

Modelagem da concentração das espécies existentes na combustão do metanol via mecanismo reduzido e uma análise numérica via método Rosenbrock

Letícia Machado Kaufmann¹

Guilherme Jahnecke Weymar²

Régis Sperotto de Quadros³

Resumo

As emissões veiculares tem uma contribuição significativa na poluição atmosférica. Assim, muitos estudos estão sendo desenvolvidos com a finalidade de reduzir a emissão dos gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Uma alternativa é a utilização do biocombustível metanol, visto que este possui uma cadeia bem detalhada e um grande número de reações químicas. Esses modelos de combustão apresentam um grau de rigidez elevado, o que dificulta a resolução numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias envolvidas nesse processo. Para modelar as concentrações das espécies químicas existentes na combustão do metanol, este trabalho, apresenta uma estratégia para se obter mecanismos cinéticos reduzidos aplicando as hipóteses de estado estacionário e de equilíbrio parcial. O mecanismo reduzido do metanol obtido nesse processo será verificado utilizando uma análise assintótica. Para a resolução de equações diferenciais ordinárias, aplica-se o método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios. Ainda, usa-se de um controle adaptativo de incremento temporal e parâmetros específicos para garantir a L-estabilidade do método. O método Rosenbrock é utilizado afim de obter melhores informações sobre o processo de combustão.

Palavras-chave: Mecanismo reduzido. Combustão. Metanol. Rosenbrock.

Introdução

Os biocombustíveis são originários de biomassa renovável que podem ou não substituir os combustíveis oriundos de petróleo e gás natural. A biomassa é tida como qualquer material orgânico que pode ser utilizado para algum tipo de produção de energia e é uma alternativa econômica e ambiental para reduzir a queima dos combustíveis fósseis. O emprego de metanol, etanol e outros combustíveis derivados de biomassa, vêm encontrando um mercado crescente como consequência de políticas econômicas ou de esforços em prol da redução da poluição atmosférica, causada por emissões veiculares. Uma ação importante e conhecida para essa redução de poluição é o Protocolo de Kyoto que tem como objetivo firmar acordos e discussões internacionais para conjuntamente estabelecer metas de redução na emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, principalmente por parte dos países industrializados, além de criar formas

¹Mestranda em Modelagem Matemática na Universidade Federal de Pelotas.

de desenvolvimento de maneira menos impactante àqueles países em pleno desenvolvimento (FREITAS,2018).

São muitas as vantagens de se usar biocombustíveis, tais como: redução da poluição com a sua queima e processamento; podem ser cultivados e, assim sendo renováveis; geram empregos em sua cadeia produtiva; minimizam a dependência em relação aos combustíveis fósseis; além de elevar os índices de exportações do país, favorecendo a balança comercial. No entanto, existem algumas desvantagens, como a necessidade de amplas áreas agricultáveis, podendo intensificar o desmatamento pela expansão da fronteira agrícola; pressão sobre o preço dos alimentos, que podem ter sua produção diminuída para dar lugar à produção de biomassa; entre outros fatores.

O metanol ou álcool metílico é um dos principais compostos do grupo orgânico dos alcoóis. Sua fórmula molecular é CH_3OH , ele possui ponto de fusão igual a $-97^\circ C$ e ponto de ebulição de $64,7^\circ C$. Durante muitos anos, essa substância foi obtida unicamente pela destilação da madeira a seco e na ausência de ar, o que tornou o metanol conhecido como álcool de madeira. Atualmente a substância é obtida sinteticamente a partir do monóxido de carbono (processo carboquímico) ou por oxidação controlada do metano (processo petroquímico). Sua solubilidade em água é infinita, pois, por possuir moléculas pequenas, como o grupo OH , grupo característico dos alcoóis, suas moléculas formam ligações de hidrogênio com a água (JOVELINO, 2015).

Espécies como o metanol possuem cadeias bem detalhadas, com grande número de reações e de variáveis. Esses modelos produzidos por cinéticas químicas das reações, quando feitas com mecanismos muito detalhados têm difícil resolução, por conta da existência de radicais altamente reativos, o que leva a rigidez do sistema de equações. Logo, se faz necessária desenvolver mecanismos reduzidos com menor número de variáveis e com rigidez moderada, mantendo boa precisão e o comportamento do mecanismo (BJUREL, 1970).

Metodologia

A estratégia usada para se obter a redução do mecanismo é dividida em quatro etapas: taxa de reação, cadeia principal, hipótese de estado estacionário e de equilíbrio parcial e análise assintótica.

Utiliza-se a taxa de reação para determinar a velocidade (taxa de reação) k de cada reação que acontece no mecanismo do metanol. A velocidade é obtida pela relação:

$$k_k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (1)$$

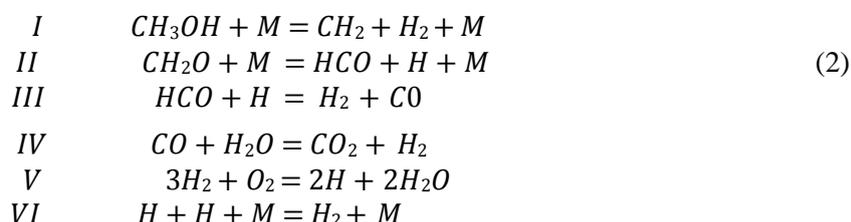
onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β o expoente de temperatura, E_A a energia de ativação e R a constante universal dos gases (PETERS, 1983).

Define-se a cadeia principal através do cálculo das velocidades realizado a partir da relação (1) gerado pelo mecanismo completo do metanol, com 129 reações e 23 espécies (MARINOV, 1999), apresentada no anexo 1, com uma temperatura $T = 800K$.

Em um sistema homogêneo, a hipótese de estado estacionário é válida para as espécies intermediárias que são produzidas por reações lentas e consumidas por reações rápidas, o que faz com que suas concentrações permaneçam pequenas (TURNS, 2000). A hipótese do equilíbrio parcial é justificada quando as velocidades das reações de ida e de retorno são muito maiores do que as outras velocidades específicas do mecanismo (PETERS, 1988).

A análise assintótica consiste em assumir o estado estacionário para determinadas espécies, obtendo equações algébricas entre as taxas de reações. Desse modo, o mecanismo reduzido será determinado através da estequiometria dessas reações (ANDREIS, 2011).

Então, aplica-se a hipótese de equilíbrio parcial para as reações com altas velocidades específicas de ida e de retorno, na qual permanecem as reações 1, 3, 7, 11, 12, 13, 14, 43, 109, 111 e 126 (ver tabela no anexo 1). Após isso, aplica-se o estado estacionário para as espécies HO_2 e OH o que nos leva ao seguinte mecanismo:



Para a análise assintótica, considera-se as reações com velocidades menores que $5,07 \times 10^9$ além das reações 7 e 111, conforme a tabela 1.

Tabela 1: Coeficientes da taxa de mecanismo do metanol (as unidades: mol, cm^3, s, K e cal/mol)

Reação	A	β	E_A
7. $H + HO_2 = H_2 + O_2$	$6.63E + 13$	0.00	2126
26. $CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$	$1.12E + 13$	0.00	24640
30. $CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	$1.45E + 13$	0.00	29209
31. $CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	$2.51E + 11$	0.00	14640
38. $CH_3 + M = CH + H_2 + M$	$6.90E + 14$	0.00	82469
39. $CH_3 + M = CH_2 + H + M$	$1.90E + 16$	0.00	91411
40. $CH_3 + OH + M = CH_3OH + M$	$8.70E + 13$	0.10	0

41. $CH_3OH + M = CH_2 + H_2O + M$	$2.84E + 10$	1.00	83871
42. $CH_3OH + M = HCOH + H_2 + M$	$4.20E + 09$	1.12	8604
43. $CH_3OH + M = CH_2O + H_2 + M$	$2.03E + 09$	1.00	91443
49. $CH_3OH + CH_3 = CH_2OH + CH_4$	$3.19E + 01$	3.17	7171
50. $CH_3OH + CH_3 = CH_3O + CH_4$	$1.45E + 01$	3.10	6935
51. $CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$	$9.64E + 10$	0.00	12578
68. $HCOH = CH_2O$	$2.10E + 19$	-3.07	31700
109. $CH_2O + M = HCO + H + M$	$3.31E + 16$	0.00	81000
111. $HCO + O_2 = HO_2 + CO$	$7.58E + 12$	0.00	410
112. $HCO + M = H + CO + M$	$1.86E + 17$	-1.00	17000
117. $HCOOH + M = CO + H_2O + M$	$2.09E + 14$	0.00	40400
118. $HCOOH + M = CO_2 + H_2 + M$	$1.35E + 15$	0.00	60600
124. $HCOOH + HO_2 = CO + H_2O_2 + OH$	$2.40E + 19$	-2.20	14030
128. $CO + O_2 = CO_2 + O$	$2.53E + 12$	0.00	47688
129. $CO + HO_2 = CO_2 + OH$	$5.80E + 13$	0.00	22934

As espécies envolvidas nesse mecanismo são: H_2 , H , O_2 , O , H_2O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , CH_3O , CH_3OH , CH_2O , CH_2OH , HCO , $HCOH$ e $HCOOH$. Dessa maneira, o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) será dado por:

$$L(H_2) = +\omega_7 + \omega_{38} + \omega_{42} + \omega_{43} + \omega_{118} \quad (3a)$$

$$L(H) = -\omega_7 + \omega_{39} + \omega_{109} + \omega_{112} \quad (3b)$$

$$L(O_2) = +\omega_7 - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{111} - \omega_{128} \quad (3c)$$

$$L(O) = +\omega_{30} + \omega_{128} \quad (3d)$$

$$(H_2O) = +\omega_{41} + \omega_{117} \quad (3e)$$

$$L(OH) = +\omega_{31} + \omega_{124} + \omega_{129} \quad (3f)$$

$$L(HO_2) = -\omega_7 - \omega_{26} - \omega_{51} + \omega_{111} - \omega_{124} - \omega_{129} \quad (3g)$$

$$L(H_2O_2) = +\omega_{26} + \omega_{51} + \omega_{124} \quad (3h)$$

$$L(CO) = +\omega_{111} + \omega_{112} + \omega_{117} + \omega_{124} - \omega_{128} - \omega_{129} \quad (3i)$$

$$L(CO_2) = +\omega_{118} + \omega_{128} + \omega_{129} \quad (3j)$$

$$L(CH_4) = -\omega_{26} + \omega_{49} + \omega_{50} \quad (3k)$$

$$L(CH_3) = +\omega_{26} - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{38} - \omega_{39} - \omega_{49} - \omega_{50} \quad (3l)$$

$$L(CH_2) = +\omega_{39} + \omega_{41} \quad (3m)$$

$$L(CH) = +\omega_{38} \quad (3n)$$

$$L(CH_3O) = +\omega_{30} + \omega_{50} \quad (3o)$$

$$L(CH_3OH) = -\omega_{41} - \omega_{42} - \omega_{43} - \omega_{49} - \omega_{50} - \omega_{51} \quad (3p)$$

$$L(CH_2O) = +\omega_{31} + \omega_{43} + \omega_{68} - \omega_{109} \quad (3q)$$

$$L(HCO) = +\omega_{109} - \omega_{111} - \omega_{112} \quad (3r)$$

$$L(CH_2OH) = +\omega_{49} + \omega_{51} \quad (3s)$$

$$L(HCOH) = +\omega_{42} - \omega_{68} \quad (3t)$$

$$L(HCOOH) = -\omega_{117} - \omega_{118} - \omega_{124}, \quad (3u)$$

$L(i)$ é o operador diferencial aplicado a concentração da espécie i e ω_k representa a taxa da reação k , sendo $\omega_i = k_i[A][B]$. Considera-se o sinal positivo para as espécies do lado direito da reação (produtos) e o sinal negativo para as espécies do lado esquerdo da reação (reagentes). Assume-se o estado estacionário para as espécies: $O_2, O, H_2O, OH, HO_2, H_2O_2, CO_2, CH_2OH, CH_3O, CH_4, CH_3, CH_2, CH, HCOOH$ e $HCOH$. Seus operadores diferenciais lineares ($L(i)$) correspondentes são levados a zero, resultando num conjunto de quinze equações algébricas, representadas a seguir:

$$0 = L(O_2) = +\omega_7 - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{111} - \omega_{128} \quad (4a)$$

$$0 = L(O) = +\omega_{30} + \omega_{128} \quad (4b)$$

$$0 = L(H_2O) = +\omega_{41} + \omega_{117} \quad (4c)$$

$$0 = L(OH) = +\omega_{31} + \omega_{124} + \omega_{129} \quad (4d)$$

$$0 = L(HO_2) = -\omega_7 - \omega_{26} - \omega_{51} + \omega_{111} - \omega_{124} - \omega_{129} \quad (4e)$$

$$0 = L(H_2O_2) = +\omega_{26} + \omega_{51} + \omega_{124} \quad (4f)$$

$$0 = L(CO_2) = +\omega_{118} + \omega_{128} + \omega_{129} \quad (4g)$$

$$0 = L(CH_2OH) = +\omega_{49} + \omega_{51} \quad (4h)$$

$$0 = L(CH_3O) = +\omega_{30} + \omega_{50} \quad (4i)$$

$$0 = L(CH_4) = -\omega_{26} + \omega_{49} + \omega_{50} \quad (4j)$$

$$0 = L(CH_3) = +\omega_{26} - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{38} - \omega_{39} - \omega_{49} - \omega_{50} \quad (4k)$$

$$0 = L(CH_2) = +\omega_{39} + \omega_{41} \quad (4l)$$

$$0 = L(CH) = +\omega_{38} \quad (4m)$$

$$0 = L(HCOOH) = -\omega_{117} - \omega_{118} - \omega_{124} \quad (4n)$$

$$0 = L(HCOH) = +\omega_{42} - \omega_{68}. \quad (4o)$$

Das equações (4b), (4c), (4l), (4m), (4o), (4h) e (4i) tem-se, respectivamente, $\omega_{30} = -\omega_{128}$, $\omega_{41} = -\omega_{117}$, $\omega_{39} = -\omega_{41}$, $\omega_{38} = 0$, $\omega_{42} = \omega_{68}$, $\omega_{49} = -\omega_{51}$, $\omega_{30} = -\omega_{50}$. E usa-se ainda $\omega_7 = \omega_{111} + \omega_{112}$. Fazendo todas as simplificações possíveis chega-se ao seguinte sistema:

$$L(CH_3OH) = -\omega_{42} - \omega_{43} - \omega_{112} \quad (5a)$$

$$L(CO) = \omega_{111} + \omega_{112} \quad (5b)$$

$$L(CH_2O) = \omega_{42} + \omega_{43} - \omega_{109} + \omega_{112} \quad (5c)$$

$$L(HCO) = \omega_{109} - \omega_{111} - \omega_{112} \quad (5d)$$

$$L(H) = \omega_{109} - \omega_{111} - \omega_{112} \quad (5e)$$

$$L(H_2) = \omega_{42} + \omega_{43} + \omega_{111} + \omega_{112}. \quad (5f)$$

Utiliza-se as seguintes taxas:

$$W_{I'} = \omega_{42} + \omega_{43} + \omega_{112} \quad (6a)$$

$$W_{II'} = \omega_{109} \quad (6b)$$

$$W_{III'} = \omega_{111} + \omega_{112}, \quad (6c)$$

Assim, tem-se as seguintes combinações lineares para as equações (5):

$$L(CH_3OH) = -W_{I'} \quad (7a)$$

$$L(CH_2O) = -W_{I'} + W_{II'} \quad (7b)$$

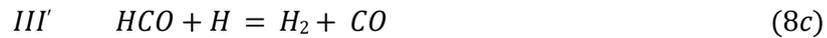
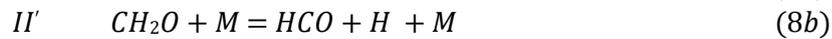
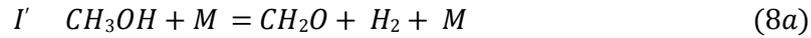
$$L(H_2) = -W_{I'} + W_{III'} \quad (7c)$$

$$L(HCO) = W_{II'} - W_{III'} \quad (7d)$$

$$L(H) = W_{II'} - W_{III'} \quad (7e)$$

$$L(CO) = W_{III'}. \quad (7f)$$

A estequiometria dessas equações correspondem ao mecanismo do metanol:



Como o monóxido de carbono (CO_2) é uma importante espécie intermediária no principal caminho de oxidação do metanol, assim obtemos o mecanismo de seis etapas para o metanol dado nas equações (2).

Análise numérica

Os métodos de Rosenbrock são também conhecidos como Runge-Kutta linearmente implícitos, ou ainda como diagonalmente implícitos. Esse processo é equivalente a aplicar uma iteração de Newton e não continuar usando o processo iterativo até a convergência (BUTCHER, 1964; LAMBERT, 1991). O método de Runge-Kutta de σ -estágios é dado por:

$$k_i = hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{\sigma} c_{ij} k_j \right), i = 1, \dots, \sigma \quad (9)$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^{\sigma} b_i k_i.$$

Se $c_{ij} = 0 \forall i \geq j$ tem-se um método explícito. Caso $c_{ij} = 0 \forall i > j$ e pelo menos um elemento $c_{ij} \neq 0$, tem-se um método implícito. Rosenbrock utilizou como base os métodos diagonalmente implícitos, devido a sua estabilidade. Um método Rosenbrock de σ -estágios é dado por:

$$k_i = hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} k_j \right) + hf \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} k_j, i = 1, \dots, \sigma \quad (10)$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^{\sigma} b_i k_i,$$

em que $J = J_f(y_n)$ e os coeficientes α_{ij}, γ_{ij} e b_i são determinados a fim que se obtenha uma ordem de estabilidade e consistência para problemas rígidos. Assim, Rosenbrock propôs a substituição da matriz jacobiana calculada em $g_i(J_f(g_i))$ por $J_f(y_n)$, o que traz ganhos computacionais já que esses fatores são calculados somente uma vez.

Para a implementação usa-se método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios, onde os parâmetros podem ser encontrados em Bui (BUI, 1978) .

Em relação a estabilidade, o método utilizado é definido L-estável, pois apresenta uma região de estabilidade ilimitada no semiplano complexo negativo, o que favorece a integração de problemas rígidos. Segundo LAMBERT (1973) um método é definido L-estável se ele é A-estável e $|y_{n+1}/y_n| \rightarrow 0$ quando $\lambda h \rightarrow -\infty$. O conceito de L-estabilidade é de extrema importância, visto que métodos A-estáveis que não são controlados ao máximo quando $\lambda h \rightarrow -\infty$ não produzem resultados satisfatórios (BUI; BUI, 1979). Esse comportamento assintótico indesejável normalmente resulta em soluções oscilatórias para sistemas muito rígidos. Portanto, para sistemas extremamente rígidos é desejável desenvolver métodos L-estáveis ao invés de A-estáveis.

Segundo (SEHNEM, 2018), ao invés de utilizar um passo temporal pequeno em todo o intervalo de integração para controlar as regiões com maior rigidez, usamos um controle de passo adaptativo. Assim, nas regiões em que o incremento temporal deva ser reduzido, ele é feito, enquanto que em regiões com rigidez menor o passo é aumentado a fim de diminuir o tempo computacional. Calcula-se a variável y_{n+1}^* e y_{n+1} usando um passo de tempo h e $h/2$, respectivamente. Para evitar a divergência durante o processo iterativo o incremento para o passo precisa ser limitado, o que pode ser feito pela seguinte relação:

$$h_{n+1} = h_n \min \left[10, \max \left(0, 1; \frac{0,9}{\Delta y} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

Também é necessário que os valores para o passo sejam limitados por um passo máximo e mínimo, o incremento temporal inicial deve ser suficientemente pequeno e, no caso de rejeição de h_{n+1} o fator de crescimento na próxima iteração

deve ser igual a 1, ao invés de 10, como consta na equação (11).

Resultados e discussões

O mecanismo completo da combustão do metanol apresentado por MARINOV(1999) é composto de 129 reações e 31 espécies. Já o mecanismo esqueleto do metanol proposto por (ANDREIS, 2012) apresenta 22 reações e 21 espécies, aplicando a partir da nossa estratégia de redução, chega-se ao mecanismo reduzido do metanol (equações 2) com 6 reações e 9 espécies, o que representa uma redução de tempo computacional de aproximadamente uma ordem de magnitude. Para um sistema com n_r reações envolvendo n_e espécies, a taxa de produção ou consumo $\omega_{E_j} = dE_j/dt$ da espécie E_j é:

$$\omega_{E_j} = \sum_{i=1}^{n_r} (v''_{ji} - v'_{ji})\omega_i \quad (12)$$

em que ω_i é a taxa da reação i dado por:

$$\omega_i = k_{fi} \prod_{j=1}^{n_e} [E_j]^{v''_{ji}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{n_e} [E_j]^{v'_{ji}} \quad (13)$$

com $[E_j] = c_j$ representando a concentração das espécies E_j e k_{fi} e k_{ri} as taxas específicas da reação i (direta e inversa, respectivamente).

Assim, um problema de cinética química pode ser escrito como um sistema de equações

diferenciais ordinárias:

$$\frac{dc}{dt} = f(c, k), \text{ com } c(0) = c_0 \quad (14)$$

em que $c(t)$ é o vetor das concentrações e k é o vetor das velocidades específicas.

O método de Rosenbrock foi implementado em linguagem FORTRAN 90 usando dupla precisão e impondo uma tolerância de 10^{-7} . O intervalo de integração foi $[10^{-3}, 10^1]$, sendo necessárias pouco mais de 12 mil iterações.

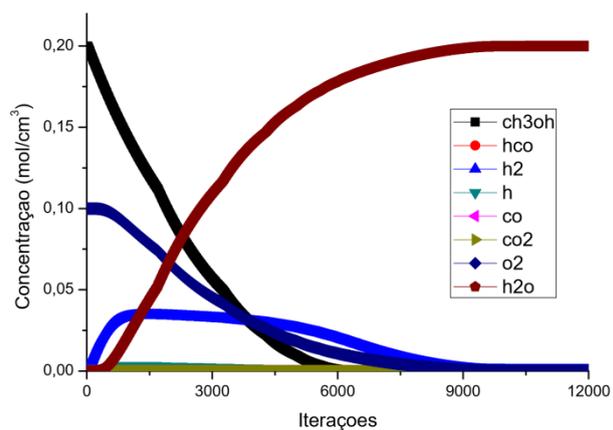


Figura 1: Simulação da concentração das espécies envolvidas no mecanismo reduzido de combustão do metanol.

Conclusões e perspectivas futuras

Nesse trabalho apresentou-se um método numérico eficiente para a simulação de equações diferenciais ordinárias que são extremamente rígidas. Esse método é utilizado no sistema gerado pela modelagem do mecanismo reduzido do metanol, que apresenta uma redução de um mecanismo de 22 reações e 21 espécies para um mecanismo de 6 reações e 9 espécies, obtendo assim uma redução de tempo computacional de uma ordem de magnitude. Como perspectiva futura, pretende-se comparar os resultados obtidos no código com valores disponíveis na literatura, assim como simular numericamente o mecanismo reduzido do metanol de 5 reações e 8 espécies, afim de verificar se este também apresenta uma boa precisão do processo de combustão do metanol e assim obter maiores informações sobre este processo.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática da Universidade Federal de pelotas.

Ao orientador professor doutor Guilherme Janeck Weymar e ao coorientador professor doutor Régis Sperotto de Quadros a toda orientação dada a este trabalho e a toda pesquisa desenvolvida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro disponibilizado durante a pesquisa.

Referências

- [1] ANDREIS, G. S. L. "Solução via LES de chamas difusivas de metano, metanol e etanol", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [2] BIJUREL, G.; DAHLQUIST, G; OLDÉN, "Survey of stiff ordinary differential equations", Stockholm Univ. Royal Inst. Technol. Inst. Inform., 1970.
- [3] BUI, T.D.; BUI, T.R. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. Applied Mathematical Modelling, v.5, 355-358,1978.
- [4] BUTCHER, J.C. Implicit Runge-Kutta processes. Mathematics of Computation, v.85, 50-64, 1964.
- [5] FREITAS, E. , Protocolo de Kyoto, Brasil Escola, (2018). Disponível em : < <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/protocolo-kyoto.htm>>. Acesso em: 20 de março de 2019.
- [6] JOVELINO, J. R.. Análise do processo de produção do Metanol a partir da gaseificação da biomassa para aplicações industriais, III Workshop de Engenharia de Petróleo, 2015.
- [7] LAMBERT, J.D. Computational Methods in Ordinary Differential Equations. New Jersey: Wiley, 1973.
- [8] MARINOV, M. N., A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation, International Journal of Chemical Kinetics, vol 31, pp. 183-220, (1999).
- [9] PACZKO, G.; LEFDAL, P.; PETERS, N., Reduced reaction schemes for methane, methanol and propane flames, Symposium (International) on Combustion, vol 21, pp. 739-748, (1988).
- [10] PETERS, N; ROGG, B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems, Springer-Verlag, Germany, 1993.
- [11] SEHNEM, R. "Modelagem numérica para obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano.", Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pelotas, 2018.
- [12] TURNS, S. R., An introduction to combustion. Boston: McGraw Hill, Techbooks, New York, 2000.

Anexo 1 : Mecanismo para chamas de etanol/ar (as unidades são mol, cm³, s, K e cal/mol) (MARINOV, 1999).

Número	Reação	A	β	E
Submecanismo Hidrogênio/Oxigênio				
1	$OH + H_2 = H + H_2O$	2,14E+08	1,520	3449,0
1b	$H + H_2O = OH + H_2$ (MEHL et al., 2009)	5,09E+09	1,300	18588,0
2	$O + OH = O_2 + H$	2,02E+14	-0,400	0
3	$O + H_2 = OH + H$	5,06E+04	2,670	6290
4	$H + O_2 + M = HO_2 + M^c$	4,52E+13	0,000	0
Limite a baixa pressão				
Eficiência do elemento M :				
$H_2O = 0, H_2 = 0, N_2 = 0, CH_4 = 10, CO_2 = 3, 8, CO = 1, 9$				
5	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	2,13E+28	-4,827	3500
6	$H + HO_2 = OH + OH$	1,50E+14	0,000	1000
7	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	6,63E+13	0,000	2126
8	$H + HO_2 = O + H_2O$	3,01E+13	0,000	1721
9	$O + HO_2 = O_2 + OH$	3,25E+13	0,000	0
10	$2OH = O + H_2O$	3,57E+04	2,400	-2112
11	$H + H + M = H_2 + M$	1,00E+18	-1,000	0
11b	$H_2 + M = H + H + M$ (MEHL et al., 2009)	4,58E+19	-1,400	104400
Eficiência do elemento M : $H_2O = 0, H_2 = 0$				
12	$H + OH + M = H_2O + M$	2,21E+22	-2,000	0
Eficiência do elemento M : $H_2O = 6, 4$				
13	$H + O + M = OH + M$	4,71E+18	-1,000	0
Eficiência do elemento M : $H_2O = 6, 4$				
14	$O + O + M = O_2 + M$	1,89E+13	0,000	-1788
14b	$O_2 + M = O + O + M$ (MEHL et al., 2009)	4,42E+17	-0,634	118900
15	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	4,20E+14	0,000	11982
16	$OH + OH + M = H_2O_2 + M^d$	1,24E+14	-0,370	0
Limite a baixa pressão				
Parâmetros da forma de Troe:				
$a = 0, 47, T^{***} = 100, T^* = 2000, T^{**} = 1, 00E + 15$				
17	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	1,98E+06	2,000	2435
18	$H_2O_2 + H = OH + H_2O$	3,07E+13	0,000	4217
19	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	9,55E+06	2,000	3970
20	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	2,40E+00	4,042	-2162
Submecanismo do Hidrocarboneto C ₁				
21	$CH_3 + CH_3 + M = C_2H_6 + M$	9,22E+16	-1,174	636
Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe:				
$a = 0, 405, T^{***} = 1120, T^* = 69, 6, T^{**} = 1, 00E + 15$				
Eficiência do elemento M :				
$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$				
22	$CH_3 + H + M = CH_4 + M$	2,14E+15	-0,400	0
Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe:				
$a = 0, T$ Eficiência do elemento M : $1, 00E - 15, T^{**}$				
$*** = 1, 00E - 15, T^* = 40$				
$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$				
23	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	2,20E+04	3,000	8750
24	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	4,19E+06	2,000	2547
25	$CH_4 + O = CH_3 + OH$	6,92E+08	1,560	8485
26	$CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$	1,12E+13	0,000	24640
27	$CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$	7,00E+12	0,000	0
28	$CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$	3,00E+12	0,000	0
29	$CH_3 + O = CH_2O + H$	8,00E+13	0,000	0
30	$CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	1,45E+13	0,000	29209
31	$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	2,51E+11	0,000	14640
32	$CH_3O + H = CH_3 + OH$	1,00E+13	0,000	0
33	$CH_2OH + H = CH_3 + OH$	1,00E+13	0,000	0
34	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	2,00E+13	0,000	550
35	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	3,00E+06	2,000	2500
36	$CH_3 + OH = HCOH + H_2$	1,00E+10	0,000	-415
37	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	9,00E+13	0,000	15100
Parâmetros da forma de Troe:				
38	$CH_3 + Ma = 0C, H_2O_2 + 5, HT^{***} = -M1, 00E - 15, T^* = 8000, T^{**} = 300$	6,90E+14	0,000	82469
39	$CH_3 + M$ Eficiência do elemento M :	1,90E+16	0,000	91411
40	$CH_3 + OH + H_2O = M10 = HCH_2 = 3O_2H, C + O_2M = 3, CO = 2$	8,70E+13	0,100	0
Limite a baixa pressão				
		5,75E+41	-7,400	626

Número	Reação	A	β	E
41	$CH_3OH + M = CH_2 + H_2O + M$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 9, T^{***} = 740, T^* = 980, T^{**} = 5100$ Eficiência do elemento M:	2,84E+10 1,78E+49	1,000 -8,810	83871 93369
42	$H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ $CH_3OH + M = HCOH + H_2 + M$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 9, T^{***} = 615, T^* = 915, T^{**} = 4615$ Eficiência do elemento M:	4,20E+09 5,02E+47	1,120 -8,400	85604 94823
43	$H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ $CH_3OH + M = CH_2O + H_2 + M$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 9, T^{***} = 825, T^* = 1125, T^{**} = 5700$ Eficiência do elemento M:	2,03E+09 9,78E+47	1,000 -8,400	91443 101761
44	$H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ $CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$	2,61E+05	2,182	-1344
45	$CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$	2,62E+06	2,056	916
46	$CH_3OH + O = CH_2OH + OH$	3,88E+05	2,500	3080
47	$CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$	1,70E+07	2,100	4868
48	$CH_3OH + H = CH_3O + H_2$	4,24E+06	2,100	4868
49	$CH_3OH + CH_3 = CH_2OH + CH_4$	3,19E+01	3,170	7171
50	$CH_3OH + CH_3 = CH_3O + CH_4$	1,45E+01	3,100	6935
51	$CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$	9,64E+10	0,000	12578
52	$CH_2O + H + M = CH_3O + M$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 758, T^{***} = 94, T^* = 1555, T^{**} = 4200$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$	5,40E+11 1,50E+30	0,454 -4,800	2600 5560
53	$CH_2O + H + M = CH_2OH + M$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 719, T^{***} = 103, T^* = 1291, T^{**} = 4160$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$	5,40E+11 9,10E+31	0,454 -4,820	3600 6530
54	$CH_3O + CH_3 = CH_2O + CH_4$	1,20E+13	0,000	0
55	$CH_3O + H = CH_2O + H_2$	2,00E+13	0,000	0
56	$CH_2OH + H = CH_2O + H_2$	2,00E+13	0,000	0
57	$CH_3O + OH = CH_2O + H_2O$	1,00E+13	0,000	0
58	$CH_2OH + OH = CH_2O + H_2O$	1,00E+13	0,000	0
59	$CH_3O + O = CH_2O + OH$	1,00E+13	0,000	0
60	$CH_2OH + O = CH_2O + OH$	1,00E+13	0,000	0
61	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	6,30E+10	0,000	2600
62	$CH_2OH + O_2 = CH_2O + HO_2$	1,57E+15	-1,000	0
63	$HCOH + OH = HCO + H_2O$	2,00E+13	0,000	0
64	$HCOH + H = CH_2O + H$	2,00E+14	0,000	0
65	$HCOH + O = CO + OH + H$	8,00E+13	0,000	0
66	$HCOH + O_2 = CO + OH + OH$	1,00E+13	0,000	0
67	$HCOH + O_2 = CO_2 + H_2O$	1,00E+13	0,000	0
68	$HCOH = CH_2O$	2,10E+19	-3,070	31700
69	$CH_2 + H = CH + H_2$	1,00E+18	-1,560	0
70	$CH_2 + OH = CH + H_2O$	1,13E+07	2,000	3000
71	$CH_2 + OH = CH_2O + H$	2,50E+13	0,000	0
72	$CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$	1,10E+11	0,000	1000
73	$CH_2 + O = CO + H + H$	5,00E+13	0,000	0
74	$CH_2 + O = CO + H_2$	3,00E+13	0,000	0
75	$CH_2 + O_2 = CH_2O + O$	3,29E+21	-3,300	2868
76	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$	3,29E+21	-3,300	2868
77	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H_2$	1,01E+21	-3,300	1508
78	$CH_2 + O_2 = CO + H_2O$	7,28E+19	-2,540	1809
79	$CH_2 + O_2 = HCO + OH$	1,29E+20	-3,300	284
80	$CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$	4,00E+13	0,000	0
81	$CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H + H$	4,00E+13	0,000	0
82	$CH_2 + HCCO = C_2H_3 + CO$	3,00E+13	0,000	0
83	$CH_2 + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	1,20E+13	0,000	6600
84	$CH_2 + M = CH_2 + M$ Eficiência do elemento M: $H = 12, C_2H_2 = 4, H_2O = 3$	1,00E+13	0,000	0

Número	Reação	A	β	E
85	$CH_2 + CH_4 = CH_3 + CH_3$	4,00E+13	0,000	0
86	$CH_2 + C_2H_6 = CH_3 + C_2H_5$	1,20E+14	0,000	0
87	$CH_2 + O_2 = CO + OH + H$	7,00E+13	0,000	0
88	$CH_2 + H_2 = CH_3 + H$	7,00E+13	0,000	0
89	$CH_2 + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	1,50E+14	0,000	0
90	$CH_2 + C_2H_4 = CH_2CHCH_2 + H$	1,30E+14	0,000	0
91	$CH_2 + O = CO + H + H$	3,00E+13	0,000	0
92	$CH_2 + OH = CH_2O + H$	3,00E+13	0,000	0
93	$CH_2 + H = CH + H_2$	3,00E+13	0,000	0
94	$CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$	3,00E+12	0,000	0
95	$CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$	2,00E+13	0,000	0
96	$CH_2 + CH_2CO = C_2H_4 + CO$	1,60E+14	0,000	0
97	$CH + O_2 = HCO + O$	3,30E+13	0,000	0
98	$CH + O = CO + H$	5,70E+13	0,000	0
99	$CH + OH = HCO + H$	3,00E+13	0,000	0
100	$CH + CO_2 = HCO + CO$	3,40E+12	0,000	690
101	$CH + H_2O = CH_2O + H$	1,17E+15	-0,750	0
102	$CH + CH_2O = CH_2CO + H$	9,46E+13	0,000	-515
103	$CH + C_2H_2 = C_3H_2 + H$	1,00E+14	0,000	0
104	$CH + CH_2 = C_2H_2 + H$	4,00E+13	0,000	0
105	$CH + CH_3 = C_2H_3 + H$	3,00E+13	0,000	0
106	$CH + CH_4 = C_2H_4 + H$	6,00E+13	0,000	0
107	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	3,43E+09	1,180	-447
108	$CH_2O + H = HCO + H_2$	2,19E+08	1,770	3000
109	$CH_2O + M = HCO + H + M$	3,31E+16	0,000	81000
110	$CH_2O + O = HCO + OH$	1,80E+13	0,000	3080
111	$HCO + O_2 = HO_2 + CO$	7,58E+12	0,000	410
112	$HCO + M = H + CO + M$	1,86E+17	-1,000	17000
	Eficiência do elemento M : $H_2O = 5, H_2 = 1, 87, CO_2 = 3, CO = 1, 87, CH_4 = 2, 81$			
113	$HCO + OH = H_2O + CO$	1,00E+14	0,000	0
114	$HCO + H = CO + H_2$	1,19E+13	0,250	0
115	$HCO + O = CO + OH$	3,00E+13	0,000	0
116	$HCO + O = CO_2 + H$	3,00E+13	0,000	0
117	$HCOOH + M = CO + H_2O + M$	2,09E+14	0,000	40400
118	$HCOOH + M = CO_2 + H_2 + M$	1,35E+15	0,000	60600
119	$HCOOH + OH = CO_2 + H_2O + H$	2,62E+06	2,056	916
120	$HCOOH + OH = CO + H_2O + OH$	1,85E+07	1,500	-962
121	$HCOOH + H = CO_2 + H_2 + H$	4,24E+06	2,100	4868
122	$HCOOH + H = CO + H_2 + OH$	6,06E+13	-0,350	2988
123	$HCOOH + CH_3 = CH_4 + CO + OH$	3,90E-07	5,800	2200
124	$HCOOH + HO_2 = CO + H_2O_2 + OH$	2,40E+19	-2,200	14030
125	$HCOOH + O = CO + OH + OH$	1,77E+18	-1,900	2975
126	$CO + OH = CO_2 + H$	9,42E+03	2,250	-2351
127	$CO + O + M = CO_2 + M$	6,17E+14	0,000	3000
128	$CO + O_2 = CO_2 + O$	2,53E+12	0,000	47688
129	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	5,80E+13	0,000	22934