades de reações W_s^+ ou W_s^- , onde as constantes de velocidade também podem ser determinadas com erros notáveis e estas reações podem ser eliminadas do mecanismo;
 - com consideráveis valores R_{is} (reações críticas), onde as constantes de velocidade necessitam serem determinadas com alta precisão, pois essas reações influem essencialmente nas características da combustão.

7. Referências

- Alemassov, V. E., Dregalin, A. F. e Tishin, A. P., 1971, “Propriedades Termodinâmicas e Termofísicas dos Produtos de Combustão”, Guia, Vol. 1, VINITI, Moscou, Rússia.
- Alzueta, M. U., Bilbao, R. e Glarborg, P., 2001, “Inhibition and Sensitization of Fuel Oxidation by SO₂”, Combustion and Flame, Vol. 127, pp. 2234-2251.
- Brown, R. C., Kolb, C. E., Yetter, R. A. e Dryer, F. L., 1995, “Kinetic Modelling and Sensitivity Analysis for B/H/O/C/F Combination Systems”, Combustion and Flame, Vol. 101, pp. 221-238.
- Durigon, A., Abdulline, A. L., Krioukov, V. G. e 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.
- Glarborg, P., Miller, J. A. e Kee, R. J., 1986, “Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors”, Combustion and Flame, Vol. 65, pp. 177-202.
- Gordon, S., McBride, B. J., 1971, “NASA SP-273 Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations”, NASA, Washington, 245 p.
- Kee, R. J., Rupley, F. M., Meeks, E. 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., Naoumov, V. I., Abdullin, A. L., Demin, A. V. e Trinos, T. V., 1997, “Combustion and Flow in Propulsion and Power Generation Systems: Modeling, Energy, Ecology”, Yanus, Moscow, Rússia, 304 p.
- “LEEDS Reaction Kinetics Database”, 2005, School of Chemistry, University of Leeds.
- Oran, E. S. e Boris, J. P., 1987, “Numerical Simulation of Reactive Flow”, Ed. Elsevier, New York.
- Rabitz, H., Kramer, M. e Dacol, D., 1983, “Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics”, Ann. Rev. Phys. Chem., Vol. 34, pp. 419-461.
- Spilimbergo, A. P., Krioukov, V. G. e Iskhakova, R. L., 2005, “Análise de Sensibilidade do Mecanismo de Reações Usando o Modelo do Reator de Mistura Ideal”, Proceedings of XXVI CILAMCE, Guarapari - ES, Brasil.

NUMERICAL RESEARCH OF A REACTING MIXTURE WITH USE OF THE SENSITIVITY ANALYSIS

A. P. Spilimbergo

Regional University of Northwest of the State of Rio Grande do Sul – UNIJUÍ – Department of Physics, Statistics and Mathematics, Mail Box 560 – Ijuí, RS – 98700-000
patspi@unijui.tche.br

V. G. Krioukov

Kazan State University – UETK – Department of Engines of Automobiles, Mail Box 420111, K. Marx Street, 10 - Kazan, Russia
vkrujkov@kai.ru

M. V. Nikandrova

Kazan State University – UETK – Department of Engines of Automobiles, Mail Box 420111, K. Marx Street, 10 - Kazan, Rússia

magnolia11@mail.ru

Abstract. The problem of the sensitivity analysis at combustion modeling processes in reactor of ideal mixture is considered. The reagent gaseous medium is considered at the level of the chemical kinetics. In the research a new technique was used for the analytical calculation of the sensitivity coefficients in the code RIS1. In paper is presented the comparison of sensitivity coefficients with the data of the “Aurora” code of a package CHEMKIN and a satisfactory agreement was observed among the codes. It also was considered complex reacting system $S + O + H + (N)$ and was established, that mechanism of reactions can be classified in 3 groups: two groups with small sensitivity coefficients (with high and low reactions rate) and one group of “critical” reactions. Besides, is noted safety in the analytical calculation these coefficients.

Keywords: Combustion, Chemical Kinetics, Mathematical Modeling, Sensitivity Analysis