



Produção de NO_x pela combustão de hidrogénio em motores de ciclo Otto

PEDRO AMARO MIRANDA VIEIRA DA CRUZ

outubro de 2023

PRODUÇÃO DE NO_x PELA COMBUSTÃO DE HIDROGÉNIO EM MOTORES DE CICLO OTTO

Pedro Amaro Miranda Vieira da Cruz

2023

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica - Energia

isen

P.PORTO

PRODUÇÃO DE NO_x PELA COMBUSTÃO DE HIDROGÉNIO EM MOTORES DE CICLO OTTO

Pedro Amaro Miranda Vieira da Cruz

1210208

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do Doutor Leonardo Ribeiro

2023

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica - Energia

isen

P.PORTO

AGRADECIMENTOS

Na realização da presente dissertação, contei com o apoio direto e indireto de múltiplas pessoas e instituições e desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta dissertação se concretizasse.

Em primeiro lugar, ao meu orientador, Professor Doutor Leonardo Ribeiro, pela orientação exemplar pautada por um elevado e rigoroso nível científico, um interesse permanente, uma visão crítica e oportuna, um empenho exigente e um bom ambiente de trabalho, os quais contribuíram para enriquecer, com grande dedicação, todas as etapas do trabalho realizado.

Agradecer também ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, que desde o momento em que ingressei no Mestrado em Engenharia Mecânica, no ramo de Energia, me acompanham neste percurso académico e que contribuíram para me que tornasse o que hoje sou, facultando também todas as ferramentas necessárias à realização deste projeto.

Aos meus colegas de curso, agradecer toda a ajuda e momentos que passámos, bem como agradecer pela disponibilidade e pela forma como me receberam e trataram do início ao fim deste projeto, sem esquecer toda a caminhada feita a vosso lado.

Aos meus amigos e amigas, que estiveram sempre lá para mim, seja para uma palavra de incentivo e motivação, ou para uma reprimenda quando necessária, pela companhia ao longo de todo este percurso, pois são parte integrante desta longa jornada. A vocês, que sabem bem quem são, o meu muito obrigado por tudo, pois dizem que os amigos são a família que nós escolhemos e eu tenho a certeza de que fiz a escolha certa.

E finalmente, o mais importante, agradeço à minha família, PAI e MÃE, o meu grande estímulo nesta caminhada, isto é tanto meu como deles, só foi possível chegar a este patamar graças a vocês e por isso serei eternamente grato. Nunca deixaram que nada me faltasse, sempre foram os meus modelos de trabalho, dedicação, integridade e coragem. Agradeço pelo apoio incondicional, incentivo, amor e paciência demonstrados e a ajuda para que superasse todos os obstáculos que surgiram. A vocês o meu mais sentido obrigado.

página propositadamente em branco

RESUMO

O presente trabalho aborda a combustão de hidrogénio juntamente com metano e as suas emissões de óxidos de azoto. O principal objetivo passa por desenvolver um modelo matemático que permita calcular as emissões de óxidos de azoto provenientes desta combustão, que se formam no decorrer da expansão de um motor com ciclo Otto.

A revisão bibliográfica apresenta: os motores de combustão, dando ênfase aos motores de combustão de ciclo Otto; características e propriedades do hidrogénio como combustível, incluindo os motores de combustão interna a hidrogénio; óxidos de azoto e o mecanismo para o cálculo dos mesmos; conceito de cinética química.

Quanto aos métodos utilizados, são apresentados o método do equilíbrio químico que é utilizado para determinar quantidades de todos os constituintes, temperaturas e pressões, resultantes da combustão de hidrogénio e metano com o ar, bem como o método da cinética química que tem como princípio o método anterior e que vai ser a base do método de cálculo elaborado para calcular as quantidades das emissões geradas pela combustão de hidrogénio e metano que se formam no decorrer da expansão.

Após a obtenção de resultados é possível concluir que as melhores condições para efetuar esta combustão são: a utilização de 10% de metano em massa relativamente ao hidrogénio, um excesso de ar de 100% e uma taxa de compressão de valor 10. Com estas condições referidas é possível obter os valores mais baixos em termos de concentração de óxidos de azoto nos fumos da combustão, bem como retirar o melhor rendimento térmico possível do motor.

PALAVRAS-CHAVE

Hidrogénio; Metano; Ciclo Otto; Óxidos de Azoto; Cinética Química.

página propositadamente em branco

ABSTRACT

This work deals with the combustion of hydrogen together with methane and its nitrogen oxide emissions. The main objective is to develop a mathematical model to calculate the emissions of nitrogen oxides from this combustion, which are formed during the expansion of an Otto cycle engine.

The literature review presents: combustion engines, with emphasis on Otto cycle combustion engines; characteristics and properties of hydrogen as a fuel, including hydrogen internal combustion engines; nitrogen oxides and the mechanism for calculating them; the concept of chemical kinetics.

As for the methods used, the chemical equilibrium method is presented, which is used to determine the quantities of all the constituents, temperatures and pressures resulting from the combustion of hydrogen and methane with air, as well as the chemical kinetics method, which is based on the previous method and will form the basis of the calculation method designed to calculate the quantities of emissions generated by the combustion of hydrogen and methane that are formed during expansion.

After obtaining the results, it is possible to conclude that the best conditions for carrying out this combustion are: the use of 10% methane by mass in relation to hydrogen, 100% excess air and a compression ratio of 10. With these conditions, it is possible to obtain the lowest values in terms of the concentration of nitrogen oxides in the combustion fumes, as well as obtaining the best possible thermal efficiency from the engine.

KEYWORDS

Hydrogen; Methane; Otto Cycle; Nitrogen Oxides; Chemical Kinetics

página propositadamente em branco

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTAS DE SIGLAS E SÍMBOLOS	XIII
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Contextualização	17
1.2. Objetivos do trabalho	18
1.3. Metodologia	18
1.4. Estrutura do trabalho	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Motores de Combustão	21
2.1.1. Ciclo Otto	21
2.2. Hidrogénio	24
2.2.1. Motores de combustão interna de hidrogénio (H ₂ -ICE)	26
2.3. Óxidos de Azoto	31
2.3.1. Estudo da produção de NO _x	32
2.3.2. Mecanismo de Zeldovich	33
2.3.3. Normas de emissões de NO _x	34
2.4. Processo de combustão do hidrogénio	35
2.4.1. Cinética química	38
3. MÉTODOS E APLICAÇÃO	41
3.1. Método do equilíbrio químico	41
3.2. Método da cinética química partindo do equilíbrio químico	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. Apresentação de resultados	53
4.1.1. 10% de CH ₄	53
4.1.2. 20% de CH ₄	57
4.1.3. 30% de CH ₄	61
4.1.4. Comparação das várias percentagens de CH ₄ utilizadas	65
4.1.5. Análise à formação de CO ₂	67
4.1.6. Análise à variação da taxa de compressão	70
4.2. Discussão de resultados	73
5. CONCLUSÃO	79
5.1. Conclusões finais	79
5.2. Limitações e trabalhos futuros	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

página propositadamente em branco

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Gráficos P-V e T-S do ciclo Otto ideal	22
Figura 2 - Quatro tempos de um ciclo Otto	23
Figura 3 - Comparação do ciclo Otto ideal vs. ciclo Otto real	23
Figura 4 - Processo de eletrólise da água	24
Figura 5 - Comparação GED e VED de vários combustíveis	25
Figura 6 - Eficiência térmica face à adição de hidrogénio	28
Figura 7 - Variação da concentração de NOx com a adição de hidrogénio e certas quantidades de ar na mistura	29
Figura 8 - Temperaturas do processo num gráfico P-V de um ciclo Otto	43
Figura 9 - Ilustração do movimento do pistão em expansão com todas as variáveis associadas ...	48
Figura 10 - Diagrama P-V de um ciclo Otto com pontos de referência do processo de expansão ..	50
Figura 11 – Gráfico de temperatura vs. ângulo da manivela para simulações com 10% de CH ₄	54
Figura 12 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH ₄	55
Figura 13- Gráfico de produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich vs ângulo da manivela para simulações com 10% CH ₄	56
Figura 14 – Gráfico de temperatura vs ângulo da manivela para simulações com 20% de CH ₄	58
Figura 15 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 20% de CH ₄	59
Figura 16 - Gráfico de produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich vs ângulo da manivela para simulações com 20% CH ₄	60
Figura 17 – Gráfico de temperatura vs ângulo da manivela para simulações com 30% de CH ₄	62
Figura 18 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 30% de CH ₄	63
Figura 19 - Gráfico de produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich vs ângulo da manivela para simulações com 30% CH ₄	64
Figura 20 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH ₄ e 33% de excesso de ar	65
Figura 21- Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH ₄ e 100% de excesso de ar	66
Figura 22 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH ₄ e 66% de excesso de ar	66
Figura 23 - Gráfico de concentrações de CO ₂ vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH ₄ e 33% de excesso de ar	67
Figura 24 - Gráfico de concentrações de CO ₂ vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH ₄ e 100% de excesso de ar	68
Figura 25 - Gráfico de concentrações de CO ₂ vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH ₄ e 66% de excesso de ar	68
Figura 26 - Gráfico de temperatura vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH ₄ e $p=8$	70
Figura 27 - Gráfico da concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH ₄ e $p=8$	71

Figura 28 - Gráfico comparativo das concentrações de NO vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH ₄ e excesso de ar de 100% das taxas de compressão $p=8$ e $p=10$	72
Figura 29 - Gráfico de concentração de espécies vs. tempo de simulações efetuadas com igual pressão e temperaturas diferentes para análise do comportamento do mecanismo de Zeldovich	73
Figura 30 - Gráfico KNif/r vs. temperatura com 33% de excesso de ar	74
Figura 31 - Gráfico KNif/r vs. temperatura com 100% de excesso de ar	75
Figura 32 - Gráfico de concentração de espécies vs. tempo de simulações efetuadas com temperaturas iguais e pressão diferente para análise do comportamento do mecanismo de Zeldovich	76
Figura 33 - Gráfico da concentração de NO _x , em ppm, em função do tempo, em segundos, da combustão adiabática da mistura de CH ₄ e ar em várias percentagens	77

página propositadamente em branco

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do hidrogénio em comparação com outros combustíveis, nas condições de 300 K e 1 atm	26
Tabela 2 - Propriedades das misturas de hidrogénio-ar; metano-ar; gasolina-ar , a 300 K e 1 atm	27
Tabela 3 - Valores limite de emissões de motores a gasolina e gasóleo	35
Tabela 4 - Condições utilizadas ao longo das simulações de 10% de CH ₄	53
Tabela 5 - Valores iniciais das simulações com 10% de CH ₄	54
Tabela 6- Condições utilizadas ao longo das simulações de 20% de CH ₄	57
Tabela 7- Valores iniciais das simulações com 20% de CH ₄	58
Tabela 8 - Condições utilizadas ao longo das simulações de 30% de CH ₄	61
Tabela 9 - Valores iniciais das simulações com 30% de CH ₄	62
Tabela 10 - Valores de razão entre pressão inicial e final das simulações com 33, 66 e 100% de excesso de ar realizadas com 10% de CH ₄	76

página propositadamente em branco

LISTAS DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Lista de Siglas

ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
P.Porto	Instituto Politécnico do Porto
DEM	Departamento de engenharia mecânica
NO _x	Óxidos de azoto
H ₂	Hidrogénio
ICE	Motor de combustão interna (<i>internal combustion engine</i>)
CO ₂	Dióxido de carbono
SI	Ignição por faísca (<i>spark ignition</i>)
CI	Ignição por compressão (<i>compression ignition</i>)
PMS	Ponto morto superior
PMI	Ponto morto inferior
O ₂	Oxigénio
H ₂ O	Água
GED	Energia por unidade de massa
VED	Energia por unidade de volume
PTN	Pressão e temperatura normais
CO	Monóxido de carbono
CH ₄	Metano
C ₈ H ₁₈	Gasolina *
FC	Célula de combustível (<i>fuel cell</i>)
H _{vf}	Fração volúmica de hidrogénio
GPL	Gás de petróleo liquefeito
EGR	Recirculação de gases de escape (<i>exhaust gas recirculation</i>)
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogénio
N ₂ O	Óxido nitroso
N	Azoto
COV	Compostos orgânicos voláteis
NO ₃	Nitrato
N ₂ O ₃	Anidrido nitroso ou trióxido de dinitrogénio
O	Oxigénio
N ₂	Nitrogénio
OH	Hidroxilo
G _{mistura}	Função de Gibbs para uma mistura
K _p	Constante de equilíbrio
PCI	Poder calorífico inferior

T_{ADM}	Temperatura de admissão
T_{FC}	Temperatura final de compressão
T_1	Temperatura final de combustão
$T_{Média}$	Temperatura média

* Combustível com comportamento semelhante a gasolina

Lista de Símbolos

m	massa	kg ou g
T	temperatura	°C ou K
P	pressão	bar ou atm
V	volume	m ³
η	rendimento térmico	
ϕ	riqueza da Mistura	
ρ	massa volúmica	kg/m ³
S	entropia	J/K
c_v	calor específico a volume constante	J/kg.K
c_p	calor específico a pressão constante	J/kg.K
n	Regime de rotações	rpm
Δt	Incremento temporal	s
β	ângulo formado entre biela e eixo	°
λ	Índice de inclinação máximo possível da biela	
α	ângulo manivela	° ou radianos
D	diâmetro	m ²
r	raio da manivela	m
l	comprimento da biela	m
n_{reg}	número de registos	
t_{exp}	tempo de expansão	s
t_{ciclo}	tempo de ciclo	s
n_{calc}	número de cálculos	
V_{PMS}	volume do ponto morto superior	m ³
V_{PMI}	volume do ponto morto inferior	m ³
V_X	volume numa posição X distante do PMS	m ³
X	distância entre PMS e uma posição X do êmbolo	m
k	expoente da politrópica	
P_i	produção por Zeldovich da espécie i	kmol/(m ³ s)
L	curso	m
s	distância	m
C_{vol}	correção de concentrações	
%e	excesso de ar	%
x_i	fração molar da espécie i	%

MW_{ar}	massa molar do ar	Kg/kmol
$[i]$	concentração de cada espécie i	kmol/m ³
R_u	constante universal de gás	kJ/(kmol.K)

página propositadamente em branco

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização

A energia necessária da indústria global é maioritariamente gerada a partir de fontes de combustíveis fósseis, tais como gás natural, gasolina, gasóleo e carvão. A atual forma de utilização dos combustíveis fósseis como fonte primária de energia está a tornar-se cada vez mais insustentável e as emissões da combustão destes elementos têm vindo a aumentar e tornar-se um problema cada vez mais grave.

Nos últimos anos, o Mundo tem sido confrontado com uma crise energética devido ao esgotamento de recursos e um agravamento da deterioração ambiental, juntando a isso também uma instabilidade política nas regiões com grandes reservas de petróleo e regulamentos rigorosos sobre emissões, que estão a criar uma necessidade de combustíveis alternativos. As utilizações excessivas e descontroladas destes recursos provocam graves impactos no nosso Planeta, como a poluição e o aquecimento global, sendo por isso necessário procurar e desenvolver outras formas de energias mais limpas e renováveis.

Como portador de uma energia livre em carbono, o hidrogénio representa uma alternativa aos combustíveis fósseis. A sua utilização em motores de combustão convencionais oferece uma solução orientada para o futuro, pois é encarada como uma energia de regeneração limpa, contínua e com bom desempenho na combustão, juntando a isso a sua importância estratégica na procura de um ambiente de baixas emissões mais ecológico, mais limpo e energeticamente sustentável. Através de características como uma massa volúmica reduzida, um conteúdo energético elevado devido ao facto de possuir uma energia por unidade de massa superior a outros combustíveis, um valor alto de PCI e possuir uma baixa energia de ignição, tornam o hidrogénio um potencial candidato a ser um combustível do futuro.

Com vista à utilização do hidrogénio nos motores de combustão é necessário realizar um estudo quanto às emissões nocivas deste combustível, para se poder efetuar uma comparação relativamente aos combustíveis fósseis convencionais. Os óxidos de azoto (NO_x) são um dos principais poluentes atmosféricos da combustão de combustíveis fósseis, mas também são produzidos a partir da combustão de hidrogénio, que apesar de ser uma combustão livre de emissões de CO₂, tem também a si associada poluentes como os óxidos de azoto.

Fábricas do setor automobilístico, têm investido cada vez mais em pesquisas para lançar no mercado, de forma competitiva, os seus exemplares de veículos ecologicamente corretos, através da utilização de hidrogénio em combinação com derivados de petróleo em motores de combustão interna, para obter uma redução das emissões de escape nocivas. Em suma, este estudo realizado para analisar o comportamento do hidrogénio como combustível, auxiliado por um hidrocarboneto, é de importância capital no desenvolvimento e evolução do setor energético, acarretando consigo também uma importância extrema no contributo para a melhoria das questões ambientais.

1.2. Objetivos do trabalho

Esta dissertação tem como principal objetivo fazer um estudo da combustão de hidrogénio num motor de combustão interna com um ciclo Otto e fazer uma análise à produção de NO_x proveniente dessa mesma combustão. Um objetivo secundário desta dissertação passar por comparar valores obtidos através do método de cálculo desenvolvido neste trabalho, com valores obtidos experimentalmente e, mais tarde, poder realizar uma comparação com a combustão de hidrocarbonetos mais usados (como gasolina, gásóleo, etc.) para se poder concluir quais as vantagens e desvantagens da combustão de hidrogénio face a outros combustíveis.

Em relação ao trabalho numérico que foi desenvolvido, consiste na elaboração de um método de cálculo que nos permita uma melhor perceção do que acontece no processo de combustão em estudo, e que nos permita fazer análises e comparações face a diferentes tipos de combustão através de valores obtidos por simulações realizadas nas mais variadas condições.

1.3. Metodologia

A metodologia começa por uma revisão bibliográfica do tema, de modo a perceber-se o problema em estudo. De seguida, desenvolveu-se o modelo matemático para estimar as quantidades de certas espécies químicas nos fumos, que resultam da combustão de hidrogénio misturado, em várias proporções, com dado hidrocarboneto; parametrizaram-se algumas variáveis, cuja influência se pretende saber na composição dos referidos fumos. Por fim, análise dos resultados obtidos, seguida de uma posterior comparação com valores de outras simulações efetuadas, para serem retiradas conclusões do trabalho efetuado.

1.4. Estrutura do trabalho

Este documento está dividido em vários capítulos:

Capítulo 1: Introdução do tema a abordar, em que se apresentam o contexto onde este tema está inserido, os objetivos, a metodologia utilizada e a estrutura da dissertação.

Capítulo 2: É apresentada a revisão bibliográfica, onde se reúne informação teórica relevante sobre os conceitos e métodos a utilizar ao longo do trabalho. Este capítulo é constituído por 4 subcapítulos diferentes, enquadrados no tema do relatório, subcapítulos esses que são: Motores de Combustão, com breve estudo sobre os motores de combustão interna, dando ênfase ao ciclo utilizado que será o Otto; hidrogénio, onde é feita uma análise pormenorizada de todas as características deste combustível, do método de produção e de como será usado nos motores descritos no subcapítulo anterior; óxidos de azoto (NO_x), aborda desde o que são os NO_x, como e onde se formam, e também é explicado o mecanismo utilizado para o estudo deste problema, para a análise à produção do óxidos de azoto, bem como se referem as normas em vigor para as emissões de NO_x) ; o último subcapítulo, o processo de combustão de hidrogénio, em que se refere o que acontece na combustão de hidrogénio, a sua cinética química e a teoria utilizada no modelo matemático.

Capítulo 3: São apresentados os métodos utilizados ao longo do desenvolvimento do tema e a sua aplicação para a obtenção dos resultados. Numa primeira parte é referido o equilíbrio químico, utilizado para se iniciar o estudo, e numa parte posterior, é referida a cinética química, que partiu do equilíbrio químico, para o estudo das emissões de NO_x.

Capítulo 4: Neste capítulo estão presentes os resultados obtidos deste modelo matemático referido nos capítulos anteriores e é feita inclusive uma discussão dos resultados obtidos

Capítulo 5: É um capítulo conclusivo, onde é feita uma análise crítica ao que foi elaborado ao longo desta dissertação e onde se apresentam as conclusões deste mesmo trabalho.

Capítulo 6: Composto pelas fontes de informação e referências bibliográficas, necessárias à realização desta dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Motores de Combustão

Motores são máquinas que têm como objetivo converter qualquer tipo de energia, seja ela elétrica, térmica, hidráulica, entre outras, em energia mecânica. Estes motores podem ser divididos em dois grandes grupos: os motores de combustão interna e motores de combustão externa. Nos motores de combustão interna, ocorre a transformação de energia térmica, proveniente da queima dos combustíveis, em energia mecânica diretamente utilizável, ou seja, a explosão do próprio combustível é o responsável pela movimentação das peças. Os motores de combustão externa referem-se a um conjunto de máquinas térmicas onde a energia flui entre duas fontes de temperatura (uma quente e uma fria) e é parcialmente convertida em energia mecânica por meio de um ciclo termodinâmico fechado,[1][2].

Neste trabalho será utilizado o motor de combustão interna, que é o tipo de motor mais utilizado e que pode ser empregue em diferentes situações, nomeadamente, como no presente estudo, no uso do hidrogénio como combustível. Nos dias atuais, pode-se notar que a grande maioria dos veículos automóveis utilizam motores cujo ciclo de combustão possui quatro tempos, que tende a aproveitar, ao máximo, o aumento de pressão causado pela reação de combustão entre a mistura ar-combustível, a fim de gerar movimento de rotação no motor do veículo. A utilização deste tipo de motor pode basear-se no ciclo Otto de funcionamento, caracterizado pela ignição por faísca (SI). As taxas de compressão nestes motores de ignição por faísca variam entre os 8 e 12,[1].

2.1.1. Ciclo Otto

O ciclo Otto foi desenvolvido por Otto em conjunto com os seus dois irmãos. Os primeiros protótipos, que utilizavam o motor com essa configuração, foram amplamente aceites devido à maior eficiência e a serem mais silenciosos que os modelos concorrentes. É um processo de combustão interna e ciclo aberto. Os motores de combustão interna cujo funcionamento segue o ciclo Otto, utilizam a mistura de ar e combustível, que é aspirada para a câmara de combustão, onde, e com ajuda de uma faísca produzida pela vela de ignição, inicia-se o processo de combustão,[2][3].

O ciclo Otto teórico apresenta quatro tempos:

- Admissão;
- Compressão;
- Expansão;
- Escape.

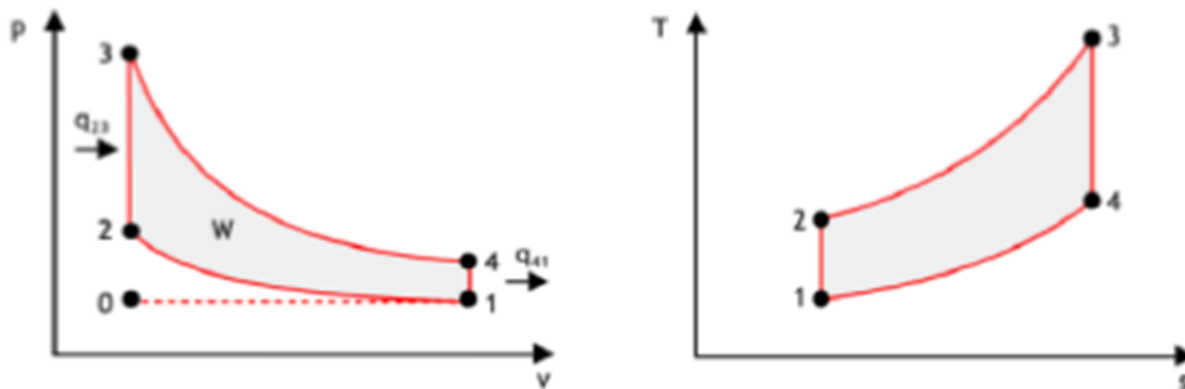


Figura 1 - Gráficos P-V e T-S do ciclo Otto ideal [3]

Através da análise da Figura 1, vemos que:

- Admissão da mistura: de 0 para 1;
- Compressão isentrópica: de 1 para 2, onde a entropia se mantém constante;
- Combustão: fornecimento de calor a volume constante (isocórico), de 2 para 3;
- Expansão isentrópica: de 3 para 4;
- Escape espontâneo: cedência de calor ao exterior a volume constante, de 4 para 1;
- Escape forçado: de 1 para 0.

No primeiro tempo, que é a admissão da mistura, haverá abertura das válvulas de admissão, com o movimento de pistão do PMS para o PMI, possibilitando a entrada de ar para o cilindro, onde a pressão ficará constante, no ciclo teórico, e o volume sofrerá variação (irá aumentar).

No segundo tempo, que é a compressão da mistura, todo o trabalho envolvido no pistão é convertido em energia. Este processo ocorre em temperaturas elevadas e à medida que o pistão se desloca para o PMS. O volume diminui à medida que a pressão e temperatura aumenta, pois após o fecho da válvula de admissão, o conteúdo do cilindro é comprimido à medida que o volume do cilindro é reduzido,[2][3].

Segue-se a explosão da mistura, a volume constante porque ocorre a velocidade, teoricamente, infinita. É gerada uma chama turbulenta, que se desenvolve através da descarga da faísca que se propaga através da mistura ar-combustível,[2][3]. Como não corresponde a nenhum movimento do pistão, não é considerada um tempo. A mistura de ar e combustível transforma-se em fumos.

O terceiro tempo é a expansão dos fumos, do PMS até o pistão chegar ao PMI. Ocorre diminuição de pressão e temperatura, e como os pistões se movem com enorme rapidez, a troca de calor dos fumos com o exterior é nula, no ciclo teórico, mas desprezável no ciclo indicado ou real.

No quarto tempo dá-se o escape dos gases, com a abertura da válvula de escape do motor. Teoricamente, as válvulas de escape abrem no PMI, mas no ciclo real, abrem cerca de dois terços do curso de expansão; no ciclo real, a pressão do cilindro é maior do que a pressão do coletor de escape e ocorre o processo de escape dos fumos, que conta com ajuda do movimento do pistão do

PMI para o PMS. Os gases provenientes do processo de combustão fluem através da válvula para o orifício de exaustão até que a pressão do cilindro e a pressão de exaustão se equilibrem,[2].

Através da Figura 2, conseguimos observar os movimentos dos quatro tempos de um motor a operar com um ciclo Otto:

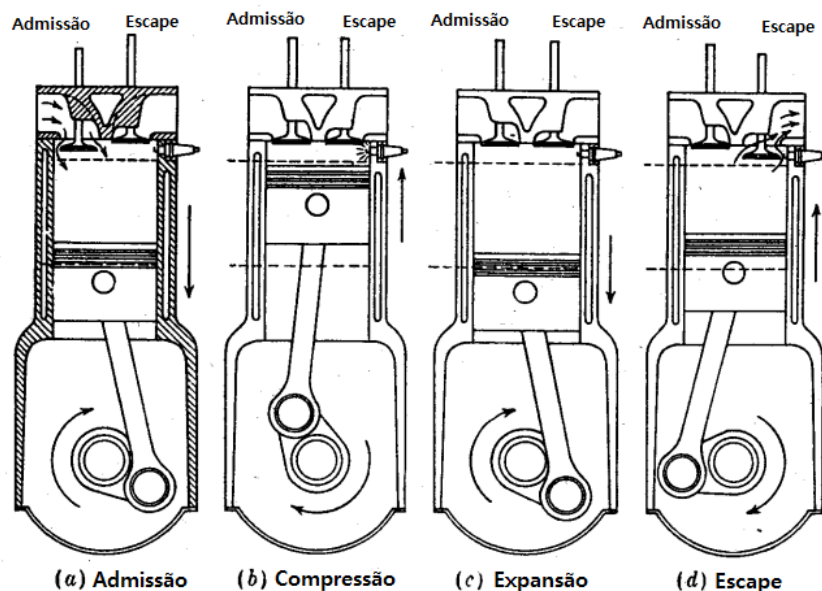


Figura 2 - Quatro tempos de um ciclo Otto [2]

Através da Figura 3, um diagrama de pressão vs. volume, conseguimos ver que existe uma discrepância entre o ciclo Otto ideal e o ciclo Otto real; notam-se diferenças em todos os tempos, nomeadamente as perdas de carga que existem no ciclo real durante a admissão e o escape forçado,[1][2][4].

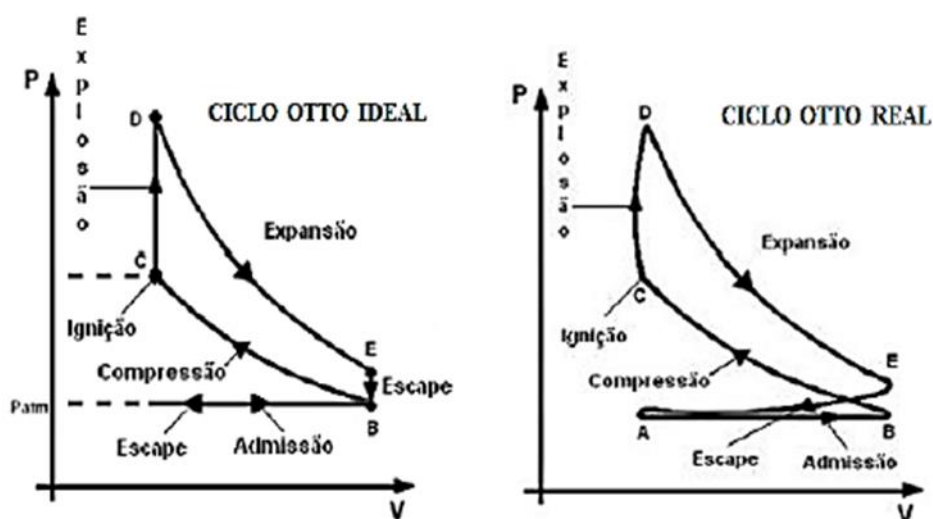


Figura 3 - Comparação do ciclo Otto ideal vs. ciclo Otto real [4]

2.2. Hidrogénio

O hidrogénio é o primeiro elemento presente na tabela periódica e é representado pelo símbolo químico H. É constituído, na forma mais simples, por um próton e um eletrão e tem massa atômica de 1,00794 ua, que faz dele o elemento mais leve da tabela periódica. Em condições PTN, apresenta-se sob a forma de gás diatômico (H₂), que é incolor, inflamável, inodoro e não tóxico. É o nono elemento em abundância no nosso planeta, e no universo é o primeiro, estimando-se que esteja presente em 75% da massa de toda a matéria, não chegando a 0,88% em peso e representa o terceiro elemento em número de átomos, com 15,4%. O hidrogénio, por possuir propriedades distintas, não se enquadra claramente em nenhum grupo da tabela periódica, sendo muitas vezes colocado no grupo 1 (anteriormente chamado de 1A) por possuir apenas um eletrão na camada de valência, ou última camada,[5][6].

O hidrogénio não existe livre na natureza, de forma que é antes um vetor energético do que uma fonte, isto é, um material no qual se acumulou um tipo de energia. Para obter hidrogénio é necessário investir energia de outro tipo, como por exemplo energia elétrica. O hidrogénio possui também uma das maiores energias específicas face a todos os elementos, o que o pode tornar numa alternativa aos combustíveis convencionais. Pode ser obtido da própria água, que é abundante, e um quilo de água pode fornecer 111 gramas de hidrogénio gasoso, massa esta que dá por combustão a mesma energia que 0,4 litros de gasolina.

O hidrogénio pode ser obtido da água, por eletrólise. É um processo pelo qual se aplica uma corrente elétrica em elétrodos metálicos, geralmente em aço inoxidável ou platina, que estão submersos numa solução aquosa contendo substâncias eletrolíticas, que têm a função de aumentar a condutibilidade elétrica da água, causando a separação das suas moléculas nos seus elementos estruturais. O nome dado aos equipamentos que são utilizados para realizar o processo de eletrólise são as células eletrolíticas, que vão formar uma mistura gasosa de hidrogénio e oxigénio,[1]. O processo de eletrólise da água pode ser analisado através da Figura 4.

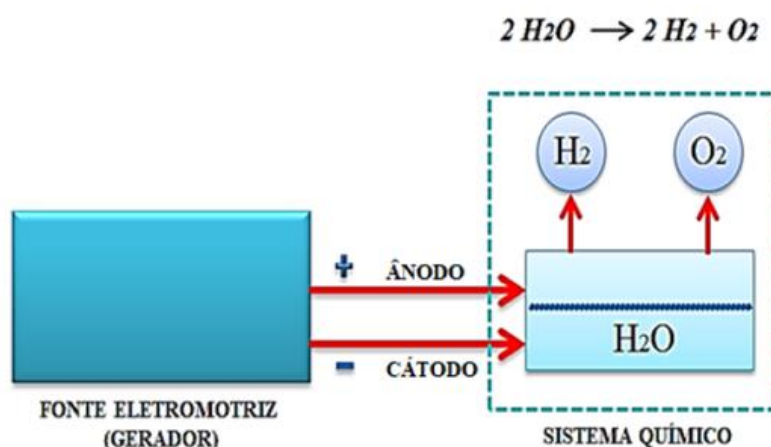


Figura 4 - Processo de eletrólise da água [7]

Considerando perdas de energia no processo, a eletrólise consome mais de 16 MJ por quilograma de água. É um processo com muito consumo de energia e a sua eficiência está bem abaixo dos 100%, onde apenas 38% da eletricidade original é usada. É necessária uma grande

quantidade de energia elétrica para a produção de hidrogénio, estimada em 55 kWh e 9 litros de água para 1 kg de H_2 . Este método representa atualmente apenas 4% da produção de hidrogénio do mundo, mas prevê-se uma rápida expansão para 25% até 2050,[7].

O hidrogénio possui massa volúmica muito baixa, e esta característica apresenta vantagens e desvantagens na sua utilização como combustível. Em comparação com a gasolina, o hidrogénio armazena cerca de 2,6 vezes mais energia por unidade de massa, porém necessita de 4 vezes mais volume para armazenar essa mesma energia. Para além de ter um conteúdo energético bastante elevado face à gasolina, apresenta o inconveniente de os veículos movidos a hidrogénio terem um armazenamento realizado a altas pressões, para que os automóveis tenham autonomias comparáveis aos veículos convencionais,[2][8].

Na Figura 5 é realizada uma comparação da GED e VED de vários combustíveis. É possível observar uma vantagem da utilização do hidrogénio comparativamente aos outros combustíveis, devido à sua quantidade de energia disponível por unidade de massa, mas conta sempre com o inconveniente de necessitar de um volume de armazenamento significativamente superior aos restantes combustíveis,[9].

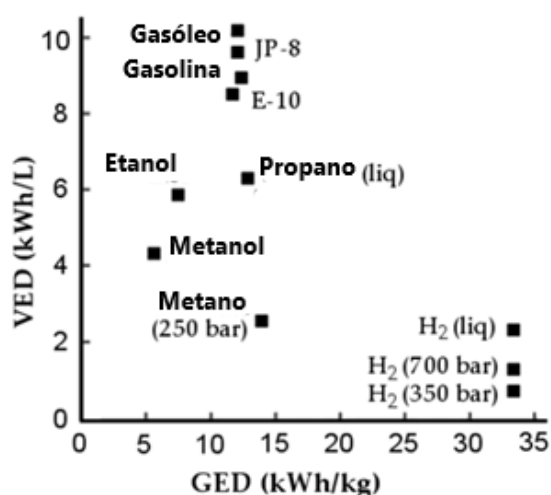


Figura 5 - Comparação GED e VED de vários combustíveis [9]

O hidrogénio possui a mais alta energia por unidade de peso comparando-se a outros combustíveis, pois não possui os pesados átomos de carbono contidos nos outros combustíveis de utilização comum, tornando-se assim bastante mais leve. Como é um combustível livre de carbono, a sua utilização tem zero emissões de carbono (dependendo da sua origem), tais como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) entre outros,[1]

Na Tabela 1, são apresentadas algumas propriedades do hidrogénio em comparação, com outros combustíveis, sendo eles o metano e a gasolina, nas condições de 300 K e 1 atm.

Tabela 1 - Propriedades do hidrogénio em comparação com outros combustíveis, nas condições de 300 K e 1 atm [7][10][11] adaptado

	Hidrogénio (H ₂)	Metano (CH ₄)	Gasolina (C ₈ H ₁₈)
Peso molecular (g/mol)	2,016	16,043	114,236
Massa volúmica (kg/m ³)	0,08	0,65	692
Limite de inflamabilidade do ar (%volume)	4 – 75	5 – 15	1,1 – 6
Energia mínima de ignição do ar (MJ)	0,02	0,29	0,26
Velocidade de chama (m/s)	1,85	0,38	0,37 – 0,43
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	120	50	44,3
Poder calorífico superior (MJ/kg)	142	55,5	47,8
Relação ar-combustível estequiométrica (kg _{ar} /kg _{combustível})	34,2	17,1	15,0

O hidrogénio pode ser utilizado em veículos, como alternativa aos combustíveis fósseis. Este pode ser utilizado de duas formas: queimado em motores de combustão interna (H₂-ICE) ou convertido em eletricidade através de células de combustível (FC). A elevada temperatura de autoignição do hidrogénio faz com que o hidrogénio não seja usado em motores de combustão interna de ignição por compressão (CI) como combustível primário, mas sim em motores de combustão interna de ignição por faísca (SI).

Ao longo deste documento foi abordado o uso do hidrogénio como combustível em motores de combustão interna, misturado com um hidrocarboneto, o metano, em diferentes proporções.

2.2.1. Motores de combustão interna de hidrogénio (H₂-ICE)

Os motores de combustão interna podem ser adaptados de forma a queimar diretamente hidrogénio, que pode ser queimado sozinho ou homogeneamente misturado com outros combustíveis. Ao longo dos anos foram obtidos bastantes resultados dos mais variados autores sobre a utilização de hidrogénio em motores de combustão interna.

Em [12], é referido que o facto de os motores de combustão interna beneficiarem de uma investigação de mais de 100 anos. Além disso, a tecnologia das pilhas de combustível está ainda numa fase embrionária e é cara face à conversão de um motor para operar com hidrogénio. E ainda como o motor de combustão interna a hidrogénio (H₂-ICE) pode operar num grau de pureza do combustível inferior ao das pilhas, logo tem um menor custo associado ao combustível. Por conseguinte, todas estas razões convergem para que a solução do motor de combustão de

hidrogénio seja uma boa solução para o futuro. Este tipo de motor pode ser configurado de modo a permitir a utilização de dois combustíveis (*bi-fuel*), em separado ou em conjunto, possibilitando uma introdução mais suave do hidrogénio como combustível no mercado, bem como aliviar a utilização dos combustíveis convencionais.

Já em [13], indica que o uso das infraestruturas de fabrico já desenvolvidas para motores de combustão interna alimentados a derivados de petróleo é mais uma das vantagens da conceção dos motores de combustão interna a hidrogénio. A capacidade dos motores H_2 -ICE queimarem de forma limpa, eficiente e com redução grande da produção de NO_x a cargas baixas, são fatores determinantes. O hidrogénio tem elevada temperatura de autoignição, ver Tabela 2, o que indica que é mais adequado para motores de ignição por faísca. Deve ter-se em conta as limitações impostas pela autoignição, que resulta em combustão antes da descarga da faísca, e que produz libertação de calor inesperada, donde resulta aumento rápido da pressão e da temperatura do cilindro e pode, eventualmente, causar avaria do motor. Nota-se ainda que a energia de ignição da mistura de hidrogénio-ar é inferior à de mistura de hidrocarbonetos-ar. Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades das misturas ar-combustível e, como é possível verificar, a extensa gama de inflamabilidade do hidrogénio apresentada na Tabela 1, confere-lhe a capacidade de queimar em misturas com gama grande de riquezas e, como consequência, permite uma combustão mais completa, com menores consumos e com reduzidas emissões de NO_x . A sua superior temperatura de autoignição permite também utilizar uma maior razão de compressão no motor e através dela, atingir uma maior eficiência térmica do ciclo,[4].

Tabela 2 - Propriedades das misturas de hidrogénio-ar; metano-ar; gasolina-ar , a 300 K e 1 atm [13][14] adaptado.

	$H_2 - ar$ $\phi = 1$	$H_2 - ar$ $\phi = 0,25$	$CH_4 - ar$ $\phi = 1$	$C_8H_{18} - ar$ $\phi = 1$
Fração volúmica de combustível (% volume)	29,5	9,5	9,5	1,65
Massa volúmica da mistura (kg/m ³)	0,850	1,068	1,123	1,229
Temperatura de autoignição (K)	858	>858	813	690
Temperatura adiabática de chama (K)	2390	1061	2217,16	2276
Relação ar-combustível (kg _{ar} /kg _{combustível})	34,2	136,6	17,1	15,1
Velocidade chama laminar (cm/s)	290	12	48	45
Energia por unidade de massa (kJ/kg)	3758	959	3028	3013
Energia por unidade de volume (kJ/m ³)	3189	1024	3041	3704

Segundo [15], as características gerais do hidrogénio contribuem para uma melhor homogeneidade da mistura de combustível, reduz a duração da combustão, aumenta a estabilidade operacional, aumenta a potência e economia do motor e leva à redução de emissões nocivas.

Nos motores a gasolina com mistura de hidrogénio, a adição de H_2 é importante para melhorar a ignição de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, melhorar o processo de combustão. Os motores a gasolina com mistura de hidrogénio podem ter desempenho superior aos motores a gasolina tradicionais, onde foi reportado que as variações da pressão média efetiva entre ciclos, para velocidades baixas, foram atenuadas pela injeção de H_2 junto com gasolina. A eficiência térmica foi também maior no motor de mistura dos combustíveis comparado com o motor original a gasolina, nas mesmas condições.

Além disso, a eficiência térmica é claramente aumentada quando 3% H_{vf} (fração volúmica de hidrogénio) é adicionado ao motor, como se pode ver na Figura 6:

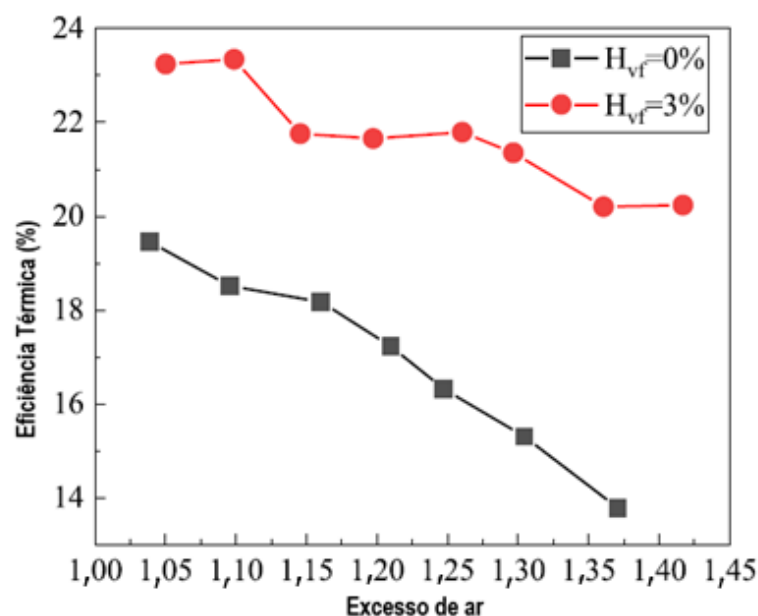


Figura 6 - Eficiência térmica face à adição de hidrogénio [15]

Por último, foi também concluído que, a velocidades de rotação baixas, as emissões de NO_x e as perdas por arrefecimento do motor foram reduzidos após a adição de hidrogénio à gasolina,[15].

O oxigénio pode também ser utilizado como um promotor da combustão nas misturas de ar-combustível. Foi também estudado o efeito da combinação de hidrogénio-oxigénio e a sua utilização para melhorar o desempenho do motor, em [16]. Concluiu-se que a adição do conjunto hidrogénio-oxigénio é mais favorável do que a adição de hidrogénio por si só, como pode ser visto através da Figura 7:

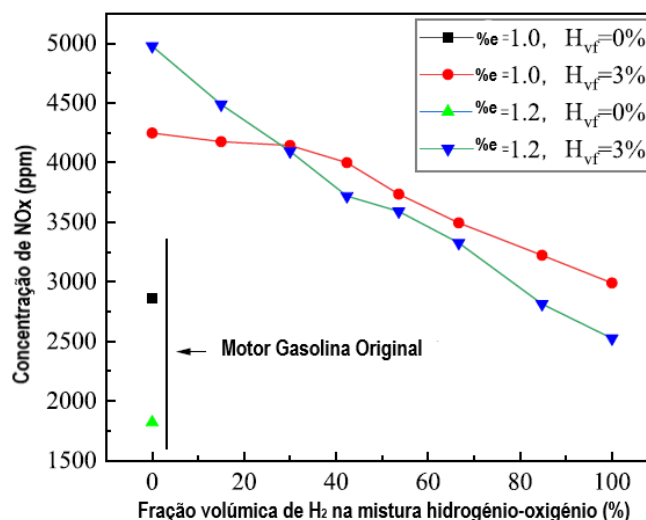


Figura 7 - Variação da concentração de NO_x com a adição de hidrogênio e certas quantidades de ar na mistura [16]

Segundo [10] e [17], o Conselho do Hidrogênio estima que cerca de 25% dos veículos de passageiros e 20% dos veículos do transporte ferroviário não eletrificado poderão ser abastecidos com hidrogênio até 2050, reduzindo potencialmente em 20% o consumo diário de petróleo utilizado em transportes. As mesmas fontes indicam também algumas das desvantagens do uso do hidrogênio como combustível, sendo elas:

- Autoignição: é descrito como a combustão do hidrogênio no curso da compressão, ou seja, antes do momento da ignição pretendido, o que resulta numa perda de controlo da fase de combustão que leva a avaria do motor. É mais frequente ocorrer em relações de ar-combustível perto da estequiometria,[2][10].
- Retorno de chama: pode ocorrer durante a admissão de ar na câmara de combustão, e é bastante similar à pré-ignição, mas apenas pode acontecer em motores de injeção indireta (PFI – *port fuel injection*), uma vez que o hidrogênio é injetado antes da válvula de admissão. Se for de injeção direta (GDI – *gasoline direct injection*), o combustível é injetado na câmara de combustão depois do fecho da válvula de admissão,[2][10].

Em [18], é relatado que, dependendo da quantidade de hidrogênio adicionado ao sistema de combustível, a potência do motor e o binário são aumentados nos motores a gasolina, enquanto são reduzidos sobre motores a GPL e diesel. Em termos de produtos químicos, as emissões de gases de escape nocivos nos motores a gasolina e GPL são reduzidas, enquanto alguns motores diesel aumentam os níveis de óxidos de azoto. É aconselhado o uso de hidrogênio em combinação com outros combustíveis fósseis, mas estão em desenvolvimento catalisadores para redução dessas emissões nocivas. O hidrogênio tem poder calorífico por unidade de massa seja muito elevado, mas poder calorífico do hidrogênio por unidade de volume pequeno, uma vez que tem massa volumétrica muito baixa, do que resulta eficiência volumétrica reduzida.

Uma das características mais importantes dos motores de combustão interna é o aumento do rendimento térmico através do aumento da taxa de compressão. Devido à elevada temperatura de

autoignição do hidrogénio, a eficiência destes motores pode ser aumentada ao subir taxas de compressão,[19].

Em [20] aborda-se o tópico da injeção direta (GDI), dizendo que é uma forma de injeção de combustível em motores a dois e quatro tempos, em que o combustível, a alta pressão, é injetado diretamente na câmara de combustão de cada cilindro e que isto permite combustão de misturas pobres, redução de consumos e de poluição e gerar mais potência, sem elevar o consumo. A injeção eletrónica substituiu carburadores e melhorou a eficiência dos motores de combustão interna, pois baixa o consumo de combustível e as emissões de poluentes, sem comprometer o desempenho do combustível. Embora o método de injeção indireta (PFI), em que o combustível é injetado antes da câmara de combustão sobre um escoamento de ar em movimento, seja mais barato que o GDI, o PFI é menos eficiente no tocante ao consumo de combustível do que o método de injeção direta (GDI).

Dos tipos de injeção de combustível, a direta é a mais recomendada para este tipo de trabalhos, visto que a injeção de combustível é feita diretamente no cilindro e, por isso, a sua quantidade de combustível é controlada com mais exatidão.

É abordado em [21] que a característica distintiva da combustão em motores SI é a propagação da chama de uma mistura de ar-combustível pré-misturada. Neste tipo de motores, uma solução típica empregue para baixar as emissões de NOx é a recirculação de gases de escape, muitas vezes referida como EGR. O uso de combustíveis com grandes gamas de inflamabilidade, como o hidrogénio, ajuda o dito processo de recirculação e, conseqüentemente, diminui as emissões de NOx. A recirculação de gases de exaustão é uma técnica de redução das emissões de óxidos de azoto que consiste em introduzir uma parte dos gases de escape nos cilindros do motor e, assim, participar no processo de combustão, mas baixando a temperatura de combustão. Uma das soluções que está a ser empregue é o uso de catalisadores.

Em [22] é abordado o tema mais fulcral deste trabalho, que é a combustão através da injeção direta de hidrogénio e gás natural, e qual o efeito disso. É referido que tal combustão pode conseguir uma combustão estável e rápida, em condições de mistura pobre, o que é muito promissor e atrativo para obter elevada eficiência térmica e redução de emissões em motores de combustão interna. Acrescenta ainda que a injeção direta permite alargar a capacidade de combustão da mistura pobre, levando ao aumento da eficiência térmica e diminuição da concentração de gases nocivos nos gases de escape, em certas condições de operação.

Por fim devido às suas propriedades químicas adequadas, o hidrogénio pode ser utilizado como combustível em sistemas de injeção direta de motores a gasolina. É necessário realizar várias alterações nos motores convencionais para um correto uso do hidrogénio como combustível, como referido em [13] e [14]. De facto, motores convencionais não podem queimar hidrogénio sem modificações prévias nos sistemas de combustão; para se poder queimar diferentes tipos de combustíveis e hidrogénio misturados, é necessário adaptar o motor. O próprio material deste tipo de motores é selecionado atendendo a características do hidrogénio, como permeação, e às altas pressão e temperatura causadas pela sua combustão. Algumas das modificações a fazer nos motores são de seguida apresentadas:

- Material estrutural: a ductilidade da estrutura do material do motor é reduzida e a fragilidade aumentada, devido à reação química da mistura de combustível e hidrogénio

com a superfície do motor, logo pode ser necessário um material estrutural diferente ou um tratamento ao material do motor pré-existente;

- Velas de ignição: o material da vela de ignição deve ser tal que não cause oxidação por hidrogénio e as velas de ignição devem ter características especiais para evitar a pré-ignição e o retorno de chama devido à alta velocidade de chama do hidrogénio;
- Óleo lubrificante: é necessário utilizar um óleo especial de acordo com as características destes motores;
- Redução dos pontos de altas temperaturas: os pontos de altas temperaturas da câmara de combustão causam uma combustão anormal e a potência do motor diminui, daí ter de se reduzir/eliminar estes pontos. Estes pontos de altas temperaturas são pontos de acumulação de resíduos e podem ser combatidos através de uma compressão mais limpa ou pelo arrefecimento do motor;
- Ventilação dos recipientes de óleo: deve ser considerado um sistema de ventilação do armazenamento de óleo, pois na ausência deste sistema, o hidrogénio pode acumular-se no sistema de lubrificação do motor,[13][23].

Na parte final do documento [23], é referido que ao adicionar hidrogénio à gasolina em certas proporções, a taxa de compressão pode ser aumentada, o que pode levar a uma melhoria da eficiência e desempenho do motor.

Em suma, é possível observar que os resultados dos mais variados autores sobre a utilização de hidrogénio em motores de combustão interna mostram que essa utilização é vantajosa na emissão de poluentes face, aos combustíveis fósseis, e também apresenta melhorias de eficiência. Logo, daí se retira a necessidade de prosseguir o estudo do processo de combustão do hidrogénio ou misturas de hidrogénio e hidrocarbonetos para se aprofundar o conhecimento já adquirido.

2.3. Óxidos de Azoto

Os óxidos de azoto compreendem vários compostos de azoto e oxigénio, como o monóxido de azoto (NO), o dióxido de azoto (NO₂), o óxido nitroso (N₂O), entre outros. O NO e NO₂ são os mais relevantes como poluentes atmosféricos. O NO₂, o único dos NO_x que é regulamentado, é um gás acastanhado, com um odor característico, muito corrosivo e fortemente oxidante. O NO é um gás incolor, insípido, inodoro e pouco tóxico, não sendo um poluente perigoso; contudo, pela sua instabilidade química, tem uma estreita relação com o NO₂, composto em que normalmente e rapidamente se transforma por reação com o oxigénio do ar.

Os NO_x têm origem nos processos de combustão em que o ar é o comburente, isto é, combustão industrial, comercial, residencial, transportes e também processos de fabrico que envolvam a utilização de azoto (N), como por exemplo a indústria química de produção de fertilizantes azotados. Os transportes são a principal fonte de NO_x, sendo as emissões dos escapes automóveis maioritariamente sob a forma de NO, que por ser uma molécula instável, reage rapidamente na presença de oxigénio para formar NO₂. Os NO_x são precursores das reações de formação de ozono troposférico, em conjunto com os compostos orgânicos voláteis (COV), requerendo para isso radiação solar. Os óxidos de azoto tal como o dióxido de enxofre contribuem

também para a formação de partículas na atmosfera como resultado de reações químicas complexas. Podem ainda estar na origem da formação de ácido nítrico que compõem as chuvas ácidas, bem como da eutrofização dos cursos de água e dos lagos, contribuindo para perdas de biodiversidade. O NO_2 causa vários efeitos negativos nos humanos, que podem ir desde a irritação dos olhos e garganta, à diminuição da capacidade respiratória, dores no peito e danos no sistema nervoso central e nos tecidos,[24].

A emissão de NO_x das mais variadas fontes diminuiu em 16% entre 1970 e 2000. No entanto, a emissão de NO_x diminuiu significativamente em aproximadamente 52% de 2000 a 2017, por causa dos regulamentos rigorosos que visam melhorar a qualidade de vida,[25].

2.3.1. Estudo da produção de NO_x

Os óxidos de azoto (NO_x) estão presentes em diferentes formas, tais como, NO , NO_2 , NO_3 e N_2O_3 . A combustão de combustível fóssil gera quase 5% dos NO_2 e 95% de NO .

A combustão do hidrogénio produz apenas óxidos de azoto (NO_x) como componentes relevantes, em termos de emissões poluentes, de fumos; estes compostos formam-se pela dissociação térmica e oxidação de N_2 no ar atmosférico após a combustão. Os NO_x podem ser reduzidos ao mínimo através de um processo de combustão com mistura pobre,[26][27].

Uma temperatura de processo baixa resulta na diminuição das emissões de NO_x . A recirculação de gases de escape é outra ferramenta para reduzir os óxidos de azoto. A baixa energia de ignição da mistura hidrogénio-ar pode causar episódios de combustão imprevistos e as altas temperaturas da mistura perto da estequiometria, levam a um aumento de produção de NO_x ,[13].

O teor de NO_x nos fumos é influenciado por vários parâmetros, tais como o modo de operação, composição do combustível, entre outros. As técnicas de controlo da combustão tiram vantagem do mecanismo cinético de formação de NO_x , usando o controlo da introdução de ar ou combustível,[24].

Entre as fontes de formação de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), as principais são:

- NO formado no processo térmico (ou Mecanismo de Zeldovich);
- NO imediato;
- NO via N_2O ;
- NO via combustível.

Na combustão os óxidos de azoto podem ser formados pelos vários mecanismos químicos acima mencionados. O mecanismo cinético utilizado neste documento para analisar a formação de NO_x nos gases de escape de um motor Otto é o mecanismo térmico (ou Mecanismo de Zeldovich). A formação de óxidos de azoto durante a combustão de hidrogénio é impulsionada principalmente pelo mecanismo de formação térmica, em que os NO_x se formam após o processo de combustão pela reação do nitrogénio do ar com o oxigénio. A formação térmica de óxidos de azoto após o processo de combustão pode ser diretamente influenciada por diversas variáveis dentro do motor, sendo a temperatura a mais influente,[26][27][28].

2.3.2. Mecanismo de Zeldovich

O mecanismo de Zeldovich é um mecanismo químico que descreve a oxidação de azoto e a formação de NO_x, que foi proposto pelo físico russo Yakov Borisovich Zeldovich em 1946,[29].

Consiste em duas reações em cadeia:



A taxa de reação global é maioritariamente governada pela primeira reação, uma vez que a segunda reação é muito mais rápida do que a primeira e ocorre imediatamente a seguir à primeira reação. Em condições de mistura rica em combustível, devido à falta de oxigénio, a segunda reação torna-se fraca, pelo que uma terceira reação é incluída no mecanismo, também conhecido como Mecanismo de Zeldovich alargado (com as três reações):



Com os coeficientes:

$$KN.1f = 1,8 * 10^{11} \exp\left(-\frac{38370}{T}\right) \quad (4)$$

$$KN.1r = 3,8 * 10^{10} \exp\left(-\frac{425}{T}\right) \quad (5)$$

$$KN.2f = 1,8 * 10^7 * T * \exp\left(-\frac{4680}{T}\right) \quad (6)$$

$$KN.2r = 3,8 * 10^6 * T * \exp\left(-\frac{20820}{T}\right) \quad (7)$$

$$KN.3f = 7,1 * 10^{10} * \exp\left(-\frac{450}{T}\right) \quad (8)$$

$$KN.3r = 1,7 * 10^{11} * \exp\left(-\frac{24560}{T}\right) \quad (9)$$

Este mecanismo é acoplado à química da combustão do combustível por via do O_2 , O e OH . Contudo, nos processos em que a combustão do combustível está completa antes da formação de NO se tornar significativa, os dois processos podem ser desacoplados,[27].

Para se calcular a taxa de formação de NO , por exemplo, através deste mecanismo, utiliza-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} = & KN.1f \times [O] \times [N_2] + KN.2f \times [N] \times [O_2] + KN.3f \times [N] \times [OH] \\ & - KN.1r \times [NO] \times [N] - KN.2r \times [NO] \times [O] \\ & - KN.3r \times [NO] \times [H] \end{aligned} \quad (10)$$

Haverá uma equação, como a anterior, para cada uma das espécies químicas intervenientes no mecanismo cinético de Zeldovich, e construídas de forma análoga. Adicionando a isto a concentração de superequilíbrio de átomos O , até várias ordens de grandeza superior ao equilíbrio, aumentam consideravelmente as taxas de formação de NO ,[27].

No mecanismo térmico, o NO é formado de forma bastante lenta. Zeldovich concluiu que a taxa de formação de NO é muito mais lenta que as taxas das reações de combustão e que a maioria do NO era formado após a combustão completa. Por isso, o processo de formação de NO térmico poderia ser desacoplado do processo de combustão e a sua taxa de formação pode ser calculada assumindo equilíbrio das reações de combustão,[24].

O NO_x começa a formar-se bem depois do início da libertação de calor. Nos motores Otto, a redução da formação de NO_x acontece com a queda da temperatura, consequência do processo de expansão volumétrica do pistão e da mistura dos gases de combustão com outros gases mais frios,[24][30][31].

No modelo matemático construído neste trabalho, o mecanismo de Zeldovich será aplicado após estabelecido o equilíbrio químico que se segue à queima, de maneira a se estimar a composição dos fumos, à saída do escape, de motores Otto com queima de misturas de hidrogénio/hidrocarboneto.

2.3.3. Normas de emissões de NO_x

Com vista à percepção da evolução sofrida pelos motores de combustão, importa recuperar a origem das normas europeias relativas às emissões de poluentes. Para isso temos de recuar ao ano de 1988, quando se iniciaram as conversações do Protocolo de Quioto, que foi assinado em 1997, para entrar em vigor no ano de 2005. Nesse tratado internacional, os países industrializados comprometeram-se a reduzir cada um, em média, 5,2% de gases com efeito de estufa, por um período de 5 anos. Todas as alterações que começaram a ocorrer nos veículos desde a década de 1980 estiveram, como hoje ainda estão relacionadas com normas europeias. Toda a indústria tem hoje normas a cumprir relacionadas com emissões de poluentes e consumos de energia. Em 1992, cinco anos antes de ser assinado o Protocolo de Quioto, foram definidos na Europa os limites para os vários tipos de emissões poluentes lançadas para a atmosfera pelos escapes dos veículos, chamadas de normas EURO. A via europeia consiste em seis fases de requisitos de controlo de

emissões, fases cada vez mais rigorosas, começando com a norma Euro 1/I em 1992 e progredindo até à Euro 6/VI em 2015, que aos dias de hoje está em vigor,[32].

A norma EURO6/VI baixa os limites das emissões de poluentes atmosféricos estabelecidos em normas europeias anteriores e exige a melhor tecnologia atualmente disponível para o controlo das emissões dos veículos. Esta norma refere que é necessária uma redução considerável das emissões de NO_x, especialmente dos veículos a gasóleo, para melhorar a qualidade do ar e respeitar os valores limite da poluição atmosférica. Foi reconhecido que normas mais ambiciosas das emissões de NO_x numa fase inicial proporcionariam uma segurança no planeamento a longo prazo para os fabricantes de veículos. Atualmente, a regra EURO 6 aplica-se a veículos pesados e a regra EURO VI aplica-se a veículos ligeiros,[33]

Os valores referência utilizados ao longo deste trabalho, irão ser os valores limite de motores de combustão interna de ignição por faísca, ou seja, os valores de veículos a gasolina, já que o gasóleo é uma ignição por compressão. Estes valores apenas vão ter carácter comparativo, visto servir apenas de referência e para posterior comparação da queima de hidrogénio com outro hidrocarboneto num motor de combustão interna SI.

Para veículos ligeiros, os limites para veículos a gasolina diminuíram significativamente face às normas europeias anteriores. As normas EURO 6 relativas aos NO_x dos veículos a gasolina são as mesmas que as da EURO 5, mas são 60% inferiores às da EURO 1.

Tabela 3 - Valores limite de emissões de motores a gasolina e gasóleo [33]

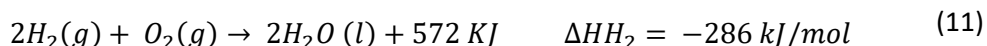
Poluente	EURO 5 Veículos Leves (g/km)		EURO 6 Veículos Leves (g/km)	
	Gasolina	Gasóleo	Gasolina	Gasóleo
CO	1,0	0,5	1,0	0,5
HC	0,1	-	0,1	-
HC+NO _x	-	0,23	-	0,17
NO _x	0,06	0,18	0,06	0,08
PM	0,005	0,005	0,005	0,005

Para veículos pesados, tal como no caso dos veículos ligeiros, a passagem da norma Euro V para a Euro VI traduziu-se numa grande redução do limite de emissão de NO_x, de 2,0 g/kWh para 0,4 g/kWh nos ensaios em estado estacionário e de 2,0 g/kWh para 0,46 g/kWh nos ensaios em estado transiente, ou seja, reduções de 80% e 77% respetivamente.

2.4. Processo de combustão do hidrogénio

Como resultado da combustão do hidrogénio, um combustível limpo, só seria libertada água, mas se a combustão ocorre a altas temperaturas, a formação de NO_x ocorre devido ao nitrogénio e oxigénio no ar,[18].

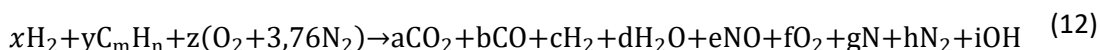
A queima de hidrogénio tem uma entalpia de combustão de 286 KJ/mol e tem como subproduto a água:



Quando misturado com o oxigénio, nas mais variadas proporções, o hidrogénio vai explodir por ignição. A chama do hidrogénio não é visível à luz do dia porque a sua emissibilidade é muito baixa – 17 a 25% – emitindo luz pouco radiante na faixa do espectro visível, menos do que nos outros combustíveis fósseis, como por exemplo o butano, o propano ou até mesmo a gasolina – 34 a 43%. Esta característica torna o hidrogénio menos perigoso em caso de acidente porque a radiação transmitida é menor, no entanto não é possível perceber facilmente a existência de queima. Como já referido, o hidrogénio difunde-se rapidamente através de materiais e no ar ou em outros gases, devido à pequena dimensão da sua molécula e à sua baixa densidade; além disto, o hidrogénio é mais volátil que a gasolina, propano e metano,[14].

Em processos de combustão a altas temperaturas, os produtos de combustão não são uma simples mistura de produtos ideais, como é sugerido pelo equilíbrio dos átomos utilizados para determinar com estequiometria. Pelo contrário, as espécies principais dissociam-se, produzindo uma série de espécies secundárias. Sob algumas condições, o que pode ser considerado como uma espécie secundária está realmente presente em quantidades bastante grandes. Como exemplo, os produtos de combustão ideais para a queima de hidrocarbonetos com ar são CO_2 , H_2O , O_2 e N_2 . A dissociação destas espécies e as reações entre os produtos de dissociação produzem os seguintes elementos: H_2 , OH , CO , H , O , N , NO , entre outros. Para determinar a composição destes produtos da combustão, são utilizados vários métodos,[27].

O hidrogénio não será utilizado como combustível único ao longo deste trabalho, pois será misturado em certas proporções (maioritariamente hidrogénio) com um hidrocarboneto. A equação química global que descreve a sua reação é a seguinte:



Para calcular a composição de equilíbrio dos fumos a dada temperatura e pressão utiliza-se a função de Gibbs, aplicada a várias equações de equilíbrio. É a partir desta composição de equilíbrio que se aplicará o mecanismo de Zeldovich acima referido, ao longo do tempo de expansão do motor.

Numa mistura de gases, a função de Gibbs para a espécie i , é dada por:

$$g_{i,T} = g_{i,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \quad (13)$$

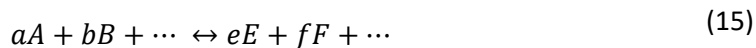
Em que $g_{i,T}^0$ é a função de Gibbs para a espécie i , numa pressão padrão ($P_i = P_0$).

A função de Gibbs para uma dada mistura de gases pode ser expressa como:

$$G_{mistura} = \sum N_i \left[g_{i,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right] \quad (14)$$

Onde N_i é o número de moles de cada espécie. A uma temperatura e pressão fixa e em condições de equilíbrio, o valor desta expressão é nulo,[27].

Num sistema, a mudança do número de moles de cada espécie é diretamente proporcional ao seu coeficiente estequiométrico. Assim, para uma equação de equilíbrio como a seguinte:



tem-se que: $dNA = -ka$; $dNB = -kb$; $dNE = +ke$; $dNF = +kf$.

A uma temperatura e pressão fixas e em condições de equilíbrio, sabendo que a função de Gibbs tem valor nulo e através da conjugação das expressões obtemos:

$$\begin{aligned} -a \left[g_{A,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) \right] - b \left[g_{B,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_B}{P^0} \right) \right] - \dots \\ + e \left[g_{E,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_E}{P^0} \right) \right] + f \left[g_{F,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_F}{P^0} \right) \right] + \dots = 0 \end{aligned} \quad (16)$$

Cada equação de equilíbrio tem a sua constante K_p , definida como:

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_E}{P^0} \right)^e \left(\frac{P_F}{P^0} \right)^f \text{ etc}}{\left(\frac{P_A}{P^0} \right)^a \left(\frac{P_B}{P^0} \right)^b \text{ etc}} \quad (17)$$

Através da Equação (16) e da Equação (17) tem-se:

$$K_p = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{R_u T} \right) \quad (18)$$

Onde ΔG_T^0 é alteração da função Gibbs de estado padrão, que pode ser obtida pela expressão:

$$\Delta G_T^0 = (e * g_{E,T}^0 + f * g_{F,T}^0 + \text{etc} - a * g_{A,T}^0 - b * g_{B,T}^0 - \text{etc}) \quad (19)$$

Com isto, podemos obter uma indicação qualitativa sobre se uma determinada reação favorece produtos ou reagente no equilíbrio, ou seja, se ΔG_T^0 for positivo os reagentes vão ser favorecidos e se ΔG_T^0 for negativo vai favorecer os produtos,[27].

Através das equações de equilíbrio químico, ou seja, as Equações (17) e (18), em conjunto com as equações de conservação do número de átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio e nitrogénio, conseguimos determinar os coeficientes das espécies químicas dos fumos (de a até i) da Equação (12).

Algumas das reações de equilíbrio utilizadas são,[30]:





A determinação da composição dos fumos, segundo a Equação (12), permitirá iniciar o processo de cálculo correspondente ao mecanismo cinético de Zeldovich, no decurso da expansão dentro do cilindro de um motor de ciclo Otto.

2.4.1. Cinética química

A cinética química estuda a velocidade das reações e os fatores que a influenciam. Existem duas questões que são primordiais: a questão termodinâmica, que avalia se um fenómeno químico pode ou não ocorrer por meio da energia livre de Gibbs, que irá ser utilizada posteriormente; e a questão cinética, que refere em quanto tempo irá ocorrer. O estudo cinético de uma reação pode ser dividido em duas categorias: a primeira diz respeito à determinação experimental da velocidade de uma reação e o relevo dos parâmetros que a influenciam e a segunda à descrição do mecanismo de reação pelo qual se descreve todas as etapas para a formação dos produtos.

Em processos de combustão as taxas de reação química controlam a taxa de combustão e, essencialmente, em todos os processos de combustão as taxas determinam a formação ou destruição dos poluentes. O estudo das reações elementares e as suas taxas, a cinética química, é um campo especializado da físico-química. Nas últimas décadas, foram feitos muitos progressos no estudo da combustão, pois definiram-se melhor as vias químicas que nos levam dos reagentes

aos produtos, e de mediram-se e calcularam-se as taxas associadas a essas mesmas vias. Com isto foi possível construir modelos computacionais que simulam sistemas de reação.

Como já referido, a cinética química é o estudo da taxa à qual as reações químicas ocorrem, taxa essa que pode ser influenciada por vários fatores como:

- Estado físico dos reagentes: quanto mais facilmente as moléculas chocam, mais rapidamente elas reagem;
- Concentrações dos reagentes: À medida que a concentração aumenta, a frequência de choques entre as moléculas aumenta e a velocidade de reação também aumenta;
- Temperatura na qual a reação ocorre: taxas de reações químicas aumentam com o aumento da temperatura, pois devido ao aumento da temperatura há um aumento da energia cinética e velocidade das moléculas, aumentando também o número de choques efetivos entre as mesmas;
- Presença ou não de um catalisador: os catalisadores são agentes que aumentam as taxas de reação sem serem consumidos.

A taxa de reação é a variação na concentração, de dada espécie química, que ocorre num intervalo de tempo.

Quando a concentração dos compostos envolvidos na reação não se altera com o tempo atingimos o equilíbrio químico, que é o ponto em que as concentrações de todas as espécies são constantes.

A equação dos gases ideais, para uma substância qualquer X:

$$P_x = \frac{n_x}{V}RT = [x]RT \quad (28)$$

Através desta equação conseguimos retirar as concentrações de cada constituinte x qualquer que seja a fase do processo de combustão, [34].

Neste trabalho determinaram-se, para um motor que segue o ciclo Otto e queima misturas de H₂/hidrocarboneto, à custa da lei da conservação do número de átomos e de equações de equilíbrio químico, a composição dos fumos no fim da explosão, a volume constante; em seguida, a esta composição de fumos determinada, aplicou-se o modelo cinético de Zeldovich alargado de modo a determinar, por um lado, a formação de NO_x ao longo do curso de expansão e, por outro lado, a concentração de NO_x no escape do motor,[30][34].

3. MÉTODOS E APLICAÇÃO

Neste capítulo são apresentados e detalhados todos os métodos utilizados ao longo deste trabalho, para a elaboração do método de cálculo que estima a composição dos fumos de escape de um motor que segue o ciclo Otto, com principal ênfase nos óxidos de azoto. Primeiro será abordado o método do equilíbrio químico e depois o método da cinética química que parte do método do equilíbrio químico elaborado anteriormente.

3.1. Método do equilíbrio químico

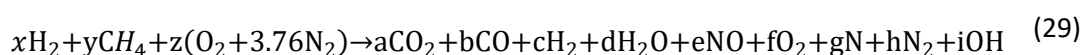
A Equação (12) estabelece as espécies químicas constituintes dos fumos, neste trabalho julgados mais importantes, que resultam da combustão de mistura do hidrogénio com um hidrocarboneto.

Neste trabalho, o hidrocarboneto utilizado na mistura com o hidrogénio, foi o metano, CH₄.

Num motor de ciclo Otto, logo após a explosão isocórica, há um estado de equilíbrio químico em que as concentrações ou pressões parciais das espécies químicas nos fumos mantêm determinadas relações entre si, dependentes de equações de equilíbrio, como, por exemplo, as Equações (20), (21), (22), (23), (24), (25), (26) e (27).

Os valores de equilíbrio da composição das espécies químicas dos fumos no fim da explosão, a volume constante, num motor de ciclo Otto, foram obtidos à custa da lei da conservação do número de átomos e de equações de equilíbrio químico; a esta composição de fumos determinada, aplicou-se o modelo cinético de Zeldovich alargado de modo a determinar, por um lado, a formação de NO_x ao longo do curso de expansão e, por outro lado, a concentração de NO_x no escape do motor.

A Equação (12), com a introdução do combustível CH₄, toma o seguinte aspeto:



Na Equação (29) os valores dos constituintes dos fumos, desde a até i, são os referidos valores de equilíbrio da composição dos fumos no fim da explosão,[30].

Os valores de x, y e z, irão ser parametrizados ao longo deste trabalho. A variável x diz respeito ao número de moles de H₂, y diz respeito ao número de moles de CH₄ e, por último, z refere-se à quantidade de ar utilizado na combustão. Ao longo deste trabalho, no que diz respeito à quantidade de ar, será sempre utilizada uma quantidade superior à estequiométrica, correspondente a um excesso de ar representado por %e.

Na Equação (29), podemos ver que após a introdução dos valores de x, y e z, teremos nove incógnitas (a até i). As quatro equações de balanço (são elas o balanço de carbono, hidrogénio, oxigénio e nitrogénio) não são suficientes para resolver a Equação (29), logo vai ser necessário recorrer à função de Gibbs, em conjunto com cinco equações de equilíbrio, que são utilizadas para permitir o cálculo dos produtos da combustão, como já foi referido anteriormente, para ser possível determinar as incógnitas.

Seguem-se as equações de conservação de número de átomos e as equações de equilíbrio químico usadas, as Equações (20), (21), (22), (26) e (27), que permitem determinar os coeficientes da Equação (29).

$$\text{Balanço C: } y = a + b$$

$$\text{Balanço H: } (2 * x) + (4 * y) = (2 * c) + (2 * d) + i$$

$$\text{Balanço O: } (2 * z) = (2 * a) + b + d + e + (2 * f) + i$$

$$\text{Balanço N: } (2 * z * 3,76) = e + g + (2 * h)$$

$$\text{Equilíbrio I (Equação (20)): } \frac{a * c}{b * d} = K_I = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{R_u T} \right) =$$

$$\exp \left[- \frac{(g_{f,CO_2}^0 + g_{f,H_2}^0 - g_{f,CO}^0 - g_{f,H_2O}^0)_{T_1}}{R_u T} \right]$$

$$\text{Equilíbrio II (Equação (22)): } \frac{d}{c * \sqrt{\left(\frac{f}{n_{total}}\right) * \frac{P_i}{P_0}}} = K_{II} = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{R_u T} \right) =$$

$$\exp \left[- \frac{(g_{f,H_2O}^0 - 1/2 g_{f,O_2}^0 - g_{f,H_2}^0)_{T_1}}{R_u T} \right]$$

(30)

$$\text{Equilíbrio III (Equação (21)): } \frac{a}{f * \sqrt{\left(\frac{b}{n_{total}}\right) * \frac{P_i}{P_0}}} = K_{III} = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{R_u T} \right) =$$

$$\exp \left[- \frac{(g_{f,CO_2}^0 - 1/2 g_{f,CO}^0 - g_{f,O_2}^0)_{T_1}}{R_u T} \right]$$

$$\text{Equilíbrio IV (Equação (27)): } \frac{e^2}{f * h} = K_{IV} = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{R_u T} \right) =$$

$$\exp \left[- \frac{(2g_{f,H_2O}^0 - g_{f,N_2}^0 - g_{f,O_2}^0)_{T_1}}{R_u T} \right]$$

$$\text{Equilíbrio V (Equação (26)): } \frac{i}{c * f} = K_V = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{R_u T} \right) =$$

$$\exp \left[- \frac{(2g_{f,NO}^0 - g_{f,H_2}^0 - g_{f,O_2}^0)_{T_1}}{R_u T} \right]$$

Em que:

$$n_{total} = a + b + c + d + e + f + g + h + i \quad (31)$$

e a temperatura T_1 , a que se consideram os valores de energia livre de formação, é a temperatura no fim da explosão, ver Figura 8.

Como foi dito, é necessário calcular a composição da mistura a uma dada temperatura e pressão. Para isso, tem de determinar-se a temperatura e pressão atingidas no final da combustão.

Para se proceder ao cálculo da temperatura no final da combustão (T_1) é necessário admitir um valor da temperatura de admissão (T_{ADM}), e determinar a temperatura no final da compressão

(T_{FC}). Na Figura 8, podemos ver todas as temperaturas utilizadas neste método, num gráfico P-V de um ciclo Otto:

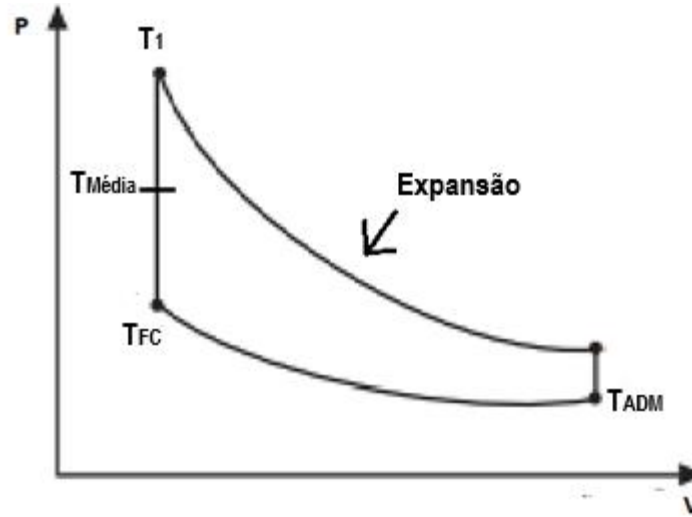


Figura 8 - Temperaturas do processo num gráfico P-V de um ciclo Otto

Neste trabalho, foi assumida como temperatura de admissão (T_{ADM}), 60°C (cerca de 333,15K). A temperatura no final da compressão (T_{FC}) é obtida através da Equação (32):

$$T_{FC} = T_{ADM} \times \rho^{k-1} \quad (32)$$

em que ρ é a taxa de compressão e k é a expoente da politrópica. Ao longo deste trabalho, a taxa de compressão será uma das variáveis em estudo, variando entre os valores de 8 e 10; já o expoente da politrópica foi assumido como constante, tomando o valor de 1,4.

A temperatura no final da combustão (T_1) é obtida através da Equação (33):

$$T_1 = \frac{m_{H_2} \times PCI_{H_2} + m_{CH_4} \times PCI_{CH_4}}{m_{(H_2+CH_4+ar)} \times c_v} + T_{FC} \quad (33)$$

Esta Equação (33), é obtida através da Equação (34):

$$m_{H_2} \times PCI_{H_2} + m_{CH_4} \times PCI_{CH_4} = m_{(H_2+CH_4+ar)} \times c_v \times (T_1 - T_{FC}) \quad (34)$$

Em que, a massa da mistura, $m_{(H_2+CH_4+ar)}$, é dada por:

$$m_{(H_2+CH_4+ar)} = m_{H_2} + m_{CH_4} + m_{O_2} + m_{N_2} \quad (35)$$

O valor de c_v (calor específico a volume constante), é obtido com:

$$c_v = c_p - R \quad (36)$$

em que c_p (calor específico a pressão constante) é um valor retirado a uma temperatura média ($T_{\text{Média}}$) entre T_1 e T_{FC} , indicada na Figura 8, e o valor de R é obtido com:

$$R = \frac{R_u}{MW_{ar}} = \frac{8,31451 \left(\frac{kJ}{kmolK} \right)}{28,97 \left(\frac{kg}{kmol} \right)} \quad (37)$$

Depois de se conhecer a temperatura no final da explosão (T_1), introduz-se o seu valor no sistema de Equações (30).

A pressão no ponto de equilíbrio químico 1, ver Figura 8, esta é obtida pela Equação (38):

$$\left(\frac{P_1}{P_0} \right) = \left(\frac{T_1}{T_{FC}} \right) \times \rho^k \quad (38)$$

Depois de obtidos todos os valores da temperatura e pressão, introduzem-se na Equação (38) para determinar os coeficientes dos fumos da Equação (29).

Os valores das frações molares após equilíbrio químico, que são obtidos para cada espécie i por:

$$\%x_i = \frac{x_i}{n_{total}} \quad (39)$$

A resolução do sistema de equações não lineares (30) foi feita com o *Solver* do Excel.

No *Solver* foram definidas como variáveis os coeficientes de a até i , da Equação (29), como restrições as equações do sistema de Equações (30) e foi utilizado um GRG Não Linear com a função objetivo em que a massa dos reagentes iguala a massa dos produtos.

3.2. Método da cinética química partindo do equilíbrio químico

Como referido anteriormente, foi desenvolvido um método de cálculo para estimar a composição dos fumos, particularmente dos NO_x, que saem pelo escape de um motor que segue o ciclo Otto; considerou-se a combustão de hidrogénio misturado com metano, em várias proporções e com vários excessos de ar. Para fazer o cálculo respeitante ao mecanismo cinético de Zeldovich alargado, ou seja, o cálculo sobre formação de NO_x durante a expansão dos fumos nos cilindros do motor foi utilizado o Octave. O algoritmo criado assenta no princípio da cinética química, como já foi referido, que irá utilizar, como entradas, resultados obtidos com o sistema de equações (30) e dados sobre a geometria do motor.

Logo no início do programa são introduzidos um contador e um registo, que iniciam ambos no valor zero, que marca o valor no final da explosão, ou seja, com todos os dados obtidos do

método do equilíbrio químico, para se dar início ao método de cálculo. De seguida, procede-se à introdução do incremento temporal pretendido, Δt , para posteriormente se introduzir o número de registos e o número de rotações que o motor irá realizar, em rpm, sendo respetivamente identificados como n_{reg} e n .

O tempo de expansão, t_{exp} , é calculado através da Equação (40):

$$t_{exp} = \frac{30}{n} [\text{segundos}] \quad (40)$$

Esta equação é válida para o ciclo Otto, composto por quatro tempos, são eles: uma descida (admissão), uma subida (compressão), uma outra descida (expansão) e uma outra subida (escape forçado). O tempo de expansão será dado pela divisão do tempo de um ciclo, t_{ciclo} , por quatro. O tempo de cada ciclo (um ciclo corresponde a duas rotações do motor) é dado pela Equação (41):

$$t_{ciclo} = \frac{60}{\frac{n}{2}} = \frac{120}{n} \quad (41)$$

Ainda na parte inicial do algoritmo é também calculado o número de cálculos que o sistema irá fazer, n_{calc} , bem como o salto entre registos, $salto$, definidos pelas Equações (42) e (43), respetivamente:

$$n_{calc} = \frac{t_{exp}}{\Delta t} \quad (42)$$

$$salto = \frac{n_{calc}}{n_{reg}} \quad (43)$$

No final desta fase inicial, passamos para a introdução dos valores das frações molares das espécies químicas constituintes dos fumos, após estabelecido o equilíbrio químico. Como já foi referido anteriormente, são os valores obtidos no ficheiro Excel, das frações molares dos constituintes dos fumos do final da explosão da mistura hidrogénio e metano. Estas frações molares serão introduzidas em percentagem. Cada fração molar de cada espécie i , dos fumos da combustão é introduzida segundo o input x_i .

Após a introdução dos valores das frações molares, temos a introdução dos valores referentes à geometria da biela e manivela, ou seja, introduzimos os valores do raio da manivela, r , e do comprimento da biela, l . O cálculo do λ , que indica o índice de inclinação máximo possível pela biela e é obtido com base na Equação (44):

$$\lambda = \frac{r}{l} \quad (44)$$

Ainda neste ponto, como estamos no final da explosão e o pistão se encontra no PMS, o ângulo da manivela, α , tem valor zero, o tempo de expansão (t_{exp}) tem valor zero, o espaço entre o PMS e o topo do pistão, X , é também zero pois o topo do pistão está no ponto mais alto, e a razão do volume varrido pelo êmbolo ao afastar-se X do PMS com o volume do PMS, V_X/V_{PMS} , toma valor unitário. Estes valores variam ao longo da expansão com o movimento descendente do pistão no decorrer do tempo.

O passo seguinte é marcado pela introdução de dois valores importantes no processo, que são eles a taxa de compressão (p) e a expoente da politrópica (k). Como já referido anteriormente, parametrizou-se a taxa de compressão entre os valores 8 e 10, mas ao expoente da politrópica atribuiu-se um valor constante de 1,4. Depois da introdução de todos estes valores o programa está pronto para começar a efetuar os cálculos necessários.

O programa calcula as concentrações iniciais dos constituintes químicos dos fumos assumidos (CO_2 , CO , H_2 , H_2O , NO , O_2 , N , N_2 , O , OH e H) logo após o equilíbrio químico, em $kmol/m^3$, com base no princípio da Equação (28) e para cada espécie i , a sua concentração inicial, $[i]$, é obtida pela Equação (45):

$$[i] = \frac{x_i \times P_{total}}{R_u \times T(K)} = \frac{\frac{x_i}{100} \times (P_{total} \times 100000)}{8314,51 \times T(K)} \quad (45)$$

De seguida são calculadas as taxas de reação do mecanismo cinético de Zeldovich alargado, em ($m^3/kmol/s$), ou seja, as Equações (4), (5), (6), (7), (8) e (9). Em seguida é efetuado o cálculo da produção de espécies químicas pelo mecanismo de Zeldovich alargado, em ($kmol/m^3/s$), indicadas no programa para cada espécie i , como P_i . Neste mecanismo a produção de espécies como CO_2 , CO , H_2 e H_2O é nula pois não estão presentes nas equações de produção do mesmo. Seguindo o método utilizado na Equação (10), para cálculo da produção das espécies químicas pelo mecanismo de Zeldovich, as equações do programa para este efeito são as seguintes:

$$P_{NO} = \frac{d[NO]}{dt} = KN.1f \times [O] \times [N_2] + KN.2f \times [N] \times [O_2] + KN.3f \times [N] \times [OH] \\ - KN.1r \times [NO] \times [N] - KN.2r \times [NO] \times [O] \\ - KN.3r \times [NO] \times [H] \quad (46)$$

$$P_{O_2} = \frac{d[O_2]}{dt} = -KN.2f \times [N] \times [O_2] + KN.2r \times [NO] \times [O] \quad (47)$$

$$P_N = \frac{d[N]}{dt} = KN.1f \times [O] \times [N_2] - KN.2f \times [N] \times [O_2] - KN.3f \times [N] \times [OH] \\ - KN.1r \times [NO] \times [N] + KN.2r \times [NO] \times [O] \\ + KN.3r \times [NO] \times [H] \quad (48)$$

$$P_O = \frac{d[O]}{dt} = -KN.1f \times [O] \times [N_2] + KN.2f \times [N] \times [O_2] + KN.1r \times [NO] \times [N] - KN.2r \times [NO] \times [O] \quad (49)$$

$$P_{OH} = \frac{d[OH]}{dt} = -KN.3f \times [N] \times [OH] + KN.3r \times [NO] \times [H] \quad (50)$$

$$P_H = \frac{d[H]}{dt} = KN.3f \times [N] \times [OH] - KN.3r \times [NO] \times [H] \quad (51)$$

Logo de seguida são iniciadas as matrizes de armazenamento dos dados calculados. O programa estabelece quatro matrizes para armazenar os valores calculados ao longo das simulações, sendo que uma matriz irá armazenar valores como o ângulo da manivela, tempo do processo, distância entre o PMS e o topo do pistão, razão do volume varrido pelo êmbolo ao afastar-se X do PMS com volume do PMS, a pressão do sistema bem como a sua temperatura, em Kelvin, tudo ao longo do processo de expansão; outra matriz irá armazenar os valores das concentrações de todos os componentes químicos dos fumos ao longo da simulação do processo de expansão; mais outra matriz armazena os valores das taxas de reação do mecanismo de Zeldovich alargado; e por fim outra matriz armazena os valores gerados de produção de espécies químicas pelo mecanismo de Zeldovich alargado, ao longo de toda a simulação do processo de expansão. Logo de seguida antes de se dar início a um ciclo de cálculos, efetua-se o primeiro registo bem como se dá início ao processo de contagem, iniciando o contador do programa. O programa cumpre um ciclo de cálculos dos valores acima referidos (ângulo da manivela, tempo decorrido, a distância entre o topo do cilindro e o PMS, razão entre volumes, pressão do sistema, produções de espécies químicas, concentrações) ao longo do processo de expansão. Esse ciclo obedece à instrução *while*, pois enquanto o tempo do processo for menor ou igual ao tempo da expansão, o ciclo irá realizar os mencionados cálculos e tarefas de armazenamento de valores.

À medida que o processo de expansão decorre é necessário introduzir no ciclo as equações que levam em conta o movimento do êmbolo.

O ângulo da manivela, α , ao longo da expansão que será dada pela Equação (52):

$$\alpha \text{ (graus)} = \alpha_i + 6 \times \Delta t \times n \quad (52)$$

A Equação (52), justifica-se porque o ciclo Otto se cumpre em 2 rotações da manivela, que demoram 120/n segundos; logo, uma rotação da manivela, 360º, corresponde a 60/n. Sendo assim

para um Δt qualquer, a variação do ângulo corresponde a $360^\circ \times (\Delta t / (60/n))$, que origina a Equação (52), em que α_i representa o ângulo no instante $t - \Delta t$.

Logo de seguida, é feita uma conversão do valor do ângulo da manivela, calculado em graus, para radianos, para posterior uso em outras equações, conversão essa representada na Equação (53):

$$\alpha \text{ (radianos)} = \frac{\pi}{180} \times \alpha \text{ (graus)} \quad (53)$$

O tempo do processo vai ser representado pelo tempo inicial somado ao incremento temporal selecionado, e esse tempo de processo toma no final o valor do tempo que demora o curso da expansão. É obtido pela Equação (54):

$$t_{\text{processo}} (s) = t_{\text{inicial}} + \Delta t \quad (54)$$

No que diz respeito à distância entre o topo do pistão e o PMS, bem como a razão entre os volumes, a Figura 9 ajuda a entender como será essa variação ao longo do processo de expansão.

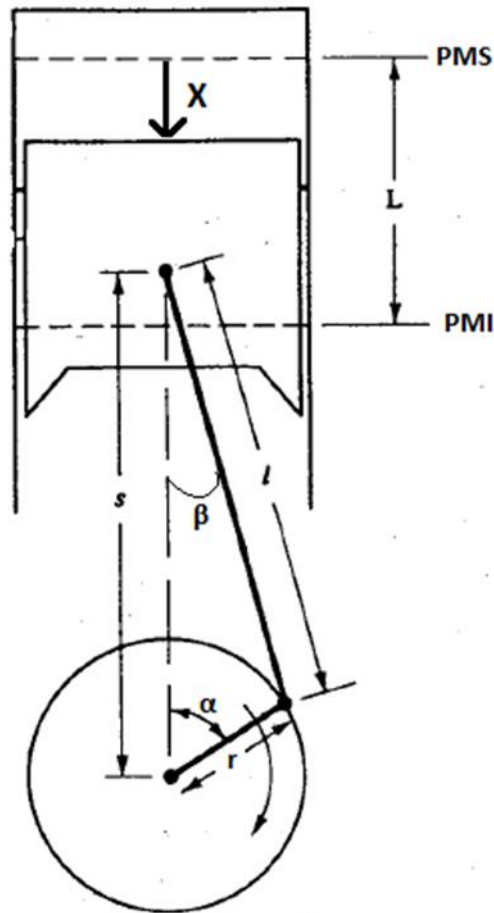


Figura 9 - Ilustração do movimento do pistão em expansão com todas as variáveis associadas [30]

Através da Figura 9, vemos que L é o curso do pistão, α é o ângulo da manivela, β é o ângulo formado pela biela e o eixo que une os centros do êmbolo e da manivela, l é o comprimento da biela, r é raio de manivela, s é a distância entre o eixo da manivela e o eixo do pino do pistão e X é a distância do topo do pistão ao PMS. A distância X é obtida pela Equação (55):

$$X = l + r - l * \cos\beta - r * \cos\alpha \quad (55)$$

Através das Equações (44), (56), (57) e (58), inseridas na Equação (55), obteve-se a Equação (59) que se usou no modelo matemático.

$$l * \sin\beta = r * \sin\alpha \quad (56)$$

$$\sin\beta = \lambda * \sin\alpha \quad (57)$$

$$\cos^2\beta + \sin^2\beta = 1 \leftrightarrow \cos\beta = \sqrt{1 - \sin^2\beta} = \sqrt{1 - \lambda^2 * \sin^2\alpha} \quad (58)$$

$$X = l * \left(1 - \sqrt{1 - \lambda^2 * \sin^2\alpha}\right) + r * (1 - \cos\alpha) \quad (59)$$

A relação entre o volume varrido pelo êmbolo ao afastar-se X do PMS (V_X) e o volume do PMS (V_{PMS}), está relacionada segundo a Equação (60):

$$V_X = V_{PMS} + X * \frac{\pi * D^2}{4} \quad (60)$$

Se for efetuada uma divisão por V_{PMS} , a Equação (60), passa ao formato da Equação (61):

$$\frac{V_X}{V_{PMS}} = 1 + \frac{X * \frac{\pi * D^2}{4}}{V_{PMS}} \quad (61)$$

Sabemos que a diferença entre o volume do PMI e o volume do PMS é dada pela Equação (62):

$$V_{PMI} - V_{PMS} = 2r * \frac{\pi * D^2}{4} \quad (62)$$

Que pode ser transformada na Equação (63):

$$\frac{\pi * D^2}{4} = \frac{V_{PMI} - V_{PMS}}{2r} \quad (63)$$

Através da substituição da Equação (63) na Equação (61), obtemos a Equação (64), que reflete a relação entre os dois volumes:

$$\frac{V_X}{V_{PMS}} = 1 + \frac{X * \frac{V_{PMI} - V_{PMS}}{2r}}{V_{PMS}} \quad (64)$$

Sabendo que a taxa de compressão (ρ) é obtida pela divisão do volume do PMI (V_{PMI}) pelo volume do PMS (V_{PMS}), a Equação (64), pode ser apresentada pela Equação (65):

$$\frac{V_X}{V_{PMS}} = 1 + \frac{X(\rho - 1)}{2r} \quad (65)$$

É através da Equação (65), que vai ser possível ver a evolução desta razão no decurso da expansão, visto que no decorrer da expansão o volume dentro do cilindro irá ser maior, fruto do movimento descendente do pistão.

A variação da pressão e a da temperatura do sistema ao longo do processo de expansão pode ser simplificada com auxílio da visualização da Figura 10:

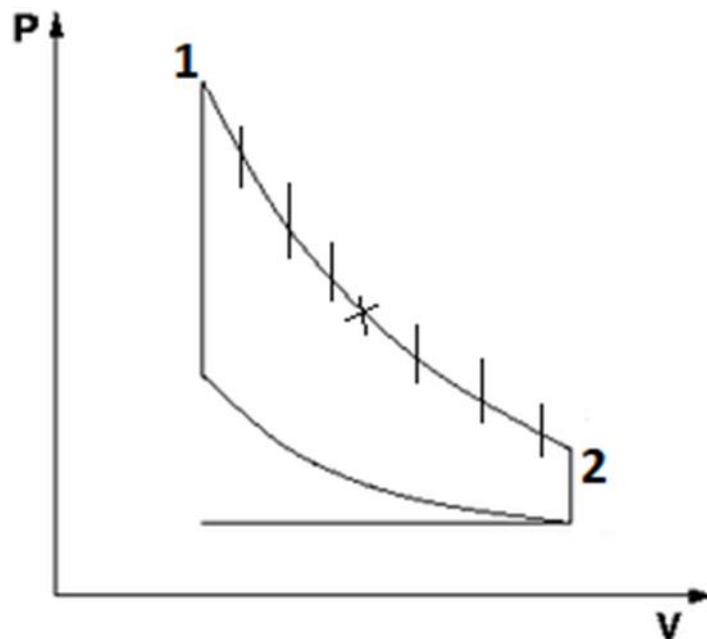


Figura 10 - Diagrama P-V de um ciclo Otto com pontos de referência do processo de expansão

No processo de expansão, a pressão em cada ponto pode ser dada pela Equação (66):

$$P_1 = mR \frac{T_1}{V_1} ; P_2 = mR \frac{T_2}{V_2} ; P_X = mR \frac{T_X}{V_X} \quad (66)$$

As pressões, no processo de expansão, estão relacionadas conforme a Equação (67):

$$P_1 V_1^k = P_X V_X^k = P_2 V_2^k \quad (67)$$

Sabendo que V_1 representa V_{PMS} , V_2 representa V_{PMI} e V_X o volume a uma qualquer distância X do PMS no decorrer da expansão, podemos obter uma equação que permita o cálculo da pressão durante o decurso da expansão, como a Equação (68):

$$P_X = P_1 \times \left(\frac{1}{\frac{V_X}{V_{PMS}}} \right)^k \quad (68)$$

Em que, P_X é uma pressão num ponto a uma qualquer distância do PMS no decorrer da expansão e P_1 é pressão no PMS.

As temperaturas no processo de expansão, podem ser relacionadas a cada ponto através da Equação (69):

$$T_1 \times V_1^{k-1} = T_X \times V_X^{k-1} = T_2 \times V_2^{k-1} \quad (69)$$

Partindo da Equação (69), podemos obter uma equação que permita o cálculo das temperaturas durante o decurso da expansão, como a Equação (70):

$$T_X = T_1 \times \left(\frac{1}{\frac{V_X}{V_{PMS}}} \right)^{k-1} \quad (70)$$

Semelhante ao que acontece com a pressão, T_X corresponde a uma temperatura num ponto a uma qualquer distância do PMS no decorrer da expansão e T_1 é a temperatura no PMS.

É necessário introduzir dentro do ciclo, um novo cálculo das concentrações dos produtos da combustão, pois a variação do volume, pressões, temperaturas, juntamente já com o mecanismo de Zeldovich alteram esses valores de concentrações.

São introduzidas as equações das concentrações de cada espécie i , ao longo do curso da expansão, assinalado como $[i]_e$, que pode ser descrita como a Equação (71):

$$[i]_e = ([i] + P_i * \Delta t) * c_{Vol} \quad (71)$$

Em que c_{Vol} , é a correção das concentrações associada ao aumento de volume dentro do cilindro, causado pelo efeito da expansão e é uma relação entre o volume da câmara de combustão no tempo t e o volume da câmara de combustão em $t-\Delta t$. Assim:

$$c_{Vol} = \frac{VX/VPMS_t}{VX/VPMS_{t-\Delta t}} \quad (72)$$

Como a temperatura, pressão e volume dentro do cilindro se alteram no decurso da expansão, é necessário recalculer taxas de reação do mecanismo cinético de Zeldovich alargado, bem como a produção de espécies químicas pelo mesmo mecanismo.

Através da condição *if*, se o valor do contador for menor que o salto entre registos, o programa vai avançar para a frente e voltar a contar mais um e efetuar mais registos nas matrizes, até chegar aos registos máximos pretendidos, e que se introduziu no início de cada corrida do programa. Os valores das matrizes são guardados em ficheiros *csv*, posteriormente convertidos em ficheiros *xsl/m*, para serem analisados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações efetuadas ao longo do presente trabalho foram realizadas para várias percentagens de CH_4 em massa relativamente ao H_2 , sendo elas 10, 20 e 30% de massa de CH_4 relativamente à massa de H_2 , fazendo variar várias condicionantes como o excesso de ar e posteriormente a taxa de compressão para uma análise comparativa do processo.

4.1. Apresentação de resultados

Para efeito da apresentação de resultados, a estrutura de apresentação dos mesmos é a seguinte: primeiro inicia-se com os resultados obtidos para 10, 20 e 30% de CH_4 em massa relativamente a H_2 ; depois é realizada uma comparação entre estes três tipos de simulações efetuadas; posteriormente é feita uma análise comparativa dos valores de CO_2 presentes nestes testes e por último é feita comparação aos resultados obtidos com a variação da taxa de compressão.

4.1.1. 10% de CH_4

A primeira simulação efetuada foi com 10% de CH_4 em massa relativamente à massa de H_2 e as condições utilizadas ao longo desta simulação foram as seguintes:

Tabela 4 - Condições utilizadas ao longo das simulações de 10% de CH_4

Condição	Valor
Massa de H_2	2 kg
Massa de CH_4	0,2 kg
Percentagens de excesso de ar (% e)	33%, 66% e 100%
Taxa de compressão	10
Expoente da politrópica	1,4
Regime de rotação	3000 rpm
Tempo de expansão	0,01 s
Raio da manivela	60 mm
Comprimento da biela	200 mm
λ	0,3
Incremento temporal	1×10^{-9} s
Número de registos	25

Depois de efetuadas todas as simulações e com todos os valores obtidos foram elaborados vários gráficos para posterior análise dos parâmetros pretendidos.

O primeiro gráfico em análise é o gráfico da variação da temperatura com o ângulo da manivela, para todos os excessos de ar desta simulação realizada com 10% de CH₄ em massa relativamente ao H₂, como pode ser visto através da Figura 11:

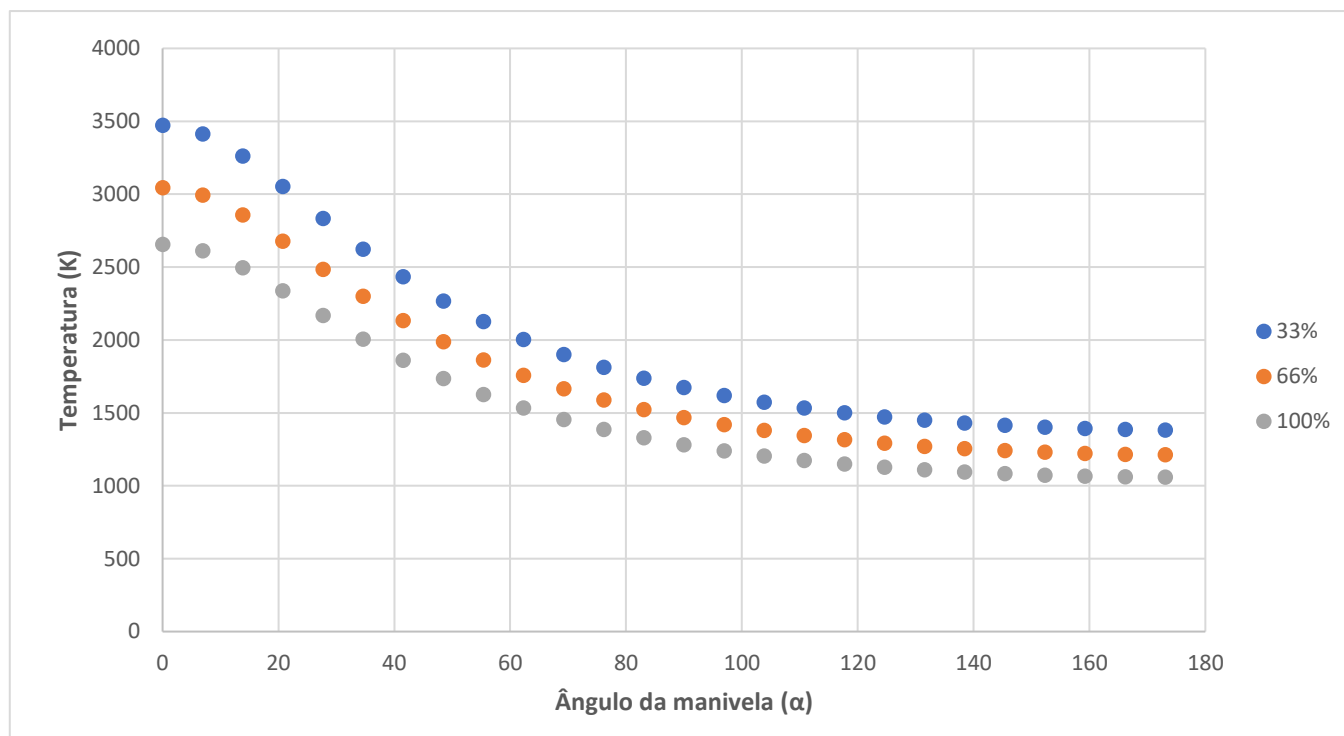


Figura 11 – Gráfico de temperatura vs. ângulo da manivela para simulações com 10% de CH₄

Como demonstrado na Figura 11, vemos que existe um decréscimo da temperatura com o aumento do excesso de ar. Neste processo é desejado ter temperaturas baixas de modo a contrariar a formação de NO térmico a temperaturas muito altas.

Para efeitos comparativos, a Tabela 5, apresenta os valores de percentagem, em volume, de NO inicial nos fumos, bem como a temperatura e pressão inicial para todos os excessos de ar diferentes utilizados ao longo desta simulação nestas condições:

Tabela 5 - Valores iniciais das simulações com 10% de CH₄

% e	33%	66%	100%
% NO inicial (v/v)	2,412	1,997	1,386
Temperatura inicial (K)	3472	3044	2657
Pressão inicial (bar)	104,24	91,38	79,76

Uma breve análise à Tabela 5, demonstra que no final da explosão, a percentagem de NO diminui com o excesso de ar e o mesmo fenómeno acontece com a temperatura e a pressão do sistema.

O principal foco deste estudo é a produção de NO térmico no processo de combustão do hidrogénio e do metano e para isso foi também elaborado um gráfico que nos demonstra a concentração de NO, em kmol/m^3 , presente no decurso da expansão, variando consoante o ângulo da manivela, como pode ser visto através da Figura 12:

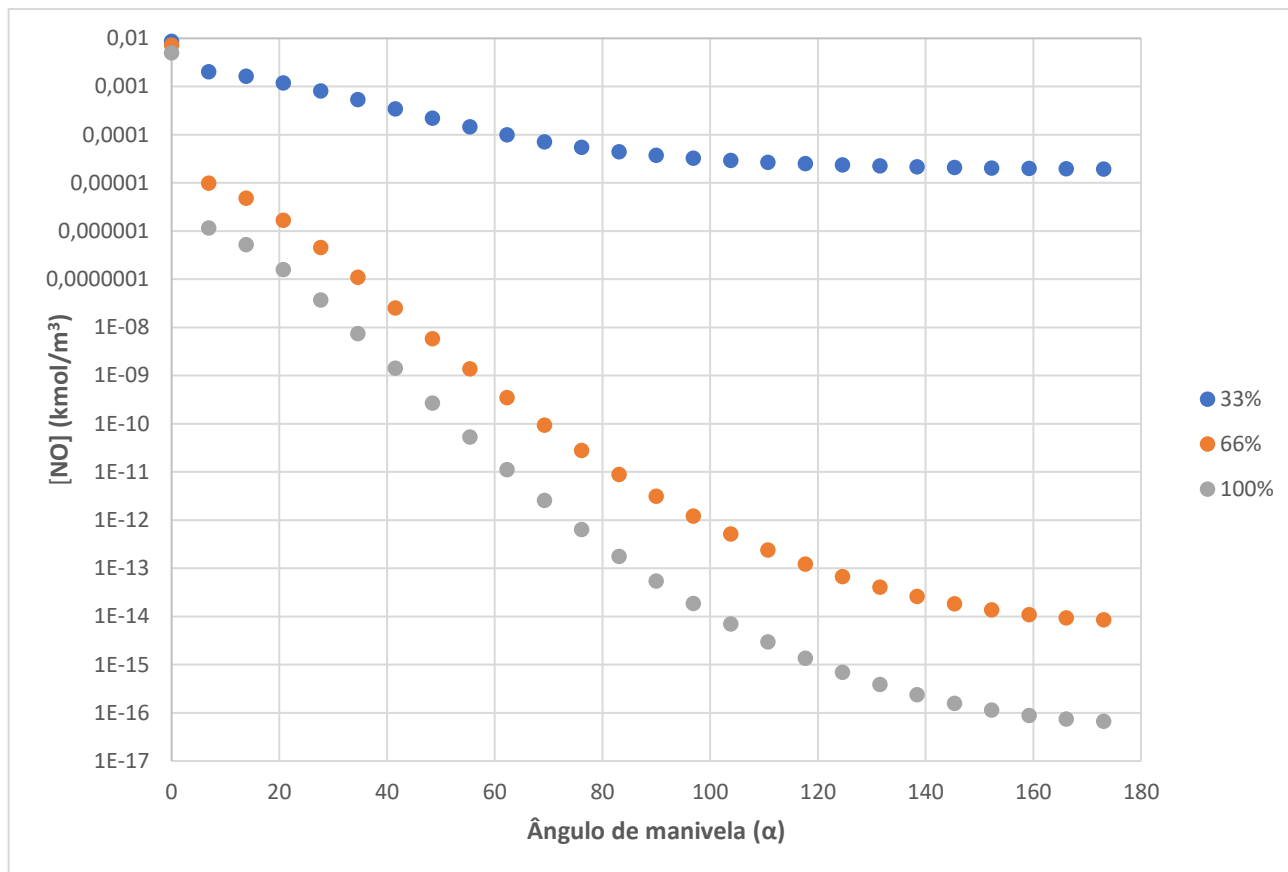


Figura 12 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH_4

Através da análise da Figura 12, vemos que a concentração de NO ao longo da expansão baixa com o aumento do excesso de ar, ou seja, com excessos de ar maiores, a concentração de NO nos fumos da combustão em estudo é reduzida.

O mecanismo de Zeldovich é acoplado ao sistema principal da queima de hidrogénio e metano com excessos de ar e por isso tem forte influência nos valores finais da concentração de NO, sendo por isso outro dos fatores em análise neste trabalho.

Através da Figura 13, podemos ver a variação da produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich, em $\text{kmol}/(\text{m}^3\text{s})$, para todos os excessos de ar e mistura de H_2 e CH_4 com 10% de CH_4 e consoante o ângulo da manivela:

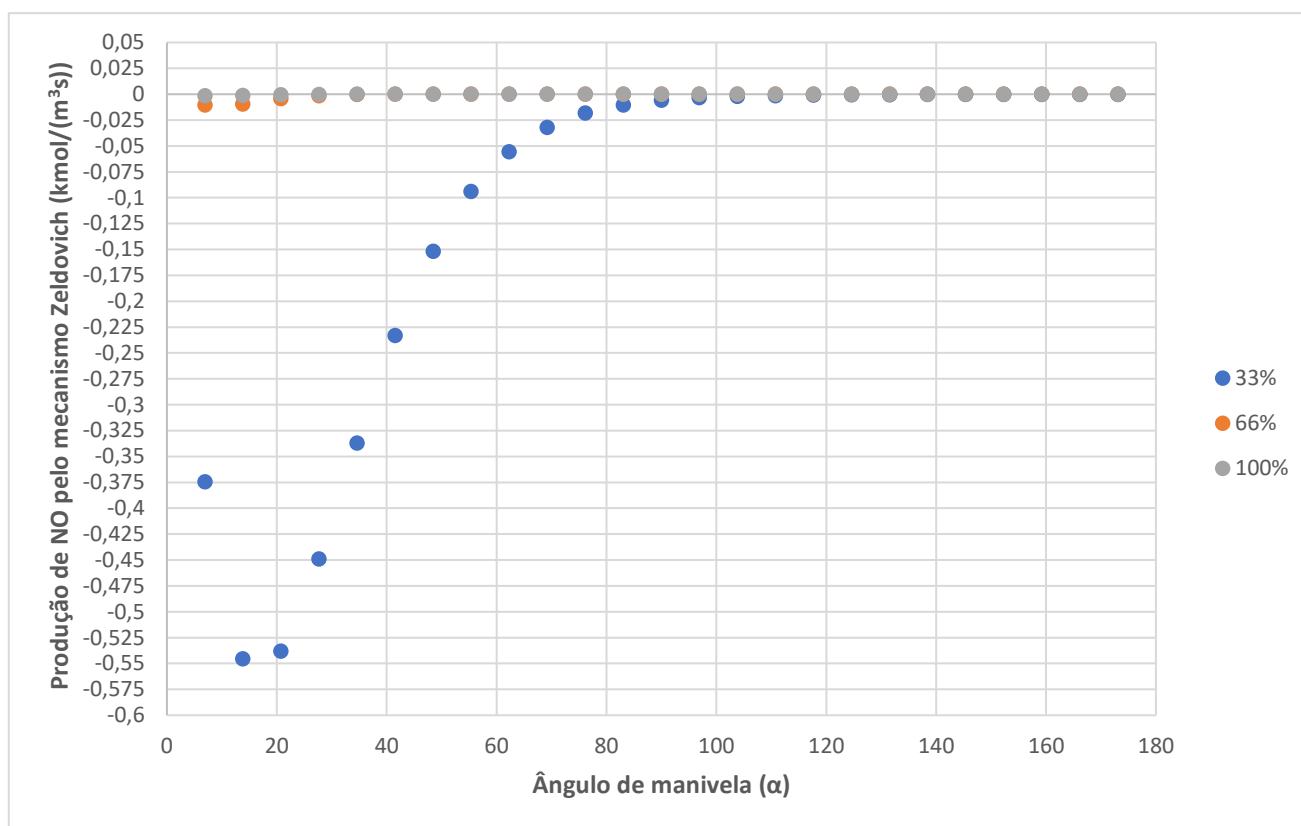


Figura 13- Gráfico de produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich vs ângulo da manivela para simulações com 10% CH₄

Analisando os valores obtidos, vemos que para o excesso de ar de 33% e com ângulos de manivela iniciais, a produção de NO é baixa e toma valores negativos (indicativo da destruição de NO), mas com o decorrer do processo este vai tomar valores positivos, o que contribui para ser o valor de excesso de ar que apresenta maior concentração de NO nos fumos. Já para excessos de ar de 66% e 100% a produção é quase sempre nula ao longo do processo inteiro, o que contribui para serem os excessos de ar com menos concentração de NO nos fumos, no decorrer da expansão.

4.1.2. 20% de CH₄

A segunda simulação efetuada foi com 20% de CH₄ em massa relativamente à massa de H₂ e as condições utilizadas ao longo desta simulação foram os seguintes:

Tabela 6- Condições utilizadas ao longo das simulações de 20% de CH₄

Condição	Valor
Massa de H ₂	2 kg
Massa de CH ₄	0,4 kg
Percentagens de excesso de ar (% e)	33%, 66% e 100%
Taxa de compressão	10
Expoente da politrópica	1,4
Regime de rotação	3000 rpm
Tempo de expansão	0,01 s
Raio da manivela	60 mm
Comprimento da biela	200 mm
λ	0,3
Incremento temporal	1×10^{-9} s
Número de registos	25

O primeiro gráfico em análise é o gráfico da variação da temperatura com o ângulo da manivela, para todos os excessos de ar desta simulação, realizada com 20% de CH₄ em massa relativamente ao H₂, como pode ser visto através da Figura 14:

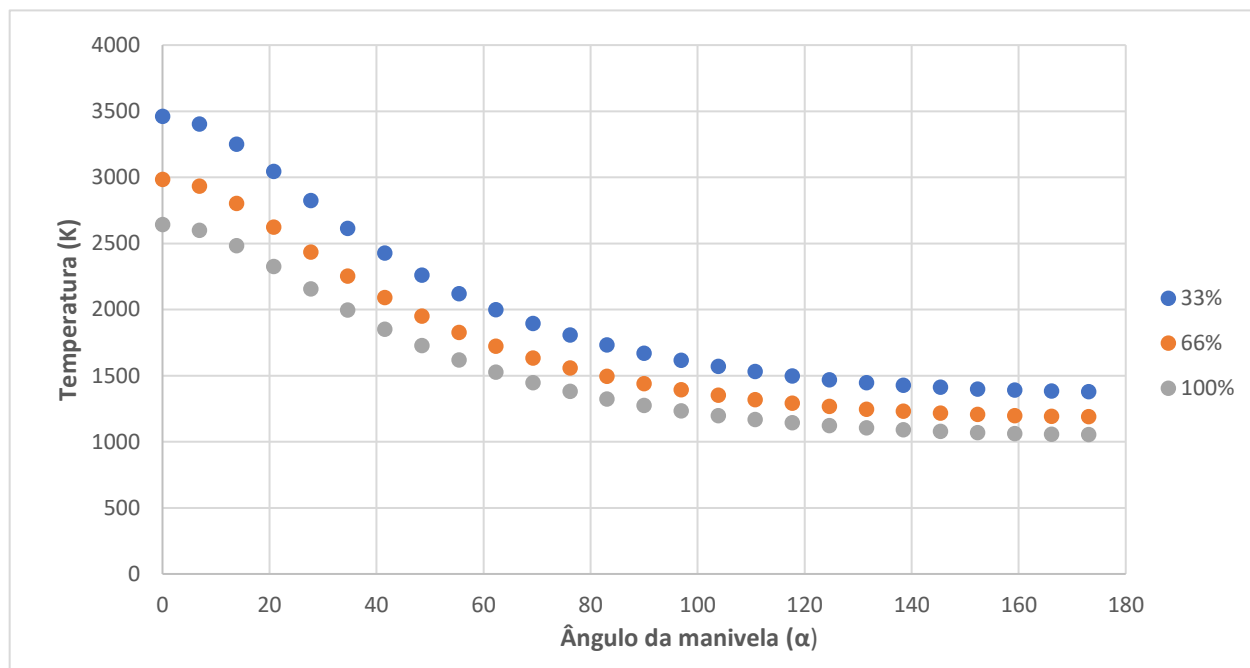


Figura 14 – Gráfico de temperatura vs ângulo da manivela para simulações com 20% de CH₄

A Tabela 7, apresenta os valores de percentagem, em volume, de NO inicial nos fumos provenientes da combustão, bem como a temperatura e pressão inicial para todos os excessos de ar diferentes utilizados ao longo desta simulação com 20% de CH₄ em massa.

Tabela 7- Valores iniciais das simulações com 20% de CH₄

%e	33%	66%	100%
% NO inicial (v/v)	2,409	2,042	1,466
Temperatura inicial (K)	3460	2982	2641
Pressão inicial (bar)	103,86	89,51	79,28

Analisando a Tabela 7, observamos que no final da explosão, a percentagem de NO diminui com o excesso de ar e o mesmo fenómeno acontece com a temperatura e a pressão do sistema. Estes valores vão ao encontro do descrito no processo teórico em que com uma temperatura reduzida a quantidade inicial de NO nos fumos é menor, tendo em conta que existe também mais N₂ e O₂ nos fumos devido a excessos de ar mais elevados.

Nesta simulação foi também elaborado o gráfico que nos demonstra a concentração de NO, em kmol/m³, presente no decurso da expansão, variando consoante o ângulo da manivela, como pode ser visto através da Figura 15:

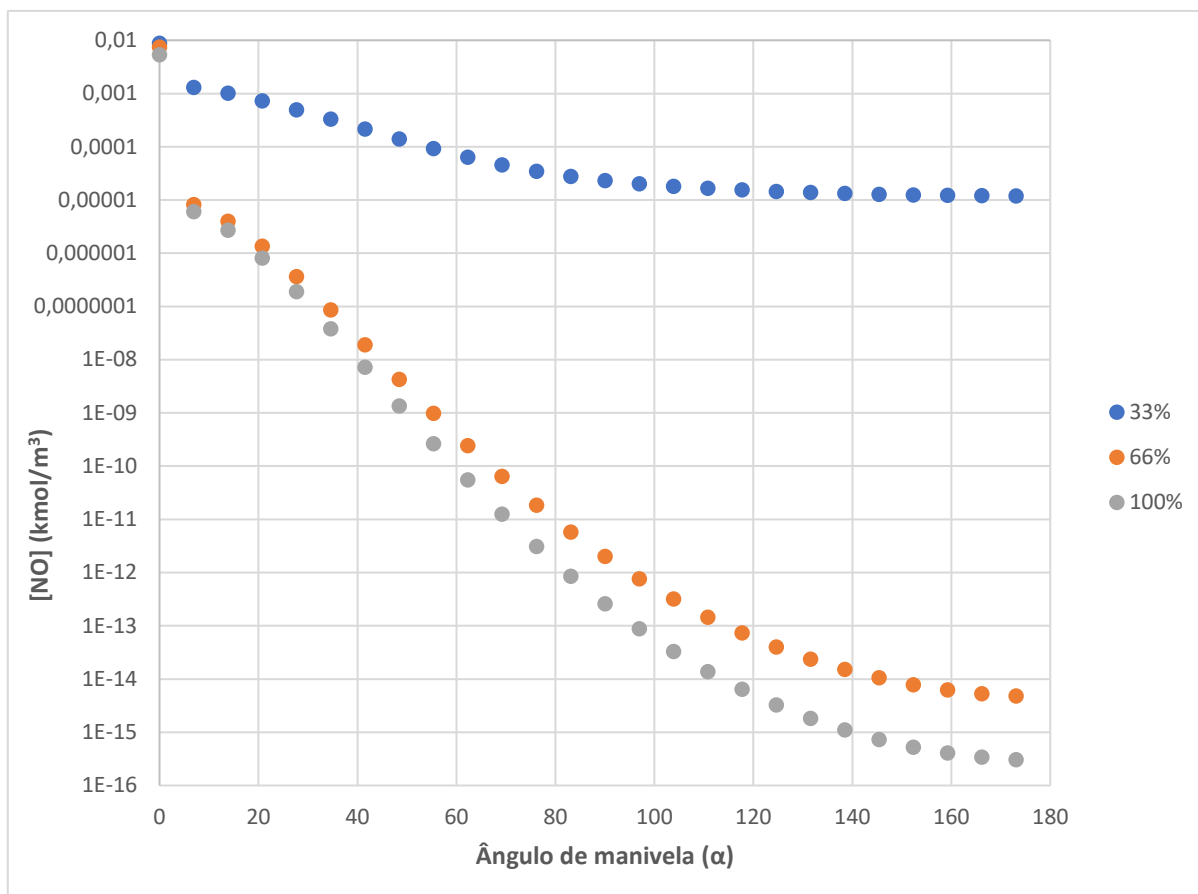


Figura 15 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 20% de CH₄

Através da análise da Figura 15, vemos que a concentração de NO ao longo da expansão desce com a subida do excesso de ar. Neste caso, o comportamento do excesso de ar de 33% é semelhante ao caso de 10% de CH₄, em que apresenta os valores mais elevados devido a temperaturas mais elevadas durante todo o decurso da expansão.

Para se compreender melhor o mecanismo de formação de NO nestas condições elencadas anteriormente, é feita também uma análise da variação da produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich, em kmol/(m³s), consoante o ângulo da manivela, como pode ser observado na Figura 16.

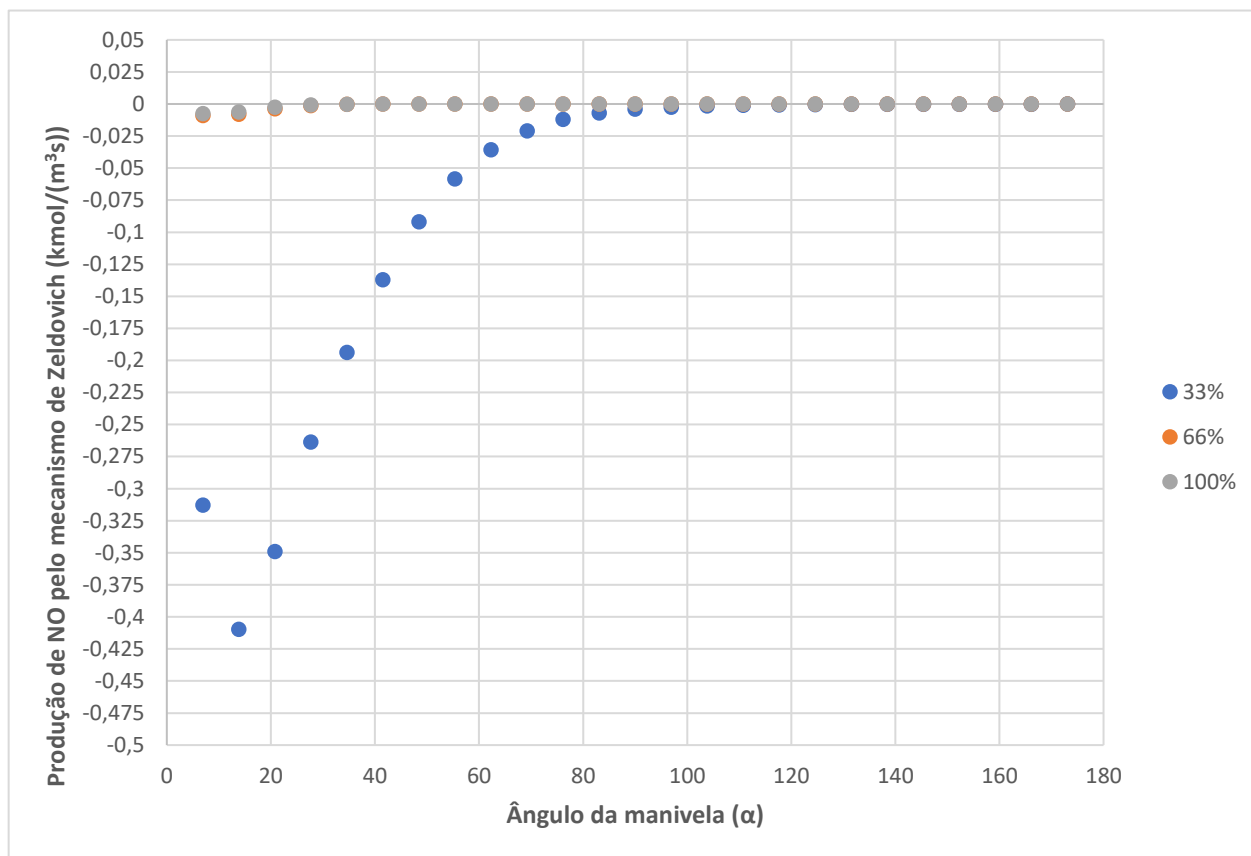


Figura 16 - Gráfico de produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich vs ângulo da manivela para simulações com 20% CH₄

Analisando a Figura 16, vemos que para o excesso de ar de 33% e com ângulos de manivela iniciais, a produção é baixa e toma valores negativos, mas com o decorrer do processo este vai tomar valores positivos e produzir NO, pelo mecanismo de Zeldovich, o que contribui para ser o excesso de ar que apresenta maior concentração de NO nos fumos. Já para excessos de ar de 66% e 100% a produção é quase sempre nula ao longo do processo inteiro, o que contribui para serem os excessos de ar com menos concentração de NO nos fumos, no decorrer da expansão. A principal diferença desta Figura 16 para a Figura 13 é mais uma vez o comportamento do excesso de ar 33% que deixa de ter valores negativos e passa a ter valores positivos em ângulos de manivela inferiores no caso de 20% CH₄ do que a simulação com 10% CH₄ em massa, causando uma produção mais rápida de NO do que no caso anterior.

4.1.3. 30% de CH₄

A terceira simulação efetuada foi com 30% de CH₄ em massa relativamente ao H₂ e as condições utilizadas ao longo desta simulação foram os seguintes:

Tabela 8 - Condições utilizadas ao longo das simulações de 30% de CH₄

Condição	Valor
Massa de H ₂	2 kg
Massa de CH ₄	0,6 kg
Percentagens de excesso de ar (% e)	33%, 66% e 100%
Taxa de compressão	10
Expoente da politrópica	1,4
Regime de rotação	3000 rpm
Tempo de expansão	0,01 s
Raio da manivela	60 mm
Comprimento da biela	200 mm
λ	0,3
Incremento temporal	1×10^{-9} s
Número de registos	25

Tal como nas simulações anteriores, o primeiro gráfico a analisar é o da variação da temperatura com o ângulo da manivela para todos os excessos de ar, desta simulação realizada com 30% de CH₄ em massa na mistura de CH₄ e H₂, como demonstra a Figura 17:

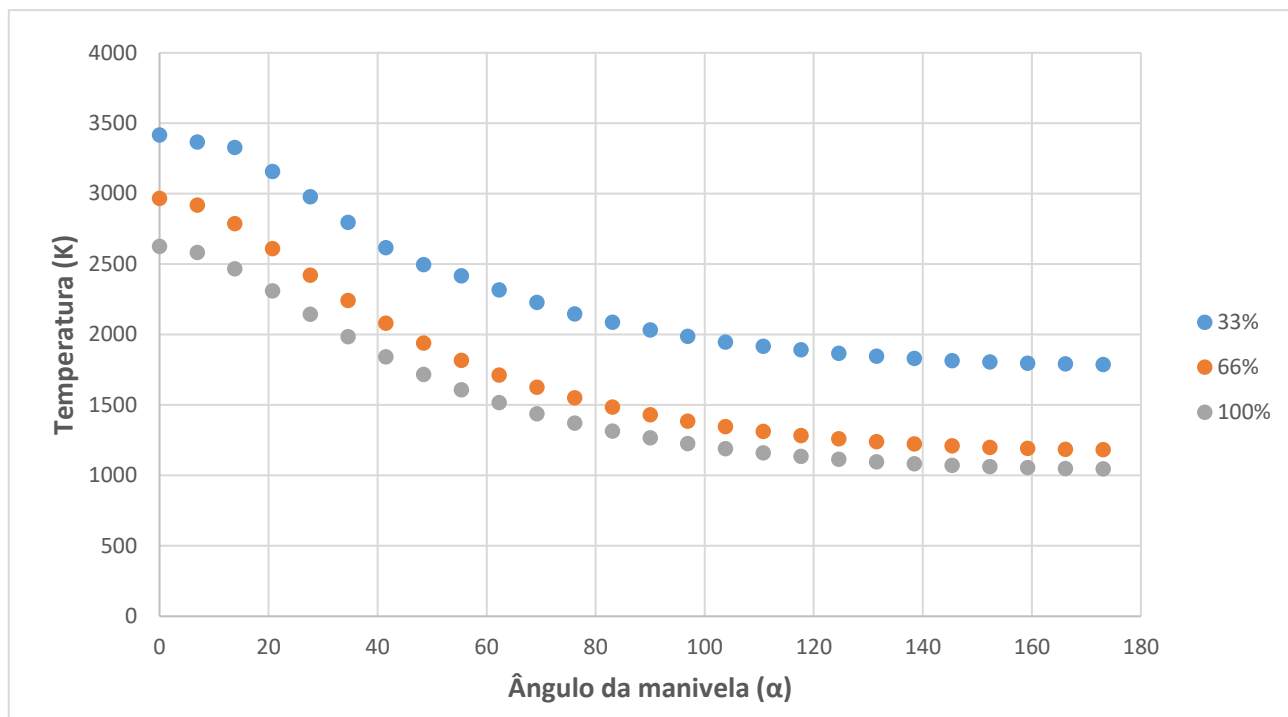


Figura 17 – Gráfico de temperatura vs ângulo da manivela para simulações com 30% de CH₄

A Tabela 9, apresenta os valores de percentagem, em volume, de NO inicial nos fumos provenientes da combustão, bem como a temperatura e pressão inicial para todos os excessos de ar diferentes utilizados ao longo desta simulação com 30% de CH₄ em massa.

Tabela 9 - Valores iniciais das simulações com 30% de CH₄

%e	33%	66%	100%
% NO inicial (v/v)	2,53	2,31	1,75
Temperatura inicial (K)	3417	2967	2626
Pressão inicial (bar)	102,58	89,07	78,85

Uma breve análise à Tabela 9, permite observar um decréscimo da percentagem de NO inicial após a explosão, da temperatura e pressão do sistema com a subida do excesso de ar, tal como nos dois casos anteriores. Para o excesso de ar de 100%, a percentagem inicial de NO nos fumos é mais baixa, devido ao facto de o excesso de ar ser maior e haver grandes quantidades de O₂ e N₂ nos fumos, o mesmo fenómeno acontece nos casos anteriores com 10% e 20% de CH₄ em massa relativamente ao H₂.

A Figura 18 demonstra a concentração de NO, em kmol/m³, presente no decorrer da expansão em função do ângulo da manivela. Através dela vemos que a concentração de NO ao longo da expansão é menor para excessos de ar de 66 % e 100%, sendo este último o que apresenta

melhores resultados, já o contrário acontece com excesso de ar de 33% em que o valor da concentração de NO ao longo da expansão apresenta resultados mais elevados.

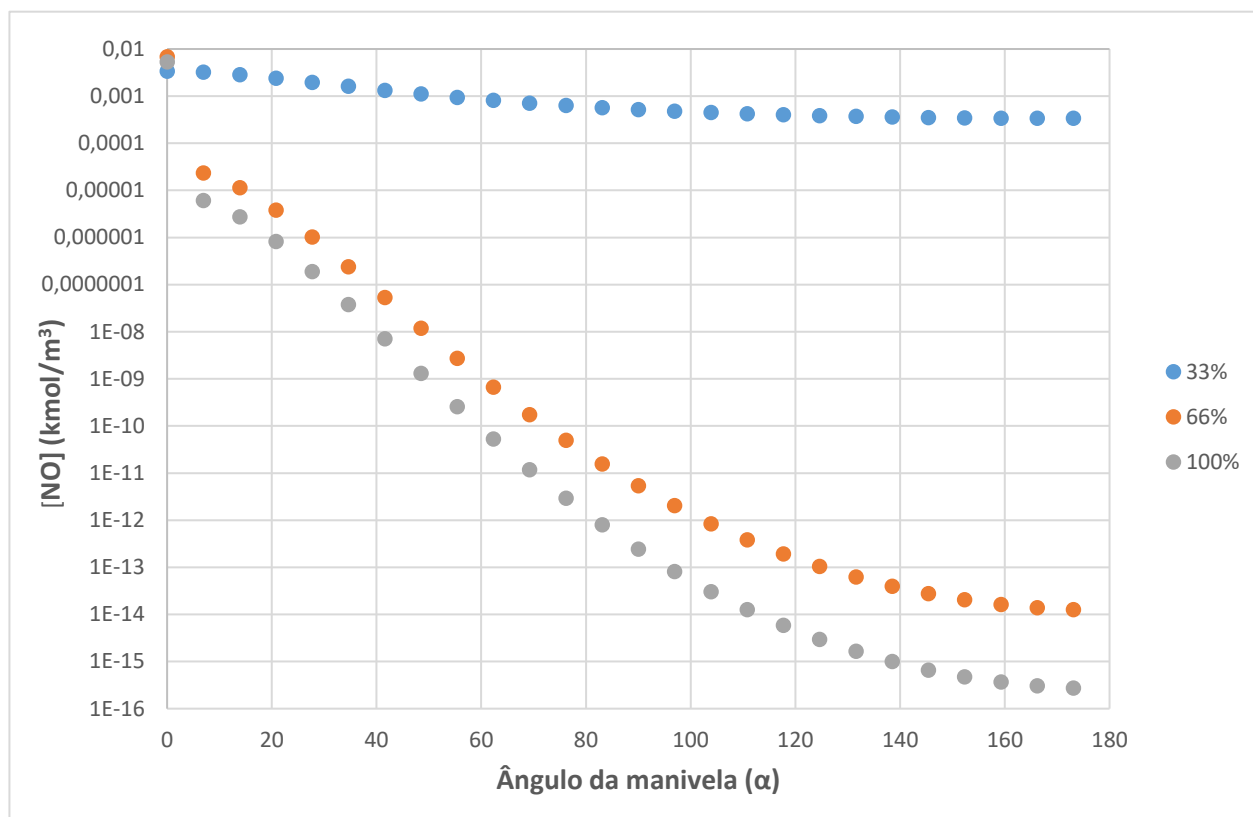


Figura 18 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 30% de CH₄

Semelhante aos casos anteriormente referidos, para uma melhor compreensão do mecanismo de formação de NO nas condições elencadas anteriormente, é feita também uma análise da variação da produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich, em kmol/m³s, consoante o ângulo da manivela, como pode ser observado na Figura 19.

Observando a Figura 19, vemos que a produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich para todos os excessos de ar é quase sempre nula, tirando valores iniciais. A Figura 19 demonstra também que é diferente dos casos anteriores, como a Figura 16 e Figura 13, pois neste caso não há nenhum excesso de ar que apresente uma grande alteração na produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich, com o decorrer da expansão, sendo aquele que tem os valores mais próximos de uma constante. Uma maior presença de CH₄ na mistura pode fazer prevalecer a tendência que o CH₄ apresenta de produzir mais CH₄ no momento da explosão trabalhando com excessos de ar, ou seja valores diferentes da estequiometria.

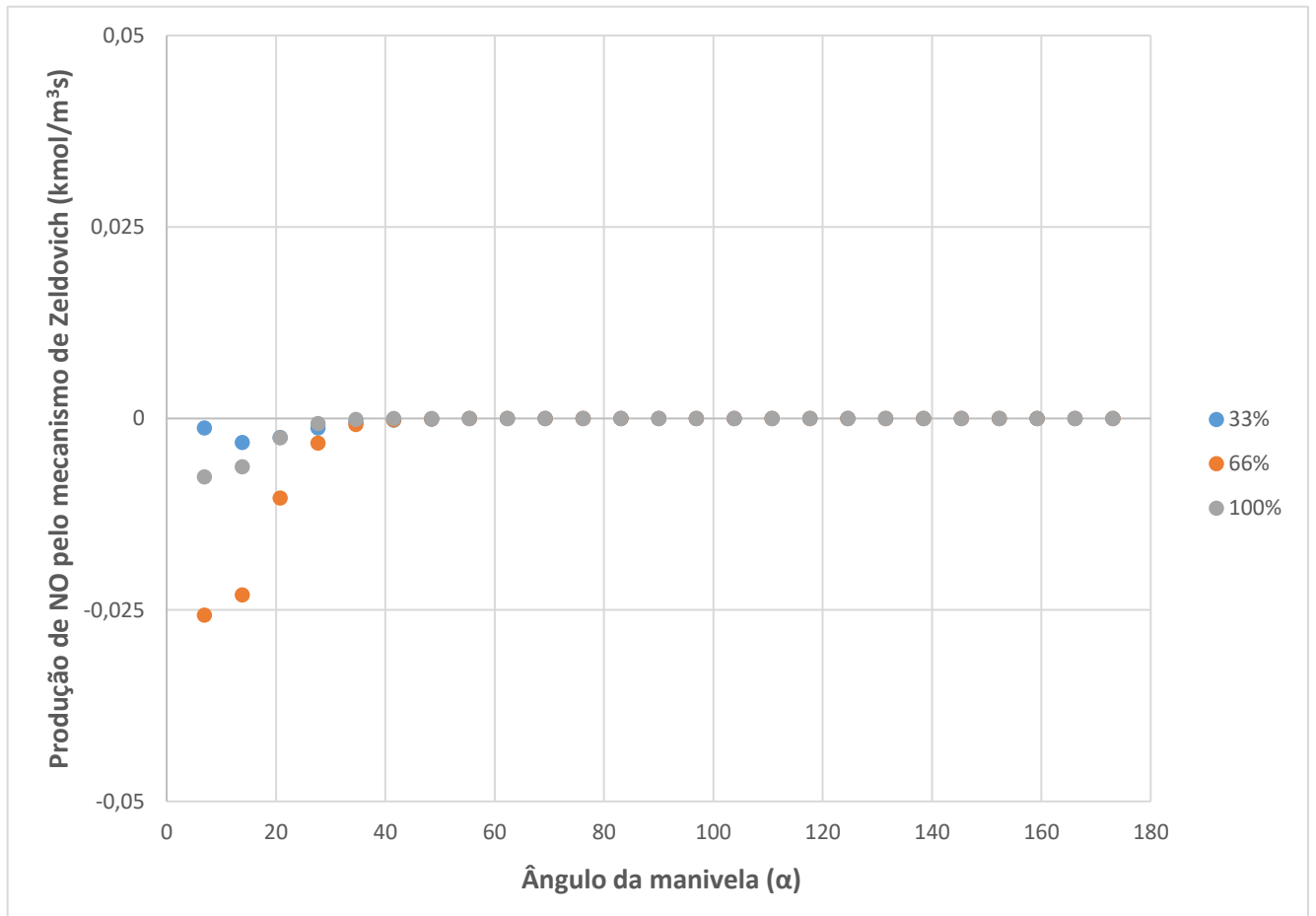


Figura 19 - Gráfico de produção de NO pelo mecanismo de Zeldovich vs ângulo da manivela para simulações com 30% CH₄

4.1.4. Comparação das várias percentagens de CH₄ utilizadas

Através dos resultados anteriormente obtidos, foi realizada uma comparação das simulações com diferentes percentagens de CH₄ em massa relativamente ao H₂ para se poder obter uma conclusão sobre quais as melhores condições a adotar e qual delas apresenta os melhores resultados.

A Figura 20, Figura 22 e Figura 21, ilustram a comparação para as várias percentagens de CH₄ em massa em relação ao H₂, com excessos de ar de 33%, 66% e 100% respetivamente.

Analisando as figuras referidas, vemos que para o excesso de ar de 33%, na Figura 20, a percentagem com melhores resultados é a de 20% CH₄, sendo que 30% CH₄ apresenta os piores resultados.

Já na Figura 22, com excesso de ar de 66%, podemos observar que os valores são muito semelhantes entre as percentagens de CH₄ e já bastante reduzidos em relação aos valores de 33% de excesso de ar. Neste caso, a diferença é pequena, mas os melhores resultados são obtidos com 20% de CH₄.

Na Figura 21, que diz respeito ao excesso de ar de 100%, apresentam-se os melhores resultados de todas as simulações realizadas e onde a melhor percentagem de CH₄ é a de 10%. Em termos de comparação da concentração de NO em função do ângulo da manivela, até ao momento, as condições de 10% de CH₄ em massa e um excesso de ar de 100% seriam as escolhidas para utilização.

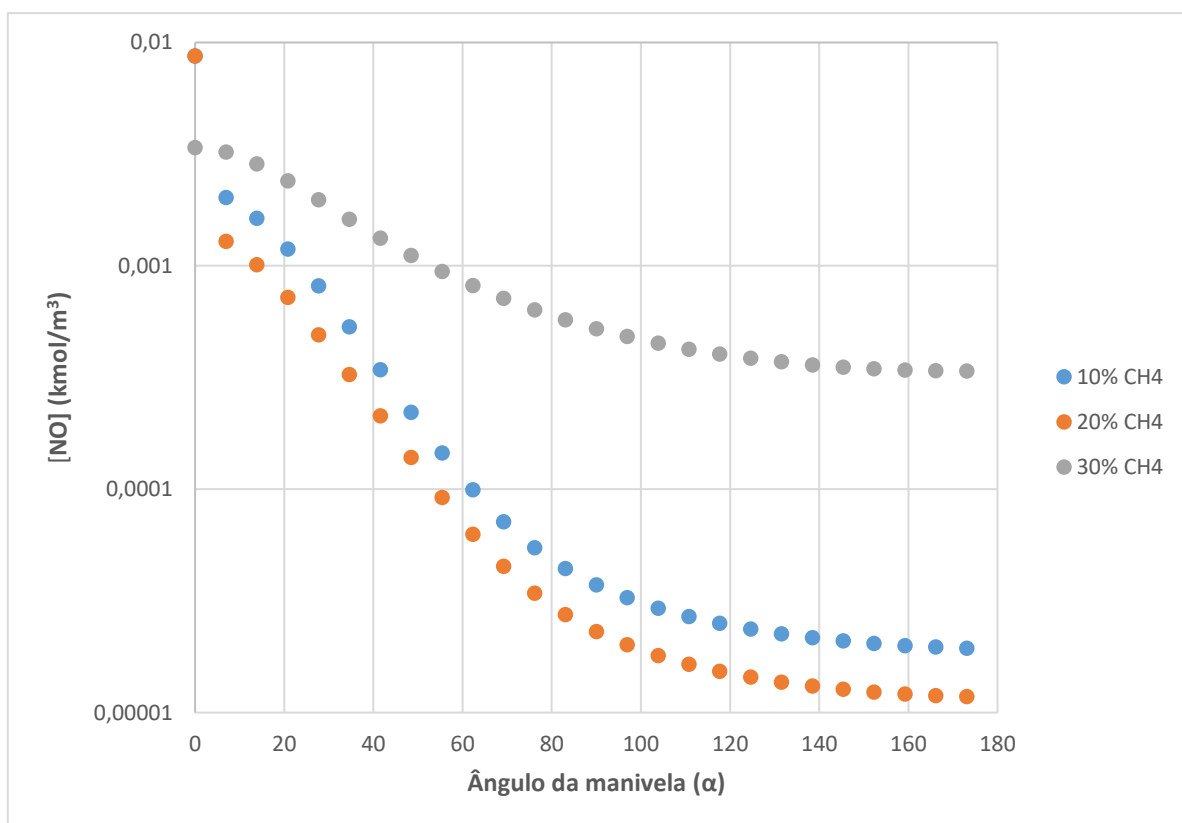


Figura 20 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH₄ e 33% de excesso de ar

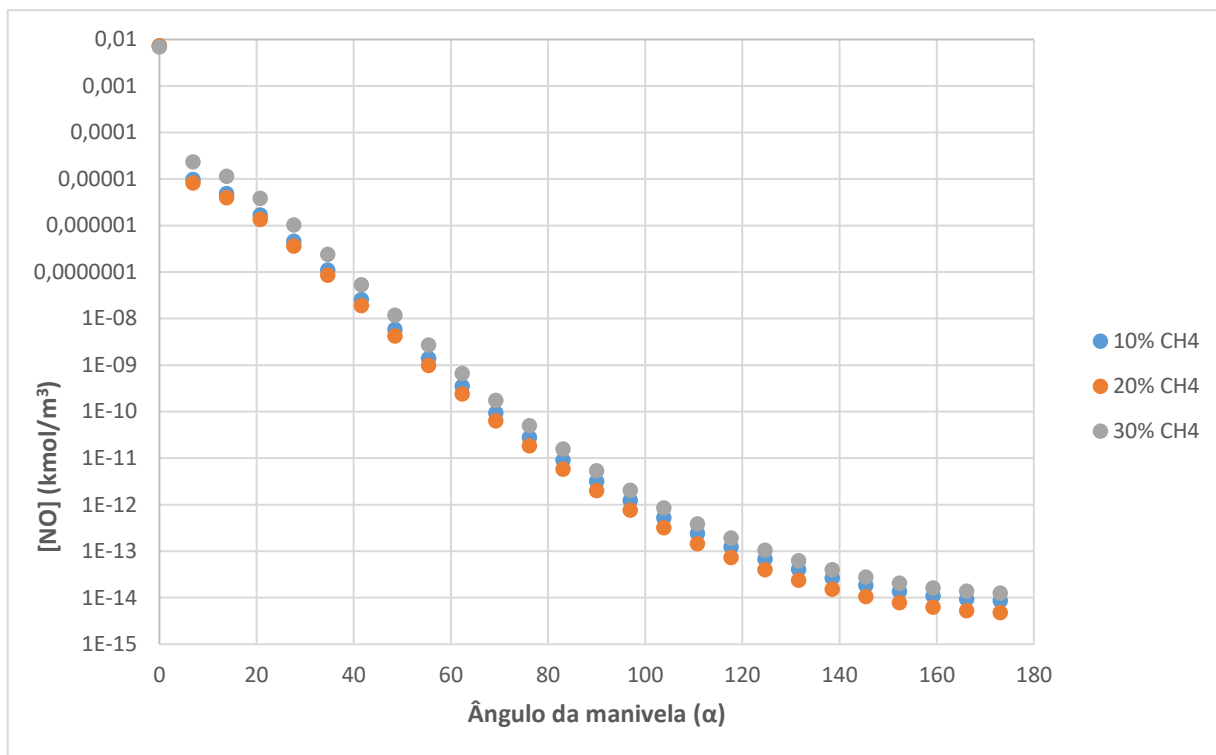


Figura 22 - Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH₄ e 66% de excesso de ar

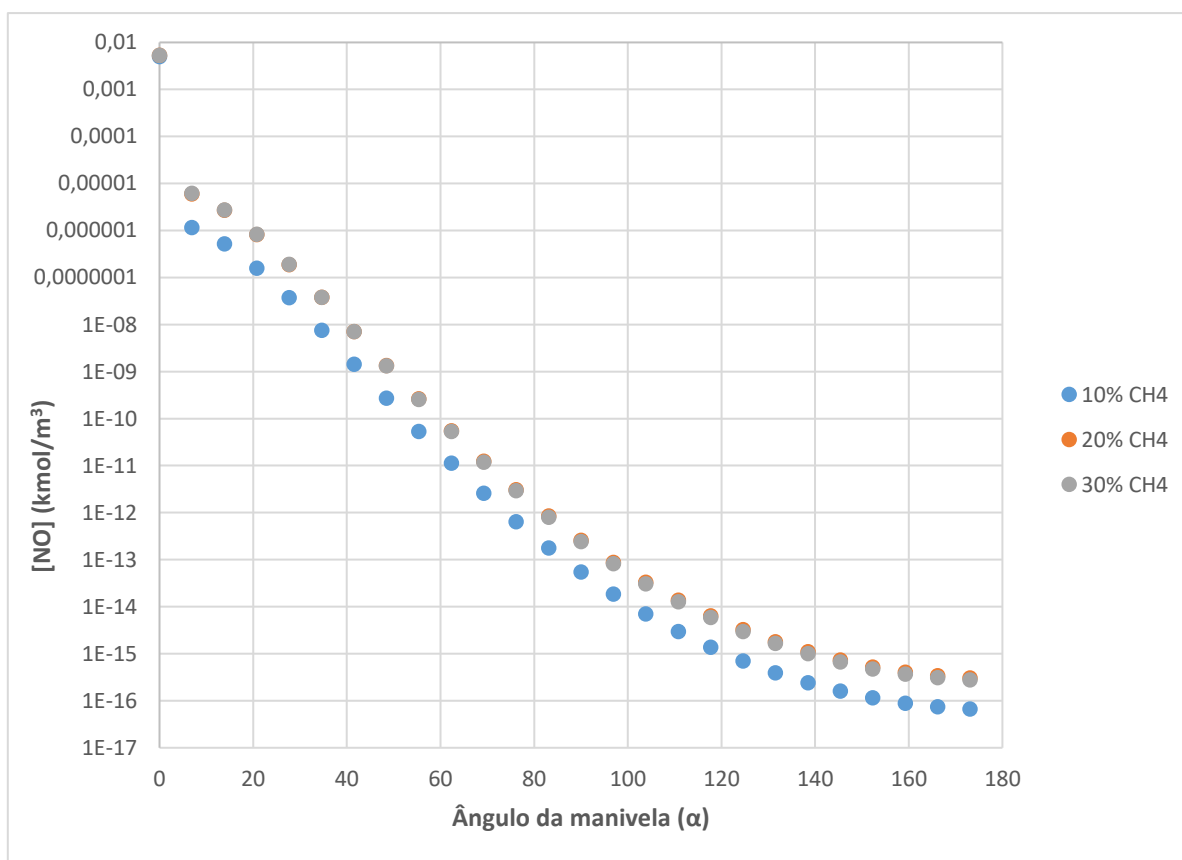


Figura 21- Gráfico de concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH₄ e 100% de excesso de ar

4.1.5. Análise à formação de CO₂

Outra das análises realizadas ao longo deste trabalho é a da formação de CO₂ no processo de expansão e a sua variação consoante a adição de diferentes percentagens de CH₄ na sua mistura com H₂.

A Figura 23, Figura 25 e Figura 24 demonstram a variação da concentração de CO₂, em kmol/m³, nos fumos do decorrer da expansão, em função do ângulo da manivela, para os vários excessos de ar utilizados e faz uma comparação entre as diferentes percentagens de CH₄ utilizado nas misturas.

O objetivo desta análise passa por tentar visualizar o efeito que tem determinada percentagem de CH₄ na mistura, bem como o efeito do excesso de ar utilizado nas emissões de CO₂ que também tem um caráter importante na decisão sobre as emissões nocivas.

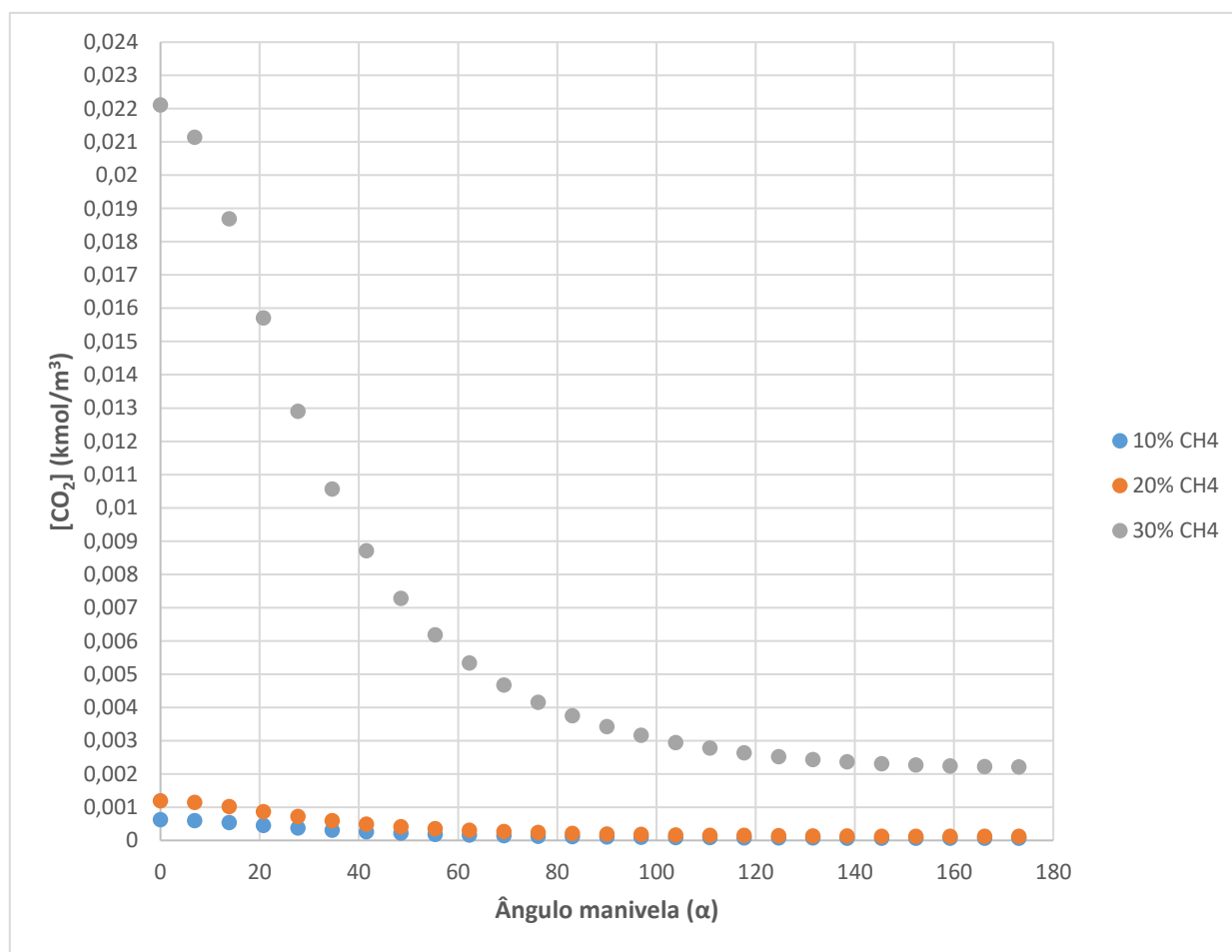


Figura 23 - Gráfico de concentrações de CO₂ vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH₄ e 33% de excesso de ar

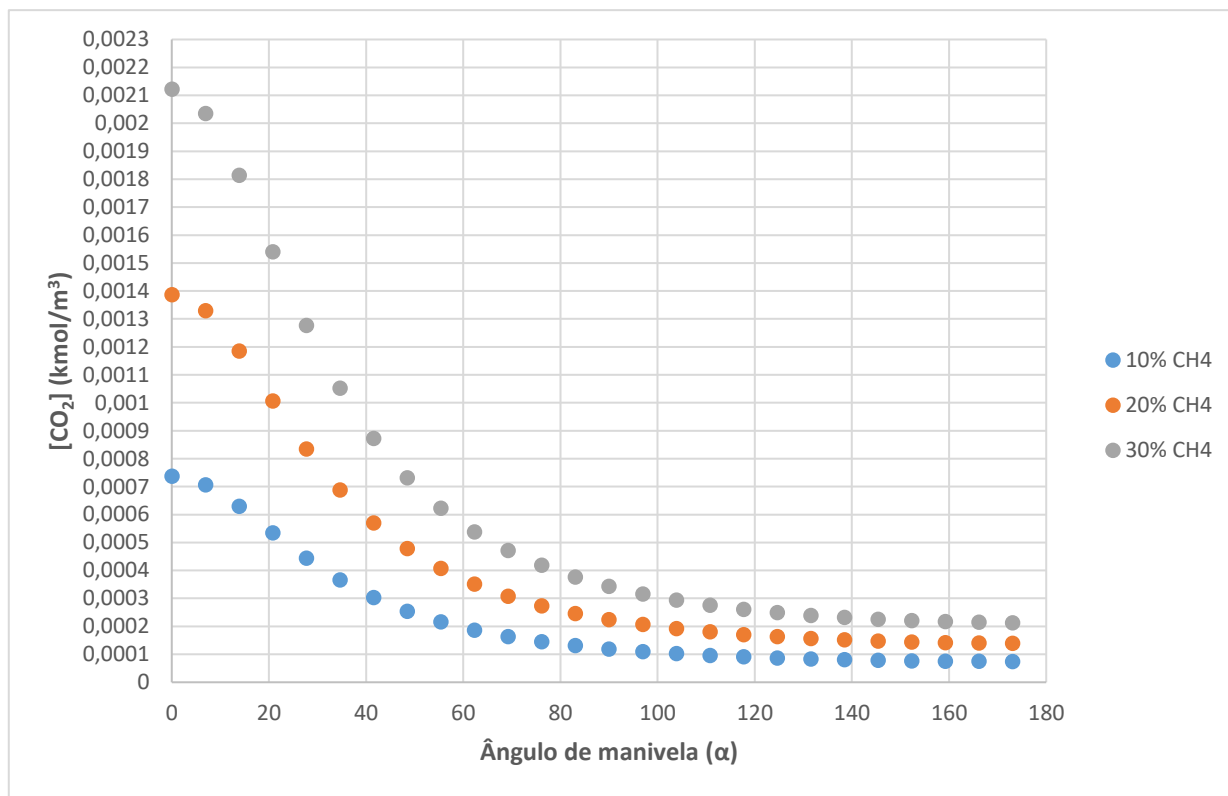


Figura 25 - Gráfico de concentrações de CO_2 vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH_4 e 66% de excesso de ar

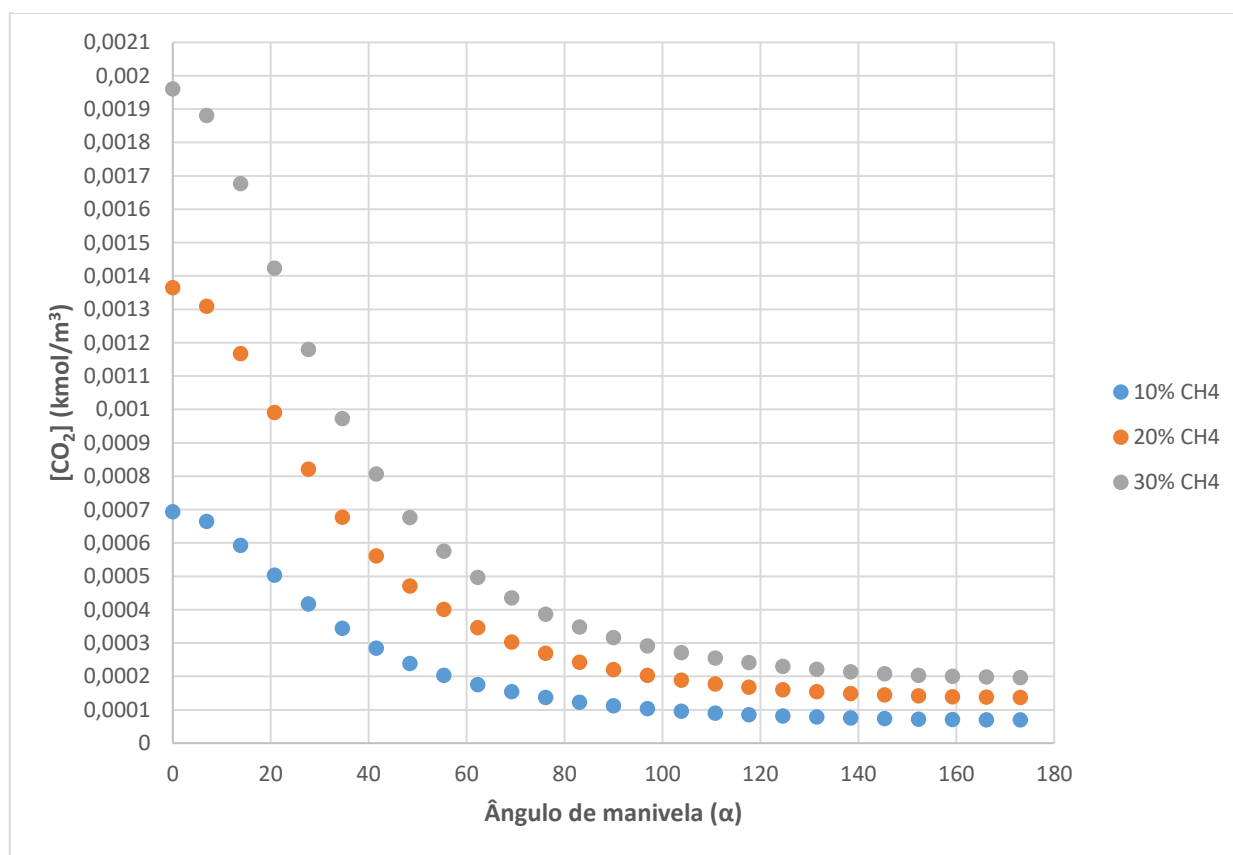


Figura 24 - Gráfico de concentrações de CO_2 vs ângulo da manivela para simulações com várias percentagens de CH_4 e 100% de excesso de ar

Analisando ao detalhe as figuras anteriores, vemos que na Figura 23, que diz respeito ao excesso de ar de 33%, as melhores percentagens de CH_4 em relação aos valores de concentração de CO_2 nos fumos, são as de 10 e 20%. A percentagem de 30% de CH_4 apresenta valores elevados comparativamente às outras duas. Contudo, o excesso de ar de 33% é aquele que apresenta os valores mais elevados de todos os excessos utilizados ao longo da expansão.

A Figura 25, que demonstra os resultados relativos ao excesso de ar de 66%, obtém alguns dos resultados mais apelativos e onde a melhor percentagem de CH_4 em massa relativamente ao H_2 é a de 10% e as percentagens de 20 e 30% apresentam valores mais elevados, no que diz respeito à concentração de CO_2 nos fumos. Neste caso os valores da concentração de CO_2 , de forma geral, sofrem uma redução significativa comparativamente ao excesso de ar de 33%. A Figura 24 do excesso de ar de 100% respetivamente, é bastante idêntica à Figura 25, não variando os resultados obtidos. Desta comparação das várias percentagens de CH_4 utilizado com vários excessos de ar diferentes, podemos afirmar que com a adição de mais CH_4 na mistura há um aumento da presença de CO_2 nos fumos, devido a um aumento gradual da presença de carbono na combustão em estudo, o que pode ser prejudicial.

4.1.6. Análise à variação da taxa de compressão

Com vista à compreensão do efeito que a variação da taxa de compressão tem no sistema, foram realizadas também simulações com uma taxa de compressão diferente.

As condições utilizadas nestas simulações, são semelhantes às referidas na Tabela 4, alterando apenas o valor da taxa de compressão de 10 para 8.

Depois de efetuadas todas as simulações e com todos os valores obtidos foram elaborados vários gráficos para posterior análise dos parâmetros pretendidos. De notar que para este caso, apenas foram realizadas simulações com 10% de CH₄, visto ter sido aquele que melhor resultado obteve com a taxa de compressão de 10.

A Figura 26 demonstra a variação da temperatura com o ângulo da manivela, para todos os excessos de ar desta simulação realizada com 10% de CH₄ em massa relativamente ao H₂, semelhante à Figura 11, alterando apenas a taxa de compressão do problema.

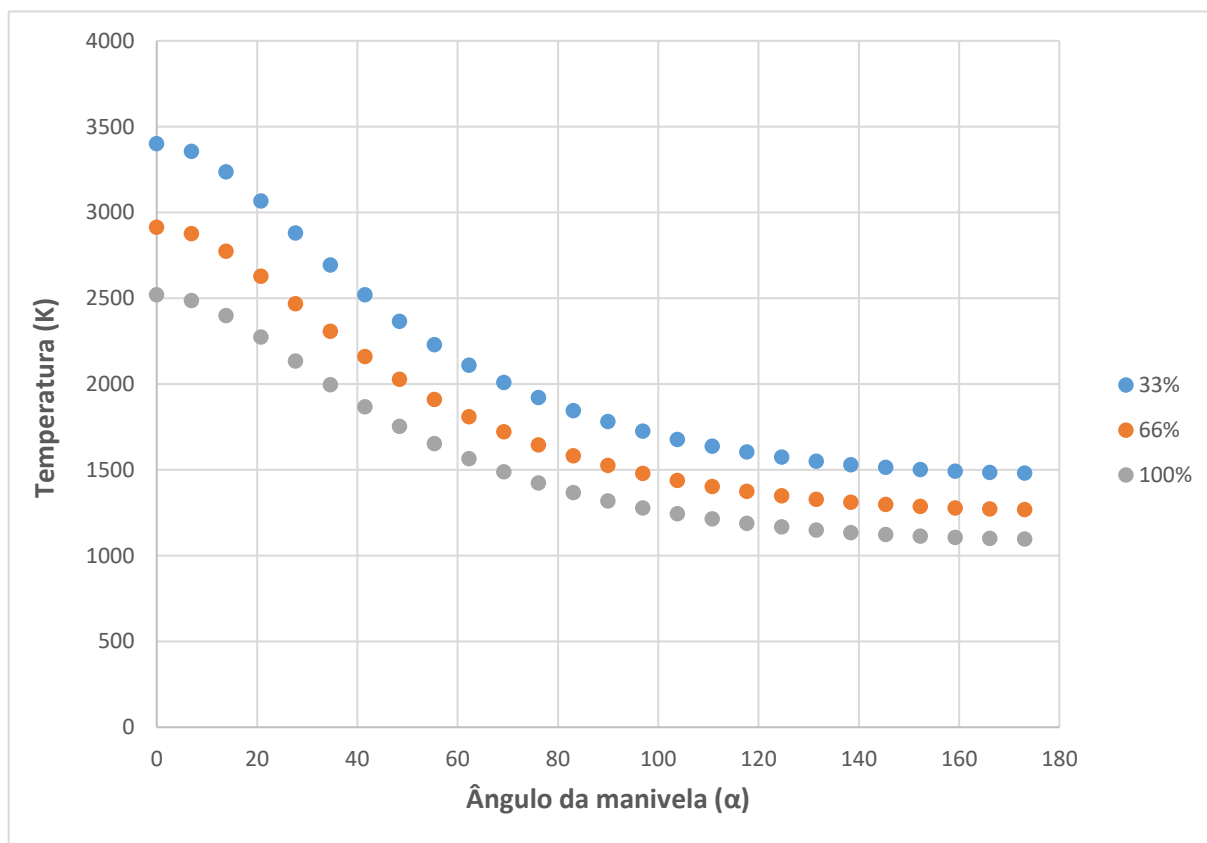


Figura 26 - Gráfico de temperatura vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH₄ e $p=8$

Tal como na Figura 11, a Figura 26 também demonstra um decréscimo da temperatura com o aumento do excesso de ar, mas onde a diferença das temperaturas ao longo do processo sofre uma ligeira queda em relação às simulações anteriores com a taxa de compressão de 10.

Como o principal foco passa por obter resultados sobre a concentração de NO nos fumos no decorrer da expansão, a Figura 27 demonstra a concentração de NO, em kmol/m^3 , variando consoante o ângulo da manivela, para uma taxa de compressão de 8.

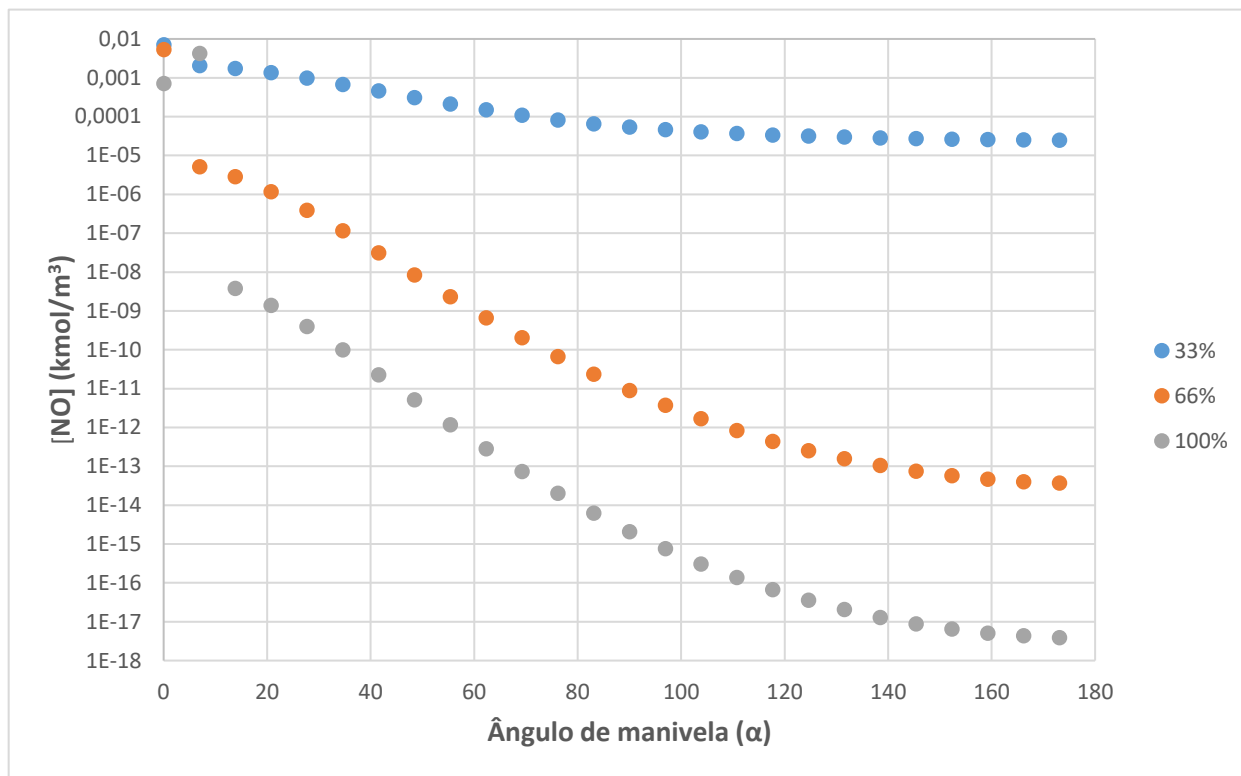


Figura 27 - Gráfico da concentração de NO vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH_4 e $\rho=8$

Por último foi realizada uma comparação entre o melhor resultado obtido na Figura 27 e o melhor resultado das simulações anteriores com taxa de compressão 10, ou seja, ambos com uma percentagem de CH_4 de 10% em massa relativamente ao H_2 e um excesso de ar de 100%, variando apenas a taxa de compressão, para se poder ver o seu efeito no problema em questão e é demonstrado na Figura 28:

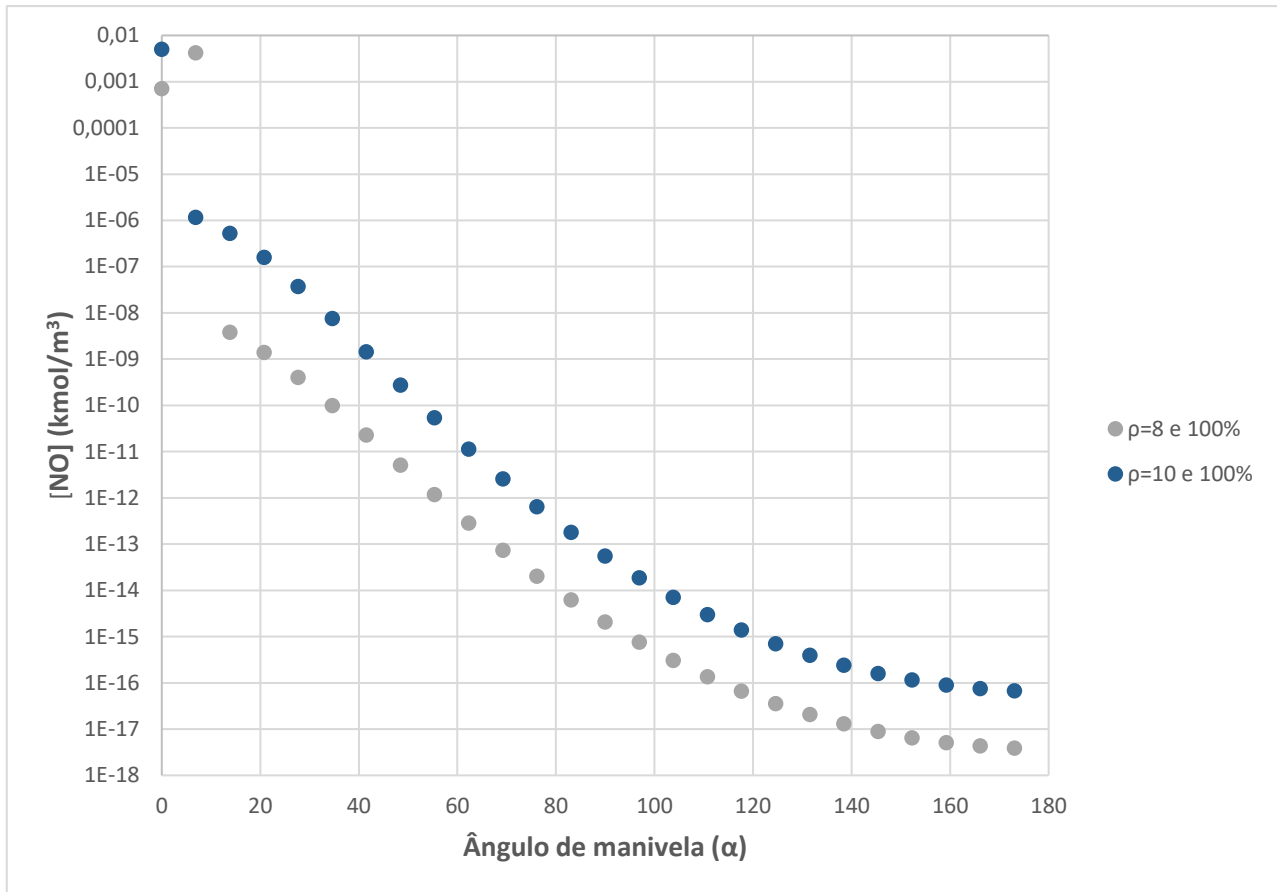


Figura 28 - Gráfico comparativo das concentrações de NO vs ângulo da manivela para simulações com 10% de CH₄ e excesso de ar de 100% das taxas de compressão $p=8$ e $p=10$

4.2. Discussão de resultados

Analisando os gráficos desde a Figura 20 à Figura 21, vemos que a melhor simulação em questão das emissões de NO provenientes da combustão em questão, é a simulação com as condições de 10% de CH₄ em massa e um excesso de ar de 100%.

Esta informação retirada dos resultados obtidos vai ao encontro da informação recolhida teoricamente, de que, com valores de temperatura menores durante o processo de expansão, os valores da concentração de NO nos fumos seriam também menores do que com temperaturas mais elevadas.

Em [29] é feito um estudo computacional à influência da temperatura no mecanismo de Zeldovich de uma combustão. A Figura 29 mostra duas simulações realizadas com a mesma pressão, embora realizadas a temperaturas diferentes, sendo elas 2600 K e 1900 K respetivamente, de forma a ser possível observar o efeito da temperatura na produção das espécies pelo mecanismo de Zeldovich.

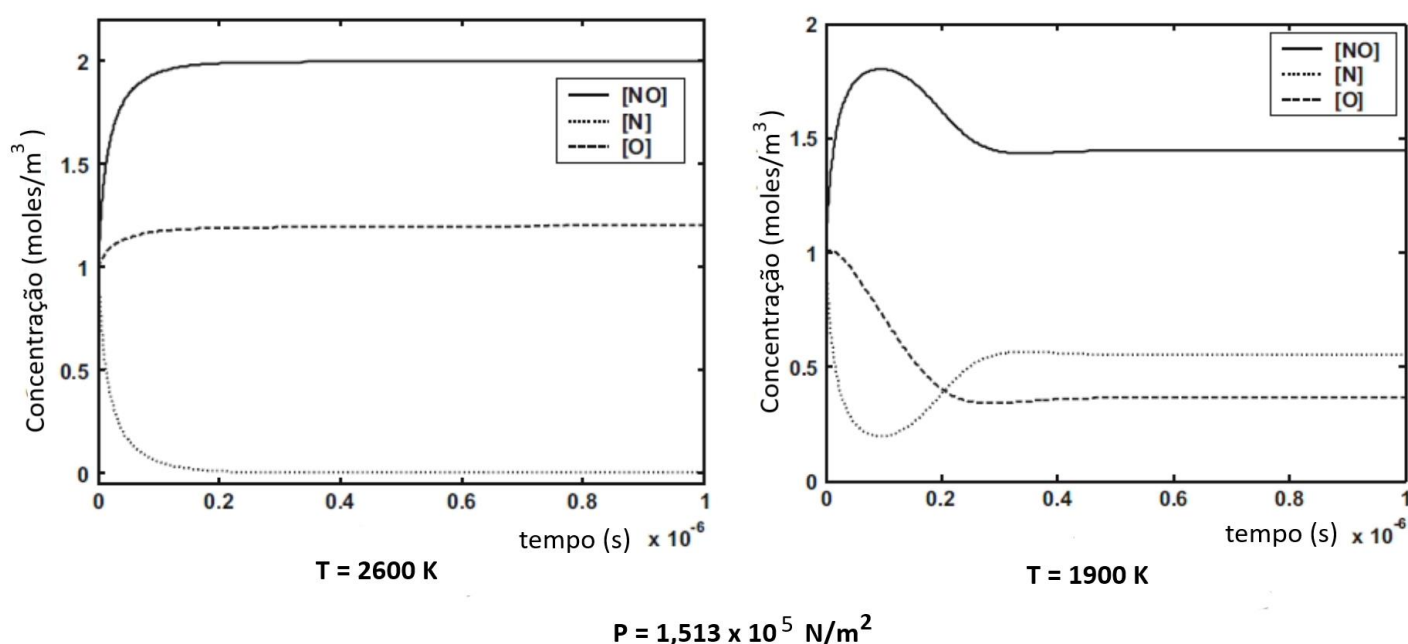


Figura 29 - Gráfico de concentração de espécies vs. tempo de simulações efetuadas com igual pressão e temperaturas diferentes para análise do comportamento do mecanismo de Zeldovich [29]

Através de uma análise à Figura 29, vemos que a altas temperaturas há uma produção mais rápida de NO e O e um consumo maior de N em relação a temperaturas mais baixas. Com a temperatura de 2600K, vemos que há um rápido consumo de N e obtemos o valor máximo da concentração de NO produzido. Já com a temperatura de 1900K, há uma menor produção de NO e assistimos a um rápido declínio de N e O, pois a temperatura é demasiado baixa para produzir

suficiente O para suprir aqueles que reagem com N para produzir NO. Daqui retiramos que com temperaturas mais elevadas, teremos maiores concentrações de O, tornando-o mais disponível para se combinar com N e proceder à formação de NO, pois o mecanismo de Zeldovich refere que existe uma queda rápida dos átomos N devido à sua fácil recombinação com os átomos de oxigênio.

O mecanismo de Zeldovich só inicia se tiver O disponível, pois só ele é capaz de quebrar a ligação forte das moléculas de N_2 . A temperaturas mais elevadas teremos a decomposição de N_2 em N. As Equações (5), (6) e (8) que dizem respeito aos coeficientes de produção do mecanismo de Zeldovich, são todas fortemente dependentes da temperatura. Se existir uma queda da temperatura, caem os átomos de N que se iriam recombinar com O e O_2 , estimando assim uma queda na produção de NO.

Na Figura 30 podemos observar o comportamento das equações anteriormente referidas durante a expansão nas simulações efetuadas com 10% CH_4 e com um excesso de ar de 33 %.

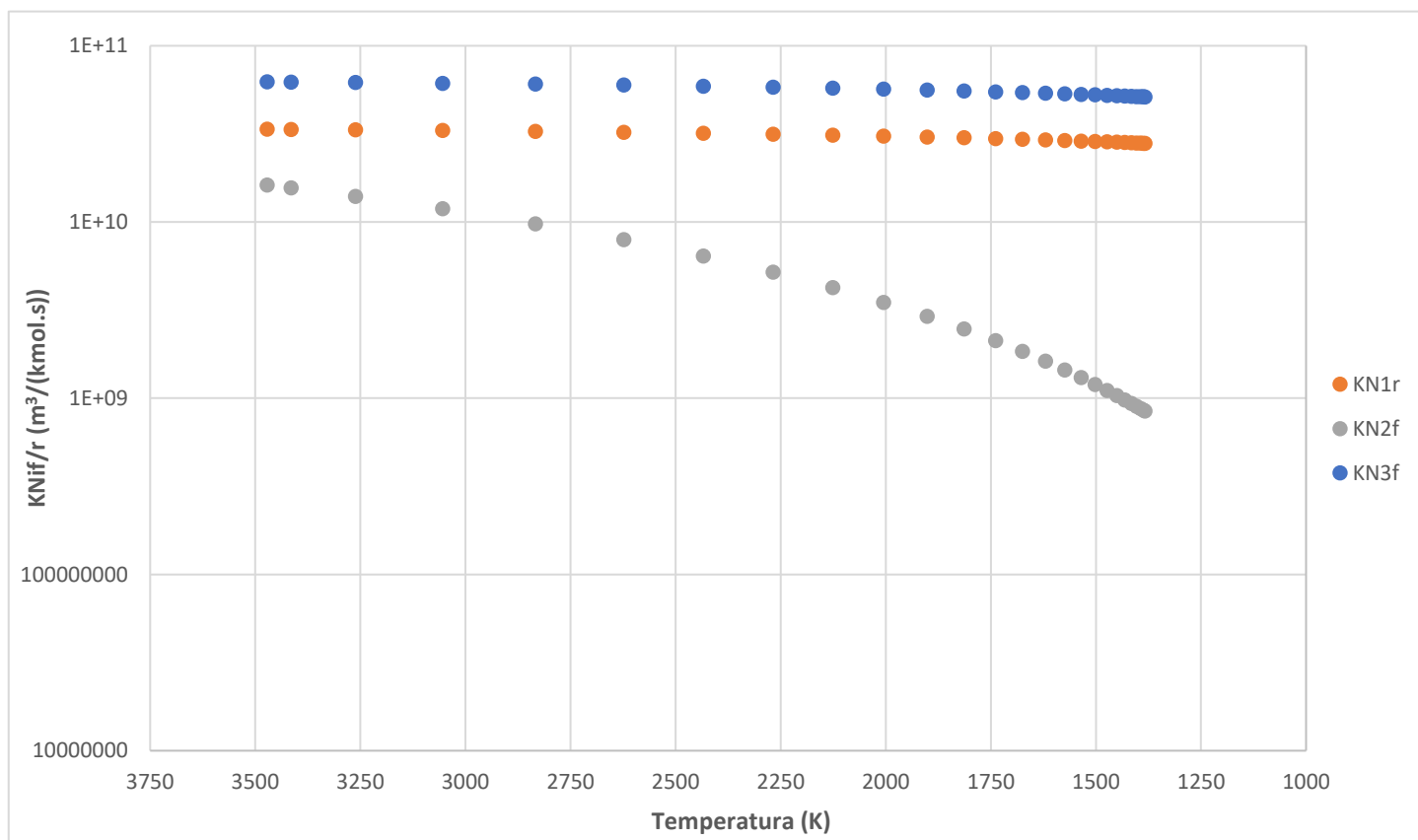


Figura 30 - Gráfico KNif/r vs. temperatura com 33% de excesso de ar

Na Figura 31, observamos o comportamento dessas mesmas equações, durante o processo de expansão nas simulações, agora com as condições de 10% de CH_4 e um excesso de ar de 100%.

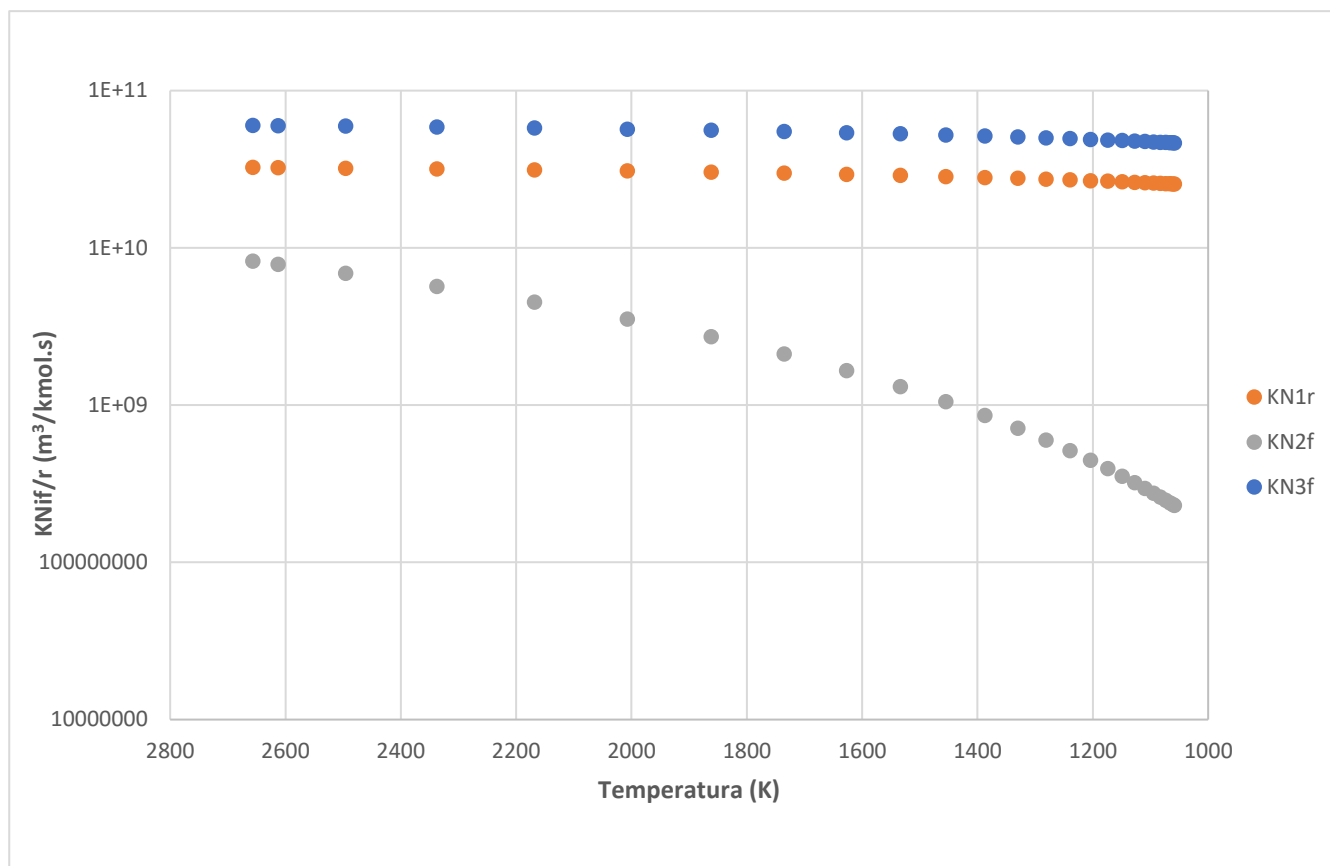


Figura 31 - Gráfico KN_{if}/r vs. temperatura com 100% de excesso de ar

Analisando a Figura 30 e Figura 31, são evidentes algumas diferenças, entre elas: na Figura 31 durante todo o processo as temperaturas são mais baixas e a Equação (6), que diz respeito ao coeficiente K_{2f} , tem valores bem inferiores aos valores da Figura 30 para o mesmo coeficiente.

A Equação (6), referente ao coeficiente K_{2f} , tem uma energia de ativação baixa e é a equação que controla o uso de N e promove um rápido consumo de N a baixas temperaturas, ora possuindo valores inferiores revela que o consumo de N para formação de NO, marcado pela Equação (2) do mecanismo de Zeldovich, é inferior para excessos de ar maiores e consequentemente temperaturas inferiores, levando a concentrações inferiores de NO nos fumos.

Os resultados obtidos seguem o alinhamento da informação teórica, pois para excessos de ar maiores, as temperaturas do processo descem e temos menor produção de NO nos fumos provenientes da combustão entre hidrogênio e o metano.

Ainda em [29], foram também realizadas simulações, em condições idênticas às anteriormente referidas, sendo que neste caso houve uma alteração da pressão, para ver a sua influência nessa combustão e estudar o comportamento do mecanismo de Zeldovich. A Figura 32 mostra duas simulações realizadas com diferente pressão da anterior, embora mantenha as temperaturas anteriores de 2600 K e 1900 K, de forma a ser possível observar o efeito da pressão na produção das espécies pelo mecanismo de Zeldovich.

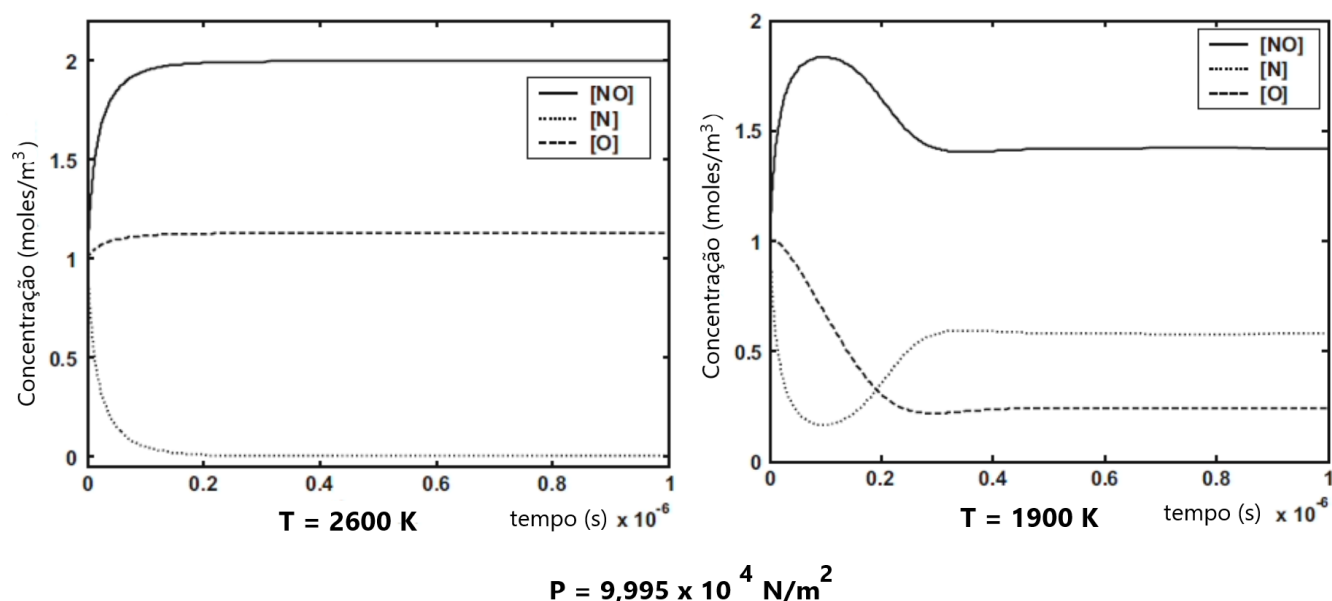


Figura 32 - Gráfico de concentração de espécies vs. tempo de simulações efetuadas com temperaturas iguais e pressão diferente para análise do comportamento do mecanismo de Zeldovich [29]

Através de uma análise à Figura 32 e comparando com a Figura 29, vemos que a pressão não afeta muito a produção de NO, N e O, tomando um caráter secundário em relação à temperatura no que diz respeito à influência nos resultados. Para uma percepção da influência da pressão nos resultados obtidos, foi elaborada a Tabela 10, que nos mostra a razão entre a pressão inicial e final no decorrer da expansão para cada um dos excessos de ar, ou seja 33, 66 e 100%, utilizados na simulação com 10% de CH₄.

Tabela 10 - Valores de razão entre pressão inicial e final das simulações com 33, 66 e 100% de excesso de ar realizadas com 10% de CH₄

Excesso de ar	$P_{\text{Inicial}}/P_{\text{Final}}$
33%	25,11
66%	25,16
100%	25,19

Analisando a Tabela 10, vemos que a razão entre a pressão inicial e final de cada simulação é bastante semelhante, o que não se traduz nos resultados obtidos, pois todas as simulações têm resultados distintos, havendo uma clara diminuição da concentração de NO nos fumos com o aumento de excesso de ar e consequente diminuição da temperatura. Pode afirmar-se que a pressão não desempenha um papel fundamental na alteração da produção de NO durante o decorrer da expansão de todas as simulações efetuadas.

Em [30] refere que o mecanismo de Zeldovich é eficaz a operar com temperaturas mínimas de cerca de 1800 K. Utilizar no processo um grande excesso de ar significa introduzir no sistema uma grande quantidade de N_2 e O_2 e reduzir bastante a temperatura, podendo mesmo atingir valores abaixo dos valores mínimos, pondo em causa o correto funcionamento do mecanismo. Uma presença exagerada de N_2 e O_2 pode levar à perda da reversibilidade das equações do mecanismo de Zeldovich, ou seja, fazendo com que as Equações (1), (2), e (3), ocorram em um único sentido favorecendo a criação de NO, pois não havendo reversibilidade teríamos a destruição de N_2 e O_2 para formação de NO e não o contrário, provocando o errático funcionamento do mecanismo.

É abordado também em [30], o facto da Equação (1) do mecanismo de Zeldovich ser limitante por ter uma energia de ativação muito grande, cerca de 320 kJ/mol, devido à ligação tripla do N_2 , que necessita de muita energia para ser quebrada. A temperaturas altas é bastante rápida, mas a temperaturas mais baixas pode não acontecer e ao introduzir um excesso de ar muito exagerado e desproporcional, a temperatura poderá cair bastante mais do que o suposto e podemos estar perante este acontecimento de não ativação da equação. O excesso de ar utilizado com melhores resultados, o de 100%, para além de obter os melhores valores em diversos aspetos, permite o correto funcionamento do sistema.

De referir também que com um aumento da percentagem de CH_4 utilizada, os resultados dos valores de concentração de NO tendem a piorar, daí os melhores valores obtidos de concentração de NO nos fumos serem com 10% de CH_4 em massa, seguidos de 20 e 30% respetivamente. De notar que com o aumento da percentagem de CH_4 acoplado a um aumento do excesso de ar, temos um aumento exponencial da presença de NO nos fumos e isto deve-se ao facto de na combustão de CH_4 como combustível único haver uma maior libertação de NO nos fumos com valores de ar acima dos estequiométricos, como pode ser visto na Figura 33:

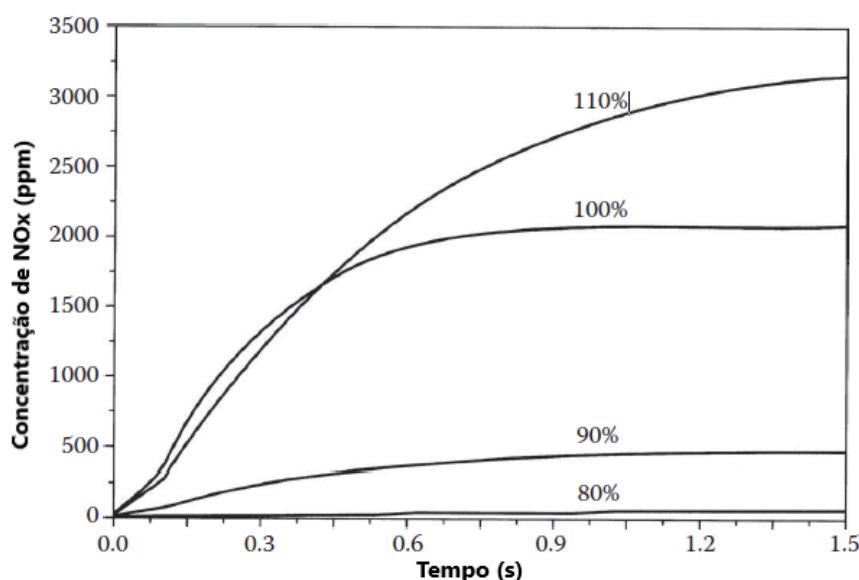


Figura 33 - Gráfico da concentração de NOx, em ppm, em função do tempo, em segundos, da combustão adiabática da mistura de CH_4 e ar em várias percentagens [30]

Analisando a Figura 33, pode referir-se então que é preferível operar com percentagens mais baixas de CH₄ em massa relativamente ao hidrogénio, de forma a reduzir as concentrações de NO no curso da expansão, pois quanta menor a sua percentagem menor a preponderância deste fenómeno na combustão conjunta.

A análise posterior aos valores de formação de CO₂, desde a Figura 23 à Figura 24, vem reforçar as condições escolhidas anteriormente, sublinhando os melhores valores obtidos com as condições de 10% em massa de CH₄ e um excesso de ar de 100%. Esta análise à formação de CO₂ nestas simulações permite ver que com o aumento da percentagem de CH₄ leva a um aumento já esperado de CO₂ nos fumos da combustão da mistura utilizada, para todos os excessos de ar seleccionados, devido a uma maior presença de carbono na mistura.

Por último e realizando uma análise mais profunda à variação da taxa de compressão de 10 para 8, vemos que os resultados de uma taxa de compressão igual a 8 melhoram em relação à taxa de compressão de 10, por observação das Figura 26 à Figura 28. Embora a diferença de valores não seja significativa são valores a ter em questão, mas a perda de eficiência térmica no motor iria gerar perdas maiores do que o valor pouco significativo de NO que difere os dois tipos de simulação com taxas de compressão distintas.

De forma a se perceber melhor a questão da influência da taxa de compressão vemos que o rendimento de um ciclo Otto (ideal) é dado por:

$$\eta_{OTTO} = 1 - \frac{1}{\rho^{k-1}} \quad (73)$$

Logo, através da Equação (73) vemos que para uma taxa de compressão de 10, o valor do rendimento do ciclo Otto é de 60,20% e para uma taxa de compressão de 8 o valor é de 56,47%. Há uma descida do rendimento térmico, sendo que um dos objetivos principais passa por ter o melhor rendimento térmico possível. A taxa de compressão nos motores SI que utilizam hidrocarbonetos como combustível é um fator limitante, mas no caso da utilização do H₂ como combustível, essa questão pode ser contornada devido ao facto de o hidrogénio resistir melhor à detonação devido à sua temperatura de autoignição elevada e daí permitir operar com valores de taxa de compressão mais elevados, não havendo essa preocupação.

5. CONCLUSÃO

5.1. Conclusões finais

Foram realizadas simulações no modelo matemático elaborado, com as mais variadas condições, sejam elas da percentagem de metano em massa relativamente ao hidrogénio, vários excessos de ar, bem como diferentes valores para a taxa de compressão e conclui-se que as condições que melhores resultados globais apresentam em termos de emissões de óxidos de azoto e rendimento térmico do motor são, o uso de 10% de CH_4 em massa relativamente ao H_2 , um excesso de ar de 100% e uma taxa de compressão com valor 10.

Segundo a análise realizada ao efeito do aumento do excesso de ar para as várias percentagens de CH_4 utilizadas, observamos que os resultados foram ao encontro da informação recolhida teoricamente, apresentando os melhores resultados em termos de concentração de NO nos fumos para os maiores excessos de ar e significativamente temperaturas mais baixas, pois em teoria, uma menor temperatura no processo de combustão, levaria a uma menor produção e concentração de NO nos fumos.

A informação obtida dos resultados apresentados, pode tornar-se bastante útil no sentido em que nos permite saber, do ponto de vista teórico e prático, quais as melhores condições para realizar uma combustão conjunta de hidrogénio e metano do ponto de vista das emissões de NOx num motor de ciclo Otto.

Relativamente às emissões de CO_2 foi possível perceber pelos resultados compilados, que um aumento da percentagem de CH_4 na mistura, leva a um consequente aumento da presença de carbono na combustão, o que vai desencadear um aumento considerável de CO_2 nos fumos da combustão em causa. Este fenómeno é mais evidente na passagem das percentagens de 20 para 30% de CH_4 em massa, onde os valores de CO_2 atingem patamares mais elevados do que o desejado.

Quanto ao fator da taxa de compressão, considera-se o uso do valor 10 em vez de 8, devido ao aumento do rendimento térmico, sem pôr em causa o bom funcionamento do motor, pois ao contrário dos hidrocarbonetos, o hidrogénio apresenta uma elevada temperatura de autoignição, que lhe permite trabalhar com taxas de compressão mais elevadas e resistir melhor à detonação, indo ao encontro da informação teoricamente recolhida.

5.2. Limitações e trabalhos futuros

Como sugestão de trabalhos futuros, referem-se os seguintes:

- Desenvolvimento e utilização de um modelo matemático com a seguinte sequência de cálculos: para dado instante, ao longo da expansão do êmbolo, (1) determinação da composição dos fumos à custa das equações do equilíbrio químico e (2) determinação das composições dos fumos com a cinética química do mecanismo de Zeldovich; no instante seguinte proceder-se-á aos mesmos cálculos, até o êmbolo chegar ao PMI. Assim, ter-se-á a composição dos fumos determinada pelas equações do equilíbrio químico e do mecanismo de Zeldovich, sendo os dois cálculos entremeados;
- Realizar simulações com outros hidrocarbonetos em mistura com o hidrogénio, visto ser um setor com cada vez mais procura e em desenvolvimento constante;
- Estudar o interesse do ciclo Atkinson, que para dada taxa de compressão (limitada pela resistência do combustível à detonação), em princípio semelhante à taxa de compressão num ciclo Otto, mas que tem maiores taxas de expansão que os ciclos Otto;
- Otimizar o modelo matemático de forma a torná-lo mais rápido e com melhor e mais acessível reprodução dos valores obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. R. Barretiri and T. L. Haus, “Análise da Viabilidade da Utilização de Hidrogénio em Motores a Combustão Interna,” 2013.
- [2] J. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, 1988, vol. 21. 2002.
- [3] A. Clito, “Máquinas Térmicas Motoras.” p. 52.
- [4] T. Wallner, H. Lohse-Busch, and N. Shidore, “Operating strategy for a hydrogen engine for improved drive-cycle efficiency and emissions behavior,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 4617–4625, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.099.
- [5] E. Rosenberg, A. Fidje, K. A. Espegren, C. Stiller, A. M. Svensson, and S. Møller-Holst, “Market penetration analysis of hydrogen vehicles in Norwegian passenger transport towards 2050,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7267–7279, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.153.
- [6] M. Balat, “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4013–4029, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.047.
- [7] D. Invited and E. April, “1 st International Conference on Electrolysis Book of abstracts,” no. June, 2017.
- [8] G. D. Picheli, L. C. V. Guedes, T. L. N. Silva, and E. E. V. Guedes, “O uso do hidrogênio em motores de combustão interna centro universitário do Sul de Minas,” *Brazilian J. Dev.*, vol. 5, no. 12, pp. 29041–29069, 2019, doi: 10.34117/bjdv5n12-071.
- [9] G. Pinto, J. Monteiro, A. Baptista, L. Ribeiro, and J. Leite, “Study of the permeation flowrate of an innovative way to store hydrogen in vehicles,” *Energies*, vol. 14, no. 19, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/en14196299.
- [10] H. L. Yip *et al.*, “A review of hydrogen direct injection for internal combustion engines: Towards carbon-free combustion,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 22, pp. 1–30, 2019, doi: 10.3390/app9224842.
- [11] S. Verhelst, “Recent progress in the use of hydrogen as a fuel for internal combustion engines,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 1071–1085, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.102.
- [12] R. Santos, “Desenvolvimento de protótipo de motor de combustão interna a hidrogénio.”
- [13] S. Verhelst and T. Wallner, “Hydrogen-fueled internal combustion engines,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 6, pp. 490–527, 2009, doi: 10.1016/j.pecs.2009.08.001.
- [14] C. M. White, R. R. Steeper, and A. E. Lutz, “The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1292–1305, 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.001.
- [15] L. Wang, C. Hong, X. Li, Z. Yang, S. Guo, and Q. Li, “Review on blended hydrogen-fuel internal combustion engines: A case study for China,” *Energy Reports*, vol. 8, pp. 6480–6498, 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.04.079.
- [16] J. Wang, Z. Wei, M. Zhang, and Z. Huang, “A review of engine application and fundamental study on turbulent premixed combustion of hydrogen enriched natural gas,” *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 57, no. 3, pp. 445–451, 2014, doi: 10.1007/s11431-014-5471-y.
- [17] NSW Cladding Taskforce, “Update : 9 August 2019, Oil Market Report, IEA,” *Updat.* 9

August 2019, no. August 2019, 2020.

- [18] D. Akal, S. Öztuna, and M. K. Büyükkakin, "A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 35257–35268, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.001.
- [19] V. Fathi, A. Nemati, S. Jafarmadar, and S. Khalilarya, "Influence of initial charge conditions on engine performance and emission of a DISI hydrogen-fueled engine under various injection timings," *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 159–171, 2011, doi: 10.3906/muh-1010-31.
- [20] J. Wang *et al.*, "Combustion behaviors of a direct-injection engine operating on various fractions of natural gas-hydrogen blends," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 15 SPEC. ISS., pp. 3555–3564, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.011.
- [21] C. Bae and J. Kim, "Alternative fuels for internal combustion engines," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 3, pp. 3389–3413, 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.09.009.
- [22] J. Wang, Z. Huang, J. Zheng, and H. Miao, "Effect of partially premixed and hydrogen addition on natural gas direct-injection lean combustion," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 22, pp. 9239–9247, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.018.
- [23] J. Topinka and M. Gerty, "Knock behavior of a lean burn h2 and co enhanced SI gasoline engine.pdf," 2005.
- [24] C. A. Martins and M. A. Ferreira, "Considerações Sobre a Formação De NOx na combustão," no. x, pp. 18–24, 2011.
- [25] F. Gholami, M. Tomas, Z. Gholami, and M. Vakili, "Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 714, p. 136712, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136712.
- [26] K. Gmbh and T. U. Freiberg, "DeNO x -Katalysator für," no. x, p. 8.
- [27] S. R. Turns, *TurnsStephen_An_Introduction_to_Combustion.pdf*. 2000.
- [28] R. Vergnhanini, "Emissão de óxidos de nitrogênio (NOX) na combustão industrial," *Rev. IPT / Tecnol. e Inovação*, no. X, pp. 6–19, 2016, [Online]. Available: <http://revista.ipt.br/index.php/revistaIPT/article/view/24/16>.
- [29] L. Anetor, C. Odetunde, and E. E. Osakue, "Computational Analysis of the Extended Zeldovich Mechanism," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 39, no. 11, pp. 8287–8305, 2014, doi: 10.1007/s13369-014-1398-7.
- [30] R. S. Hartenberg and G. R. Fryling, *Combustion Engineering*, vol. 8, no. 4. 1967.
- [31] P. M. R. Quaresma, "Efeito da Composição do Combustível no Desempenho de uma Câmara de Combustão com Baixas Emissões de NO x para Aplicação a Turbinas a Gás," no. x, p. 74, 2010.
- [32] M. Williams and R. Minjares, "Report: A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards. The International Council on Clean Transportation," *Int. Counc. clean Transp.*, no. June, pp. 1–12, 2016, [Online]. Available: www.theicct.org.
- [33] Dieselnets, "Emission Standards." <https://dieselnets.com/standards/eu/ld.php> (accessed Jun. 21, 2023).
- [34] P. D. S. Rampon, "Cinética química: definições Cinética química: definições Cinética química," 2016.