

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROJETO DE GRADUAÇÃO**

ELIAS JOSÉ DALVI KFURI

**ESTUDO COMPARATIVO DE MODELAGEM
E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DA COMBUSTÃO**

**VITÓRIA
2009**

ELIAS JOSÉ DALVI KFURI

**ESTUDO COMPARATIVO DE MODELAGEM
E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DA COMBUSTÃO**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico com Ênfase na Indústria do Petróleo e Gás.

Orientador: Professor Dr. Juan Sérgio Romero Saenz

VITÓRIA

2009

ELIAS JOSÉ DALVI KFURI

**ESTUDO COMPARATIVO DE MODELAGEM
E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DA COMBUSTÃO**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico com Ênfase na Indústria do Petróleo e Gás.

Aprovado em 02 de julho de 2009.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Juan Sérgio Romero Saenz - Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Dr. Rogério Silveira de Queiroz - Membro Interno
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Prof. Msc. Elias Antônio Dalvi - Membro Interno
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

”É preciso ir à luta com garra e determinação,
abraçar a vida e viver com paixão,
perder com classe e vencer com ousadia,
pois o tempo pertence a quem mais se atreve
e a vida é muito para ser insignificante.”

(Charles Chaplin)

Aos meus pais

Em especial minha mãe que sempre apoiou meus estudos.

E a minha namorada Caroline Rangel que sempre esteve ao meu lado.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar durante todos os momentos de minha vida e por minhas conquistas alcançadas durante este período na Universidade.

Aos meus pais e irmãos pelo incentivo e apoio emocional para que eu pudesse continuar meus estudos, sempre me dizendo palavras de conforto e carinho.

Ao professor Dr. Juan Sérgio Romero Saenz, pelo apoio e orientação, que sempre com dedicação e empenho contribuiu para minha formação acadêmica e para o sucesso do presente projeto.

Aos amigos Júlio, Gustavo e Larissa. Em especial ao grande amigo Felipe Carvalho que cursou as disciplinas do curso comigo, e que sempre me ajudou em minhas dúvidas e dificuldades.

Agradeço também à Caroline Rangel, que além de namorada foi minha companheira sempre me dando força e carinho, principalmente, nos momentos que mais precisei.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e ao Ministério da Ciência e Tecnologia pelo grande incentivo ao estudo e pesquisa dado ao instituir o Programa de Recursos Humanos na Universidade Federal do Espírito Santo.



Resumo

A combustão de hidrocarbonetos é muito importante, visto que ocorre na maioria dos dispositivos geradores de potência. Levando este fato em consideração, o presente projeto apresenta estudos sobre modelagens e simulações numéricas, a respeito do processo da combustão. Foi utilizado a linguagem de programação FORTRAN, que possibilita a implementação de códigos computacionais, com o objetivo de validar estes modelos.

Dessa forma, foram utilizados três códigos computacionais encontrados na literatura, propostos por: Ferguson, Rakopoulos e Agrawal. Com o uso destes códigos torna-se possível determinar a composição de equilíbrio e o estado final dos produtos, considerando sistemas em que haja pressão ou volume constante durante o processo de combustão. Sendo fundamental realizar análises de dados do ar, do combustível e dos produtos de combustão, as quais possibilitaram a obtenção destas propriedades termodinâmicas de equilíbrio.

Palavras-chave:

1. Modelagem da combustão
2. Simulação numérica
3. Códigos Computacionais
4. Produtos de combustão
5. Composição de equilíbrio

Lista de Figuras

2.1	Reator em Regime Permanente	20
3.1	Influência da temperatura na composição. Figura publicada [7]	30
3.2	Influência da razão de equivalência na composição. Figura publicada [7]	30
4.1	Influência da temperatura na composição. Experimental [8]	55
4.2	Influência da razão de equivalência na composição. Experimental [8]	56

Lista de Tabelas

4.1	Simulações Realizadas	44
4.2	Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$	45
4.3	Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 3000K$	46
4.4	Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 50bar$ e $T = 2000K$	47
4.5	Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 100bar$ e $T = 2000K$	48
4.6	Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 1,0$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$	50
4.7	Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 1,2$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$	51
4.8	Frações Molares obtidas para $C_{12}H_{26}$, $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$	53
4.9	Frações Molares obtidas para CH_4 , $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$	54

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Motivação	13
1.2	Definição de Combustão	14
1.3	Estado da Arte	15
2	Sistemas Reativos e Combustão	18
2.1	Conservação de Energia - Sistemas Reagentes	19
2.1.1	Avaliando a Entalpia para Sistemas Reagentes	19
2.1.2	Balanço de Energia para Sistemas Reagente	20
2.1.3	Entalpia de Combustão e Poderes Caloríficos	21
2.2	Determinando a Temperatura Adiabática de Chama	21
2.3	Entropia Absoluta e a Terceira Lei da Termodinâmica	22
2.3.1	Avaliando a Entropia para Sistemas Reativos	22
2.3.2	Balancos de Entropia para Sistemas Reativos	23
2.3.3	Avaliando a Função de Gibbs para Sistemas Reativos	24
3	Modelagem da Combustão	25
3.1	Modelo Proposto por Ferguson [7]	25
3.1.1	Equações de Estado para Gás Ideal	25
3.1.2	Estequiometria e Composição Residual de Combustível-Ar	26
3.1.3	Equilíbrio dos Produtos da Combustão	28
3.1.4	Formulação de Equilíbrio Químico	31
3.1.5	Líquidos e Misturas Gás-Líquido-Vapor	32

3.1.6	Processo Isoentrópico	33
3.2	Modelo Proposto por Rakopoulos <i>et al</i> [8]	34
3.2.1	Cálculo da Composição dos Produtos de Combustão do Diesel	34
3.2.2	Desenvolvimento do Modelo	35
3.3	Modelo Proposto por Agrawal e Gupta [9]	38
3.3.1	Cálculo da Composição Considerando 18 Espécies Químicas	38
3.3.2	Sistemas de Equações	38
3.3.3	Método de Solução	41
4	Resultados e Discussão	43
4.1	Validação dos Modelos	43
4.2	Simulações Numéricas	44
4.3	Resultados Gráficos	55
5	Considerações Finais e Proposições de Trabalhos Futuros	58
	Referências Bibliográficas	60

Nomenclatura

Letras Latinas:

$\dot{Q}_{vc}$ - taxa de transferência de calor

$\dot{W}_{vc}$ - taxa de trabalho

$\dot{n}_C$ - vazão molar do combustível

$\bar{h}_C$ - entalpia molar do combustível

$\bar{h}_f^\circ$ - entalpia de formação

$\Delta\bar{h}$ - variação de entalpia

$\bar{h}_{RP}$ - entalpia de combustão por mol

PCI - poder calorífico inferior

PCS - poder calorífico superior

$\bar{s}$ - entropia absoluta

T - temperatura

p_{ref} - pressão de referência

$\bar{R}$ - constante universal dos gases

$\bar{g}$ - função de Gibbs específica

$\bar{g}_f^\circ$ - função de Gibbs de formação por mol no estado de referência

m - massa

x - fração mássica

U - energia interna

u - energia interna específica

H - entalpia

h - entalpia específica

y - fração molar

c_p - calor específico a pressão constante

f - fração mássica residual

v - volume específico

a - coeficiente polinomial

DH_0 - entalpia de reação para temperatura de zero absoluto (J/kmol)

K_p - constante de equilíbrio químico

n - número de mols

P' - pressão normalizada

P_0 - pressão de referência

x - fração molar

y - coeficiente estequiométrico na equação de reação

E_i - energia interna total dos reagentes (kcal)

E_j - energia interna total dos produtos (kcal)

H_i - entalpia total dos reagentes (kcal)

H_j - entalpia total dos produtos (kcal)

V - Volume(m^3)

Símbolos Gregos:

δ - variação

$\dot{\sigma}$ - taxa de produção de entropia

ϵ - razão molar ar-combustível

ϕ ou f ou φ - razão de equivalência ar-combustível

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Cerca de oitenta por cento da energia consumida provém de fontes de combustão e dessa maneira a combustão e o seu controle são essenciais para a nossa existência no planeta Terra. Um olhar rápido à nossa volta mostra a importância da combustão na nossa vida diária. A combustão é utilizada para produzir energia elétrica, produzir energia que aciona os meios de transporte e para produção de muitos materiais como: o aço, o cimento, o vidro e outros.

Além de todos estes benefícios, a combustão possui também efeitos nocivos, principalmente, em relação a emissão de poluentes para atmosfera. Assim, é importante conhecer os processos de combustão por dois motivos fundamentais: obtenção de processos de elevada eficiência energética e econômica, e saber controlar a combustão de modo a minimizar os efeitos negativos das emissões de poluentes para o ambiente. Um outro motivo para o estudo da combustão que tem a ver com o desafio intelectual que esta ciência proporciona por integrar todas as ciências térmicas e química voltadas para o campo da prática da engenharia.

Uma das motivações deste projeto é estudar modelos de processos de combustão, visando conhecer a composição exata dos gases produzidos, com o intuito de saber através de simulações como ocorre o ciclo completo dentro de um motor de combustão interna. E especialmente para prever as emissões de gases, visando reduzir a emissão de poluentes na atmosfera, comba-

tendo assim um grave problema ambiental denominado efeito estufa.

Com o aumento da eficiência da combustão, haverá melhor utilização de uma fonte energética não-renovável, o petróleo. Assim, teremos a garantia da existência desse bem por mais tempo, a fim de suprir nossas necessidades pessoais e/ou industriais, visto que muitos processos industriais utilizam combustíveis derivados do petróleo como o óleo diesel, a gasolina e o gás natural.

1.2 Definição de Combustão

De acordo com SHAPIRO e MORAN [1], define-se combustão como sendo o conjunto de reações químicas que promove rápida oxidação dos elementos combustíveis, promovendo assim liberação de energia à medida que os produtos de combustão vão sendo formados. Este desprendimento de energia, ocorre devido a quebra entre as ligações das moléculas dos reagentes, assim os átomos e elétrons rearrumam-se formando os produtos. Para a maioria dos combustíveis os três principais elementos químicos são: carbono, hidrogênio e enxofre. Sendo que este último, praticamente não contribui para a liberação de energia, no entanto este pode ser uma fonte significável para problemas de corrosão e poluição.

Define-se combustão completa, aquela onde ocorre total oxidação dos elementos combustíveis, assim o carbono, o hidrogênio e o enxofre, se queimam dando origem respectivamente a: dióxido de carbono, água e dióxido de enxofre. Quando estas condições não são satisfeitas, denomina-se combustão incompleta.

Para os reagentes, tem-se o combustível e o oxidante, dando origem aos produtos de combustão. Dessa forma, é necessário lembrar que a massa se conserva, ou seja, a massa de um dado elemento químico é a mesma em ambos os lados da equação, porém o número de mols pode não ser o mesmo. É importante conhecer o coeficiente estequiométrico, visto que ele determina a quantidade de cada elemento presente na reação.

1.3 Estado da Arte

Com o objetivo de determinar o coeficiente estequiométrico da reação de combustão, muitos pesquisadores desenvolveram modelos específicos com este objetivo. Assim, de acordo com BENSON e WITEHOUSE [2], uma formulação bem simples para estar de acordo com o problema de equilíbrio químico é considerar a existência de apenas seis espécies (CO_2 , CO , H_2O , N_2 , O_2 , H_2) como produtos de combustão. Este esquema pode ser solucionado por cálculo analítico e pode ser utilizado apenas em baixas temperaturas (tal como no tubo de escape de um motor) e para relação entre carbono e oxigênio menor que 1.

Em contrapartida, foi desenvolvido pela NASA [3] um modelo que considera um grande número de espécies. Este código é utilizado para calcular o equilíbrio químico e apontar os estados termodinâmicos, performance teórica de foguetes, e propriedades de detonação Champman-Jouguet. Inclui também dados termodinâmicos para centenas de espécies, tornando possível o cálculo da composição molecular e propriedades dos gases para produtos de combustão de praticamente qualquer combustível e oxidante. Apesar de sua complexidade, ele não é utilizado frequentemente para códigos de simulação de motores de combustão interna, visto que é necessário grande tempo de processamento, devido suas características gerais. Este modelo mostra que algumas espécies consideradas estão presentes em quantidades significativas apenas para razão de equivalência maior que quatro, condições que não são encontradas em um motor real.

VICKLAND *et al.* [4] apresenta um esquema de equilíbrio considerando 11 espécies no equilíbrio químico, aplicado para a combustão de **n-octano** em um motor de ignição à centelha. Apesar dos resultados deste modelo ser compatível com os demais modelos, sua técnica computacional é baseada em um duplo loop de iteração, assumindo valores iniciais para duas variáveis o que provoca um grande tempo de processamento. O mesmo esquema foi usado por WAY [5], que solucionou o problema usando apenas um loop de iteração por expressar todas as concentrações em termos da concentração do oxigênio, o que gerou algum aperfeiçoamento quanto ao tempo de processamento.

Por uma adaptação do modelo de OLIKARA e BORMAN [6], um recente modelo de equilíbrio

químico considerando 10 espécies foi apresentado por FERGUSON [7].

Encontra-se na literatura o trabalho de RAKOPOULOS *et al* [8], que utiliza um modelo similar ao de FERGUSON [7], mas com a inclusão da concentração atômica do Nitrogênio, o qual aparece em altas temperaturas encontradas dentro da câmara de combustão de um motor de combustão interna. O modelo apresenta baixo tempo computacional, pois o esquema de equilíbrio é descrito por um código computacional para modelos duas-zonas ou multi-zonas que ocorrem muitas vezes durante o ciclo. Este trabalho aplica-se a combustão do **n-dodecano** ($n - C_{12}H_{26}$), que representa fielmente o combustível diesel.

Um modelo desenvolvido por AGRAWAL e GUPTA [9], pode ser utilizado para calcular a composição de equilíbrio e o estado final dos produtos após a combustão a pressão ou volume constante no sistema *C-H-O-N*. Este programa considera 18 espécies químicas como produtos da combustão e é válido para temperaturas até 6000K.

Assim, para a simulação das reações químicas que liberam calor e conduzem à combustão, tornou-se necessário a utilização de códigos computacionais para que o modelo completo pudesse ser estudado. Na maioria das formulações, uma vez que depende de equações diferenciais com diversas variáveis, as técnicas para a solução são em geral ineficazes.

Desse modo, tornou-se necessário utilizar métodos numéricos de solução de equações diferenciais envolvendo cinética química, e isto foi desenvolvido em 1952 por Curtiss e Hirschfelder.

Em 1969, a primeira técnica computacional de solução de sistemas de equações diferenciais foi desenvolvida por Gear e implementada em programas polivalentes por Hindmarsh e colaboradores entre 1974 e 1980. Outras soluções de equações foram seguidas, e excelentes críticas foram realizadas a respeito.

Embora primeiro tenha sido desenvolvido em problemas de química atmosférica, o mesmo programa poderia então ser aplicado para reações químicas mais importantes, ou seja, para as reações de combustão. Hoje, 40 anos após a sua introdução inicial, muitas das mesmas técnicas para resolver estas equações são amplamente utilizadas em modelos químicos para sistemas reativos.

Atualmente, para se estabelecer a composição presente no equilíbrio químico para determinadas temperaturas e pressões especificadas, é necessário solucionar a equação de reação de equilíbrio, onde a constante de equilíbrio desempenha um papel importante nesse aspecto. Pois com essa constante é possível determinar as composições ideais da mistura em função do estado termodinâmico desejado.

Capítulo 2

Sistemas Reativos e Combustão

Para que uma reação de combustão ocorra é necessário a presença de oxigênio. No entanto, oxigênio puro é somente utilizado em algumas aplicações especiais de corte e soldagem. Assim, a quantidade de oxigênio necessária à combustão é geralmente obtida do ar.

De acordo com SHAPIRO e MORAN [1], é fundamental realizar as seguintes considerações, a respeito do ar de combustão: a razão molar do nitrogênio em relação ao oxigênio é de 3,76; quando considerado ar úmido, o vapor d'água deve ser considerado ao formular a equação da combustão; e admite-se que o nitrogênio é inerte, ou seja, não reage quimicamente.

Alguns conceitos básicos são pertinentes à combustão:

1. A razão entre a quantidade de combustível em uma reação pela quantidade de ar, é denominada **Razão Combustível-Ar**;
2. A quantidade mínima de ar que fornece oxigênio necessário para que ocorra a combustão completa, é denominada **quantidade de Ar Teórico**. Normalmente, a quantidade de ar fornecida é maior ou menor que a quantidade teórica. Dessa forma, a quantidade de ar que é de fato fornecida, é comumente expressa em termos da porcentagem de ar teórico;
3. A relação entre a razão combustível-ar real, e a razão combustível-ar para a combustão completa com a quantidade teórica de ar, é denominada **Razão de Equivalência**. Se a razão de equivalência for maior que uma unidade diz-se que a mistura é rica, caso contrário, a mistura é pobre.

A determinação dos produtos de combustão é dado da seguinte forma: para uma combustão completa utilizando-se um combustível hidrocarbonado, os únicos produtos possíveis são CO_2 , H_2O e N_2 . Caso seja fornecido excesso de ar, tem-se também O_2 . Porém, o procedimento de obtenção da equação de reação balanceada para uma combustão incompleta não é tão imediato, visto que os produtos variam com a temperatura e pressão. Embora a quantidade de ar suprida em um processo de combustão real possa exceder a quantidade teórica, não é raro que algum monóxido de carbono e oxigênio não-queimado apareça nos produtos. Isso pode acontecer devido a uma mistura incompleta ou tempo insuficiente para que a combustão se complete.

Dessa maneira, para se conhecer realmente os produtos, é necessário utilizar dispositivos como *analisador de Orsat*, *cromatógrafo de gás*, *analisador infravermelho* e *detector de ionização de chama*. As análises são freqüentemente realizadas em uma base "seca", aonde as frações molares são fornecidas para todos os produtos gasosos *com exceção* do vapor d'água.

2.1 Conservação de Energia - Sistemas Reagentes

2.1.1 Avaliando a Entalpia para Sistemas Reagentes

Em tabelas de propriedades termodinâmicas, os valores de energia interna (u), entalpia (h) e entropia específicas (s) são fornecidas com relação a algum estado arbitrário, em que a entalpia e a entropia são admitidas nulas. Essa abordagem é satisfatória quando se deseja efetuar análises com base nas diferenças dos valores das propriedades entre os estados. No entanto, quando existe reação química, onde reagentes desaparecem, produtos são formados e as diferenças não podem mais ser calculadas para todas as substância envolvidas, é necessário avaliar h , u e s de maneira tal que não existam inconsistências na determinação das propriedades.

Assim, um valor de entalpia para o estudo de sistemas reagentes pode ser estabelecido atribuindo um valor intermediário nulo para a entalpia dos elementos estáveis em um estado denominado estado de referência padrão e definido por $T_{ref} = 298,15 \text{ K}$ (25°C) e $p_{ref} = 1 \text{ atm}$.

A partir disso, a determinação da entalpia específica de um composto em um estado que não

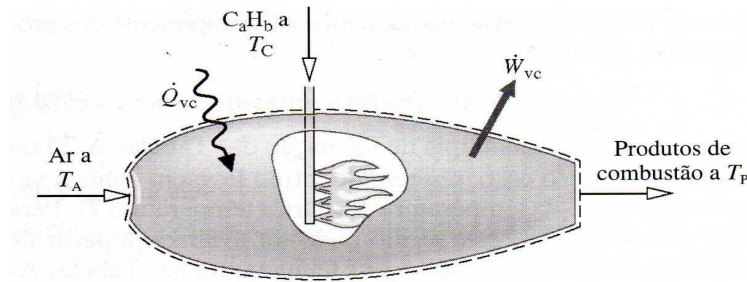


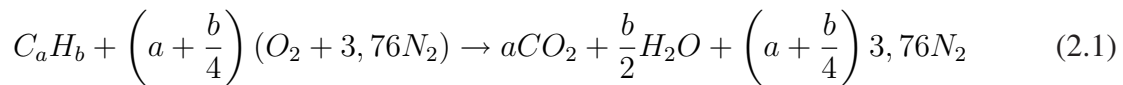
Figura 2.1: Reator em Regime Permanente

o estado padrão, é obtida ao somar a variação de entalpia específica entre o estado padrão e o estado de interesse, com a entalpia de formação.

2.1.2 Balanço de Energia para Sistemas Reagente

Quando se deseja realizar balanços de energia que envolvem combustão, é necessário saber se: trabalho ou transferências de calor relevantes ocorrem e se seus respectivos valores são conhecidos. É importante também conhecer o estado do combustível antes que a combustão ocorra, saber se o combustível é um líquido, um gás ou um sólido. É necessário considerar se o combustível é pré-misturado ou não. E, o estado dos produtos de combustão também deve ser estimado, dentre outros aspectos.

O estudo de balanços de energia para sistemas reagentes, pode ser iniciado ao considerar o reator em regime permanente mostrado na Figura 2.1. Para este reator, o combustível hidrocarbonado, $C_a H_b$ queima completamente com a quantidade teórica de ar de acordo com:



Do balanço de massa e energia obtém-se a equação em uma *base por mol de combustível*:

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \left[a \bar{h}_{CO_2} + \frac{b}{2} \bar{h}_{H_2O} + \left(a + \frac{b}{4}\right) 3,76 \bar{h}_{N_2} \right] - \bar{h}_C - \left[\left(a + \frac{b}{4}\right) \bar{h}_{O_2} + \left(a + \frac{b}{4}\right) 3,76 \bar{h}_{N_2} \right] \quad (2.2)$$

onde $\dot{n}_C$ significa a vazão molar do combustível. Assim, de forma geral tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = & a(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO_2} + \frac{b}{2}(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{H_2O} \\ & + \left(a + \frac{b}{4}\right) 3,76(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{N_2} \\ & - (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_C - \left(a + \frac{b}{4}\right) (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{O_2} \\ & - \left(a + \frac{b}{4}\right) 3,76(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{N_2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

As devidas simplificações podem ser feitas, visto que, as entalpias de formações para o oxigênio e o nitrogênio são nulas.

2.1.3 Entalpia de Combustão e Poderes Caloríficos

A entalpia de combustão $\bar{h}_{RP}$ é definida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes quando ocorre uma combustão completa em certa temperatura e pressão. Isto é:

$$\bar{h}_{RP} = \sum_P n_s \bar{h}_s - \sum_R n_e \bar{h}_e \quad (2.4)$$

Quando dados para entalpia de formação encontram-se disponíveis para todos os reagentes e produtos, a entalpia de combustão pode ser calculada diretamente da Eq. (2.4). Caso contrário, ela deve ser obtida experimentalmente.

O *poder calorífico* de um combustível é um número positivo e igual ao módulo da entalpia de combustão. Existem dois tipos de poderes caloríficos: o *poder calorífico superior* (PCS) que é obtido quando toda a água formada na combustão é um líquido; e o *poder calorífico inferior* (PCI) que é obtido quando toda a água formada na combustão é vapor. Valores para PCS e PCI também dependem do tipo de combustível.

2.2 Determinando a Temperatura Adiabática de Chama

Analisando novamente o reator em regime permanente ilustrado na Figura 2.1. Na ausência de trabalho $\dot{W}_{vc}$ e de efeitos relevantes de energia cinética e potencial, a energia liberada na

combustão é transferida pelo reator por apenas duas maneiras apenas: pela energia que acompanha os produtos de combustão na saída; e pela transferência de calor para as vizinhanças. A temperatura que seria atingida pelos produtos em um limite de operação adiabática do reator é denominada temperatura adiabática de chama ou temperatura adiabática de combustão. A temperatura adiabática de chama pode ser determinada pelo uso dos princípios de conservação de massa e de energia da seguinte forma:

$$\sum_P n_s \bar{h}_s = \sum_R n_e \bar{h}_e \quad (2.5)$$

onde o índice e denomina as correntes de entrada de combustível e de ar, e o índice s os produtos de combustão na saída. Podendo ainda se escrever como

$$\sum_P n_s (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_s = \sum_R n_e (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_e \quad (2.6)$$

Os termos $(\Delta \bar{h})$ consideramos as variações na entalpia dos produtos desde T_{ref} até a temperatura adiabática de chama desconhecida. Dessa forma, a determinação da temperatura adiabática de chama requer *iterações*, até uma concordância satisfatória.

Por uma série de razões o valor medido da temperatura dos produtos de combustão pode estar várias centenas de graus abaixo da temperatura adiabática de chama máxima calculada. Dentre estes motivos tem-se: a maior adição de ar dilui os produtos de combustão, baixando sua temperatura; as perdas de calor podem ser reduzidas, mas não totalmente eliminadas; e reações de dissociação endotérmicas baixam a temperatura dos produtos.

2.3 Entropia Absoluta e a Terceira Lei da Termodinâmica

2.3.1 Avaliando a Entropia para Sistemas Reativos

A **Terceira Lei** trata da entropia de substâncias na temperatura de zero absoluto. Esta lei enuncia que a entropia de uma substância cristalina pura é nula em uma temperatura de zero absoluto. Esta Lei fornece uma referência, através da qual a entropia de cada substância que participa de uma reação pode ser avaliada sem que surjam ambigüidades ou conflitos. A entropia relativa a esta referência, denomina-se **entropia absoluta**.

Quando a entropia absoluta no estado padrão é conhecida, a entropia específica em qualquer outro estado pode ser determinada através da variação de entropia específica entre os dois estados, somado a entropia absoluta no estado padrão. De modo semelhante, quando a entropia absoluta a mesma temperatura é conhecida para qualquer pressão p , tem-se:

$$\bar{s}(T, p) = \bar{s}(T, p_{ref}) + [\bar{s}(T, p) - \bar{s}(T, p_{ref})] \quad (2.7)$$

Para um *gás ideal*, o segundo termo do lado direito desta equação pode ser determinado como sendo:

$$\bar{s}(T, p) = \bar{s}^\circ(T) - \bar{R} \ln \frac{p}{p_{ref}} \quad (2.8)$$

onde $\bar{s}^\circ(T)$ é a entropia absoluta à temperatura T e à pressão p_{ref} .

2.3.2 Balanços de Entropia para Sistemas Reativos

Volumes de Controle em Regime Permanente. Pela reanálise do reator em regime permanente da Figura 2.1, no qual a reação de combustão é dada pela Eq. (2.1). O balanço de entropia pode ser expresso em uma base *por mol de combustível* como:

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_j \frac{\dot{Q}_j / \dot{n}_C}{T_j} + \bar{s}_C + \left[\left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{s}_{O_2} + \left(a + \frac{b}{4} \right) 3,76 \bar{s}_{N_2} \right] \\ & - \left[a \bar{s}_{CO_2} + \frac{b}{2} \bar{s}_{H_2O} + \left(a + \frac{b}{4} \right) 3,76 \bar{s}_{N_2} \right] + \frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde $\dot{n}_C$ é a vazão molar do combustível.

Sistemas Fechados. O balanço de entropia para um processo em um sistema fechado durante o qual ocorre uma reação química, é dado por:

$$S_P - S_R = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b + \sigma \quad (2.10)$$

onde S_R e S_P designam, respectivamente, a entropia dos reagentes e a entropia dos produtos.

O balanço de entropia pode ser expresso em uma base *por mol de combustível* como

$$\sum_P n \bar{s} - \sum_R n \bar{s} = \frac{1}{n_C} \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b + \frac{\sigma}{n_C} \quad (2.11)$$

Os termos de entropia devem ser avaliados utilizando a temperatura, a pressão e a composição dos reagentes ou produtos, conforme apropriado. O combustível será misturado com o oxidante, e deve ser levado em conta na determinação das pressões parciais dos reagentes.

2.3.3 Avaliando a Função de Gibbs para Sistemas Reativos

A função de Gibbs específica $\bar{g}$

$$\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} \quad (2.12)$$

A **Função de Gibbs** de formação de um composto é igual à variação da função de Gibbs para a reação em que o composto é formado a partir de seus elementos, estando o composto e os elementos a T_{ref} e p_{ref} .

Para um estado distinto do padrão, a função de Gibbs é determinada por

$$\bar{g}(T, p) = \bar{g}_f^\circ + [\bar{g}(T, p) - \bar{g}(T_{ref}, p_{ref})] = \bar{g}_f^\circ + \Delta\bar{g} \quad (2.13)$$

A função de Gibbs do componente i em uma mistura de gases ideais é avaliada na *pressão parcial* do componente i e na temperatura da mistura.

Capítulo 3

Modelagem da Combustão

3.1 Modelo Proposto por Ferguson [7]

3.1.1 Equações de Estado para Gás Ideal

Para melhor compreensão do processo de combustão em motores, é necessário efetuar estudos em modelos termodinâmicos mais elaborados. Assim, é necessário o estudo da termodinâmica da combustão, aplicada a motores de combustão interna (MCI). Sendo fundamental o conhecimento dos parâmetros abaixo.

A massa de uma mistura é o somatório das massas de todos os J componentes

$$m = \sum_{i=1}^J m_i \quad (3.1)$$

A fração mássica de determinada espécie é definida como

$$x_i = \frac{m_i}{m} \quad (3.2)$$

A energia interna de uma mistura é o somatório da energia de todos os J componentes

$$U = \sum_{i=1}^J m_i u_i \quad (3.3)$$

A energia interna específica é

$$u = \sum_{i=1}^J x_i u_i \quad (3.4)$$

Relações análogas para a entalpia são

$$H = \sum_{i=1}^J m_i h_i \quad (3.5)$$

$$h = \sum_{i=1}^J x_i h_i \quad (3.6)$$

Os mols da mistura é o somatório dos mols de todos J componentes

$$N = \sum_{i=1}^J N_i \quad (3.7)$$

Fração molar de determinada espécie é dada por

$$y_i = \frac{N_i}{N} \quad (3.8)$$

O peso molecular de uma mistura

$$M = \sum_{i=1}^J y_i M_i \quad (3.9)$$

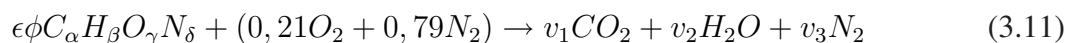
sendo necessário um fator de conversão entre massa molar específica e unidades de massa específica.

Os dados termodinâmicos dos elementos, dos produtos combustão e de muitos poluentes estão disponíveis em uma compilação publicado pelo National Bureau of Standards, chamado de Tabelas JANAF [10] (1971).

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (3.10)$$

3.1.2 Estequiometria e Composição Residual de Combustível-Ar

Representando a fórmula química de um combustível como $C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta$. Dessa maneira, uma reação estequiométrica é definida tal que os produtos são apenas dióxido de carbono e água. Sendo escrita como:



e resolvendo para ϵ , a relação molar de ar-combustível, e os coeficientes v_i ($i = 1,2,3$) descrevem a composição do produto. Pela conservação atômica, tem-se:

$$\begin{aligned} C \quad \epsilon\alpha &= v_1 \\ H \quad \epsilon\beta &= 2v_2 \\ O \quad \epsilon\gamma + 2(0,21) &= 2v_1 + v_2 \\ N \quad \epsilon\delta + 2(0,79) &= 2v_3 \end{aligned} \quad (3.12)$$

A solução para estas quatro equações são determinadas por:

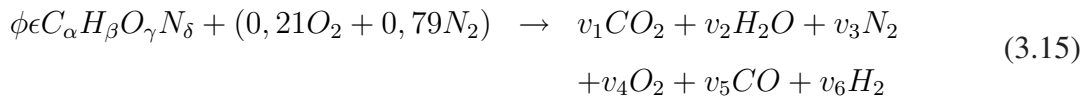
$$\begin{aligned} v_1 &= 0,210\alpha / (\alpha + 0,25\beta - 0,5\gamma) \\ v_2 &= 0,105\beta / (\alpha + 0,25\beta - 0,5\gamma) \\ v_3 &= 0,790 + 0,105\delta / (\alpha + 0,25\beta - 0,5\gamma) \\ \epsilon &= 0,210 / (\alpha + 0,25\beta - 0,5\gamma) \end{aligned} \quad (3.13)$$

A relação estequiométrica combustível-ar em massa, pode ser definida como:

$$F_s = \frac{\epsilon(12,01\alpha + 1,008\beta + 16,00\gamma + 14,01\delta)}{28,85} \quad (3.14)$$

Para combustíveis típicos, a relação estequiométrica ar-combustível é de 15 ou $F_s \approx 0,067$.

A baixas temperaturas (como nos gases de escape) e relações entre oxigênio e carbono inferior a um, a reação global de combustão pode ser escrita por:



Para os casos pobre ou estequiométrico, o balanceamento atômico das equações é suficiente para determinar a composição do produto (quatro equações e quatro incógnitas). Para os casos ricos, se introduz uma constante de equilíbrio para a reação

$$\begin{aligned} CO_2 + H_2 &\rightleftharpoons CO + H_2O \\ K &= \frac{v_2 v_5}{v_1 v_6} \end{aligned} \quad (3.16)$$

No caso rico o parâmetro v_5 é dado pela solução de uma equação quadrática

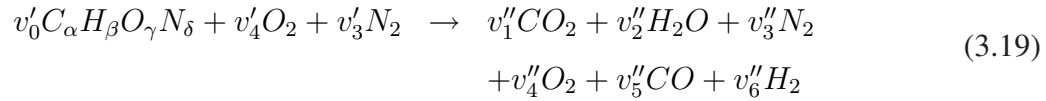
$$v_5 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (3.17)$$

onde

$$\begin{aligned}
 a &= 1 - K \\
 b &= 0,42 - \phi\epsilon(2 - \gamma) + K[0,42(\phi - 1) + \alpha\phi\epsilon] \\
 c &= -0,42\alpha\phi\epsilon(\phi - 1)K
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Dessa forma, determina-se a composição da mistura combustível-ar e seus produtos de combustão a baixas temperaturas. Em motores alternativos, sabe-se que existe uma mistura de gás residual com o combustível e o ar. Assim, deve ser determinada a composição de tal mistura para a análise do curso de compressão e mais tarde da mistura não queimada à frente da chama.

A fração mássica residual f é um parâmetro conveniente a tratar. Reescrevendo a equação da combustão como:



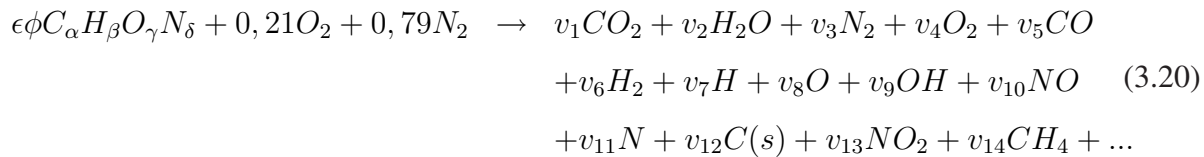
onde

v'_i = coeficiente do reagente

v''_i = coeficiente do produto

3.1.3 Equilíbrio dos Produtos da Combustão

Em geral, considera-se um problema no qual T , P estão especificadas e



Para uma mistura de n espécies, a Energia Livre de Gibbs é

$$g = \sum_{j=1}^n \mu_j \nu_j \tag{3.21}$$

onde o potencial químico das j espécies é definido por

$$\mu_j = \left(\frac{\partial g}{\partial v_j} \right)_{T,P,v_{j \neq 1}} \quad (3.22)$$

Da termodinâmica, tem-se que o estado pode ser determinado por duas propriedades independentes. Por exemplo, para combustão a pressão constante e uma dada temperatura, a entalpia é conhecida. Neste caso a temperatura é desconhecida e acrescenta-se mais uma equação para o conjunto

$$H = \sum_{j=1}^n v_j h_j \quad (3.23)$$

Para uma compressão ou expansão isentrópica ou expansão para determinada pressão, é dada a entropia ao invés da entalpia ou temperatura. Neste caso, acrescenta-se

$$S = \sum_{j=1}^n v_j (s_j^0 - R \ln(v_j/v) + R \ln P) \quad (3.24)$$

Para a combustão a volume constante é necessário incluir

$$U = \sum_{j=1}^n v_j (h_j - RT) \quad (3.25)$$

Para a expansão ou compressão isentrópica para um determinado volume, é necessário incluir

$$S = \sum_{j=1}^n v_j (s_j^0 - R \ln(v_j/v) + R \ln(RT/v)) \quad (3.26)$$

Resultados ilustrando composição e temperatura variando com a razão de equivalência são encontrados nas Figuras 3.1 e 3.2 para o caso em que $P = 50 atm$.

Composição como uma função da razão de equivalência é ilustrada na Figura 3.2. Os resultados mostram as tendências gerais esperados, se a razão de equivalência é maior do que cerca de 4 espécies listadas, se torna bastante grande e inclui carbono sólido $C(s)$, ácido cianídrico HCN , acetileno C_2H_2 , e metano CH_4 . Assim, se em qualquer parte do cilindro existir bolsões de combustível ar onde $\phi \geq 3$, tais como em motores diesel, haverá uma tendência de formação destas espécies. Similar ao óxido nítrico, elas podem se congelar quando misturadas rapidamente ou quando a temperatura cai. Para o motor diesel, a potência máxima é limitada pela presença de carbono sólido (fumaça) nos gases de escape, durante o funcionamento em marcha lenta.

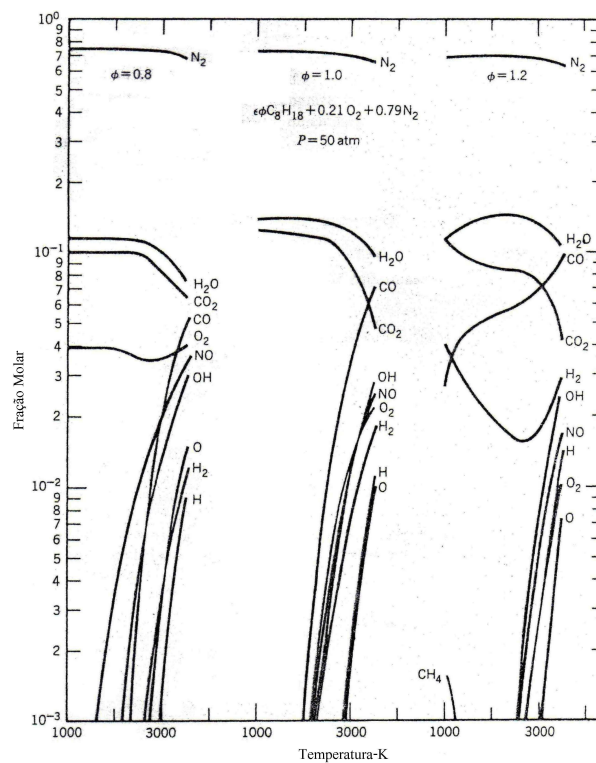


Figura 3.1: Influência da temperatura na composição. Figura publicada [7]

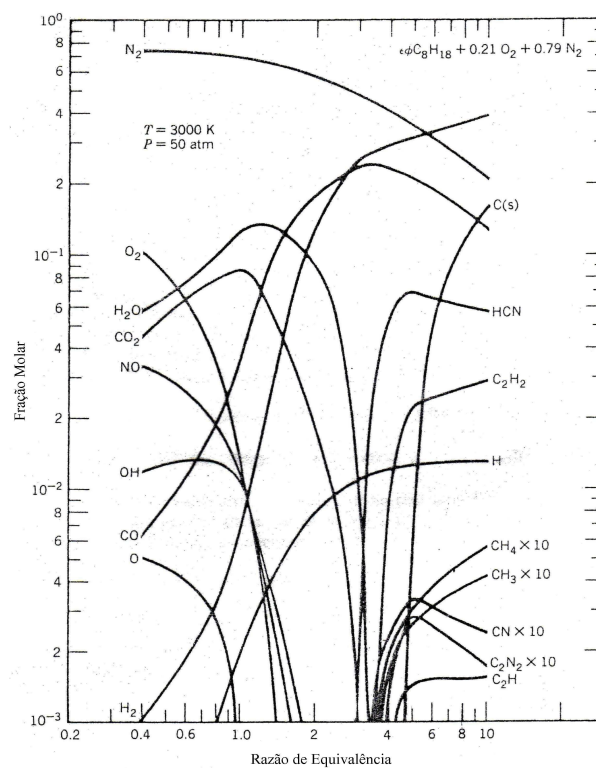
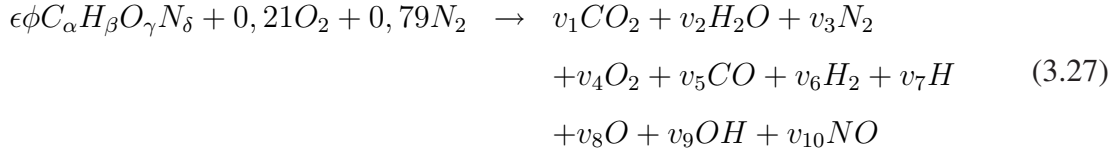


Figura 3.2: Influência da razão de equivalência na composição. Figura publicada [7]

3.1.4 Formulação de Equilíbrio Químico

Analisando as Figuras 3.1 e 3.2 observa-se que para $\phi < 3$, as espécies de importância devido a dissociação são apenas O , H , OH , e NO . Assim as espécies da Eq. (3.20) podem ser determinadas para $i = 10$; ou seja, é necessário considerar apenas 10 espécies.

Considerando o problema seguinte:



Do balanço atômico, tem-se

$$\begin{aligned} C \quad \epsilon\phi\alpha &= (y_1 + y_5)N \\ H \quad \epsilon\phi\beta &= (2y_2 + 2y_6 + y_7 + y_9)N \\ O \quad \epsilon\phi\gamma + 0,42 &= (2y_1 + y_2 + 2y_4 + y_5 + y_8 + y_9 + y_{10})N \\ N \quad \epsilon\phi\delta + 1,58 &= (2y_3 + y_{10})N \end{aligned} \quad (3.28)$$

Da definição, segue

$$\sum_{i=1}^{10} y_i - 1 = 0 \quad (3.29)$$

A introdução de seis constantes equilíbrio trará onze equações, dez frações molares y_i desconhecidas e o número de mols. Como reações, considera-se

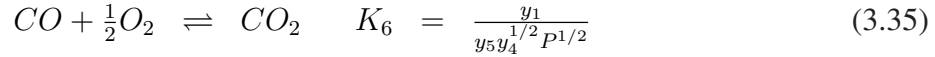
$$\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H \quad K_1 = \frac{y_7 P^{1/2}}{y_6^{1/2}} \quad (3.30)$$

$$\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O \quad K_2 = \frac{y_8 P^{1/2}}{y_4^{1/2}} \quad (3.31)$$

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons OH \quad K_3 = \frac{y_9}{y_4^{1/2} y_6^{1/2}} \quad (3.32)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons NO \quad K_4 = \frac{y_{10}}{y_4^{1/2} y_3^{1/2}} \quad (3.33)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O \quad K_5 = \frac{y_2}{y_4^{1/2} y_6 P^{1/2}} \quad (3.34)$$



O uso das constantes de equilíbrio é idêntico para a maximização da entropia dos gases. Este método é mais simples quando se consideram listas restritas de espécies como a do presente caso.

Com a composição conhecida, pode-se calcular as propriedades termodinâmicas de interesse: entalpia, entropia, volume específico e energia interna.

3.1.5 Líquidos e Misturas Gás-Líquido-Vapor

É possível realizar algumas simplificações, visto que, a termodinâmica envolvida com injeção de combustível, carburação, injeção de água, e condensação de água pode ser complicada.

Dessa maneira, considera-se que:

1. Líquido comprimido e saturado são incompressíveis;
2. Vapor saturado e superaquecido são gases ideais.

Para uma substância incompressível, pode ser mostrado que a energia interna e a entropia dependem apenas da temperatura. Dessa forma, a aproximação para líquido comprimido pode ser

$$u = u_f(T) \quad (3.36)$$

$$s = s_f(T) \quad (3.37)$$

onde a notação $u_f(T)$ e $s_f(T)$ denota a energia interna e entropia de líquido saturado na temperatura T . A entalpia de uma substância incompressível depende da pressão, e de ser consistente com as Eqs. (3.36) e (3.37) para assumir que:

$$h = h_f^o(T) + (P - P_{atm})v \quad (3.38)$$

onde h_f^o é a entalpia na pressão atmosférica. A única propriedade restante que pode ser prescrita é volume específico. Dessa maneira, a escolha para volume específico de líquido comprimido na pressão atmosférica é feita pois os dados são facilmente obtidos.

$$v = v^o(T_1) \quad (3.39)$$

onde T_1 é a temperatura inicial no processo analisado.

Em muitos casos, pode-se escrever para líquidos

$$h \approx h_g - h_{fg} \quad (3.40)$$

$$u \approx h \quad (3.41)$$

Partindo de uma mistura de gases em contato com uma fase líquida, é necessário assumir que:

1. O líquido não contém gases dissolvidos;
2. Os gases são ideais;
3. Para o equilíbrio a pressão parcial do líquido mais vapor é igual para a pressão de saturação correspondente para a temperatura da mistura.

Denota-se X como sendo a qualidade da substância condensável, que é a razão de vapor para líquido e vapor. A entalpia do sistema é

$$h = \sum_{i=1}^n x_i h_i - (1 - \chi) x_1 h_{fg} \quad (3.42)$$

O índice é escolhido como $i = 1$ correspondendo para substância condensável, e $i = 2, \dots, n$ correspondendo para todos os gases. Do mesmo modo, o volume específico é

$$v = \sum_{i=1}^n x_i v_i - (1 - \chi) x_1 v_{fg} \quad (3.43)$$

onde os v_i são computados para a pressão total.

3.1.6 Processo Isoentrópico

Deseja-se calcular as mudanças de estado para uma compressão ou expansão isoentrópica para uma pressão especificada ou volume específico. Para a mistura de gases ideais que reage quimicamente para mudanças radicais, como volume ou pressão, o parentesco não pode ser simplesmente derivado e frequentemente é utilizado o computador.

Observando que a entropia é função da temperatura e pressão. Dada por

$$s = s(T, P) \quad (3.44)$$

Para um processo isoentrópico de P_1 para P_2 , segue pela definição que $s_2 = s_1$. Para encontrar a temperatura desconhecida, é necessário fazer uma iteração. Em um método muito eficiente para solução deste problema é o Método Newton-Raphson.

3.2 Modelo Proposto por Rakopoulos *et al* [8]

3.2.1 Cálculo da Composição dos Produtos de Combustão do Diesel

Esta modelagem visa conhecer a composição dos gases produzidos na combustão do diesel fazendo uma implementação computacional. Tendo como base 11 espécies no equilíbrio químico e utilizando para o cálculo o sistema não-linear 11x11, das quais 4 equações lineares de balanço atômico são convertidas em um sistema não-linear 4x4. Sendo necessário a utilização do Método Newton-Raphson para solução desse sistema.

Esse modelo é muito eficaz para a combustão do diesel, visto que as condições que prevalecem dentro da câmara de combustão, revela a influência da pressão, temperatura e razão de equivalência na composição.

A simulação no motor de combustão interna tem papel relevante, pois auxilia na redução de gases poluentes principalmente óxido nítrico (NO) e monóxido de carbono (CO), além do consumo específico de combustível. Para tornar o esquema de equilíbrio químico eficaz é necessário identificar e quantificar o número de espécies dentro da câmara de combustão.

Em termos gerais a determinação da composição do Diesel se assemelha ao modelo de Ferguson descrito anteriormente, porém está incluso também a concentração atômica do nitrogênio o qual aparece em altas temperaturas encontradas dentro da câmara de combustão. É interessante lembrar que este modelo requer baixo tempo do processamento, pois o esquema de equilíbrio faz parte de um modelo mais avançado.

3.2.2 Desenvolvimento do Modelo

Para uma reação entre 4 espécies sob a forma



A constante de equilíbrio químico K_p é expressa como

$$K_p = \frac{(P'_c)^{y_c} (P'_d)^{y_d}}{(P'_a)^{y_a} (P'_b)^{y_b}} \quad (3.46)$$

onde P'_a , P'_b , P'_c , P'_d são as pressões parciais normalizadas. Se x_a , x_b , x_c , x_d são as concentrações moleculares das espécies A, B, C, D, tem-se que:

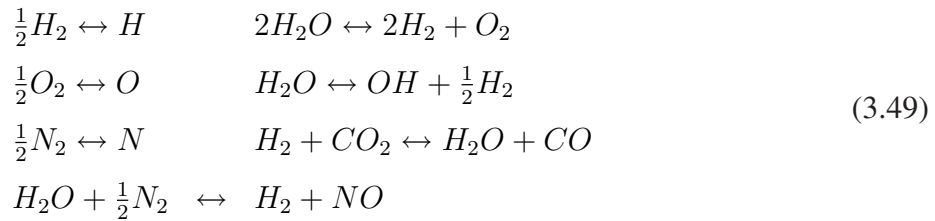
$$P'_i = \frac{P_i}{P_0} = x_i \frac{P}{P_0} \quad (3.47)$$

onde P é a pressão na câmara de combustão.

Das Eqs. (3.46) e (3.47), obtém-se:

$$K_P = \frac{(x_c)^{y_c} (x_d)^{y_d}}{(x_a)^{y_a} (x_b)^{y_b}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{y_c + y_d - y_a - y_b} \quad (3.48)$$

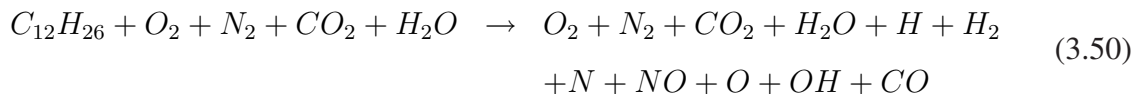
As reações de equilíbrio químico que descrevem a formação das 11 espécies, são:



onde K_{pj} são as constantes da reação de equilíbrio ($j = 1, 2, \dots, 7$).

Como os valores iniciais para o cálculo, a estimativa da fração molar das espécies $C_{12}H_{26}$, O_2 , N_2 , CO_2 , N_2O , isto é x_{12}^0 , x_1^0 , x_2^0 , x_3^0 , x_4^0 , respectivamente, são usadas, assumindo que ocorre uma perfeita combustão.

A equação química que descreve a perfeita combustão, com a dissociação de 5 para 11 espécies, é expressa como:



Considerando 1 kmol de reagente, que gera n mols de produtos, encontra-se:

$$x_1^0 + x_2^0 + x_3^0 + x_4^0 + x_{12}^0 \rightarrow nx_1 + nx_2 + \dots + nx_{11} \quad (3.51)$$

Adotando $A = 1/n$, onde A kmol de reagentes fornece 1 kmol de produtos.

Aplicando o balanço atômico para o sistema C-H-O-N, na Eq. (3.51), encontram-se 4 equações lineares

$$\begin{aligned} A(12x_{12}^0 + x_3^0) &= x_3 + x_{11} \\ A(26x_{12}^0 + 2x_4^0) &= 2x_4 + x_5 + 2x_6 + x_{10} \\ A(2x_2^0) &= 2x_2 + x_7 + x_8 \\ A(2x_1^0 + 2x_3^0 + x_4^0) &= 2x_1 + 2x_3 + x_4 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} \end{aligned} \quad (3.52)$$

Aplicando também

$$\sum_{i=1}^{11} x_i = 1 \quad (3.53)$$

Sendo necessário definir algumas constantes:

$$\begin{aligned} s_2 &= -\frac{2x_4^0 + 26x_{12}^0}{x_3^0 + 12x_{12}^0}, s_3 = \frac{-2x_2^0}{x_3^0 + 12x_{12}^0} \\ s_4 &= -\frac{2x_1^0 + 2x_3^0 + x_4^0}{x_3^0 + 12x_{12}^0} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Após algumas manipulações matemáticas nas Eqs. (3.52) e (3.53), obtêm-se 4 equações lineares de balanço atômico

$$\begin{aligned} s_2x_3 + 2x_4 + x_5 + 2x_6 + x_{10} + s_2x_{11} &= 0 \\ 2x_2 + s_3x_3 + x_7 + x_8 + s_3x_{11} &= 0 \\ 2x_1 + (2 + s_4)x_3 + x_4 + x_8 + x_9 + x_{10} + (1 + s_4)x_{11} &= 0 \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} - 1 &= 0 \end{aligned} \quad (3.55)$$

Das Eqs. (3.49) e (3.55), encontram-se 7 equações não lineares

$$\begin{aligned} K_{p1} &= \frac{x_5\sqrt{P'}}{\sqrt{x_6}}, K_{p2} = \frac{x_9\sqrt{P'}}{\sqrt{x_1}}, K_{p3} = \frac{x_7\sqrt{P'}}{\sqrt{x_2}}, K_{p4} = \frac{x_6x_1^2P'}{x_4^2}, \\ K_{p5} &= \frac{x_{10}\sqrt{x_6}\sqrt{P'}}{x_4}, K_{p6} = \frac{x_4x_{11}}{x_6x_3}, K_{p7} = \frac{x_6x_8\sqrt{P'}}{x_4\sqrt{x_2}} \end{aligned} \quad (3.56)$$

As Eqs. (3.55) e (3.56) formam um sistema não-linear 11x11 com 11 frações moleculares desconhecidas.

Para este estudo será reduzida a ordem do sistema não-linear de 11x11 para 4x4, que resulta em considerável decréscimo do tempo de processamento. Sendo necessário rearranjar a Eq. (3.56) para todo x_i em função de x_3, x_5, x_7, x_9 . Obtendo assim

$$\begin{aligned}
 x_1 &= c_1 x_9^2 \quad \text{com} \quad c_1 = \frac{P'}{K_{p2}^2} \\
 x_2 &= c_2 x_7^2 \quad \text{com} \quad c_2 = \frac{P'}{K_{p3}^2} \\
 x_4 &= c_4 x_9 x_5^2 \quad \text{com} \quad c_4 = \frac{c_6 P'}{K_{p4} \sqrt{K_{p2}}} \\
 x_6 &= c_6 x_5^2 \quad \text{com} \quad c_6 = \frac{P'}{K_{p6}^2} \\
 x_8 &= c_8 x_7 x_9 \quad \text{com} \quad c_8 = \frac{c_4 K_{p7}}{c_6 K_{p3}} \\
 x_{10} &= c_{10} x_9 x_5 \quad \text{com} \quad c_{10} = \frac{c_4 K_{p5} K_{p1}}{P'} \\
 x_{11} &= c_{11} \frac{x_3}{x_9} \quad \text{com} \quad c_{11} = \frac{c_6 K_{p6}}{c_4}
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

Rearranjando a Eq. (3.57) na Eq. (3.55), chega-se ao sistema não-linear 4x4

$$\begin{aligned}
 s_2 x_3 + 2c_4 x_9 x_5^2 + x_5 + 2c_6 x_5^2 + c_{10} x_9 x_5 + s_2 c_{11} (x_3/x_9) &= 0 \\
 2c_2 x_7^2 + s_3 x_3 + x_7 + c_8 x_7 x_9 + s_3 c_{11} (x_3/x_9) &= 0 \\
 2c_1 x_9^2 + (2 + s_4) x_3 + c_4 x_9 x_5^2 + c_8 x_7 x_9 + x_9 + c_{10} x_9 x_5 + (1 + s_4) c_{11} (x_3/x_9) &= 0 \\
 -c_1 x_9^2 + c_2 x_7^2 - (1 + s_4) x_3 + x_5^2 + c_6 x_5 + x_7 - s_4 c_{11} (x_3/x_9) &= 1
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

Este sistema é resolvido pelo método Newton-Raphson para sistemas não-lineares. Através da solução deste sistema encontram-se os valores das frações molares de x_3, x_5, x_7, x_9 . Sendo assim, basta calcular os valores das frações molares restantes usando a Eq. (3.57).

3.3 Modelo Proposto por Agrawal e Gupta [9]

3.3.1 Cálculo da Composição Considerando 18 Espécies Químicas

Esta modelagem tem por objetivo desenvolver um código completo para calcular a composição de equilíbrio e o estado final dos produtos após a combustão a pressão ou volume constante no sistema $C-H-O-N$.

Consideram-se dezoito espécies de produtos (CO_2 , CO , O_2 , H_2O , H_2 , OH , H , O , N_2 , NO , O_3 , NO_2 , HNO_3 , HCN , CH_4 , $C_{(gasoso)}$, NH_3 , N) e o modelo é válido para temperaturas finais até 6000K.

Dessa maneira, este código tem por vantagens de ser um modelo computacional completo, considerando maior número de produtos e sendo válido para altas temperaturas.

3.3.2 Sistemas de Equações

Em cálculos envolvendo a combustão a pressão constante, considerando que os produtos consistem em 18 espécies químicas, obtem-se o seguinte sistema de equações:

Conservação de Massa

$$\begin{aligned} \alpha(2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + 3X_{HNO_3} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + X_{OH} \\ + 2X_{NO_2} + X_{NO}) = X_{CO_2} + X_{CO} + X_C + X_{CH_4} + X_{HCN} \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} \beta(2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + 3X_{HNO_3} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + X_{OH} + 2X_{NO_2} \\ + X_{NO}) = 4X_{CH_4} + 2X_{H_2O} + 2X_{H_2} + X_H + X_{HNO_3} + X_{HCN} + X_{OH} + 3X_{NH_3} \end{aligned} \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned} \gamma(2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + 3X_{HNO_3} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + X_{OH} + 2X_{NO_2} \\ + X_{NO}) = X_{HNO_3} + X_{HCN} + 2X_{N_2} + X_N + X_{NO_2} + X_{NO} + X_{NH_3} \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned}
w + x + y + z = [\sum n_j] & [3X_{CO_2} + 2X_{CO} + X_C + 5X_{CH_4} + 3X_{H_2O} + 2X_{H_2} \\
& + X_H + 5X_{HNO_3} + 3X_{HCN} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O \\
& + 2X_{OH} + 2X_{N_2} + X_N + 3X_{NO_2} + 2X_{NO} + 4X_{NH_3}]
\end{aligned} \quad (3.62)$$

onde a Eq. (3.62) representa a conservação atômica total ao ocorrer a transformação dos reagentes para produtos.

Condição de Concentrações

$$\begin{aligned}
& X_{H_2} + X_{H_2O} + X_{CO_2} + X_{N_2} + X_O + X_{O_2} + X_{O_3} + X_H + X_{OH} + X_{CO} \\
& + X_C + X_{CH_4} + X_{NO} + X_{NO_2} + X_{NH_3} + X_{HNO_3} + X_{HCN} + X_N - 1 = 0
\end{aligned} \quad (3.63)$$

Tem-se que o somatório das frações molares é igual a unidade.

Equilíbrio Químico

Do equilíbrio químico tem-se:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2O_2; \quad K_1 = (X_{CO} \cdot X_{O_2}^{1/2} / X_{CO_2}) P_e^{1/2} \quad (3.64)$$

$$CO \rightleftharpoons C + 1/2O_2; \quad K_2 = (X_C \cdot X_{O_2}^{1/2} / X_{CO}) P_e^{1/2} \quad (3.65)$$

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2; \quad K_3 = (X_C \cdot X_{H_2}^2 / X_{CH_4}) P_e^2 \quad (3.66)$$

$$HCN \rightleftharpoons C + 1/2H_2 + 1/2N_2; \quad K_4 = (X_C \cdot X_{H_2}^{1/2} \cdot X_{N_2}^{1/2} / X_{HCN}) P_e \quad (3.67)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2O_2; \quad K_5 = (X_{H_2} \cdot X_{O_2}^{1/2} / X_{H_2O}) P_e^{1/2} \quad (3.68)$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH + 1/2H_2; \quad K_6 = (X_{OH} \cdot X_{H_2}^{1/2} / X_{H_2O}) P_e^{1/2} \quad (3.69)$$

$$1/2H_2 \rightleftharpoons H; \quad K_7 = (X_H / X_{H_2}^{1/2}) P_e^{1/2} \quad (3.70)$$

$$1/2O_2 \rightleftharpoons O; \quad K_8 = (X_O / X_{O_2}^{1/2}) P_e^{1/2} \quad (3.71)$$

$$3/2O_2 \rightleftharpoons O_3; \quad K_9 = (X_{O_3} / X_{O_2}^{3/2}) P_e^{-1/2} \quad (3.72)$$

$$1/2N_2 \rightleftharpoons N; \quad K_{10} = (X_N / X_{N_2}^{1/2}) P_e^{1/2} \quad (3.73)$$

$$1/2N_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons NO; \quad K_{11} = (X_{NO} / (X_{N_2}^{1/2} \cdot X_{O_2}^{1/2})) \quad (3.74)$$

$$NO_2 \rightleftharpoons NO + 1/2O_2; \quad K_{12} = (X_{NO} \cdot X_{O_2}^{1/2} / X_{NO_2}) P_e^{1/2} \quad (3.75)$$

$$NH_3 \rightleftharpoons 1/2N_2 + 3/2H_2; \quad K_{13} = (X_{N_2}^{1/2} \cdot X_{H_2}^{3/2} / X_{NH_3}) P_e \quad (3.76)$$

$$2HNO_3 + NO \rightleftharpoons 3NO_2 + H_2O; \quad K_{14} = (X_{NO_2}^3 \cdot X_{H_2O} / (X_{HNO_3}^2 \cdot X_{NO})) P_e \quad (3.77)$$

Conservação de Energia

$$H_j = H_i \quad (3.78)$$

onde

$$H_i = n_f(h_{T_i}^o)_f + n_{O_2}(h_{T_i}^o)_{O_2} + n_{N_2}(h_{T_i}^o)_{N_2}$$

$$H_j = (\sum n_j)[\sum X_j(h_T^o)_j]$$

Desta forma, observa-se que a Eq. (3.78) considera o processo de combustão adiabático.

É necessário a solução deste conjunto de equações para se determinar a temperatura e composição de equilíbrio dos produtos da combustão.

Para cálculos em que a combustão ocorre a volume constante é mais conveniente expressar estas equações em termos de número de mols ao invés de fração molar.

3.3.3 Método de Solução

O método de solução das Eqs. (3.59) - (3.78) é resumidamente, dado por uma sequência de passos:

◆ Passo 1: Um valor da temperatura de equilíbrio T_e é assumido e as constantes de equilíbrio K_1 - K_{14} calculadas para esta temperatura;

◆ Passo 2: Experiências mostram que os números molares dos compostos H_2 , H_2O , CO_2 , e N_2 estão dispostos de melhor maneira. Por esta razão a fração molar de todas outras espécies são expressas em termos de $X_{H_2}(= A)$, $X_{H_2O}(= B)$, $X_{CO_2}(= C)$ e $X_{N_2}(= D)$ usando as Eqs. (3.64)-(3.77) e os valores conhecidos de K_1 - K_{14} e $P_e = P_i$.

◆ Passo 3: As Eqs. (3.59)-(3.61) e (3.63) são reescritas na forma:

$$F(A,B,C,D)=0$$

$$G(A,B,C,D)=0$$

$$H(A,B,C,D)=0$$

$$J(A,B,C,D)=0$$

◆ Passo 4: As quatro equações no Passo 3 com quatro variáveis desconhecidas são linearizadas usando expansão em Série de Taylor e desprezando os termos de ordem elevada.

$$F = F_0 + F_A\delta A + F_B\delta B + F_C\delta C + F_D\delta D$$

$$G = G_0 + G_A\delta A + G_B\delta B + G_C\delta C + G_D\delta D$$

$$H = H_0 + H_A\delta A + H_B\delta B + H_C\delta C + H_D\delta D$$

$$J = J_0 + J_A\delta A + J_B\delta B + J_C\delta C + J_D\delta D$$

onde

$$F_A = \delta F / \delta A, \text{ etc.}, \text{ e } F_0 = F(A_0, B_0, C_0, D_0), \text{ etc.}$$

◆ Passo 5: Iniciando dos valores iniciais assumidos A_0 , B_0 , C_0 e D_0 de A , B , C e D , o conjunto de soluções obtidas no Passo 4 é solucionado (pelo método de eliminação Gauss-Jordan) para δA , δB , δC e δD o qual são então aplicados como correções para A_0 , B_0 , C_0 e D_0

para produzir novos valores de A , B , etc. Este processo é repetido até que os valores absolutos das razões $\delta A/A$, $\delta B/B$, $\delta C/C$ e $\delta D/D$ esteja abaixo de um valor mínimo determinado ϵ . Os valores de ϵ neste estudo foi com 10^{-7} , e o número máximo de iterações necessárias para alcançar esta convergência esta entre 4 e 6.

Uma vez que A , B , C e D são calculadas a composição de equilíbrio dos produtos é prontamente obtida.

◆ Passo 6: Uma vez que a composição de equilíbrio dos produtos é conhecida, o número total de mols dos produtos, $\sum n_j$, é calculada da Eq. (3.62) e as entalpias dos produtos calculadas e comparadas com a dos reagentes. Se as duas energias não corresponderem com o cálculo, o valor assumido de T_e é aumentado (se $H_i > H_j$) ou diminuído (se $H_i < H_j$) e os passos são repetidos até dois testes sucessivos de temperatura no valor desejado. Além disso os ajustes são feitos por interpolação. Como a temperatura e a energia possuem relação linear, equivalência exata $H_i = H_j$ é dificilmente encontrada. Com o intuito de economizar tempo de processamento uma diferença máxima de 100 kcal entre H_i e H_j (por mol de combustível) foi considerada aceitável. Esta diferença está negligenciando o efeito em T_e .

O método de solução para o caso do volume constante é completamente análogo ao caso anterior.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Validação dos Modelos

Com o objetivo de estudar e validar os modelos apresentados sobre o processo da combustão, foram realizadas simulações de estados termodinâmicos. Comparando assim os resultados de fração molar dos componentes para o equilíbrio da reação de combustão de cada modelo, como o modelo apresentado por Ferguson [7]. Visto que este modelo é muito conhecido, e utilizado para motores de combustão interna.

Para isso realizou-se simulações para situações em que: a temperatura assume valores de $2000K$ e $3000K$; a pressão assume valores de 10, 50 e $100bar$; razão de equivalência igual a 0,8, 1,0 e 1,2; e os combustíveis simulados foram a gasolina (C_8H_{18}), o diesel ($C_{12}H_{26}$) e o metano (CH_4).

Foram feitas ainda análises da influência da variação de temperatura e da razão de equivalência sobre a fração molar de cada componente. Para isso, foi utilizado o modelo de Rakopoulos *et al* [8] e comparou aos resultados obtidos graficamente através do modelo proposto por Ferguson [7].

As propriedades de cada simulação estão mostradas na Tabela 4.1.

Simulação	Combustível	Razão de Equivalência	Pressão[bar]	Temperatura[K]
1 ^a	C_8H_{18}	0,8	10	2000
2 ^a	C_8H_{18}	0,8	10	3000
3 ^a	C_8H_{18}	0,8	50	2000
4 ^a	C_8H_{18}	0,8	100	2000
5 ^a	C_8H_{18}	1,0	10	2000
6 ^a	C_8H_{18}	1,2	10	2000
7 ^a	$C_{12}H_{26}$	0,8	10	2000
8 ^a	CH_4	0,8	10	2000

Tabela 4.1: Simulações Realizadas

4.2 Simulações Numéricas

Foram realizadas oito simulações para comparação dos resultados:

- 1^a Simulação: O combustível utilizado foi a gasolina (C_8H_{18}), com razão de equivalência de 0,8, pressão de 10bar e temperatura de 2000K. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.
- 2^a Simulação: O combustível utilizado foi a gasolina (C_8H_{18}), com razão de equivalência de 0,8, pressão de 10bar e temperatura de 3000K. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.3.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	<i>F. – R.</i>	<i>F. – A.</i>	<i>R. – A.</i>
<i>CO</i>	2,1550E-04	2,0990E-04	2,1537E-04	3	0	3
<i>CO₂</i>	1,0110E-01	1,0110E-01	1,0118E-01	0	0	0
<i>H</i>	3,7700E-06	3,7620E-06	3,7645E-06	0	0	0
<i>H₂</i>	5,3420E-05	5,2490E-05	5,3422E-05	2	0	2
<i>H₂O</i>	1,1360E-01	1,1360E-01	1,1361E-01	0	0	0
<i>N₂</i>	7,4300E-01	7,4300E-01	7,4294E-01	0	0	0
<i>NO</i>	3,3520E-03	3,3320E-03	3,3029E-03	1	1	1
<i>O</i>	4,1110E-05	4,2000E-05	4,1264E-05	2	0	2
<i>O₂</i>	3,7810E-02	3,7790E-02	3,8130E-02	0	1	1
<i>OH</i>	7,9410E-04	7,8660E-04	7,9669E-04	1	0	1
<i>N</i>		2,4480E-10	2,4682E-10			1
<i>O₃</i>			1,2094E-09			
<i>C</i>			3,9605E-22			
<i>CH₄</i>			1,2984E-21			
<i>NO₂</i>			7,1336E-06			
<i>NH₃</i>			6,8101E-11			
<i>HNO₃</i>			3,8485E-11			
<i>HCN</i>			1,5203E-14			

Tabela 4.2: Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	<i>F. – R.</i>	<i>F. – A.</i>	<i>R. – A.</i>
<i>CO</i>	3,3420E-02	3,2950E-02	3,3338E-02	1	0	1
<i>CO₂</i>	6,4780E-02	6,5290E-02	6,4882E-02	1	0	1
<i>H</i>	4,0700E-03	4,1320E-03	4,0587E-03	2	0	2
<i>H₂</i>	6,6050E-03	6,5470E-03	6,5760E-03	1	0	0
<i>H₂O</i>	9,2320E-02	9,2650E-02	9,2266E-02	0	0	0
<i>N₂</i>	7,1110E-01	7,1160E-01	7,1119E-01	0	0	0
<i>NO</i>	2,0770E-02	2,0540E-02	2,0648E-02	1	1	1
<i>O</i>	7,2120E-03	7,1910E-03	7,2581E-03	0	1	1
<i>O₂</i>	4,0640E-02	4,0840E-02	4,1083E-02	0	1	1
<i>OH</i>	1,9040E-02	1,9150E-02	1,9121E-02	1	0	0
<i>N</i>		3,7690E-06	3,7296E-06			1
<i>O₃</i>			2,5334E-08			
<i>C</i>			1,1100E-12			
<i>CH₄</i>			5,3815E-15			
<i>NO₂</i>			1,4729E-05			
<i>NH₃</i>			3,1015E-08			
<i>HNO₃</i>			2,8299E-11			
<i>HCN</i>			3,7042E-09			

Tabela 4.3: Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 3000K$.

Observa-se que da 1^a para 2^a simulação houve mudança apenas do valor de temperatura, sendo assim as demais propriedades foram mantidas constantes. Analisando os resultados obtidos pode-se observar que a temperatura possui grande influência na composição de equilíbrio dos produtos de combustão. De forma que, componentes como: CO_2 , H_2O , N_2 e HNO_3 tende diminuir seu valor de fração molar. Enquanto que os demais componentes, tende aumentar seu valor de fração molar. Observa-se também que com-

ponentes como C , CH_4 e HCN , pode variar até 10 ordens de grandeza, mesmo assim seus valores são praticamente desprezíveis para este intervalo em estudo.

- 3ª Simulação: O combustível utilizado foi a gasolina (C_8H_{18}), com razão de equivalência de 0,8, pressão de 50bar e temperatura de 2000K. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.4.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	$F. - R.$	$F. - A.$	$R. - A.$
CO	9,6420E-05	9,3960E-05	9,6474E-05	3	0	3
CO_2	1,0130E-01	1,0130E-01	1,0131E-01	0	0	0
H	1,1280E-06	1,1260E-06	1,1269E-06	0	0	0
H_2	2,3910E-05	2,3730E-05	2,3937E-05	1	0	1
H_2O	1,1370E-01	1,1370E-01	1,1379E-01	0	0	0
N_2	7,4310E-01	7,4320E-01	7,4305E-01	0	0	0
NO	3,3530E-03	3,3330E-03	3,3021E-03	1	2	1
O	1,8390E-05	1,8790E-05	1,8448E-05	2	0	2
O_2	3,7810E-02	3,7810E-02	3,8106E-02	0	1	1
OH	5,3130E-04	5,3230E-04	5,3312E-04	0	0	0
N		1,0970E-10	1,1039E-10			1
O_3			2,7019E-09			
C			7,9366E-23			
CH_4			1,3059E-21			
NO_2			1,5942E-05			
NH_3			1,0213E-10			
HNO_3			2,8777E-10			
HCN			1,0197E-14			

Tabela 4.4: Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 50bar$ e $T = 2000K$.

- 4ª Simulação: O combustível utilizado foi a gasolina (C_8H_{18}), com razão de equivalência de 0,8, pressão de 100bar e temperatura de 2000K. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.5.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	<i>F. – R.</i>	<i>F. – A.</i>	<i>R. – A.</i>
<i>CO</i>	6,8190E-05	6,6450E-05	6,8226E-05	3	0	3
<i>CO₂</i>	1,0130E-01	1,0130E-01	1,0134E-01	0	0	0
<i>H</i>	6,7080E-07	6,6970E-07	6,7015E-07	0	0	0
<i>H₂</i>	1,6910E-05	1,6800E-05	1,6930E-05	1	0	1
<i>H₂O</i>	1,1380E-01	1,1380E-01	1,1385E-01	0	0	0
<i>N₂</i>	7,4310E-01	7,4320E-01	7,4308E-01	0	0	0
<i>NO</i>	3,3530E-03	3,3330E-03	3,3029E-03	1	2	1
<i>O</i>	1,3000E-05	1,3290E-05	1,3047E-05	2	0	2
<i>O₂</i>	3,7820E-02	3,7820E-02	3,8122E-02	0	1	1
<i>OH</i>	4,4690E-04	4,4770E-04	4,4845E-04	0	0	0
<i>N</i>		7,7830E-11	7,8058E-11			0
<i>O₃</i>			3,8234E-09			
<i>C</i>			3,9679E-23			
<i>CH₄</i>			1,3065E-21			
<i>NO₂</i>			2,2556E-05			
<i>NH₃</i>			1,2151E-10			
<i>HNO₃</i>			6,8496E-10			
<i>HCN</i>			8,5755E-15			

Tabela 4.5: Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 0,8$, $P = 100bar$ e $T = 2000K$.

Observa-se que da 3ª para 4ª simulação houve mudança apenas do valor de pressão, sendo assim as demais propriedades foram mantidas constantes. Analisando os resultados obtidos pode-se observar que a pressão apresenta pouca influência na composição de

equilíbrio dos produtos de combustão, quando comparada à influência da temperatura para este intervalo em estudo. Dessa forma: CO_2 , H_2O , N_2 , NO , O_2 e CH_4 , não apresentam variação de seu valor de fração molar. Enquanto que: O_3 , NO_2 , NH_3 e HNO_3 apresentam pequeno acréscimo em seu valor de fração molar, e os demais componentes apresentam pequeno decréscimo, para o intervalo em análise.

- 5ª Simulação: O combustível utilizado foi a gasolina (C_8H_{18}), com razão de equivalência de 1,0, pressão de $10bar$ e temperatura de $2000K$. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.6.
- 6ª Simulação: O combustível utilizado foi a gasolina (C_8H_{18}), com razão de equivalência de 1,2, pressão de $10bar$ e temperatura de $2000K$. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.7.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	$F. - R.$	$F. - A.$	$R. - A.$
CO	1,8050E-03	1,7790E-03	1,8029E-03	1	0	1
CO_2	1,2300E-01	1,2300E-01	1,2304E-01	0	0	0
H	1,0980E-05	1,1020E-05	1,0957E-05	0	0	1
H_2	4,5320E-04	4,5480E-04	4,5258E-04	0	0	0
H_2O	1,3980E-01	1,3980E-01	1,3983E-01	0	0	0
N_2	7,3330E-01	7,3340E-01	7,3324E-01	0	0	0
NO	4,8430E-04	4,7490E-04	4,7670E-04	2	2	0
O	5,9790E-06	6,0260E-06	5,9947E-06	1	0	1
O_2	7,9960E-04	7,9720E-04	8,0476E-04	0	1	1
OH	3,3640E-04	3,3590E-04	3,3688E-04	0	0	0
N		2,4348E-10	2,4520E-10			1
O_3			3,7084E-12			
C			2,2821E-20			
CH_4			5,3695E-18			
NO_2			1,4957E-07			
NH_3			1,6682E-09			
HNO_3			3,4121E-13			
HCN			2,5331E-12			

Tabela 4.6: Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 1, 0$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	<i>F. – R.</i>	<i>F. – A.</i>	<i>R. – A.</i>
<i>CO</i>	5,4740E-02	5,3550E-02	5,4760E-02	2	0	2
<i>CO₂</i>	8,7640E-02	8,6710E-02	8,7664E-02	1	0	1
<i>H</i>	7,1870E-05	7,1500E-05	7,1775E-05	1	0	0
<i>H₂</i>	1,9420E-02	1,9030E-02	1,9421E-02	2	0	2
<i>H₂O</i>	1,4070E-01	1,3760E-01	1,4074E-01	2	0	2
<i>N₂</i>	6,9740E-01	6,8120E-01	6,9728E-01	2	0	2
<i>NO</i>	1,1140E-05	1,1057E-05	1,0904E-05	1	2	1
<i>O</i>	1,3990E-07	1,3890E-07	1,4062E-07	1	1	1
<i>O₂</i>	4,4010E-07	4,3910E-07	4,4280E-07	0	1	1
<i>OH</i>	5,1500E-05	5,1620E-05	5,1764E-05	0	1	0
<i>N</i>		2,3784E-10	2,3911E-10			1
<i>O₃</i>			4,7863E-17			
<i>C</i>			2,9550E-17			
<i>CH₄</i>			1,2803E-11			
<i>NO₂</i>			8,0256E-11			
<i>NH₃</i>			4,5729E-07			
<i>HNO₃</i>			2,8132E-17			
<i>HCN</i>			2,0953E-08			

Tabela 4.7: Frações Molares obtidas para C_8H_{18} , $\Phi = 1, 2$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$.

Observa-se que da 5^a para 6^a simulação houve mudança apenas do valor da razão de equivalência, sendo assim as demais propriedades foram mantidas constantes. Analisando os resultados obtidos pode-se observar que a razão de equivalência possui grande influência na composição de equilíbrio dos produtos de combustão. De forma que, componentes como: *H*, *H₂*, *H₂O*, *C*, *CH₄*, *NH₃* e *HCN* apresentam acréscimo em seu valor de fração molar. Enquanto que os demais valores apresentam decréscimo para este

intervalo em estudo. É importante analisar também com respeito as frações molares de O , O_2 e O_3 , visto que para a 6ª simulação tem-se uma combustão rica para o caso de $\Phi = 1, 2$, dessa maneira a quantidade de ar é insuficiente, por isso estas frações molares tendem a diminuir, o que condiz com a teoria.

- 7ª Simulação: O combustível utilizado foi o diesel ($C_{12}H_{26}$), com razão de equivalência de 0,8, pressão de 10bar e temperatura de 2000K. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.8.
- 8ª Simulação: O combustível utilizado foi o metano (CH_4), com razão de equivalência de 0,8, pressão de 10bar e temperatura de 2000K. Dessa forma, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.9.

Observa-se que da 7ª para 8ª simulação houve mudança apenas do combustível, do diesel para o metano, sendo assim as demais propriedades foram mantidas constantes. Com a análise destes resultados, torna-se possível visualizar a validade destes códigos computacionais para outros combustíveis hidrocarbonados, sendo necessário realizar alterações pertinentes.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	$F. - R.$	$F. - A.$	$R. - A.$
CO	2,1860E-04	2,1280E-04	2,1682E-04	3	1	2
CO_2	1,0260E-01	1,0270E-01	1,0269E-01	0	0	0
H	3,7260E-06	3,7180E-06	3,7064E-06	0	1	0
H_2	5,2190E-05	5,1990E-05	5,1787E-05	0	1	0
H_2O	1,1100E-01	1,1100E-01	1,1103E-01	0	0	0
N_2	7,4400E-01	7,4410E-01	7,4395E-01	0	0	0
NO	3,3570E-03	3,3360E-03	3,3320E-03	1	1	0
O	4,1140E-05	4,2030E-05	4,1599E-05	2	1	1
O_2	3,7860E-02	3,7850E-02	3,8752E-02	0	2	2
OH	7,8540E-04	7,8730E-04	7,9078E-04	0	1	0
N		2,4500E-10	2,4699E-10			1
O_3			1,2392E-09			
C			3,9551E-22			
CH_4			1,2185E-21			
NO_2			7,2550E-06			
NH_3			6,5043E-11			
HNO_3			3,8850E-11			
HCN			1,4958E-14			

Tabela 4.8: Frações Molares obtidas para $C_{12}H_{26}$, $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$.

Produtos da Combustão	Fração Molar pelo modelo de:			Desvio Percentual (%)		
	<i>Ferguson</i>	<i>Rakopoulos</i>	<i>Agrawal</i>	$F. - R.$	$F. - A.$	$R. - A.$
CO	1,6670E-04	1,6230E-04	1,6691E-04	3	0	3
CO_2	7,7290E-02	7,7300E-02	7,7324E-02	0	0	0
H	4,4230E-06	4,4120E-06	4,4198E-06	0	0	0
H_2	7,3540E-05	7,3470E-05	7,3643E-05	0	0	0
H_2O	1,5440E-01	1,5440E-01	1,5444E-01	0	0	0
N_2	7,2690E-01	7,2690E-01	7,2680E-01	0	0	0
NO	3,2770E-03	3,2580E-03	3,2216E-03	1	2	1
O	4,0640E-05	4,1520E-05	4,0693E-05	2	0	2
O_2	3,6940E-02	3,6930E-02	3,7081E-02	0	0	0
OH	9,2090E-04	9,1910E-04	9,2244E-04	0	0	0
N		2,4340E-10	2,4412E-10			0
O_3			1,1599E-09			
C			3,1124E-22			
CH_4			1,9390E-21			
NO_2			6,8617E-06			
NH_3			1,0902E-10			
HNO_3			4,2861E-11			
HCN			1,3875E-14			

Tabela 4.9: Frações Molares obtidas para CH_4 , $\Phi = 0,8$, $P = 10bar$ e $T = 2000K$.

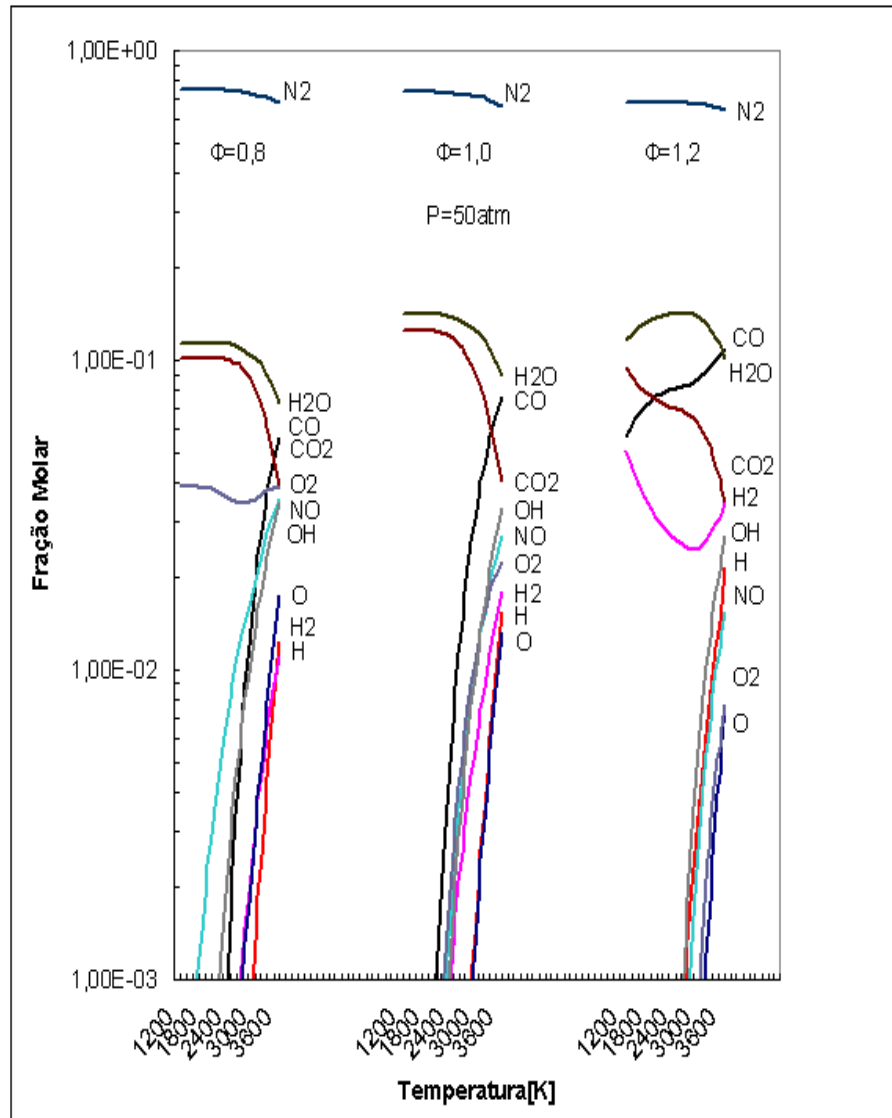


Figura 4.1: Influência da temperatura na composição. Experimental [8]

4.3 Resultados Gráficos

Outras simulações foram realizadas com o objetivo de verificar graficamente a influência da temperatura sobre os valores de fração molar de cada componente para o equilíbrio. Para tal, utilizou-se o modelo proposto por Rakopoulos *et al* [8], para que se pudesse, experimentalmente, comparar os resultados com os gráficos apresentados anteriormente na Figura 3.1.

Outra simulação que visa analisar graficamente a influência da razão de equivalência sobre os valores de fração molar de cada componente no equilíbrio foi realizada. Para tal, utilizou-se o

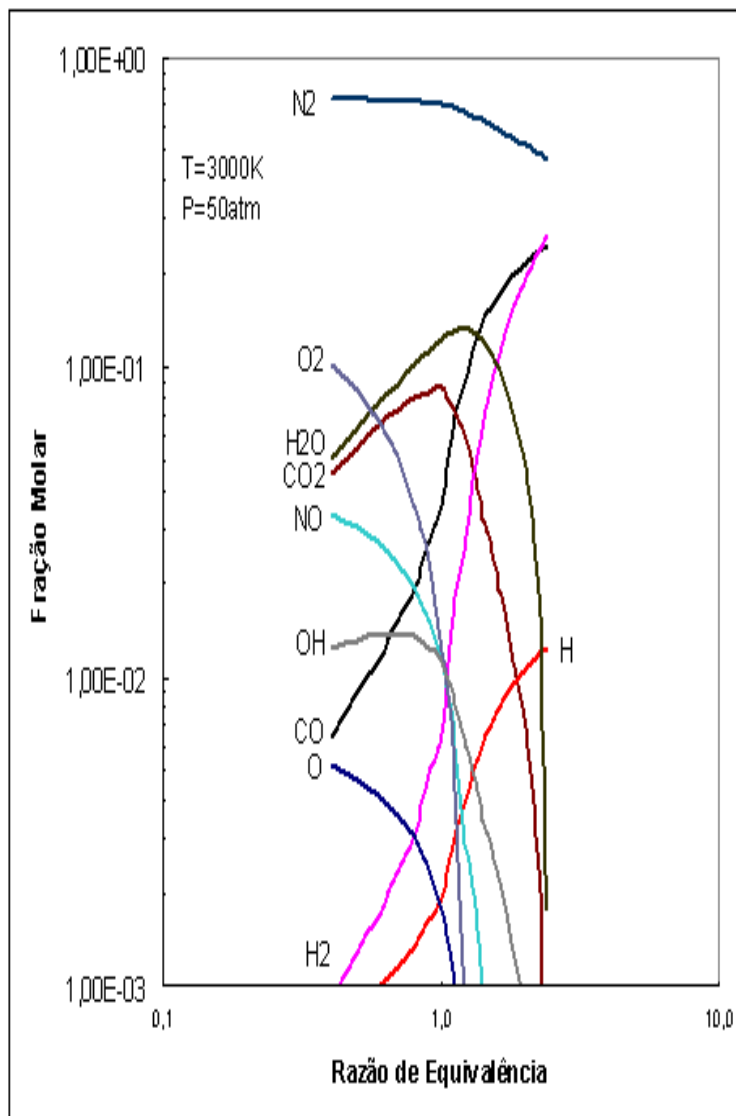


Figura 4.2: Influência da razão de equivalência na composição. Experimental [8]

modelo proposto por Rakopoulos *et al* [8], para que se pudesse, experimentalmente, comparar os resultados com os gráficos apresentados anteriormente na Figura 3.2.

Analisando os resultados experimentais gerados pela modelagem proposta por Rakopoulos *et al* [8] e comparando com os apresentados por Ferguson [7], temos a uniformidade entre os gráficos. E observa-se que com o aumento da razão de equivalência, as concentrações de CO , H_2 e H são significativamente aumentadas enquanto as outras estão diminuindo, o que havia sido apresentado nas comparações entre a 5ª e a 6ª simulação

A segunda modelagem apresentada pode ser utilizada para o n-octano, que é representativo

para um motor que utiliza o ciclo Otto, desta forma torna-se claro a utilização para qualquer combustível da forma $C_xH_yO_zN_w$, sendo necessário modificar apenas a Eq. (3.52). Sendo fundamental a utilização do modelo para os intervalos específicos de temperatura de $1500K$ a $4000K$ e razão de equivalência de 0 a 3.

Observa-se que a utilização do código computacional proposto por Agrawal e Gupta [9] é muito interessante por: determinar a composição de equilíbrio de 18 espécies químicas; possuir como limite de temperatura $6000K$, por possibilitar economia no tempo de processamento e calcular a energia interna e entalpia dos produtos.

Capítulo 5

Considerações Finais e Proposições de Trabalhos Futuros

O presente projeto faz comparações entre três modelagens propostas, com a finalidade de validar estes modelos comparando os resultados para as condições em estudo. Assim, tendo por base os resultados obtidos, torna-se validado a funcionalidade e versatilidade destes modelos. Desta forma, qualquer dos três modelos mostrados podem ser utilizados para se determinar as propriedades de equilíbrio no estudo do processo da combustão.

A modelagem de Ferguson [7], é importante por sua utilização atingir temperaturas de até $4000K$, e pela simplicidade de sua formulação.

Já a modelagem proposta por Rakopoulos *et al*, é muito importante por ser utilizado principalmente para o combustível diesel, e por considerar a presença do nitrogênio nos produtos de combustão, que aparece apenas em elevadas temperaturas.

No intervalo em estudo, tem-se que devido ao fato que muitos componentes aparecem em valores desprezíveis, tem-se que o modelo mais apropriado para o intervalo de temperatura, pressão e razão de equivalência utilizados neste presente projeto, é o modelo proposto por Ferguson [7]. Pois é um modelo muito prático e funcional, reduzindo assim o tempo de processamento e atingindo bons resultados quando comparados aos demais modelos apresentados.

Porém modelos mais complexos como o proposto por Agrawal e Gupta [9], tem sido larga-

mente utilizados, para análise de chama em maçaricos de corte e soldagem, visando aumentar a temperatura e eficiência destes dispositivos.

É importante salientar também, que devido aos valores serem muito pequenos, o desvio entre os modelos torna-se praticamente desprezível, principalmente desvios máximos da ordem de 3% como os que foram encontrados nas simulações propostas.

Visto que esta modelagem é denominada de zero-dimensional, torna-se interessante a utilização de modelos mais aprimorados que considera a velocidade da combustão, o formato da câmara de combustão, ineficiência da mistura, dentre outros parâmetros.

É interessante também efetuar cálculos de temperatura adiabática de chama, que é a máxima temperatura teórica atingida pelos produtos em um limite de operação adiabática no reator.

Assim, esta modelagem também poderia ser aplicado em simulações de Motores de Combustão Interna.

Referências Bibliográficas

- [1] MORAN, MICHAEL J.; SHAPIRO, HOWARD N., *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*, 4. ed., LTC S.A., Rio de Janeiro, 2002.
- [2] BENSON, R. S. AND WHITEHOUSE, N. D., *Internal Combustion Engines*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [3] GORDON, S. AND MCBRIDE, B. J., *Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident e Reflected Shocks, and Champman-Jouguet Detonations*, NASA Publication SP-273, 1971.
- [4] VICKLAND, C. W., STRANGE, F. M., BELL, R. A. AND STARKMAN, E. S., *A Consideration of the High Temperature Thermodynamics of Internal Combustion Engines*. *Trans. SAE*, 1962, 70, 785-793.
- [5] WAY, R. J. B., *Methods for Determination of Composition and Thermodynamic Properties of Combustion Products for Internal Combustion Engine Calculations*. *Inst. Mech. Engrs*, 1977.
- [6] OLIKARA, C. AND BORMAN, G. L., *A Computer Program for Calculating Properties of Equilibrium Combustion Products with some Applications to I.C. Engines*, SAE Paper 750468, 1975.
- [7] FERGUSON, C. R., *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences*, New York, John Wiley e Sons, 1985.

- [8] RAKOPOULOS, C. D., HOUNTALAS, D. T., TZANOS, E. I. AND TAKLIS, G. N., *A Fast Algorithm for Calculating the Composition of Diesel Combustion Products Using 11 Species Chemical Equilibrium Scheme*, Technical Note, 1994.
- [9] AGRAWAL, D. D., GUPTA C. P., *Computer Program for Constant Pressure or Constant Volume Combustion Calculations in Hydrocarbon-Air Systems*, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Roorkee, India, 1977.
- [10] JANAF *Thermochemical Tables*, 2nd ed., nsrds-nb537, US National Bureau of Standards, June 1971.
- [11] SONNTAG, RICHARD EDWIN; BORGNAKKE, C; VAN WYLEN, GORDON JOHN, *Fundamentos da Termodinâmica*, São Paulo: Ed. Blucher, 2003. 577 p.
- [12] MARTIN, M. K., *Photographic Study of Stratified Combustion Using a Rapid Compression Machine*, MS thesis, Department of Mechanical Engineering, MIT, Jan.1975.
- [13] BUTTSWORTH, D. R., *Spark Ignition Internal Combustion Engine Modelling using Matlab*, Faculty of Engineering and Surveying University of Southern Queensland, Austrália, 2002.