



PRODUÇÃO DE NOX EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA EM QUE O COMBUSTÍVEL É UMA MISTURA DE HIDROGÉNIO E GASOLINA

MARGARIDA DIAS DA ROCHA RIBEIRO

novembro de 2023

PRODUÇÃO DE NO_x EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA EM QUE O COMBUSTÍVEL É UMA MISTURA DE HIDROGÉNIO E GASOLINA

Margarida Dias da Rocha Ribeiro

2023

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica

isen

P.PORTO

PRODUÇÃO DE NO_x EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA EM QUE O COMBUSTÍVEL É UMA MISTURA DE HIDROGÉNIO E GASOLINA

Margarida Dias da Rocha Ribeiro

1181176

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 Professor Doutor Leonardo José da Silva Ribeiro

2023

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica

isen

P.PORTO

AGRADECIMENTOS

“Quem caminha sozinho pode chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza chega mais longe.” Clarice Lispector

Houve várias pessoas que foram fundamentais no decorrer desta dissertação. Nesse sentido, gostaria de expressar o meu sincero agradecimento a todos aqueles que tornaram possível a sua realização:

Ao meu orientador, o Engenheiro Leonardo Ribeiro que desde o primeiro dia demonstrou total disponibilidade e interesse pelo projeto. Por todo o tempo despendido, por tudo o que me ensinou não só no decorrer desta dissertação, mas também ao longo destes dois anos de mestrado. Por me ter despertado o interesse nesta área e por todas as críticas e sugestões que foram determinantes para o resultado final, o meu sentido obrigada.

Ao meu colega e amigo Pedro Cruz por todo o trabalho que desenvolvemos em conjunto e pela ajuda preciosa na resolução de problemas.

Aos meus amigos que sempre me acompanharam e apoiaram através de todas as adversidades. Que viveram comigo os melhores momentos da vida académica e sempre estiveram presentes.

À minha amiga Beatriz, por todo o apoio que me deu, pelo incentivo na hora certa e por todas as vezes em que me ajudou a descortinar a solução que parecia não existir. Por todas as manhãs, tardes e noites que trabalhamos juntas e por todos os momentos de ansiedade que impediste de acontecer. Por todo o percurso que fizeste comigo desde o primeiro dia de faculdade até ao último, um obrigada não é suficiente.

Ao meu namorado por me ter incentivado a escrever esta tese e a investir sempre no meu futuro. Por todo o apoio e carinho nas horas de maior frustração e por nunca me deixar desistir. Por me ajudar a esporecer quando se tudo se tornava demasiado intenso e por todo o amor que sempre me demonstrou.

À minha mãe por me ter dado certezas quando já nada fazia sentido. Por todo o carinho e compreensão e por toda a confiança que sempre depositou em mim. Por todas as horas que investiu a rever este trabalho, obrigada mãe, sem ti não teria sido possível. Os filhos não servem só para dar trabalho, mas também para orgulhar os pais. E eu conheço o tamanho do teu orgulho em mim.

Ao meu pai e à minha irmã que, mesmo ausentes, conseguiram estar sempre presentes. Por terem sido o meu porto seguro e por me lembrarem das coisas mais importantes da vida.

Por fim agradecer também ao ISEP, o instituto que tão bem me acolheu e que muitas vezes se tornou numa segunda casa. Por me ter trazido alguns dos momentos mais felizes da minha vida e por me ter apresentado aos meus melhores amigos que irão certamente ficar para sempre.

A todos vocês muito obrigada!

página propositadamente em branco

RESUMO

O presente trabalho aborda o estudo de um motor de combustão interna, que segue o ciclo de Otto e utiliza como combustível uma mistura composta por hidrogénio e gasolina. O principal objetivo deste trabalho consiste em estudar a viabilidade da utilização do hidrogénio neste tipo de motores relativamente à produção de NO_x . Para tal recorreu-se a um modelo matemático baseado no mecanismo cinético de Zeldovich e realizaram-se diversas simulações para várias condições de queima do motor de forma a poder retirar conclusões.

Elaborou-se uma revisão bibliográfica, que visou enquadrar o tema em estudo, abordando matérias como motores de combustão convencionais, motores de combustão que utilizam o hidrogénio como combustível, a produção de NO_x e mecanismos cinéticos e, por fim, a regulamentação existente relativamente às emissões de NO_x .

Após a obtenção dos resultados, foi possível concluir que o aumento do excesso de ar, o aumento da taxa de compressão e o aumento da concentração de gasolina na mistura provocam uma diminuição das emissões do poluente e também que, no melhor cenário estudado, as emissões de NO estavam acima do limite mínimo imposto pela união europeia.

Espera-se que esta dissertação possa servir de base à implementação deste tipo de motores em veículos já existentes e também que possa inspirar futuros trabalhos nesta área, considerando que a poluição provocada pelos combustíveis fósseis é um problema real, que poderá inviabilizar por completo a existência de meios de transporte num futuro não tão distante, se não forem encontradas alternativas sustentáveis.

PALAVRAS-CHAVE

Motores de combustão interna; hidrogénio; NO_x ; cinética química; mecanismo de Zeldovich.

página propositadamente em branco

ABSTRACT

This work addresses the study of an internal combustion engine, which follows the Otto cycle, and uses as fuel a mixture composed of hydrogen and gasoline. The main objective of this work will be to study the feasibility of using hydrogen in this type of engine in relation to NO_x production. For this purpose, a mathematical model based on Zeldovich's kinetic mechanism was used and several simulations were performed for various engine burning conditions in order to draw conclusions.

A literature review was prepared, which aimed to frame the subject under study, addressing topics such as conventional combustion engines, combustion engines that use hydrogen as fuel, NO_x production and kinetic mechanisms and, finally, the existing regulation regarding NO_x emissions.

After obtaining the results, it was possible to conclude that the increase in excess of air, the increase in the compression rate and the increase in the concentration of petrol in the mixture, lead to a decrease in emissions of the pollutant and also that, in the best scenario studied, NO emissions were above the minimum limit imposed by the European Union.

It is hoped that this dissertation can serve as a basis for the implementation of this type of engines in existing vehicles and also that it can inspire future work in this area, considering that the pollution caused by the problem of fossil fuels is quite a real problem, and that could completely render the existence of means of transportation in the not so distant future, if no sustainable alternatives are found.

KEYWORDS

Internal combustion engines; hydrogen; NO_x; chemical kinetics; Zeldovich mechanism.

página propositadamente em branco

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTAS DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Metodologia	3
1.4. Estrutura Do Relatório.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Motores de combustão interna	5
2.1.1. Ciclo de Otto.....	8
2.1.2. Combustão no ciclo de Otto	10
2.2. Motores de combustão a hidrogénio.....	11
2.2.1. Hidrogénio como combustível	12
2.2.2. Constituição de um motor a Hidrogénio.....	14
2.3. Produção de NO _x e cinética química	15
2.3.1. Mecanismo de Zeldovich	16
2.4. Energia livre de formação de Gibbs	18
2.5. Regulamentação de emissões NO _x para veículos.....	19
3. MÉTODOS E APLICAÇÃO	21
3.1. Cálculo das concentrações molares	21
3.1.1. Cálculo das frações molares iniciais.....	22
3.1.2. Função de Gibbs.....	23
3.1.3. Cálculo da temperatura inicial	26
3.1.4. Cálculo da pressão inicial	29
3.2. Ciclo de cálculo	30
3.2.1. Inicialização do ciclo de cálculo.....	30
3.2.2. Ciclo while	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Simulações.....	37
4.1.1. Excesso de ar.....	37
4.1.2. Taxa de compressão.....	43
4.1.3. Composição do combustível	46
4.2. Emissões	48
5. CONCLUSÃO	51
5.1. Conclusões finais	51

5.2. Limitações e trabalhos futuros.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXO A – Energias de Gibbs	57
ANEXO B – Cálculo do c_p	82
ANEXO C – Código anexado	84

página propositadamente em branco

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Constituição de um motor de combustão interna (adaptado [8]).	6
Figura 2 – Constituição do cilindro (adaptado [9]).	6
Figura 3 – Disposição em V [10].	7
Figura 4 – Disposição oposta ou de Boxer [10].	7
Figura 5 – Tempos do ciclo Otto (adaptado [11]).	8
Figura 6 – Ciclo Otto real (adaptado [12]).	9
Figura 7 – Combustão num motor SI (adaptado de [13]).	10
Figura 8 – Sistema de introdução direta de hidrogénio (adaptado [22]).	14
Figura 9 – Ciclo de Otto ideal [30].	26
Figura 10 – Excerto do código em Octave relativo ao incremento temporal e às frações molares.	30
Figura 11 – Excerto do código em Octave relativo aos parâmetros geométricos, de expansão, temperatura e pressão.	32
Figura 12 – Parâmetros geométricos o motor (adaptado [8]).	32
Figura 13 – Excerto do código em Octave relativo aos cálculos iniciais.	33
Figura 14 – Excerto do código em Octave relativo ao ciclo while.	34
Figura 15 – Excerto do código em Octave relativo ao cálculo das restantes matrizes.	36

página propositadamente em branco

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do hidrogénio a 300 K e a 1 atmosfera (adaptado [20]).	13
Tabela 2 – Emissões de NO _x (adaptado [29]).	19
Tabela 3 – Massas molares das espécies químicas [13].	27
Tabela 4 – Poder calorífico inferior [13].	27
Tabela 5 – Dados relativos a este conjunto de simulações.	37
Tabela 6 – Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio. ...	37
Tabela 7 – Resultados obtidos para as diferentes simulações de excesso de ar.	38
Tabela 8 – Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio para uma taxa de compressão igual a 8.	44
Tabela 9 – Resultados obtidos para as diferentes taxas de compressão.	44
Tabela 10 – Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio. .	46
Tabela 11 – Resultados obtidos para as diferentes composições de combustível.	47

página propositadamente em branco

LISTAS DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Lista de Siglas

CI	Compression Ignition
H ₂ -ICE	Hydrogen Internal combustion engines
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
NO _x	Óxidos nitrosos
PMI	Ponto morto inferior
PMS	Ponto morto superior
P.Porto	Instituto Politécnico do Porto
SI	Spark Ignition

Lista de Símbolos

a_1	Quantidade de ar estequiométrico	kmol
C_p	Calor específico a pressão constante	kJ/kg.K
C_v	Calor específico a volume constante	kJ/kg.K
D	Diâmetro do êmbolo	m
g_x°	Energia de formação da espécie química x	kJ/kmol
k	Coeficiente de expansão adiabática	-
K_{N1f}	Taxa de reação direta referente à equação 1	m ³ /kmol.s
K_{N2f}	Taxa de reação direta referente à equação 2	m ³ /kmol.s
K_{N3f}	Taxa de reação direta referente à equação 3	m ³ /kmol.s
K_{N1r}	Taxa de reação inversa referente à equação 1	m ³ /kmol.s
K_{N2r}	Taxa de reação inversa referente à equação 2	m ³ /kmol.s
K_{N3r}	Taxa de reação inversa referente à equação 3	m ³ /kmol.s
K_p	Constante de equilíbrio	-
l_{biela}	Comprimento da biela	m
M_w	Massa molar	kg/kmol
m_x	Massa da espécie química x	kg
n	Quantidade de matéria	kmol
P_{adm}	Pressão na fase de admissão	Pa
PCI_x	Poder calorífico da espécie química x	kJ/kg
$P_{condensação}$	Pressão de condensação	bar
P_{fc}	Pressão no final da fase de compressão	Pa
$P_{final\ expansão}$	Pressão no final da fase de expansão	Pa
P_i	Pressão no início da fase de expansão	Pa
P_{ic}	Pressão no início da fase de compressão	Pa
P_x	Pressão da espécie química x	Pa

P°	Pressão atmosférica	Pa
Q	Energia sob a forma de calor	kJ
$R_{manivela}$	Raio da manivela	m
R_u	Constante dos gases perfeitos	J/kmol.K
t_{ciclo}	Tempo de ciclo	s
$T_{condensação}$	Temperatura de condensação	°C
$t_{expansão}$	Tempo de expansão	s
T_{fc}	Temperatura no final da fase de compressão	K
$T_{final\ expansão}$	Temperatura no final da fase de expansão	K
T_i	Temperatura início da fase de expansão	K
T_{ic}	Temperatura no início da fase de compressão	K
$T_{média}$	Temperatura média entre final da fase de compressão e início da fase de expansão	K
V_i	Volume no início da fase de expansão	m ³
V_{ic}	Volume início da fase de compressão	m ³
V_{fc}	Volume no final da fase de compressão	m ³
V_{PMI}	Volume no ponto morto inferior	m ³
V_{PMS}	Volume no ponto morto superior	m ³
$V_{varrido}$	Volume varrido pelo pistão	m ³
V_x	Volume no curso do êmbolo	m ³
$W_{produzido}$	Trabalho produzido pelo motor	kW
x	Curso do êmbolo	m
X_x	Fração molar da espécie química x	-
ΔG_T°	Energia livre de Gibbs	kJ/kmol
ΔH	Diferença de entalpia	kJ/kmol
ΔS	Diferença de entropia	kJ/kmol
[x]	Concentração da espécie química x	kmol/ m ³
%e	Excesso de ar	%
ρ	Taxa de compressão	-
λ	Relação entre o raio da manivela e o comprimento da biela	-
α	Ângulo da manivela	°
β	Ângulo do pistão	°
η_{ciclo}	Rendimento ciclo	-

página propositadamente em branco

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo é feito um enquadramento do tema em estudo desta dissertação e são explicitados os objetivos que se pretendem alcançar através da realização deste trabalho. É ainda apresentada a metodologia utilizada, a estrutura do relatório, bem como uma breve explicação do que é abordado em cada capítulo.

1.1. Contextualização

Em 2011, o Museu Romano de Lausanne-Vidy, na Suíça, apresentou ao público uma exposição temporária sobre um povo batizado com o nome “Brazul”, que viveu no coração da selva amazónica, nas fronteiras dos atuais territórios da Venezuela e do Brasil, onde se ergue o maciço da Neblina, hoje povoado pelos índios Yanomami. Trata-se de uma região de difícil acesso, ainda pouco explorada, onde os cientistas de Lausanne descobriram uma civilização completamente desconhecida até então. Através dos vestígios de construções em pedra e inúmeros objetos de terracota, foi possível concluir que os Brazul se desenvolveram ao longo de cerca de dez séculos até desaparecer por volta de 800 d.C.

Isolados na selva montanhosa, os Brazul, que não sabiam escrever, descobriram a agricultura e também a cerâmica, que veio a ser a sua perdição. De facto, os recipientes cerâmicos, pintados, que inicialmente eram destinados a um grupo pequeno de privilegiados da sociedade, tornaram-se alvo da cobiça de todos. Ao longo dos séculos, a fabricação de recipientes cerâmicos intensificou-se de tal forma, que os ceramistas se tornaram na classe mais próspera e dominante. Os vasos de cerâmica eram consumidos a um ritmo insano, que provocou o esgotamento dos recursos de madeira e argila, bem como o envenenamento dos cursos de água, devido aos componentes tóxicos de certos vernizes. Aparentemente a cidade sofreu um declínio repentino e, após uma regressão marcada por conflitos sangrentos, a civilização Brazul desapareceu.

Passaram-se vinte séculos desde a extinção dos Brazul, o progresso da humanidade foi enorme, o Homem chegou à lua e ao fundo dos mares, foi capaz de criar uma rede de comunicações que põe grande parte da humanidade em contacto e de fazer a clonagem de seres vivos, não obstante, parece enfrentar um risco de extinção semelhante ao dos Brazul, provocado pela mesma causa: o uso abusivo dos recursos naturais.

Com efeito, o Homem tornou-se o maior dos predadores da natureza e a maior ameaça à sua própria existência, bem como das espécies que com ele coabitam. O estrago provocado pelo estilo de vida dos países mais desenvolvidos parece estar a chegar a um ponto de não retorno, que poderá determinar o fim da civilização atual.

Seremos capazes de inverter o processo, criando uma economia sustentável, que mantenha o ecossistema natural em equilíbrio, diminuindo a poluição e adotando medidas drásticas para eliminar as emissões de gases nocivos para a atmosfera?

É neste contexto que o tema que se pretende estudar assume especial relevância.

Num mundo em que as energias alternativas são cada vez mais procuradas devido às suas enormes vantagens relativamente ao uso de combustíveis fósseis, o estudo da utilização de hidrogénio em motores de combustão faz todo o sentido.

A queima de combustíveis fósseis aumenta a concentração de gases com efeito de estufa, como o dióxido de carbono, na atmosfera. Consequentemente, a temperatura média global da superfície no planeta aumenta, o que representa um grave problema para a sobrevivência de várias espécies que habitam a Terra, especialmente para a espécie humana, visto que o aumento da temperatura na superfície tem como principal consequência o degelo dos glaciares. Para além do risco de extinção das espécies que habitam nestes ambientes, o degelo afeta diretamente a quantidade de água doce disponível no planeta, uma vez que, este fenómeno provoca um aumento do nível nas águas nos oceanos e altera todo o ciclo da água tal como o conhecemos atualmente. Prevê-se que regiões como a Antártida e Gronelândia sejam elevadas acima do nível que ocupam atualmente, uma vez que já não existirão toneladas de gelo a fazer pressão sobre elas. Esta elevação provocará movimentos nas placas tectónicas, o que por sua vez originará terremotos e possíveis *tsunamis* por todo o mundo, principalmente nos países banhados pelo oceano Atlântico [1]. Como facilmente se conclui, as consequências do aumento do efeito de estufa são extremamente prejudiciais para o Homem, afetando largamente a probabilidade de sobrevivência da raça humana num futuro não tão distante.

Por outro lado, os combustíveis fósseis são fontes de energia não renováveis que eventualmente se irão esgotar. Se se pretender continuar a usar motores de combustão interna, será necessário procurar uma alternativa viável e sustentável. É neste ponto que assenta esta dissertação, atendendo a que a utilização de hidrogénio como combustível representa uma alternativa bastante apelativa, uma vez que estes novos motores possuem todas as qualidades dos motores de combustão interna convencionais, com a vantagem de serem altamente sustentáveis [2].

Cada vez mais os produtores de veículos reconhecem o enorme potencial nos motores movidos a hidrogénio, o que resulta numa maior cooperação entre empresas que pretendem investir neste tipo de projetos. Por exemplo, segundo Salehi [2] em 2021, o grupo Volvo associou-se com a Daimler Truck AG para desenvolver e comercializar sistemas que utilizam células de combustível a hidrogénio. Recentemente a marca coreana Hyundai também demonstrou interesse nesta área, ao envolver-se, juntamente com a H₂ Energy, no desenvolvimento do primeiro veículo pesado elétrico para o mercado suíço – o Hyundai Xcient FC model [2]. Ou seja, já existem vários projetos que visam construir novos veículos movidos a hidrogénio, porém, verifica-se que todos os veículos que utilizam hidrogénio atualmente, são baseados em células de combustível, evidenciando que esta é a tecnologia dominante no mercado. Estes veículos acionam o motor através de energia produzida pelas células de combustível, que, por sua vez, geram eletricidade através de oxigénio presente no ar e de hidrogénio comprimido e armazenado em tanques, tornando-os completamente livres de emissões de poluentes. No entanto, estes tipos de veículos exigem alto nível de controlo e segurança para proteger os tanques de armazenamento de hidrogénio que transportam, além disso, não conseguem equiparar a autonomia que os veículos convencionais apresentam. É necessário ainda referir que as células de combustível têm um tempo de vida limitado, o que acarreta custos elevados de manutenção [3]. Por outro lado, em comparação com as células de combustível, os motores de combustão têm uma tolerância muito mais elevada a possíveis impurezas presentes no combustível, têm mais flexibilidade para alternar entre combustíveis diferentes e a transição dos motores já existentes para motores a hidrogénio é uma possibilidade, sendo uma solução bastante mais apelativa [4].

Esta área de estudo é bastante competitiva e existem empresas que já estão a testar o uso do hidrogénio em motores de combustão interna. Bekdemir et al. [5] refere que um dos primeiros

veículos a funcionar com este tipo de motores foi construído em 1974 pelo Musashi Institute of Technology. Este veículo foi equipado com um motor de combustão a 4 tempos com armazenamento de hidrogénio a alta pressão. Em 2004, a Ford desenvolveu um autocarro utilizando estes motores e a BMW concebeu um veículo que utilizava um motor de combustão interna com injeção direta de hidrogénio, entre 2005 e 2007 [5]. No entanto, nenhum destes motores resolve o principal problema que está associado aos motores de combustão a hidrogénio – a produção de óxidos nitrosos. De facto, embora, estes motores sejam alternativas bastante apelativas em relação aos motores convencionais, no que diz respeito às emissões de poluentes, não estão totalmente livres desse problema, visto que produzem espécies químicas altamente poluentes, os NO_x ou como referido anteriormente, os óxidos nitrosos. O principal objetivo desta dissertação será o estudo das concentrações dessa espécie química à saída de motores de combustão de ciclo Otto, de forma a determinar quais as condições ideais de funcionamento deste ciclo que levam a menor produção do referido poluente.

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho, conforme consta do subcapítulo 1.1, é o estudo da produção de NO_x em motores de combustão com queima de mistura de hidrogénio e gasolina. Com esse intuito, foi proposto estudar as concentrações da espécie química NO_x à saída do escape, para várias condições de funcionamento do motor. Para tal, foi necessário construir um modelo matemático baseado no mecanismo cinético de Zeldovich e realizar diversas simulações para várias percentagens de excesso de ar, várias taxas de compressão e para várias constituições de misturas de combustível compostas por hidrogénio e gasolina. Estas simulações servirão como modelo de base para uma posterior análise que visa determinar quais as melhores condições de funcionamento para os motores em estudo. Como objetivo suplementar, propôs-se o estudo das concentrações de NO_x obtidas no final das simulações, de forma a averiguar se estariam ou não abaixo do limite regulamentar imposto.

1.3. Metodologia

A metodologia adotada nesta dissertação incide, primeiramente, sobre uma pesquisa bibliográfica sobre o tema em questão, recorrendo sempre a fontes fidedignas, de forma a determinar o problema em estudo. De seguida, criou-se um modelo matemático que estuda as quantidades das espécies químicas presentes nos fumos, após a combustão de uma mistura de hidrogénio e gasolina. Realizaram-se várias simulações para diferentes condições de funcionamento e analisou-se o impacto destas na composição dos referidos fumos. Por último, foi feita uma análise aos resultados obtidos, com enfoque nos valores obtidos, de forma a retirar conclusões do trabalho realizado.

1.4. Estrutura Do Relatório

Esta dissertação organiza-se em cinco capítulos, sendo eles **INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, MÉTODOS E APLICAÇÃO, RESULTADOS E DISCUSSÃO** e **CONCLUSÃO**. No capítulo da introdução é feito um enquadramento ao assunto sobre o qual esta dissertação incide, são referidos os principais objetivos, bem como a metodologia adotada e a estrutura utilizada neste relatório.

No capítulo da revisão bibliográfica são desenvolvidos os temas que se consideraram pertinentes abordar em relação ao tema em estudo, tendo sido efetuada uma extensa pesquisa sobre os autores mais relevantes na matéria. Este capítulo aborda vários temas, nomeadamente o conceito de motores de combustão convencionais, bem como o ciclo de funcionamento que será utilizado neste estudo – ciclo de Otto – e a fase deste ciclo de maior importância para esta dissertação, o processo de combustão. Posteriormente, são abordados os motores de combustão a hidrogénio, enfatizando o comportamento de misturas de hidrogénio e gasolina. Menciona-se ainda o mecanismo da cinética química do NO: mecanismo de Zeldovich. Por fim, aborda-se a teoria do equilíbrio químico, que será fundamental para determinar a composição dos fumos no final de explosão/início da expansão.

No capítulo referente aos métodos e aplicação, explicitam-se os métodos utilizados para o desenvolvimento do modelo matemático que servirá de ferramenta de estudo nesta dissertação. Explicitaram-se todas as equações que o constituem, bem como todas as considerações adotadas que permitiram a elaboração do modelo.

No capítulo de resultados, apresentam-se os resultados obtidos para os diferentes estudos elaborados e respetivos comentários. Apresentam-se ainda comparações entres os diferentes estudos de forma a retirar conclusões sobre as condições de funcionamento do motor e a produção do poluente NO_x.

Por fim, no capítulo de conclusão, retiram-se as conclusões finais relativamente ao trabalho realizado e fazem-se algumas propostas de futuros trabalhos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados diversos tópicos para melhor enquadramento teórico do tema de estudo desta dissertação. Inicialmente, discorre-se sobre motores de combustão interna, com uma breve explicação sobre a constituição deste tipo de motores, bem como o seu princípio de funcionamento. Ainda neste subcapítulo, explora-se o ciclo de Otto, bem como o processo de combustão neste ciclo. De seguida, desenvolve-se o tema dos motores de combustão que utilizam o hidrogénio como combustível, com referência aos projetos já desenvolvidos nesta área, bem como às características relevantes do hidrogénio como combustível e à constituição que este tipo de motores deveria apresentar. Aborda-se ainda a temática da cinética química relacionada com a produção de NO_x . Aqui, explicam-se os mecanismos de previsão das concentrações de NO_x , bem como as equações que servem de base a esses mecanismos. Por fim, explicita-se a legislação referente às emissões do poluente NO_x , nomeadamente a que incide sobre valores de emissão máximos permitidos.

2.1. Motores de combustão interna

Os motores de combustão interna remontam ao século XVIII, altura em que vários autores começaram a estudar a possibilidade de construir um motor que funcionaria através da combustão de pólvora num cilindro fechado. A combustão aplicada neste cenário possibilitaria o aproveitamento da força expansiva dos gases resultantes do processo de queima como forma de produzir potência, transformando o calor obtido na combustão em trabalho.

Do ponto de vista histórico, a invenção destes motores foi revolucionária, já que permitiu o aparecimento dos primeiros automóveis e posteriormente de meios de transporte aéreos e marítimos, fatores que impulsionaram o setor económico e social. Estes motores são ainda utilizados nos dias de hoje, contudo, pelas razões já mencionadas no subcapítulo 1.1, surgiu a necessidade de os alterar. Dessa necessidade nasceram os primeiros carros híbridos e elétricos, que seriam a aposta ideal para o futuro, no entanto, ainda existem muitos problemas associados à autonomia e armazenamento de energia destes veículos [6].

Gelmanova et al. [7] concluiu que a capacidade da bateria de um carro elétrico é reduzida quando comparada aos veículos convencionais. Para além disso, verifica-se que existe um rápido desgaste da bateria constatando-se que, na melhor das hipóteses, uma unidade durará entre 3 e 5 anos, o que levará a um investimento muito grande por parte do consumidor, que terá que despende uma soma aproximadamente igual ao valor da compra inicial do veículo para adquirir uma nova bateria, num curto espaço de tempo [7].

Assim, conclui-se que os motores com maior hipótese de vingar no futuro são os motores de combustão que usam combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis, uma vez que têm a mesma eficiência e autonomia que os motores convencionais e são significativamente menos poluentes e mais sustentáveis a longo prazo.

Os motores convencionais são bastante complexos e englobam vários componentes e mecanismos. Na Figura 1 ilustra-se a composição de um motor de combustão interna com quatro cilindros e os seus principais componentes.

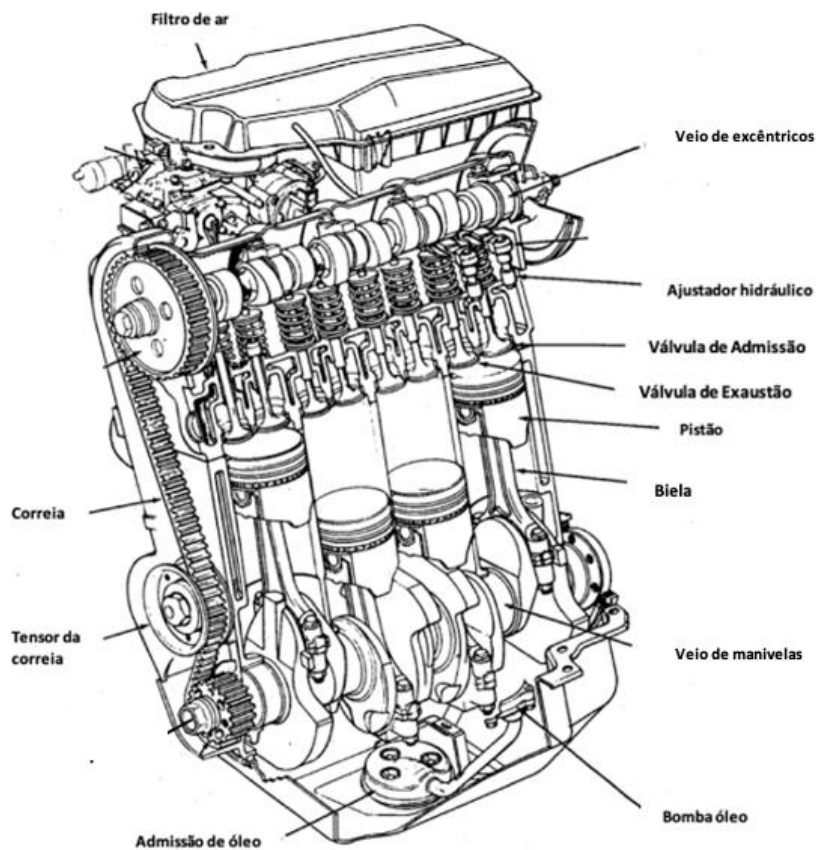


Figura 1 – Constituição de um motor de combustão interna (adaptado [8]).

Como se pode observar, estes motores são bastante complexos e pormenorizados. Para o estudo presente, os elementos de maior interesse serão os cilindros e os componentes que os integram, principalmente o pistão, a biela, a manivela, a válvula de admissão e a válvula de escape. Em motores pequenos, os pistões são feitos de alumínio. Em motores maiores, de velocidade mais lenta, são feitos de ferro fundido. O pistão veda o cilindro e transmite a pressão gerada na combustão ao pino da manivela através da biela. A biela, geralmente forjada em aço é fixada ao pistão por meio de um pino de aço através da extremidade superior da haste – Figura 2.

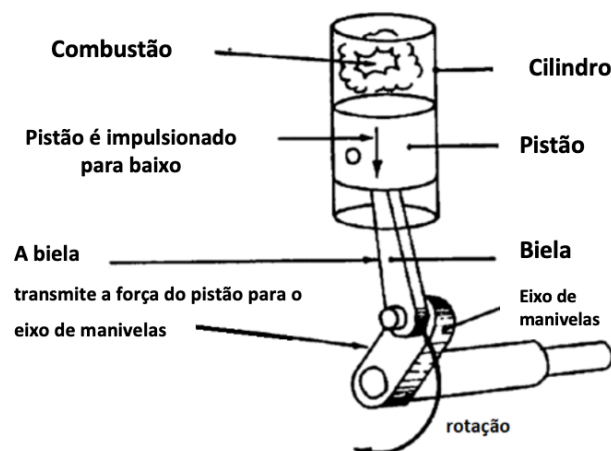


Figura 2 – Constituição do cilindro (adaptado [9]).

O movimento alternativo dos pistões é convertido em rotativo no veio de manivelas ou cambota, e chega às rodas do veículo através do veio de transmissão. Por norma, o veio de manivelas é produzido em aço forjado de forma a resistir melhor aos esforços de torção induzidos pelo conjunto pistão-biela.

É de realçar que existem várias disposições de cilindros disponíveis no motor, a mais comum, que se evidencia neste exemplo, é a disposição em linha. Esta disposição permite um funcionamento mais uniforme do motor, visto que a sequência de funcionamento acontece sistematicamente – um pistão sobe enquanto o outro desce – proporcionando maior binário para rotações de motor mais baixas. No entanto, quando se pretende construir motores com maior número de cilindros, esta disposição não é a ideal, uma vez que exige um veio de manivelas mais longo. Daí surgiu o motor com disposição em V – Figura 3 – e o motor com disposição oposta ou de *boxer* – Figura 4 [10].

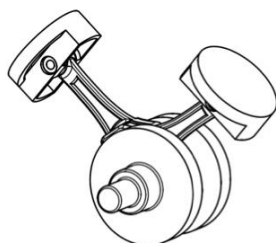


Figura 3 – Disposição em V [10].



Figura 4 – Disposição oposta ou de Boxer [10].

Estas disposições permitem a utilização de maior número de cilindros, o que aumenta o rendimento do motor. No entanto, são disposições que acarretam maior vibração, bem como níveis mais altos de ruído, o que não é desejável, motivo pelo qual neste trabalho irão ser estudados motores semelhantes ao da Figura 1, ou seja, motores com 4 cilindros dispostos em linha [10].

As opiniões divergem sobre quem foi realmente o primeiro inventor deste tipo de motores, no entanto, é sabido que Nikolaus Otto construiu o primeiro motor de combustão interna SI em 1876. Este motor utiliza a gasolina como combustível e é um motor do tipo SI – “*Spark Ignition*” – ou seja a combustão dá-se através da ignição da mistura por uma faísca induzida pela vela de ignição. Neste tipo de motores, frequentemente denominados por motores de ciclo Otto, por norma, o ar e o combustível misturam-se antes de serem introduzidos na câmara de combustão do cilindro. É importante que o combustível escolhido para este tipo de motores seja altamente volátil, de forma garantir uma mistura homogénea de gás e combustível e possibilitar a combustão por meio de ignição por faísca [8].

Em 1892, Rudolf Diesel inventou os motores CI – “*Compression Ignition*” – motores de ignição por compressão que utilizam o gasóleo como combustível. Neste tipo de motores, a mistura do ar com o combustível não é efetuada previamente. Em primeiro lugar, é introduzido o ar, posteriormente o mesmo é comprimido e o combustível injetado na câmara de combustão. Ao misturar-se com o ar comprimido a alta temperatura, o combustível inflama-se e dá início ao processo de combustão [8].

Nesta dissertação serão estudados os motores de ciclo Otto, cujo princípio de funcionamento será abordado de seguida.

2.1.1. Ciclo de Otto

Define-se como um ciclo termodinâmico a sequência repetitiva de processos ou transformações físicas que acontecem num sistema com o propósito de realizar trabalho. O ciclo de Otto é um ciclo termodinâmico que descreve o funcionamento do tipo de motores que se pretende estudar. Basicamente, este ciclo descreve as evoluções termodinâmicas a que o fluido de trabalho está sujeito no decorrer do processo da obtenção de trabalho mecânico. No ciclo de Otto, o fluido de trabalho é uma mistura de ar e combustível (gasolina), que se converte em fumos, após a combustão. Neste caso específico, o fluido de trabalho em estudo será uma mistura de ar com um combustível composto por hidrogénio e um hidrocarboneto, a gasolina, representada pelo C_9H_{20} .

Este mecanismo funciona em quatro tempos, o que significa que executa cada ciclo em quatro tempos distintos, denominados:

1. Admissão;
2. Compressão;
3. Expansão;
4. Escape forçado.

Estes tempos estão representados na Figura 5, onde se consegue observar o que acontece no interior de cada cilindro que compõe o motor [8, 11].

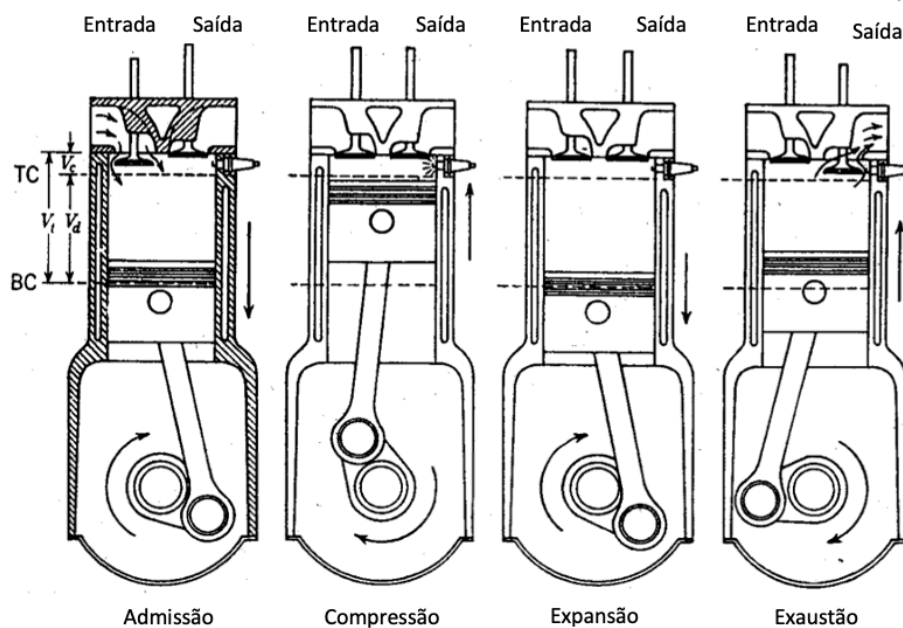


Figura 5 – Tempos do ciclo Otto (adaptado [11]).

Na **admissão** a mistura de ar e combustível é introduzida na câmara através da abertura da válvula de admissão. Devido ao movimento do pistão, a pressão no cilindro desce para valores inferiores à pressão atmosférica e a mistura é admitida na câmara devido a esta diferença de pressão [11]. Quando a mistura entra na câmara de combustão, assume-se, no ciclo teórico, que estará à pressão da atmosfera.

No tempo de **compressão** as válvulas estão fechadas e, tal como o nome indica, existe a compressão da mistura através do movimento ascendente do pistão. No final deste tempo dá-se a ignição da mistura através da vela de ignição e posterior combustão. O processo de combustão é, teoricamente isocórico, mas, na realidade, ocorre a volume praticamente constante e há um aumento significativo da pressão e da temperatura do fluido de trabalho [8, 11].

Na **expansão**, a alta pressão resultante da combustão da mistura força o pistão a descer até ao ponto morto inferior, visível na Figura 5. No entanto, no ciclo real, antes que o pistão atinja este ponto, a válvula de escape abre, de forma a permitir o tempo seguinte – **exaustão ou escape forçado**. A potência produzida no ciclo é obtida na expansão e a pressão e temperatura do fluido de trabalho decrescem bastante até chegar ao fim da expansão [11].

Por fim, no **escape forçado** os gases resultantes da combustão são expelidos através da válvula de exaustão, enquanto a válvula de admissão permanece fechada. O escape forçado acontece porque o êmbolo empurra os fumos para fora do cilindro. Contudo, os gases não são totalmente expelidos, deixando uma fração de resíduos na câmara de combustão. À medida que o êmbolo atinge o ponto morto superior, a válvula de admissão abre e inicia-se um novo ciclo, em que a mistura de ar e combustível que irá ser comprimida posteriormente consiste na mistura nova (admitida no tempo de **admissão**) acrescida da fração de resíduos que não saiu [11].

O gráfico pressão-volume que define este ciclo apresenta-se na Figura 6 e diverge consoante se esteja a considerar um ciclo real ou um ciclo ideal.

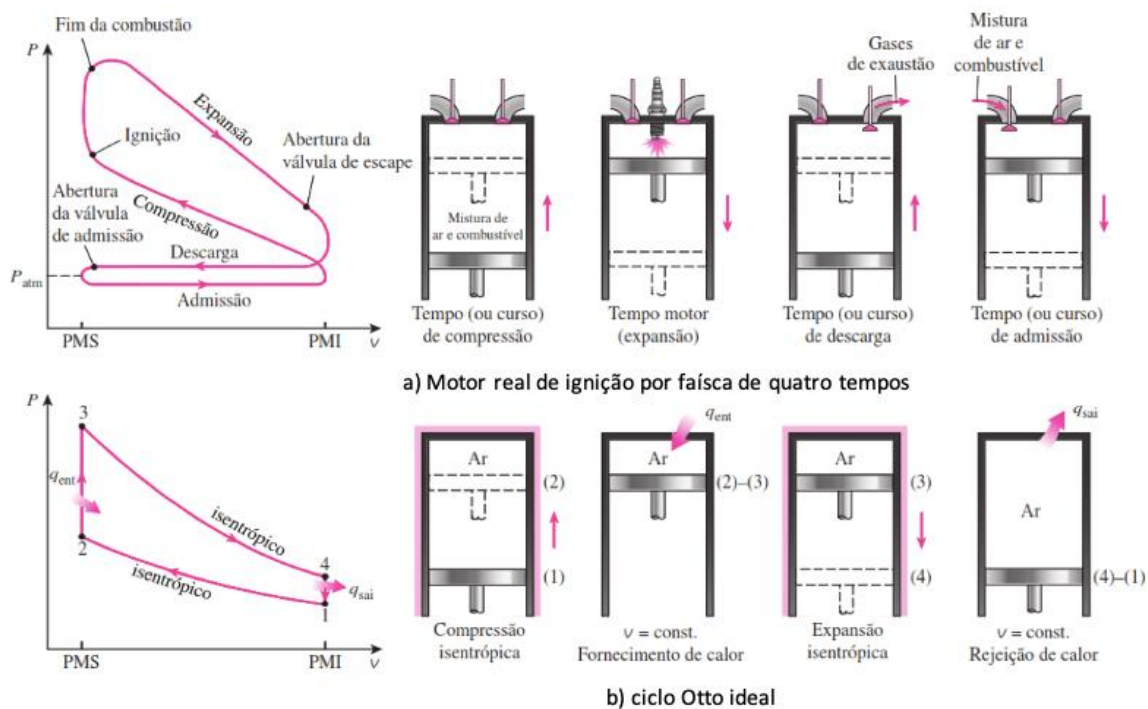


Figura 6 – Ciclo Otto real (adaptado [12]).

Todos os processos associados a máquinas térmicas reais diferem do ciclo teórico, visto que existem variáveis, associadas a problemas como o atrito, isolamento térmico, fugas, etc. No caso dos motores SI esta diferença está associada maioritariamente à abertura das válvulas, visto que esse procedimento leva a que haja perdas de calor indesejadas que no ciclo teórico não estão previstas [12]. Consequentemente, as evoluções termodinâmicas teóricas alteram-se e o ciclo torna-se ligeiramente diferente. Por exemplo, é evidente que no ciclo teórico a combustão se dá a volume constante (transformação 2-3) enquanto que no ciclo real não é o que se verifica, uma vez que a

linha que traduz esta evolução não é vertical, mas sim curva. Posto isto, para efeitos de estudo teórico e posterior elaboração do modelo matemático, utilizou-se o ciclo de Otto ideal como base de estudo.

2.1.2. Combustão no ciclo de Otto

Como já foi dito, o interesse dos motores de combustão incide na produção de trabalho através da energia contida no combustível. Esta energia é libertada através da queima do combustível no interior da câmara de combustão. A combustão é iniciada pela ignição, por faísca, da mistura reagente, através de uma descarga elétrica. Essa combustão consiste na reação entre o combustível e o oxigénio contido no ar. Após a ignição, desenvolve-se uma chama turbulenta que se propaga pela mistura, pré-misturada, até atingir as paredes da câmara de combustão e aí se extinguir [8, 12]. De notar que existem dois tipos de queima possíveis, queima com chama e sem chama. Quando existe chama, esta pode ser ou não em pré-mistura. No caso dos motores de ciclo Otto, a combustão ocorre com chama em pré-mistura, o que, como o próprio nome indica, significa que o combustível e o oxigénio são misturados previamente antes da ocorrência de qualquer reação química significativa [13].

Na Figura 7 ilustra-se a reação de combustão que ocorre em cada cilindro de um motor que opere segundo o ciclo de Otto.

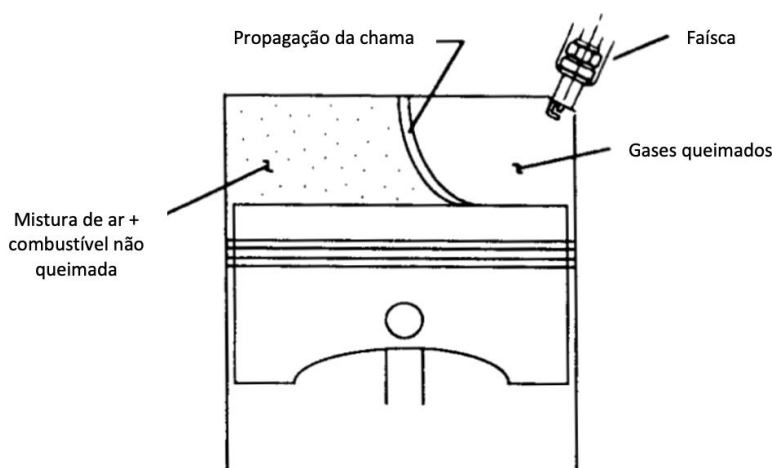


Figura 7 – Combustão num motor SI (adaptado de [13]).

A combustão de hidrocarbonetos juntamente com ar origina a formação de NO (óxido nítrico) e de NO₂ (dióxido de azoto), conjuntamente estas duas espécies são comumente designadas por NO_x (óxidos nitrosos). Segundo Heywood [8] a formação de NO_x ocorre principalmente na região posterior à frente de chama, denominada de zona de gases queimados, conforme se identifica na Figura 7. Este fenómeno ocorre devido às altas temperaturas e valores de pressão que caracterizam as reações nos motores. As reações na frente de chama são muito rápidas o que não favorece a formação de NO_x.

Até agora, abordou-se o conceito de “combustão normal” em motores SI, em que a chama se move continuamente através da câmara de combustão até que a mistura de ar-combustível seja totalmente consumida. No entanto, vários fatores podem evitar que este processo normal de combustão ocorra, nomeadamente a composição do combustível, certas condições de

funcionamento do motor e a existência de gases não queimados na câmara de combustão. Ora, estas condições podem levar ao aparecimento de dois tipos de fenómenos da chamada “combustão anormal” e são eles: detonação e ignição superficial [8].

O fenómeno de detonação é de grande relevância. O seu nome provém do ruído que resulta da autoignição de uma porção da mistura ar-combustível e gases residuais que se encontra à frente do avanço da chama. Este fenómeno dá-se porque à medida que a chama se propaga através da câmara de combustão, a mistura não queimada é comprimida, fazendo com que a sua pressão e temperatura aumentem. Certos fatores, como o aumento da pressão e temperatura, podem levar a que a mistura de ar-combustível sofra reações químicas que antecedem o processo de combustão e, por isso, os produtos dessas reações podem sofrer autoignição. Quando isto acontece, a mistura queima muito rapidamente, libertando energia a uma taxa de 5 a 25 vezes maior do que a taxa na combustão normal. Este fator causa elevadas oscilações de pressão dentro do cilindro, o que produz um ruído metálico agudo. A presença ou ausência do fenómeno de detonação permite inferir sobre a velocidade do avanço da frente de chama; a detonação não ocorrerá se a frente de chama consumir a mistura antes que as ditas reações tenham tempo de causar autoignição [8].

O outro fenómeno de “combustão anormal” – ignição superficial – traduz-se pela ignição da mistura induzida pelo sobreaquecimento de válvulas ou velas de ignição, ou por qualquer ponto quente nas paredes da câmara de combustão do motor, ou seja, ignição induzida por qualquer tipo de fonte quente que não seja a vela de ignição. Isto pode dar-se antes da ignição normal da mistura (será pré-ignição) ou após (será pós-ignição), sendo que a primeira leva a um processo de combustão bastante mais descontrolado e a consequências mais graves. A ignição superficial pode provocar detonação, mas tomando as devidas precauções não é esperado que ocorra com tanta frequência como o primeiro [8].

As reações que caracterizam a combustão num motor SI são bastante complexas e pormenorizadas, sendo que a inclusão do hidrogénio neste processo acarreta uma análise cuidada e exigente. Assim, o seu desenvolvimento será feito posteriormente quando se abordar as equações que caracterizam o método de cálculo utilizado.

2.2. Motores de combustão a hidrogénio

De forma a compreender todas as alterações que deverão ser efetuadas a um motor de combustão convencional para que este possa utilizar o hidrogénio como elemento do seu combustível, foram estudadas as principais características deste elemento.

O hidrogénio é o primeiro elemento da tabela periódica, tem massa molar de 1,008 g/mol, massa volúmica relativamente baixa e é constituído por 1 protão. Por norma, este elemento apresenta-se na sua forma molecular em condições normais de pressão e temperatura – molécula diatómica formada por dois átomos de hidrogénio e constituída por 1 protão e 1 neutrão. É um gás incolor, inodoro e não tóxico e apresenta um ponto crítico de condensação extremamente baixo ($T_{\text{Condensação}} \approx -240,01^\circ\text{C}$ e $P_{\text{Condensação}} \approx 12,96$ bar), sendo, por isso, bastante difícil a sua utilização no estado líquido [14]. No entanto, as condições de utilização deste elemento variam bastante consoante o estado em que for requerido e as aplicações em que seja utilizado. Posto isto, estudou-se diretamente a utilização do hidrogénio como combustível, como se evidencia de seguida.

2.2.1. Hidrogénio como combustível

O hidrogénio é o elemento mais abundante no planeta Terra e apresenta excelentes propriedades para ser utilizado como combustível. Pode ser utilizado de duas formas distintas: queimado em motores de combustão interna ou convertido em eletricidade através de células de combustível, como descrito anteriormente [15].

No caso dos motores de combustão interna, as excelentes propriedades do hidrogénio como combustível devem-se maioritariamente ao seu elevado poder calorífico, baixa energia de ignição, baixa massa volúmica e à larga gama de valores de inflamabilidade que possui, permitindo que a mistura de ar e combustível variem entre proporções de 4% a 75% aproximadamente. Torna-se assim possível a utilização de misturas pobres, o que é benéfico uma vez que produz baixas temperaturas de chama, resultando na menor transferência de calor nas paredes da câmara de combustão, o que teoricamente aumenta a eficiência do motor e reduz as emissões de NO_x [15, 16].

A molécula de hidrogénio pode ser produzida exclusivamente a partir da água, com recurso a processos como a eletrólise, a termólise, ou através de reações oxidação-redução, sendo, por isso, um elemento que reúne as condições necessárias para cumprir os requisitos ambientais, que são cada vez mais rigorosos. A obtenção deste elemento de forma a que possa integrar o combustível é então extremamente sustentável [17, 18].

Porém, a combustão de hidrogénio origina não só vapor de água, mas também NO_x – óxidos nitrosos – que são prejudiciais para o meio ambiente e para a saúde, como já foi referido. As emissões de NO_x nos motores H_2 -ICE (Hydrogen Internal Combustion Engines – Motores de combustão a hidrogénio) são bastante elevadas em comparação com os motores de ciclo de Otto convencionais. Isto deve-se às altas temperaturas de combustão que ocorrem, especialmente quando o motor opera com uma mistura estequiométrica. No entanto, e ainda em nota de comparação com os combustíveis fósseis, mesmo com libertação de NO_x , a queima de hidrogénio é significativamente menos poluente em todos os outros aspetos devido ao facto das emissões de carbono serem praticamente nulas [19]. Não obstante, o objetivo desta dissertação é estudar a produção de NO_x nos motores H_2 -ICE de modo a encontrar soluções que possam minimizar as emissões deste poluente e, assim, tornar estes motores soluções apelativas e viáveis.

Por comparação com os combustíveis utilizados atualmente, o hidrogénio destaca-se numa série de categorias. Na Tabela 1 comparam-se algumas das propriedades relevantes de três tipos de combustível: hidrogénio, metano (gás natural) e iso-octano (gasolina).

Tabela 1 – Propriedades do hidrogénio a 300 K e a 1 atmosfera (adaptado [20]).

	Hidrogénio	Metano	Iso-octano
Peso molecular [g/mol]	2,016	16,043	114,236
Massa volúmica [kg/m ³]	0,08	0,65	693
Coeficiente de difusão no ar [cm ² /s]	0,61	0,16	0,07
Energia mínima de ignição [MJ]	0,02	0,28	0,28
Limite de inflamabilidade no ar [% volume]	4-75	5-15	1,1-6
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

Uma análise desta tabela permite facilmente verificar os pressupostos mencionados no início deste subcapítulo, ou seja, que o hidrogénio tem a menor massa volúmica dos três, elevado poder calorífico, baixa energia de ignição e um intervalo de valores de inflamabilidade bastante alargado, por comparação com o metano e com o iso-octano [20]; possui também o maior valor de relação ar-combustível, o que indica que as misturas em hidrogénio são ricas em oxigénio e pobres em combustível, corroborando o que foi mencionado anteriormente. O baixo valor de energia mínima de ignição desta espécie química poderá representar um problema, pois, devido a isso, o hidrogénio pode explodir facilmente. Quanto menor for a energia de ignição, menor será a energia necessária para provocar a ignição da mistura, o que significa que o hidrogénio poderá entrar em combustão à mínima faísca produzida pela vela de ignição. Perante esta realidade, recomenda-se o manuseamento deste produto químico com extremo cuidado [15, 20].

Segundo Stepien [15], a temperatura de autoignição do hidrogénio é de 853 K. Para o gás natural (essencialmente constituído por metano) é de 813 K e para a gasolina (iso-octano) é de 623 K. Face a esta constatação, facilmente se percebe que é mais difícil do que para o gás natural e a gasolina provocar a ignição da mistura ar-hidrogénio com o aumento da temperatura durante a compressão. Essa questão não se coloca em relação aos motores de ciclo de Otto, já que a ignição da mistura não ocorre através do aumento da temperatura na compressão, mas sim através das velas de ignição [15, 20]. Por outro lado, devido à baixa energia mínima de ignição que o hidrogénio possui, existe um risco de ignição a partir de pontos quentes, ou resíduos que existam na câmara de combustão. É assim necessário que existam precauções adicionais (bom arrefecimento das câmaras, não formação de resíduos carbonosos nas paredes dos cilindros e válvulas de escape, etc.) de forma a evitar a detonação.

Verifica-se assim que é, notória a existência de riscos associados à utilização do hidrogénio como combustível, não só relativamente à sua alta volatilidade, mas também ao risco de perda de controlo do processo de combustão, que causará danos no motor e aumentará a produção de NO_x. No entanto, apesar de exigir maior precaução no seu uso, o hidrogénio continua a ter propriedades bastante interessantes do ponto de vista da combustão, quando comparado com outros combustíveis normalmente utilizados.

Terminado o estudo do potencial desta espécie química como combustível num motor SI, torna-se necessário averiguar qual deverá ser a constituição de um motor H₂-ICE e que adaptações terão de ser feitas aos motores convencionais, de forma a poderem utilizar o hidrogénio como parte do seu combustível.

2.2.2. Constituição de um motor a Hidrogénio

Os motores de ignição por faísca podem ser abastecidos com hidrogénio, sem que haja a necessidade de grandes alterações [15]. As propriedades físicas do hidrogénio diferem das já conhecidas para motores que usam combustíveis convencionais. Esta diferença afeta, naturalmente, a forma como o combustível e o ar são medidos e injetados na câmara de combustão. Estes futuros motores deverão ter por base as soluções técnicas já existentes para componentes de motores atualmente disponíveis no mercado, o que reduz o investimento inicial em novos equipamentos. As propriedades específicas definidas anteriormente na Tabela 1 deverão ser consideradas, de forma a maximizar a eficiência do processo [21] e o ciclo adotado deverá ser o mesmo que já foi descrito – ciclo de Otto.

Existem diferentes formas de trabalhar o hidrogénio como combustível, conforme a seguir se demonstra:

1. Introdução no coletor de admissão:

O hidrogénio a baixa temperatura é injetado no coletor de admissão a partir de um canal que, por sua vez, é controlado por uma válvula que determina a quantidade de hidrogénio a admitir no cilindro [15, 21, 22].

2. Introdução direta no cilindro:

Neste método, o hidrogénio é armazenado na sua forma líquida num cilindro criogénico. Uma bomba circula o fluido através de um permutador de calor, onde o líquido é transformado em gás. É neste equipamento que se faz a dosagem da quantidade de hidrogénio a ser introduzida no motor. Por fim, o hidrogénio é injetado a baixa temperatura, o que ajuda a prevenir a pré-ignição e favorece a redução das emissões de NO_x. A pré-ignição é um problema maior para os motores a hidrogénio do que para motores a gasolina, como já foi visto anteriormente; a injeção direta é uma maneira de superar este problema. Este sistema de introdução está representado na Figura 8 [15, 21, 22].

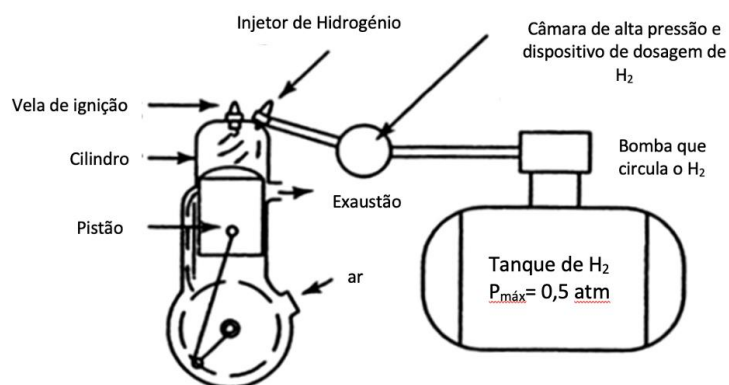


Figura 8 – Sistema de introdução direta de hidrogénio (adaptado [22]).

3. Adição de hidrogénio à gasolina:

O hidrogénio também pode ser utilizado através da sua mistura direta com o combustível já utilizado em motores de ciclo Otto, como é o caso da gasolina. Esta nova mistura é então introduzida na câmara de combustão, comprimida e inflamada por uma faísca, como é característico deste tipo de motores [15, 21, 22].

Outra solução consistiria em projetar de raiz um sistema de combustão próprio para as características do hidrogénio. Esta solução é a menos apelativa, visto que exige um extenso trabalho de pesquisa e testagem, bem como um grande investimento. Por outro lado, se bem-sucedido, tornaria os motores a combustão convencionais obsoletos, considerando que não seria possível a sua adaptação para a nova solução de combustível.

A bibliografia prevê que a forma como a injeção do hidrogénio é efetuada tem grande impacto no desempenho de motores H_2 -ICE. Em [4], compararam-se diferentes métodos de injeção e ignição de hidrogénio, tendo-se concluído que a injeção direta será o método mais consensual, visto que garante altas eficiências do motor combinadas com baixas emissões de NO_x . No entanto, o propósito deste trabalho é averiguar o comportamento de motores que utilizem o hidrogénio em conjunto com um combustível típico dos motores de ciclo de Otto, ou seja, o método considerado neste relatório será o terceiro – adição de hidrogénio à gasolina.

2.3. Produção de NO_x e cinética química

Finda a análise dos aspetos estruturais relativos aos motores de combustão a hidrogénio, analisar-se-á a forma de produção de NO_x . Assim, estudar-se-á a cinética química dos NO_x .

A cinética química estabelece os mecanismos cinéticos – reações e respetivas taxas. Está presente em vários processos químicos, desde reações lentas como a oxidação do ferro, a mudança de cor nas folhas das plantas na alternância de estação, até reações extremamente rápidas com é o caso das reações de combustão [23].

No caso da produção de NO_x , este mecanismo permite a previsão das concentrações de NO_x que são formadas no processo de combustão. Por outras palavras, a cinética química estuda a variação na concentração das espécies químicas que ocorrem ao longo do tempo [24]. Ao conhecer a variação na concentração dos elementos, é possível determinar a quantidade absoluta de reagentes que se consumiu para formar os produtos de reação e vice-versa, permitindo assim prever as quantidades de óxidos nitrosos resultantes da reação [23, 24].

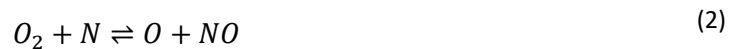
As principais fontes de emissão de NO_x poluente são a oxidação do nitrogénio molecular na zona de pós-chama (Mecanismo térmico ou de Zeldovich), formação de NO na zona de chama (Mecanismo de imediato ou de Fenimore) e a oxidação do nitrogénio quando este está ligado quimicamente ao oxigénio presente no combustível (NO ligado ao combustível). A importância destes três mecanismos depende das condições de funcionamento do motor e do tipo de combustível [16].

Os mecanismos de Zeldovich e de Fenimore são considerados os mecanismos dominantes na produção de NO_x . Nesta dissertação, o mecanismo estudado será o de Zeldovich alargado, visto que em caso de combustão a elevada temperatura, como é o caso, o mecanismo térmico é a principal

fonte de emissões de NO. Em contrapartida, o mecanismo de Fenimore está associado à queima muito pobre de hidrocarbonetos, o que o torna não aplicável [25].

2.3.1. Mecanismo de Zeldovich

O mecanismo de Zeldovich ocorre a temperaturas extremamente altas, em que as moléculas de azoto presentes no ar de combustão reagem com o oxigénio e formam NO. Quanto mais alta for a temperatura e maior o tempo em que as moléculas de azoto estão sujeitas a essa temperatura, maior será a produção deste poluente. As equações químicas que caracterizam este mecanismo são as que se seguem [26]:



O símbolo utilizado nas equações acima descritas (\rightleftharpoons) significa que as reações apresentadas acontecem nos dois sentidos. Ou seja, no sentido direto os reagentes são transformados nos produtos de reação, enquanto no sentido inverso, os produtos são transformados nos reagentes. A primeira equação no sentido direto controla o sistema, no entanto, essa reação tem alta energia de ativação e, portanto, torna-se lenta a baixas temperaturas. Como resultado, o NO é formado nos produtos pós-chama, em que se observa normalmente concentrações entre os 1000 e 4000 ppm [16].

A partir das três equações apresentadas acima, deduziu-se que a taxa de formação/destruição do NO, à medida que as reações ocorrem, dá-se pela equação 4 [16]:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_{N1f}[N_2][O] - k_{N1r}[NO][N] + k_{N2f}[N][O_2] - k_{N2r}[NO][O] + k_{N3f}[N][OH] - k_{N3r}[NO][H] \quad (4)$$

As concentrações das espécies químicas identificam-se na equação através do uso de parêntesis retos e estão expressas em kmol/m³. Os símbolos k_{N1f} , k_{N2f} e k_{N3f} definem-se como constantes de taxas de reação direta e por sua vez, k_{N1r} , k_{N2r} e k_{N3r} são as de reação inversa¹ [27]. Estas constantes de taxa de reação, como o próprio nome indica, ditam a velocidade pela qual as reações ocorrem e, conseqüentemente, o sentido que estão a tomar, direto ou inverso.

¹ O índice *f* refere-se à reação direta (do inglês, forward) e o índice *r* à reação inversa (do inglês, reverse).

As taxas de reação estão expressas em $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ e são dadas pelas seguintes equações [16]:

$$k_{N1f} = 1,8 \times 10^{11} \times e^{\left(\frac{-38370}{T}\right)} \quad (5)$$

$$k_{N1r} = 3,8 \times 10^{10} \times e^{\left(\frac{-425}{T}\right)} \quad (6)$$

$$k_{N2f} = 1,8 \times 10^7 \times T \times e^{\left(\frac{-4680}{T}\right)} \quad (7)$$

$$k_{N2r} = 3,8 \times 10^6 \times T \times e^{\left(\frac{-20820}{T}\right)} \quad (8)$$

$$k_{N3f} = 7,1 \times 10^{10} \times e^{\left(\frac{-450}{T}\right)} \quad (9)$$

$$k_{N3r} = 1,7 \times 10^{11} \times e^{\left(\frac{-24560}{T}\right)} \quad (10)$$

De notar que, conforme previamente afirmado, este poluente surge, essencialmente, após a combustão, que ocorre, teoricamente no PMS, logo depois de finda do tempo de compressão do ciclo de Otto. A taxa de formação/destruição de NO é significativamente mais lenta do que as reações de combustão, o que significa que este mecanismo será estudado no tempo seguinte – expansão. Ou seja, após o tempo de compressão iniciam-se as reações de combustão e o mecanismo de Zeldovich em simultâneo, no entanto, face à quase instantaneidade a que se dão as reações de combustão, a formação/destruição de NO só se evidencia no tempo de expansão do ciclo de Otto. Por esse motivo, o processo de formação/destruição de NO pode ser desacoplado do processo de combustão. Os produtos da combustão no PMS serão determinados com equações de equilíbrio químico.

Assim, a variável T presente nas equações acima apresentadas define-se como a temperatura no início do tempo de expansão. O cálculo desta temperatura será abordado no subcapítulo 3.1.3. do capítulo 3 – Métodos e aplicação. A produção das restantes espécies químicas do mecanismo de Zeldovich é calculada consoante as seguintes equações [16]:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{N2r}[NO][O] - k_{N2f}[N][O_2] \quad (11)$$

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{N1f}[O][N_2] - k_{N2f}[N][O_2] - k_{N3f}[N][OH] - k_{N1r}[NO][N] + k_{N2r}[NO][O] - k_{N3r}[NO][H] \quad (12)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -k_{N1f}[O][N_2] + k_{N1r}[NO][N] \quad (13)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -k_{N1f}[O][N_2] - k_{N2f}[N][O_2] + k_{N1r}[NO][N] - k_{N2r}[NO][O] \quad (14)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = -k_{N3f}[N][OH] + k_{N3r}[NO][H] \quad (15)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_{N3f}[N][OH] - k_{N3r}[NO][H] \quad (16)$$

Por outro lado, as concentrações das diferentes espécies não são determinadas exclusivamente pelo mecanismo cinético, mas também pela expansão do êmbolo. De facto, mesmo que não existisse o mecanismo cinético, e as quantidades molares das várias espécies químicas estivessem fixas, as concentrações destas espécies estariam a diminuir, porque para a mesma quantidade de moles o volume está a aumentar. Assim, as concentrações das espécies químicas dependem de ambos os fatores e vão ser abordadas com mais detalhe posteriormente.

Aliado ao mecanismo de Zeldovich é importante explicar o conceito de energia livre de formação de Gibbs, uma vez que este permitirá determinar a composição de equilíbrio dos fumos no PMS, após a explosão.

2.4. Energia livre de formação de Gibbs

A energia livre de Gibbs é uma grandeza que prevê a espontaneidade de uma reação química, permitindo determinar se uma reação é capaz de ocorrer devido às variações de entalpia e entropia que apresenta. Quando uma reação química espontânea ocorre, existe libertação de energia, energia essa que é utilizada para reorganizar o sistema; esta energia depende da diferença de entalpia, de entropia e da temperatura. Assim, a energia livre de Gibbs permite determinar quando um sistema atinge o equilíbrio.

Por outro lado, surge frequentemente a necessidade de calcular a composição de uma mistura a determinada pressão, temperatura e estequiometria. Nesses casos, é comum utilizar-se o conceito de energia livre de formação de Gibbs para resolver o problema. A energia de Gibbs calcula-se então pela equação 17 [28].

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (17)$$

Quando o sistema atinge o equilíbrio, a energia livre de Gibbs atinge o seu valor mínimo e não se altera, visto que deixa de haver mudanças na entropia do sistema. Assim, uma das formas possíveis para determinar o equilíbrio de uma reação é através do cálculo total da energia livre de Gibbs [28].

A energia livre de Gibbs, pode ser negativa, nula ou positiva em qualquer processo.

Se $\Delta G < 0$: A reação pode ocorrer espontaneamente numa direção bem definida, ou seja, os reagentes transformam-se naturalmente em produtos, não havendo necessidade de requisitos extras de energia para viabilizar o processo [28].

Se $\Delta G = 0$: A reação química está em equilíbrio termodinâmico, o que significa que os reagentes se transformam em produtos de reação e vice-versa, coexistindo ao mesmo tempo [28].

Se $\Delta G > 0$: A reação não é espontânea e possivelmente ocorre no sentido contrário ao previamente assumido. Naturalmente, uma quantidade adicional de energia ou trabalho deverá ser fornecida à reação para que o processo possa ocorrer [28].

2.5. Regulamentação de emissões NO_x para veículos

Sabendo que a emissão de NO_x é um problema, investigou-se quais seriam as limitações impostas pela União Europeia no que concerne à emissão deste poluente. Para tal, recorreu-se ao *website* DieselNet que oferece informação sobre motores a diesel, emissões de poluentes, combustíveis e outras tecnologias. Este *website* é direcionado para engenheiros, investigadores e estudantes que trabalhem em motores com problemas de emissões de poluentes, como é o caso. Após uma breve pesquisa, obtiveram-se os valores limites para as emissões de NO_x que estão expressos na Tabela 2:

Tabela 2 – Emissões de NO_x (adaptado [29]).

Norma	Data	NO _x [g/kW.h]
Euro III	Outubro de 2000	5,0
Euro IV	Outubro de 2005	3,5
Euro V	Outubro de 2008	2,0
Euro VI	Janeiro de 2013	0,46
Euro VII (proposta)	Julho de 2027	0,09

Apesar de já haver uma proposta de nova norma para o ano de 2027, a norma em vigor é a Euro VI, que apresenta um valor limite de 0,46 g/kW.h. Assim, após concluídas as simulações, os valores de NO deverão ser convertidos, de forma a que se possa verificar se estão dentro dos valores exigidos.

Atinge-se assim o fim da revisão bibliográfica sobre o tema em estudo. De seguida, apresenta-se o terceiro capítulo deste relatório, que tem como objetivo explicitar o método utilizado para o cálculo das concentrações de NO em várias condições de funcionamento do motor, bem como todas as equações que o integram.

3. MÉTODOS E APLICAÇÃO

Neste terceiro capítulo explicitam-se os métodos de cálculo utilizados para a resolução do problema que se impõe estudar. No primeiro subcapítulo, aborda-se o cálculo das concentrações molares das espécies químicas, em que se explicitam todas as equações desenvolvidas para este objetivo. Estas equações impõem novas grandezas que terão de ser calculadas, nomeadamente as frações molares das espécies químicas incluídas no mecanismo de Zeldovich, a função de Gibbs e a temperatura e pressão no início do tempo de expansão do ciclo de Otto. O método de cálculo destas grandezas está explicitado nos respetivos subcapítulos. De seguida, aborda-se o meio utilizado para a determinação da produção das espécies químicas e respetivo ciclo de cálculo utilizado; o que se fez recorrendo ao *software* Octave².

De notar que todas as equações que se identificam nos subcapítulos que integram o 3.1 foram calculadas recorrendo ao *software* do Microsoft Excel³, sendo o valor das frações molares determinado pela ferramenta *solver*.

3.1. Cálculo das concentrações molares

Para que fosse possível aplicar o mecanismo de Zeldovich e assim determinar a produção de NO_x foi necessário calcular as concentrações de cada espécie química. Estas serão calculadas recorrendo à lei dos gases perfeitos que se enuncia na equação 18, uma vez que o fluido de trabalho destes motores será considerado um gás perfeito.

$$PV = nRT \Leftrightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{R_u T} \quad (18)$$

A partir desta lei, é possível inferir que a concentração para cada elemento será calculada através da multiplicação da fração molar da espécie química na reação pela equação 18. Por exemplo, o cálculo da concentração inicial de oxigénio está explicitado na equação 19:

$$[O_2]_i = x_{O_2} \times \frac{P_i}{R_u \times T_i} \quad (19)$$

Em que x_{O_2} se define como a fração molar do oxigénio num dado instante após o início da expansão, P_i e T_i com a pressão e a temperatura nesse instante, respetivamente, e R_u como a constante dos gases perfeitos ($R_u = 8314,51 \text{ J/kmol.K}$) [13]. A produção de NO_x será estudada no decorrer do tempo de expansão e, portanto, considera-se o início desse tempo como ponto de partida do estudo.

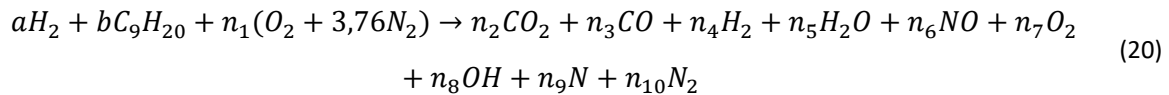
O próximo passo será então o cálculo das frações molares iniciais para cada elemento presente nas equações 11 a 16, mencionadas no subcapítulo 2.3.1.

² Versão 7.2.0 do ano de 2021

³ Versão 16.75 do ano de 2023

3.1.1. Cálculo das frações molares iniciais

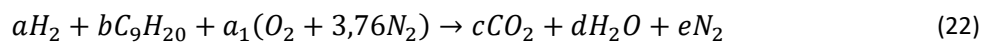
Com o propósito de determinar as frações molares dos fumos resultantes da explosão no PMS, assumiu-se que combustão seria definida pela equação 20:



As quantidades a e b serão valores arbitrados e alterados para as diferentes simulações de forma a poder estudar os resultados da variação da quantidade de hidrogénio e de gasolina presente na mistura. A variável n_1 representa quantidade de ar presente na mistura reagente e é calculada conforme a quantidade de ar estequiométrico que caracteriza a reação (variável a_1) e o excesso de ar considerado (% e), como se indica de seguida:

$$n_1 = a_1 \times (1 + \%e) \quad (21)$$

É por isso necessário conhecer-se a equação estequiométrica, que caracteriza a reação de forma a determinar a quantidade de ar estequiométrico – equação 22.



As quantidades a_1 , c , d e e serão calculadas através de um balanço para cada espécie química (conservação do número de átomos) como se descreve de seguida:

$$\text{Hidrogénio: } 2a + 20b = 2d \quad (23)$$

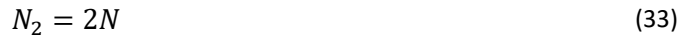
$$\text{Carbono: } 9b = c \quad (24)$$

$$\text{Oxigénio: } 2a_1 = 2c + d \quad (25)$$

$$\text{Nitrogénio: } 2 \times 3,76 \times a_1 = 2e \quad (26)$$

Conhecendo os valores adotados para as quantidades de hidrogénio e gasolina e resolvendo as quatro equações, é possível determinar o valor de a_1 e conseqüentemente a quantidade de ar presente na equação real.

Para determinar os coeficientes da equação 20, as equações que resultam da conservação do número de átomos são insuficientes e, portanto, torna-se necessário recorrer a várias equações de equilíbrio que relacionem as espécies químicas presentes na combustão. Para processos de combustão as reações de equilíbrio na fase gasosa mais importantes são as oito que se seguem [16]:



A equação 27 traduz a reação água-gás, que é largamente utilizada em escala industrial com a finalidade de aumentar o rendimento de hidrogénio e promover a conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono. As equações 28, 29, 32, 33 e 34 são reações de dissociação igualmente importantes para o processo de combustão. A equação 30 é responsável pela formação do componente OH em equilíbrio, uma espécie muito importante em reações de cinética química. Por fim, a equação 31 é responsável pelo equilíbrio do NO_x, a espécie química que interessa estudar nesta dissertação [16].

No presente caso de estudo escolheram-se as equações 27 a 31 como equações adicionais para a resolução do sistema, uma vez que se consideraram que estas seriam as mais relevantes para o estudo que se pretende realizar. Estas equações vão ser usadas através da aplicação da função de Gibbs.

3.1.2. Função de Gibbs

O conceito de energia livre de formação de Gibbs pode ser aplicado através da equação 35 – variação da função de Gibbs – que relaciona a constante dos gases perfeitos (R_u) a temperatura inicial (T_i) e a constante de equilíbrio característica da equação de equilíbrio em questão (K_p) [13].

$$\Delta G_T^\circ = -R_u T_i \ln K_p \quad (35)$$

A variação da função de Gibbs (ΔG_T°) é calculada consoante a energia de formação de cada uma das espécies químicas envolvidas na equação de equilíbrio em análise. Por exemplo, para a primeira equação de equilíbrio (equação 27, já explicitada no subcapítulo 3.1.1), esta variação será a seguinte:

$$\Delta G_{T,I}^\circ = (g_{CO_2}^\circ + g_{H_2}^\circ - g_{CO}^\circ - g_{H_2O}^\circ) \quad (36)$$

Os valores utilizados para a energia livre de formação de Gibbs para cada espécie química foram obtidos através da consulta de tabelas presentes na bibliografia, nomeadamente no livro “An

introduction to combustion” de Stephen R. Turns [13] – Anexo A. De notar que estes valores foram avaliados à temperatura inicial da expansão. O cálculo da mesma será abordado posteriormente.

A constante de equilíbrio K_p , equação 35, será calculada também para cada uma das equações de equilíbrio consideradas. O seu cálculo poderá ser feito de duas formas distintas: através da resolução da equação 35 em ordem à constante de equilíbrio (conhecendo-se a variação da função de Gibbs), ou através da relação entre as pressões das espécies químicas envolvidas na equação de equilíbrio – Equação 37 – em que se exemplifica o cálculo da constante de equilíbrio novamente para a equação de equilíbrio 27 [13].

$$K_{P,I} = \frac{\frac{P_{CO_2}}{P^\circ} \times \frac{P_{H_2}}{P^\circ}}{\frac{P_{CO}}{P^\circ} \times \frac{P_{H_2O}}{P^\circ}} \quad (37)$$

Considerando que a pressão de cada espécie química poderá ser calculada tendo em consideração a sua fração molar e sabendo que a pressão atmosférica é $P^\circ = 101325$ Pa, P_i é a pressão após a explosão no PMS, igual à pressão no início do tempo de expansão, tem-se que:

$$P_{CO_2} = P_i \times \frac{n_{CO_2}}{n_{total}};$$

$$P_{H_2} = P_i \times \frac{n_{H_2}}{n_{total}};$$

$$P_{CO} = P_i \times \frac{n_{CO}}{n_{total}};$$

$$P_{H_2O} = P_i \times \frac{n_{H_2O}}{n_{total}}, \text{ tal que } n_{total} = n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O}$$

Substituindo esta relação na equação 37, a equação que traduz o cálculo da constante de equilíbrio simplifica-se, dando origem à equação 38 [13]:

$$K_{P,I} = \frac{n_{CO_2} \times n_{H_2}}{n_{CO} \times n_{H_2O}} \quad (38)$$

No caso das equações de equilíbrio 28 e 29, a relação de pressões torna-se ligeiramente diferente e, portanto, a equação para a constante de equilíbrio também se altera. Tome-se como exemplo a equação de equilíbrio 28:

$$K_{P,II} = \frac{\frac{P_{H_2O}}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2}}{P^\circ} \times \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)^{1/2}} \Leftrightarrow K_{P,II} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2} \sqrt{\frac{n_{O_2}}{n_{total}}}} \sqrt{\frac{P_i}{P^\circ}} \quad (39)$$

Estas duas equações serão fundamentais para a solução do problema, visto que permitem transformar as equações de equilíbrio acima descritas num sistema de equações que resolve todos os coeficientes estequiométricos das espécies químicas e, por sua vez, permite conhecer o valor da sua concentração molar. O sistema de equações resultante é não linear e, portanto, foi resolvido através do *Solver* do *Microsoft Excel*. O sistema de equações usado foi:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2a + 20b = 2n_4 + 2n_5 + n_8 \\ 9b = n_2 + n_3 \\ 2n_1 = 2n_2 + n_3 + n_5 + n_6 + 2n_7 + n_8 \\ 2 \times 3,76 \times n_1 = n_6 + n_9 + 2n_{10} \\ \frac{n_2 n_4}{n_3 n_5} = e^{-\frac{(g_{CO_2}^\circ + g_{H_2}^\circ - g_{CO}^\circ - g_{H_2O}^\circ)}{R_u T_i}} \\ \frac{n_5}{n_4 \sqrt{\frac{n_7}{n_{total}} \sqrt{\frac{P_i}{P^\circ}}}} = e^{-\frac{(g_{H_2O}^\circ - g_{H_2}^\circ - \frac{1}{2} g_{O_2}^\circ)}{R_u T_i}} \\ \frac{n_2}{n_3 \sqrt{\frac{n_7}{n_{total}} \sqrt{\frac{P_i}{P^\circ}}}} = e^{-\frac{(g_{CO_2}^\circ - g_{CO}^\circ - \frac{1}{2} g_{O_2}^\circ)}{R_u T_i}} \\ \frac{n_6^2}{n_7 n_{10}} = e^{-\frac{(2g_{NO}^\circ - g_{N_2}^\circ - g_{O_2}^\circ)}{R_u T_i}} \\ \frac{n_8^2}{n_4 n_7} = e^{-\frac{(2g_{OH}^\circ - g_{H_2}^\circ - g_{O_2}^\circ)}{R_u T_i}} \end{array} \right.$$

Este conjunto de equações é resolvido simultaneamente para obter as frações molares das espécies. No entanto, para que isso seja possível, é necessário ainda definir o cálculo da temperatura inicial (T_i) e da pressão inicial (P_i).

3.1.3. Cálculo da temperatura inicial

Para abordar o cálculo da temperatura inicial, é necessário recorrer ao ciclo de Otto já mencionado anteriormente. Este evidencia-se pelo seguinte gráfico Pressão-Volume (Figura 9).

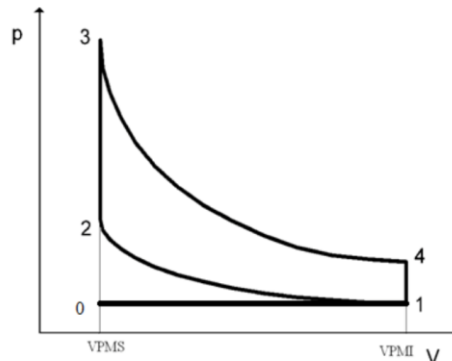


Figura 9 – Ciclo de Otto ideal [30].

A temperatura que se pretende calcular situa-se no início do tempo de expansão – Ponto 3 – e é calculada considerando a hipótese de que, na combustão – transformação isocórica⁴ do ponto 2 para o ponto 3 – a energia sob a forma de calor pode ser calculada de duas formas distintas, mas equivalentes – equação 40 e 41 que se identificam de seguida:

$$Q = m_{H_2} \times PCI_{H_2} + m_{C_9H_{20}} \times PCI_{C_9H_{20}} \quad (40)$$

$$Q = m_{mistura} \times c_v \times (T_i - T_{fc}) \quad (41)$$

A primeira equação calcula o calor através da multiplicação das massas das diferentes espécies combustíveis pelo poder calorífico inferior de cada uma delas. Já a segunda equação relaciona a massa da mistura com o calor específico a volume constante e a diferença de temperaturas entre os dois pontos característicos desta fase – T_i é a temperatura no início da expansão, ponto 3, e T_{fc} é a temperatura no fim do tempo de compressão, ponto 2.

Igualando as duas equações, é possível resolver a equação em ordem à temperatura inicial:

$$\begin{aligned} m_{H_2} \times PCI_{H_2} + m_{C_9H_{20}} \times PCI_{C_9H_{20}} &= m_{mistura} \times c_v \times (T_i - T_{fc}) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow T_i &= \frac{m_{H_2} \times PCI_{H_2} + m_{C_9H_{20}} \times PCI_{C_9H_{20}}}{m_{mistura} \times c_v} + T_{fc} \end{aligned} \quad (42)$$

Explicitada a equação para o cálculo desta temperatura, fica por definir o cálculo das massas das espécies químicas, o poder calorífico inferior do hidrogénio e da gasolina, o cálculo da temperatura no final da compressão e o valor do calor específico.

⁴ Transformação isocórica caracteriza-se por ser uma transformação onde o volume se mantém constante.

A massa de uma espécie química é calculada através da equação 43, que se traduz pela multiplicação da quantidade de moles da espécie química (n) pela massa molar dessa espécie química (M_w).

$$m = n \times M_w \quad (43)$$

A massa total da mistura reagente será o somatório das massas dos reagentes da equação química, nomeadamente: o hidrogénio, a gasolina, o oxigénio e o nitrogénio – equação 44.

$$m_{mistura} = m_{H_2} + m_{C_9H_{20}} + m_{O_2} + m_{N_2} \quad (44)$$

Os valores de massa molar adotados para as diferentes espécies químicas encontram-se na Tabela 3 e os valores para o poder calorífico inferior explicitam-se na Tabela 4:

Tabela 3 – Massas molares das espécies químicas [13].

Espécie Química	Massa molar [kg/kmol]
H ₂	2,016
C ₉ H ₂₀	128,257
O ₂	31,999
N ₂	28,134

Tabela 4 – Poder calorífico inferior [13].

Espécie Química	PCI [kJ/kg]
H ₂	119600
C ₉ H ₂₀	45000

O cálculo da temperatura no final da compressão realiza-se com base nos pontos 1 e 2 da Figura 9. A partir da lei dos gases perfeitos tem-se a equação 45:

$$PV = nR_u T \Leftrightarrow \frac{PV}{T} = constante \quad (45)$$

A evolução que se verifica entre estes dois pontos é isentrópica⁵ e, portanto, este processo pode ser expresso através da seguinte transformação politrópica:

$$P \times V^k = constante \quad (46)$$

Recorrendo às relações das equações 45 e 46, é possível afirmar que no tempo de compressão a seguinte igualdade se verifica:

⁵ Significa que a entropia do sistema se mantém constante.

$$\frac{P_{ic} \times V_{ic}}{T_{ic}} = \frac{P_{fc} \times V_{fc}}{T_{fc}} \text{ e } P_{ic} \times V_{ic}^k = P_{fc} \times V_{fc}^k \quad (47)$$

Conclui-se, então, que a temperatura no final da compressão é calculada pela equação 48:

$$T_{fc} = T_{ic} \times \left(\frac{V_{ic}}{V_{fc}}\right)^{k-1} \Leftrightarrow T_{fc} = T_{ic} \times \left(\frac{V_{PMI}}{V_{PMS}}\right)^{k-1} \Leftrightarrow T_{fc} = T_{ic} \times \rho^{k-1} \quad (48)$$

Sendo ρ a taxa de compressão do sistema que relaciona o volume no ponto morto inferior com o volume no ponto morto superior, o seu valor será posteriormente parametrizado de forma a estudar a sua influência na produção de NOx. Heywood [8] recomenda que para motores SI se utilizem taxas de compressão entre 8 e 12, tendo-se, neste trabalho, escolhido os valores 10 e 8 para testar. A variável T_{ic} corresponde à temperatura no início do tempo de compressão. Visto que este valor é desconhecido, consultou-se a bibliografia tendo-se escolhido o valor de 333 K, uma vez que esse é o valor mais utilizado nos exemplos de cálculo explicitados por Heywood [8].

O parâmetro k representa o coeficiente de expansão adiabática calculado através da divisão de c_p (calor específico a pressão constante) por c_v (calor específico a volume constante). O calor específico a volume constante é calculado através da equação 49.

$$c_v = c_p - R_{mistura\ reagente} = c_p - \frac{R_u}{MW_{mistura\ reagente}} \quad (49)$$

Aproxima-se a massa molar da mistura reagente ao valor da massa molar do ar seco, nomeadamente, 28,96 kg/kmol. Já o valor de c_p será calculado através da equação 50, obtida através do anexo B do livro de Stephen R. Turns [13] para o N_2 na gama de temperatura 1000-5000 K.

$$c_p = 2,926640 + 1,4879768 \times 10^{-3} \times T_{média} - 5,684760 \times 10^{-7} \times T_{média}^2 + 1,0097038 \times 10^{-9} \times T_{média}^3 - 6,753351 \times 10^{-15} \times T_{média}^4 \quad (50)$$

A temperatura usada nesta equação foi a média entre a temperatura no final da compressão e a temperatura no início da expansão. No entanto, isto levanta um problema, visto que é necessário conhecer o valor de c_v e conseqüentemente de c_p para calcular a temperatura inicial de expansão e é necessário conhecer o valor da temperatura inicial de expansão para calcular o valor de c_v . De realçar que sabe-se, à partida, o valor das diferentes massas de reagentes e, por conseguinte, o valor da massa da mistura. Posto isto, foi adotado o seguinte método iterativo:

1. Assume-se um valor para T_i e para k
2. Calcula-se o valor da T_{fc} através da equação 48
3. Calcula-se o valor da $T_{média}$
4. Calcula-se o valor de c_p para $T_{média}$ através da equação 50
5. Calcula-se o valor de c_v para $T_{média}$ através da equação 49
6. Calcula-se o novo valor da T_i através da equação 42 e repete-se o processo até o valor da temperatura T_i não variar.

Assumi-se um valor inicial de $T_i = 2500$ K, por se considerar um valor próximo do valor que deverá rondar a temperatura na câmara de combustão e para k assumiu-se o valor de 1,3, uma vez que é o valor recomendado por Heywood [8].

3.1.4. Cálculo da pressão inicial

De forma a determinar a pressão inicial, recorre-se novamente ao gráfico Pressão-Volume que caracteriza o ciclo de Otto – Figura 9. O cálculo para a pressão inicial da expansão será feito na fase de combustão (Pontos 2 a 3) que, como visto anteriormente, se caracteriza por acontecer a volume constante (transformação isocórica). Partindo da equação 45, e aplicando o conceito de transformação isocórica, obtém-se a seguinte relação:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_{fc} V_{fc}}{T_{fc}} \Leftrightarrow \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_{fc}}{T_{fc}} \quad (51)$$

De forma a descobrir o valor da pressão no final do tempo de compressão, recorreu-se à equação 47, de onde se retira a pressão no final de compressão em ordem à pressão no início deste tempo – equação 52.

$$P_{fc} = P_{ic} \times \left(\frac{V_{ic}}{V_{fc}} \right)^k = P_{ic} \times \rho^k \quad (52)$$

A pressão no início do tempo de compressão/final do tempo de admissão será assumida como igual à pressão atmosférica, e substituindo esta relação na equação 51 obtém-se a equação que define o cálculo da pressão inicial – equação 53.

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_{adm} \times \rho^k}{T_{fc}} \Leftrightarrow \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{T_i}{T_{fc}} \times \rho^k \quad (53)$$

3.2. Ciclo de cálculo

Como referido previamente, a utilização do mecanismo de Zeldovich para o cálculo da produção de NO_x foi feita recorrendo ao programa *Octave*. Este *software* utiliza uma linguagem computacional denominada por *GNU Octave*, que foi projetada para resolver problemas matemáticos das mais variadas origens, podendo estes ser lineares, ou não lineares. No presente caso de estudo, desenvolveu-se um programa de cálculo que, a partir das grandezas calculadas no *Microsoft Excel*, nomeadamente as frações molares de cada espécie química, a temperatura inicial e a pressão inicial, calcula a produção das espécies químicas ao longo da expansão, através das equações que integram o mecanismo de Zeldovich anteriormente abordadas. No fim, este programa devolve quatro matrizes de valores, designadas por cores. Assim, a “Matriz Castanha” compõe um conjunto de valores relativos à posição da manivela, ao curso do êmbolo do cilindro, ao tempo de expansão, à pressão e à temperatura. Estes valores vão ser fundamentais para a realização de uma posterior análise, de forma a associar os valores obtidos à posição do êmbolo no cilindro e em que instante ocorreram. Obtém-se também a “Matriz Azul”, que engloba as concentrações das espécies químicas nos fumos ao longo do curso de expansão em kmol/m^3 ; a “Matriz Verde”, que apresenta os valores das taxas de reação das diferentes equações que integram o mecanismo de Zeldovich em $\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$; e, por fim, a “Matriz Rosa”, que compõe os valores de produção pelo mecanismo cinético de Zeldovich das espécies químicas nos fumos, ao longo do curso de expansão em $\text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$.

3.2.1. Inicialização do ciclo de cálculo

Para aplicar este mecanismo, foi necessário recorrer a um ciclo do tipo *while* que se repete até a condição inicial se verificar. Assim, para iniciar o programa de cálculo, foi necessário reiniciar as funções de contador e de registo inerentes ao próprio ciclo. Estas funções permitirão posteriormente efetuar o registo nas matrizes de valores. De seguida definiu-se como seria feito o incremento temporal do ciclo, ou seja, em que intervalo de tempo o programa iria funcionar e de quanto em quanto tempo o mesmo iria registar resultados. Na Figura 10 ilustra-se uma parte do código que se explicará de seguida:

```
# QUEIMA H2 - SÓ CINÉTICA QUÍMICA

clear
clc

# Iniciar contador e registo
contador=0;
registo=0;

# INCREMENTO TEMPORAL
deltat=input('Incremento temporal, em segundos=');
numreg=input('Qual o número de registos a gravar=');
rpm=input('Qual o número de rotações por minuto=');
tempoexp=30/rpm;
numcalc=tempoexp/deltat;
saltoentrereg=numcalc/numreg;

# FRAÇÕES MOLARES APÓS EQUILÍBRIO QUÍMICO
disp " "
disp("Frações molares em percentagem:")
xco2per=input('%C02=');
xcoper=input('%C0=');
xh2per=input('%H2=');
xh2oper=input('%H2O=');
xnoper=input('%N0=');
xo2per=input('%O2=');
xnper=input('%N=');
xn2per=input('%N2=');
xoper=input('%O=');
xohper=input('%OH=');
xhper=input('%H=');
```

Figura 10 – Excerto do código em *Octave* relativo ao incremento temporal e às frações molares.

A variável “deltat” adota o valor introduzido pelo utilizador relativamente ao incremento temporal que se quer utilizar. No presente caso de estudo será utilizado um valor de 1×10^{-9} segundos, valor extremamente pequeno, o que permitirá realizar uma análise precisa. O “numreg” estabelece o número de registos de valores que se pretende realizar, optando-se por, neste caso, realizar 30 registos. Por fim “rpm” é uma variável que representa o número de rotações por minuto a que o motor está a trabalhar. Optou-se pelo valor de 3000 rpm, uma vez que na bibliografia se considera que os valores ótimos para motores que funcionam a gasolina estão entre 2000 e 4000 rpm, tendo-se optado por um valor intermédio de 3000 rpm [8].

Após a introdução destes valores, o programa calcula três variáveis, que serão muito importantes para o funcionamento do ciclo de repetição. O “tempoexp” calcula a duração do tempo de expansão através da seguinte equação:

$$t_{expansão} = \frac{t_{ciclo}}{4} \quad (54)$$

O tempo de ciclo, por sua vez, calcula-se com base de que em cada duas rotações do motor se cumpre um ciclo de trabalho. Assim, o tempo de ciclo calcular-se-á através da equação 55, em que rpm toma o valor do número de rotações por minuto a que o motor trabalha (variável já definida anteriormente).

$$t_{ciclo} = \frac{60}{rpm/2} = \frac{120}{rpm} \quad (55)$$

Substituindo a equação para o cálculo do tempo de ciclo na equação 54, obtém-se que o cálculo do tempo de expansão é obtido através da equação 56:

$$t_{expansão} = \frac{30}{rpm} \quad (56)$$

Por fim, calcula-se o número de cálculos a efetuar “numcalc” e o salto entre registos “saltoentrereg” ilustrados na Figura 10. Naturalmente, o número de cálculos a realizar será a divisão entre o tempo de expansão e o incremento temporal considerado. O salto entre registos define de quanto em quanto tempo serão registados resultados, mediante o número de registos que se pretende e o número de cálculos que se efetuaram. Assim, esta grandeza será calculada através da divisão do número de cálculos pelo número de registos.

O programa determina os valores de frações molares das diferentes espécies químicas ao longo do tempo de expansão; os valores iniciais destas frações são introduzidos pelo próprio utilizador, depois de obtidos através do *Solver* do *Microsoft Excel*.

De seguida, torna-se necessário introduzir os dados referentes à geometria dos cilindros, nomeadamente as dimensões da biela e da manivela – Figura 11. Está previsto na bibliografia que a razão entre o comprimento da biela e o raio da manivela seja, normalmente, de 3 a 4 para motores SI. No presente caso de estudo, adotou-se um comprimento da biela igual a 200 mm e um raio de

manivela igual a 60 mm, o que resulta num rácio de aproximadamente 3,33, estando este valor de acordo com a informação previamente obtida [8].

```
# BIELA - MANIVELA
disp " "
disp("Biela-manivela:")
rbiela=input('Qual o comprimento da biela em metros=');
rmanivela=input('Qual o raio da manivela em metros=');
lambda=rmanivela/rbiela;
ALFAGRAUS=0;
TEMPOSEGUNDOS=0;
XDOEMBOLOMETROS=0;
VXPORVPMS=1;

# EXPANSÃO
disp " "
disp("Expansão:")
taxacompressao=input('Qual a taxa de compressão=');
npolitropica=input('Qual o expoente da politrópica=');

# VALORES INICIAIS DE TEMPERATURA (K) E PRESSÃO (bar)
PRESSAOBAR=input('Qual a pressão inicial em bar=');
TEMPERATURAKELVIN=input('Qual a temperatura inicial em K=');
PRESSAOBARi=PRESSAOBAR;
TEMPERATURAKELVINi=TEMPERATURAKELVIN;
```

Figura 11 – Excerto do código em *Octave* relativo aos parâmetros geométricos, de expansão, temperatura e pressão.

De seguida explicita-se a variável “lambda”, que representa a relação inversa do rácio anteriormente explicitado, ou seja, a divisão do raio da manivela pelo comprimento da biela – equação 57. Esta variável é relevante, visto que integra a equação de cálculo do curso do êmbolo, explicitada no decorrer deste subcapítulo.

$$\lambda = \frac{r_{manivela}}{l_{biela}} \quad (57)$$

De forma a completar os parâmetros geométricos, criam-se quatro novas variáveis, que posteriormente integrarão a matriz castanha anteriormente referida. De forma a haver uma melhor compreensão do significado destas variáveis, incorporou-se a Figura 12 neste relatório.

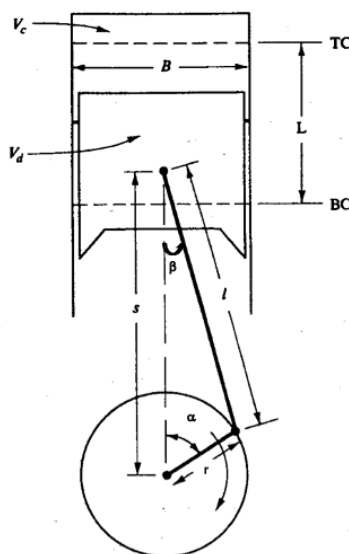


Figura 12 – Parâmetros geométricos do motor (adaptado [8]).

Estas quatro novas variáveis são então: “ALFAGRAUS”, que representa a posição da manivela em relação ao eixo que une o centro pino do êmbolo e o centro do veio de manivelas (Ver Figura 12) “TEMPOSEGUNDOS”, que contabiliza o tempo de expansão desde o PMS, “XDOEMBOLOMETROS”, que, tal como o nome indica, estabelece o deslocamento do êmbolo desde o PMS, por fim, “VXPORVPMS”, que é o volume da câmara na posição em que o êmbolo se encontra, tomando como referência o PMS (ponto morto superior). As três primeiras variáveis são zeradas de forma a começar o ciclo de cálculo. Por razões óbvias a última variável, “VXPORVPMS”, será igualada a 1 no PMS.

Segue-se a introdução dos parâmetros referentes ao tempo de expansão, nomeadamente a taxa de compressão “taxacompressao” e o valor do coeficiente de expansão adiabática, designado no programa por “npolitropica”. Por fim, ao utilizador é requerido que introduza os dois últimos valores, sendo eles a pressão no início da fase de expansão em bar, “PRESSAOBAR” e o valor obtido para a temperatura inicial em Kelvin “TEMPERATURAKELVIN”. O cálculo destas variáveis já foi explicitado previamente nos subcapítulos 3.1.4 e 3.1.3 respetivamente.

Antes de iniciar o ciclo de cálculo, o programa calcula as concentrações das espécies químicas através do exemplo presente na equação 19, descrita no subcapítulo 3.1. Determina também as taxas de reação do mecanismo cinético, através das equações 5 a 10 e a produção das diferentes espécies químicas, que é explicitada através das equações 11 a 15. De notar que a produção das espécies químicas CO₂, CO, H₂ e H₂O será nula, uma vez que estas espécies não se formam pelo mecanismo de Zeldovich. Estas equações estão presentes no subcapítulo 2.3.1. e estão igualmente explicitas no excerto de código que ilustra a Figura 13.

```
# CONCENTRAÇÕES INICIAIS APÓS EQUILÍBRIO QUÍMICO (kmol/m3)
CONco2kMolporM3=xco2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONcoKmolporM3=xcoper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONh2kMolporM3=xh2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONh2oKmolporM3=xh2oper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONnokMolporM3=xnoper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONo2kMolporM3=xo2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONnkMolporM3=xnper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONn2kMolporM3=xn2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONokMolporM3=xoper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONohkMolporM3=xohper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
CONhkMolporM3=xhper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;

# TAXAS DE REAÇÃO MECANISMO CINÉTICO DE ZELDOVICH (m3/kmol/s)
KN1f=1.8*10^11*exp(-38370/TEMPERATURAKELVIN);
KN1r=3.8*10^10*exp(-425/TEMPERATURAKELVIN);
KN2f=1.8*10^7*TEMPERATURAKELVIN*exp(-4680/TEMPERATURAKELVIN);
KN2r=3.8*10^6*TEMPERATURAKELVIN*exp(-20820/TEMPERATURAKELVIN);
KN3f=7.1*10^10*exp(-450/TEMPERATURAKELVIN);
KN3r=1.7*10^11*exp(-24560/TEMPERATURAKELVIN);

# PRODUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS PELO MECANISMO DE ZELDOVICH (kmol/m3/s)
Pco2=0;
Pco=0;
Ph2=0;
Ph2o=0;
Pno=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN1r*
CONnokMolporM3*CONnkMolporM3-KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3-KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;
Po2=-KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3;
Pn=-KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3-KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3-KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN1r*
CONnokMolporM3*CONnkMolporM3+KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3+KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;
Pn2=-KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3;
Po=-KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3-KN2r*
CONnokMolporM3*CONokMolporM3;
Poh=-KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3+KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;
Ph=KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;
```

Figura 13 – Excerto do código em *Octave* relativo aos cálculos iniciais.

3.2.2. Ciclo while

Para inicializar o ciclo de cálculo foi necessário iniciar as matrizes anteriormente referidas e atualizar as funções de contador e registo – Figura 14. O ciclo de cálculo utilizado impôs-se segundo a condição de que este teria de se repetir até que o tempo de cálculo fosse igual à duração do tempo de expansão, uma vez que o estudo do mecanismo de Zeldovich se impõe durante a expansão do ciclo de Otto.

```
# INICIAR MATRIZES
MatrizCastanha=[ALFAGRAUS, TEMPOSEGUNDOS, XDOEMBOLOMETROS, VXPORVPMS, PRESSAOBAR, TEMPERATURAKELVIN];
MatrizAzul=[CONco2kMolporM3, CONcokMolporM3, CONh2kMolporM3, CONh2okMolporM3, CONnokMolporM3, CONo2kMolporM3,
CONnkMolporM3, CONn2kMolporM3, CONokMolporM3, CONohkMolporM3, CONhkMolporM3];
MatrizVerde=[KN1f, KN1r, KN2f, KN2r, KN3f, KN3r];
MatrizRosa=[Pco2, Pco, Ph2, Ph2o, Pno, Po2, Pn, Pn2, Po, Poh, Ph];

# Contador de registos
contador=contador+1;
registo=1

# CICLO DE CÁLCULOS

while (TEMPOSEGUNDOS<=tempoexp)

# NOVOS ALFA, TEMPO, X, VX/VPMS, PRESSÃO, TEMPERATURA
ALFAGRAUS=ALFAGRAUS+6*deltat*rpm;
ALFARADIANOS=3.1415926525/180*ALFAGRAUS;
TEMPOSEGUNDOS=TEMPOSEGUNDOS+deltat;
XDOEMBOLOMETROS=rmanivela*(1-cos(ALFARADIANOS))+rbiela*(1-(1-lambda^2*(sin(ALFARADIANOS))^2)^0.5);
VXPORVPMS=1+XDOEMBOLOMETROS/2/rmanivela*(taxacompressao-1);
PRESSAOBAR=PRESSAOBARi*(1/VXPORVPMS)^npolitropica;
TEMPERATURAKELVIN=TEMPERATURAKELVINi*(1/VXPORVPMS)^(npolitropica-1);
```

Figura 14 – Excerto do código em Octave relativo ao ciclo while

De seguida, calculam-se os valores que vão integrar a matriz castanha. À variável ALFAGRAUS terá de ser adicionado o valor da rotação durante o incremento temporal. Ou seja, sabendo que uma rotação da manivela equivale a um ALFAGRAUS de 360°, é necessário multiplicar esse valor pelo número de rotações por minuto do motor considerado (variável rpm) e o incremento temporal considerado (variável deltat). Como a variável rpm está rot/min e o incremento temporal em segundos, é preciso dividir esta parcela por 60, de forma a transformá-la em rot/s. Obtém-se assim, a equação 58 que calcula o valor de ALFAGRAUS:

$$ALFAGRAUS = ALFAGRAUS + 360 \times \frac{rpm}{60} \times deltat \Leftrightarrow \quad (58)$$

$$\Leftrightarrow ALFAGRAUS = ALFAGRAUS + 6 \times rpm \times deltat$$

O próximo passo será adicionar à variável do tempo o incremento temporal e, posteriormente, o cálculo do curso do êmbolo. Retomando a Figura 12, conclui-se que o curso do êmbolo se calcula pela equação 59:

$$x = l_{biela} + r_{manivela} - l_{biela} \cos \beta - r_{manivela} \cos \alpha \quad (59)$$

Como o ângulo β é desconhecido, de forma a simplificar o cálculo, foi necessário recorrer às relações presentes nas equações 57 e 60, de forma a determinar o curso do êmbolo.

$$l_{biela} \sin \beta = r_{manivela} \sin \alpha \quad (60)$$

Por fim, obtêm-se a equação que define o curso do êmbolo – Equação 61:

$$x = l_{biela} \left(1 - \sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2 \alpha} \right) + r_{manivela} (1 - \cos \alpha) \quad (61)$$

A relação (V_x/V_{PMS}) , é o volume varrido V_x num dado instante pelo êmbolo a dividir pelo volume no PMS. Tem-se assim as equações 62 e 63.

$$\text{Cilindrada para 1 cilindro} = V_{PMI} - V_{PMS} \quad (62)$$

$$\text{Cilindrada para 1 cilindro} = \frac{\pi D^2}{4} \times x \quad (63)$$

Logo:

$$V_x - V_{PMS} = \frac{\pi D^2}{4} \times x \quad (64)$$

Como o êmbolo percorre o curso entre o PMS e o PMI igual a duas vezes o raio da manivela e varre um volume igual à diferença entre o volume no ponto morto inferior e o volume no ponto morto superior (equação 62), obtém-se a igualdade expressa na equação 65:

$$V_{PMI} - V_{PMS} = \frac{\pi D^2}{4} \times 2 \times r_{manivela} \Leftrightarrow \frac{\pi D^2}{4} = \frac{V_{PMI} - V_{PMS}}{2 \times r_{manivela}} \quad (65)$$

Substituindo a igualdade obtida na equação 65 na equação 64 e manipulando as parcelas, obtém-se a relação V_x/V_{PMS} dada por 66:

$$\frac{V_x}{V_{PMS}} = 1 + \frac{x \times (\rho - 1)}{2 \times r_{manivela}} \quad (66)$$

Por fim, resta determinar as equações que calculam a pressão e a temperatura em função da posição do êmbolo. O tempo de expansão, à semelhança do de compressão, é uma transformação teoricamente isentrópica e, portanto, aplica-se a equação 67; para gases perfeitos aplica-se a equação 68:

$$P \times V_x^k = P_i \times V_{PMI}^k \quad (67)$$

$$\frac{P \times V_x}{T} = \frac{P_i \times V_{PMI}}{T_i} \quad (68)$$

Manipulando as duas expressões, conclui-se que a pressão e a temperatura em função da posição do êmbolo podem ser calculadas pelas equações 69 e 70, respetivamente:

$$P = P_i \times \left(\frac{1}{V_x/V_{PMS}} \right)^k \quad (69)$$

$$T = T_i \times \left(\frac{1}{V_x/V_{PMS}} \right)^{k-1} \quad (70)$$

Após a determinação dos valores que vão integrar a matriz castanha, seguem-se os cálculos dos novos valores das concentrações das espécies químicas nos fumos, dos valores das taxas de reação e os valores de produção pelo mecanismo cinético de Zeldovich das espécies químicas – Figura 15.

```
# NOVAS CONCENTRAÇÕES (kmol/m3)
corrigirVol=VXPORVPMS/VXPORVPMSm;
CONco2kMolporM3=(CONco2kMolporM3+Pco2*deltat)*corrigirVol;
CONco2kMolporM3=(CONco2kMolporM3+Pco2*deltat)*corrigirVol;
CONh2kMolporM3=(CONh2kMolporM3+Ph2*deltat)*corrigirVol;
CONh2kMolporM3=(CONh2kMolporM3+Ph2*deltat)*corrigirVol;
CONh2okMolporM3=(CONh2okMolporM3+Ph2o*deltat)*corrigirVol;
CONh2okMolporM3=(CONh2okMolporM3+Ph2o*deltat)*corrigirVol;
CONn2kMolporM3=(CONn2kMolporM3+Pn2*deltat)*corrigirVol;
CONn2kMolporM3=(CONn2kMolporM3+Pn2*deltat)*corrigirVol;
CONn2okMolporM3=(CONn2okMolporM3+Pn2o*deltat)*corrigirVol;
CONn2okMolporM3=(CONn2okMolporM3+Pn2o*deltat)*corrigirVol;
CONohkMolporM3=(CONohkMolporM3+Pho*deltat)*corrigirVol;
CONohkMolporM3=(CONohkMolporM3+Pho*deltat)*corrigirVol;
CONhkMolporM3=(CONhkMolporM3+Ph*deltat)*corrigirVol;
CONhkMolporM3=(CONhkMolporM3+Ph*deltat)*corrigirVol;

# NOVAS TAXAS DE REAÇÃO MECANISMO CINÉTICO DE ZELDOVICH (m3/kmol/s)
KN1f=1.8*10^11*exp(-38370/TEMPERATURAKELVIN);
KN1r=3.8*10^10*exp(-425/TEMPERATURAKELVIN);
KN2f=1.8*10^7*TEMPERATURAKELVIN*exp(-4680/TEMPERATURAKELVIN);
KN2r=3.8*10^6*TEMPERATURAKELVIN*exp(-20820/TEMPERATURAKELVIN);
KN3f=7.1*10^10*exp(-450/TEMPERATURAKELVIN);
KN3r=1.7*10^11*exp(-24560/TEMPERATURAKELVIN);

# NOVAS PRODUÇÕES DE ESPÉCIES QUÍMICAS PELO MECANISMO DE ZELDOVICH (kmol/m3/s)
Pco2=0;
Pco=0;
Ph2=0;
Ph2o=0;
Pno=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3
-KN1r*CONnkMolporM3*CONn2kMolporM3-KN2r*CONnkMolporM3*CONokMolporM3-KN3r*CONnkMolporM3*CONhkMolporM3;
Pn=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3-KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3-KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3
-KN1r*CONnkMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2r*CONnkMolporM3*CONokMolporM3+KN3r*CONnkMolporM3*CONhkMolporM3;
Pn2=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN1r*CONnkMolporM3*CONnkMolporM3;
Po=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN1r*CONnkMolporM3*CONnkMolporM3
-KN2r*CONnkMolporM3*CONokMolporM3;
Ph=KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3+KN3r*CONnkMolporM3*CONhkMolporM3;
Ph=KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN3r*CONnkMolporM3*CONhkMolporM3;
```

Figura 15 – Excerto do código em *Octave* relativo ao cálculo das restantes matrizes.

Para calcular as novas concentrações das espécies químicas, é necessário afetar o valor calculado anteriormente pela equação 19 pelos termos produção/destruição de cada espécie, pelo incremento temporal e pela posição do êmbolo no cilindro. Para isso, soma-se à concentração calculada para cada espécie, o correspondente produto da produção/destruição pelo incremento temporal e procede-se à correção requerida, pelo aumento de volume da câmara durante a expansão, da concentração da espécie, ver Figura 15. Por fim, calculam-se as novas taxas de reação e as novas produções das espécies através das equações anteriormente definidas (equações 5 a 10 e equações 11 a 16 respetivamente), alterando apenas a temperatura inicial para a temperatura calculada pela equação 70.

Finalmente, para terminar o cálculo dentro do ciclo, efetuam-se o registo dos valores nas respetivas matrizes e repete-se o ciclo até que a condição inicial seja cumprida – tempo de ciclo igual ao tempo de expansão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizaram-se várias simulações que visaram obter o melhor cenário no tocante às emissões de NO_x . Para cada conjunto de simulações realizaram-se gráficos e os devidos comentários de forma a poder tirar conclusões. Por fim, avaliou-se se os limites impostos para a emissão de NO_x estavam em cumprimento.

4.1. Simulações

O primeiro conjunto de simulações incidiu sobre três valores de excessos de ar diferentes, de forma a que se possa prever como a produção de NO_x é afetada pelo excesso de ar. Seguiu-se o estudo da alteração da taxa de compressão para vários excessos de ar e, por fim, alterou-se a proporção de $\text{H}_2/\text{C}_9\text{H}_{20}$ presente na mistura. As condições adotadas nas simulações estão resumidas na Tabela 5:

Tabela 5 – Dados relativos a este conjunto de simulações.

K [-]	rpm [rpm]	$t_{\text{expansão}}$ [s]	r_{manivela} [m]	l_{biela} [m]	λ [-]	deltat [s]
1,3	3000	0,01	0,06	0,2	0,3	1×10^{-9}

4.1.1. Excesso de ar

Para este primeiro conjunto de simulações utilizaram-se como condições iniciais uma taxa de compressão igual a 10 ($\rho = 10$) e a proporção de 1 kmol de H_2 para 0,5 kmol de C_9H_{20} (relembrando a equação 20, $a=1$ kmol e $b=0,5$ kmol), alterando apenas o valor atribuído ao excesso de ar.

Na Tabela 6, apresentam-se os valores das frações molares das espécies químicas após se atingir o equilíbrio e na Tabela 7 ilustram-se as três simulações realizadas e os respectivos resultados considerados relevantes, para análise. De notar que a percentagem de NO é dada no fim da expansão, logo à saída do tubo de escape.

Tabela 6 – Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio.

Excesso de ar [%]	Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio [%]										
	CO_2	CO	H_2	H_2O	NO	O_2	N	N_2	O	OH	H
20	6,355	2,428	0,521	10,380	1,991	3,001	17,321	56,385	0	1,618	0
40	6,956	0,791	0,156	9,698	1,763	4,520	16,168	59,000	0	0,949	0
140	4,467	0,005	0,001	5,924	0,612	10,114	23,681	55,119	0	0,076	0

Tabela 7 – Resultados obtidos para as diferentes simulações de excesso de ar.

	Excesso de ar [%]		
	20	40	140
T _{início expansão} [K]	3182,55	2865,19	2033,50
P _{início expansão} [bar]	95,53	86,00	61,04
Percentagem NO base seca [%]*	$2,48 \times 10^{-8}$	$3,99 \times 10^{-9}$	$1,78 \times 10^{-13}$
T _{final expansão} [K]	1595,88	1436,74	1019,69
P _{final expansão} [bar]	4,80	4,32	3,066

*No fim da expansão.

Como se verifica na Tabela 7, utilizaram-se três valores de excesso de ar (20%, 40% e 140%) tendo se concluído que a pressão e temperaturas no início da fase de expansão são superiores para excessos de ar mais pequenos. À primeira vista, isto é indesejável uma vez que o mecanismo de Zeldovich é altamente influenciado pela temperatura, o que contribui para maior formação do NO_x. De forma a completar esta análise realizou-se um gráfico que compara a percentagem de NO obtida para os diferentes excessos de ar, em função do ângulo da manivela, Gráfico 1:

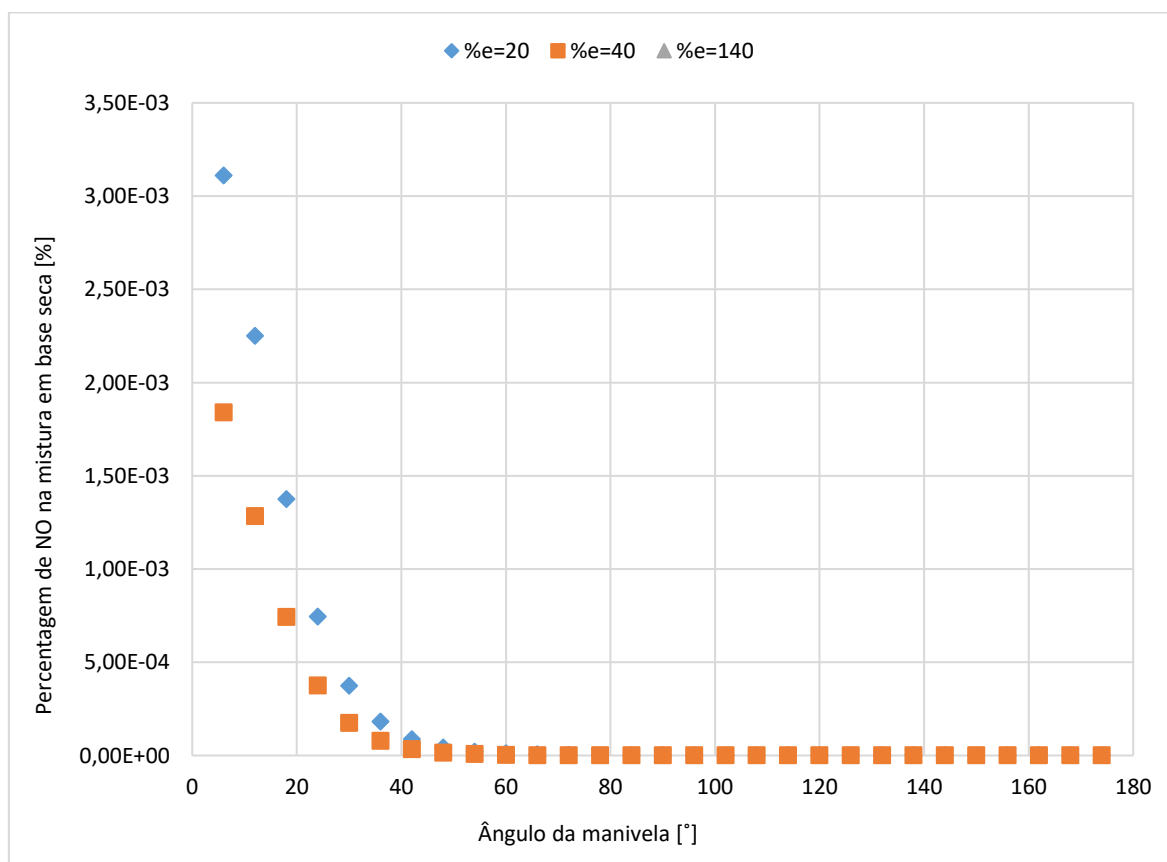


Gráfico 1 – Influência do excesso de ar na percentagem de NO.

Verifica-se que para os valores de excesso de ar de 20% e 40% a produção de NO é semelhante, atingindo valores muito próximos de 0. Para o excesso de ar igual a 140% os valores obtidos são mais baixos e, portanto, elaborou-se o Gráfico 2, a partir do Gráfico 1, mas ampliado na gama mais baixa de %NO.

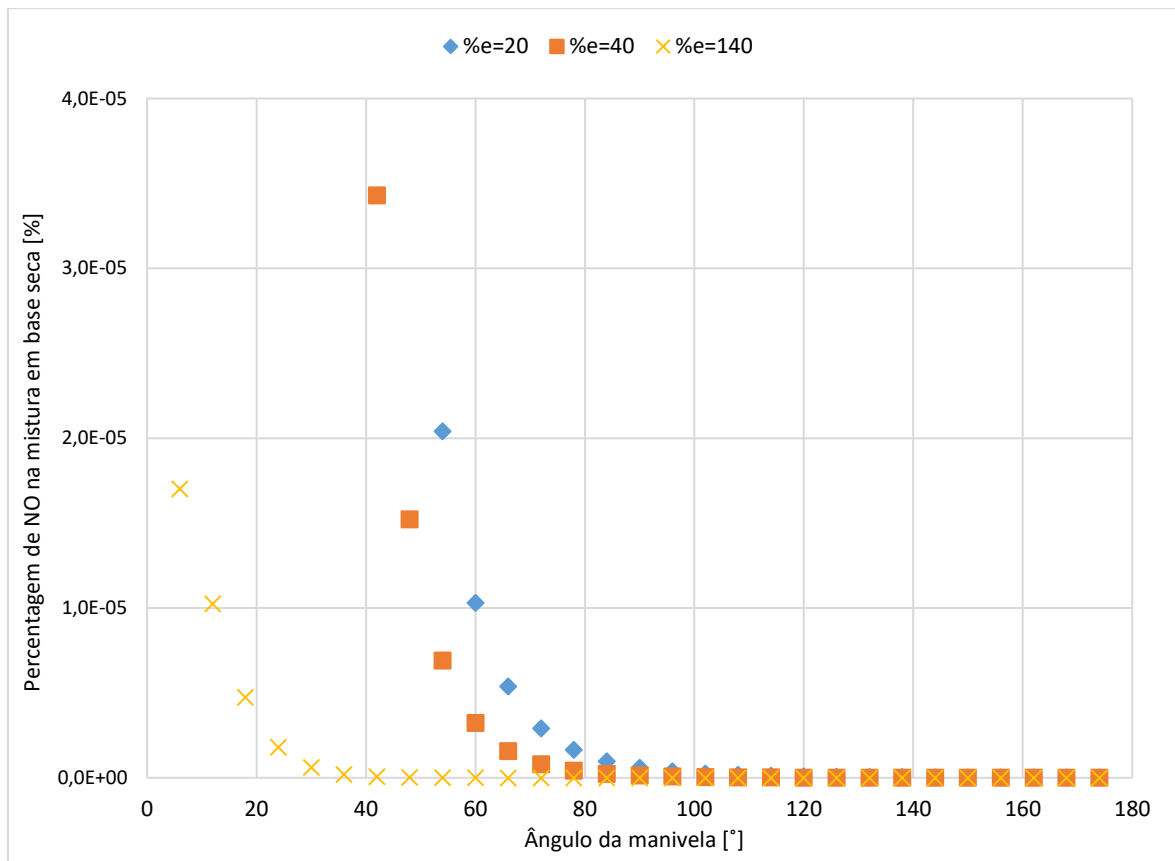
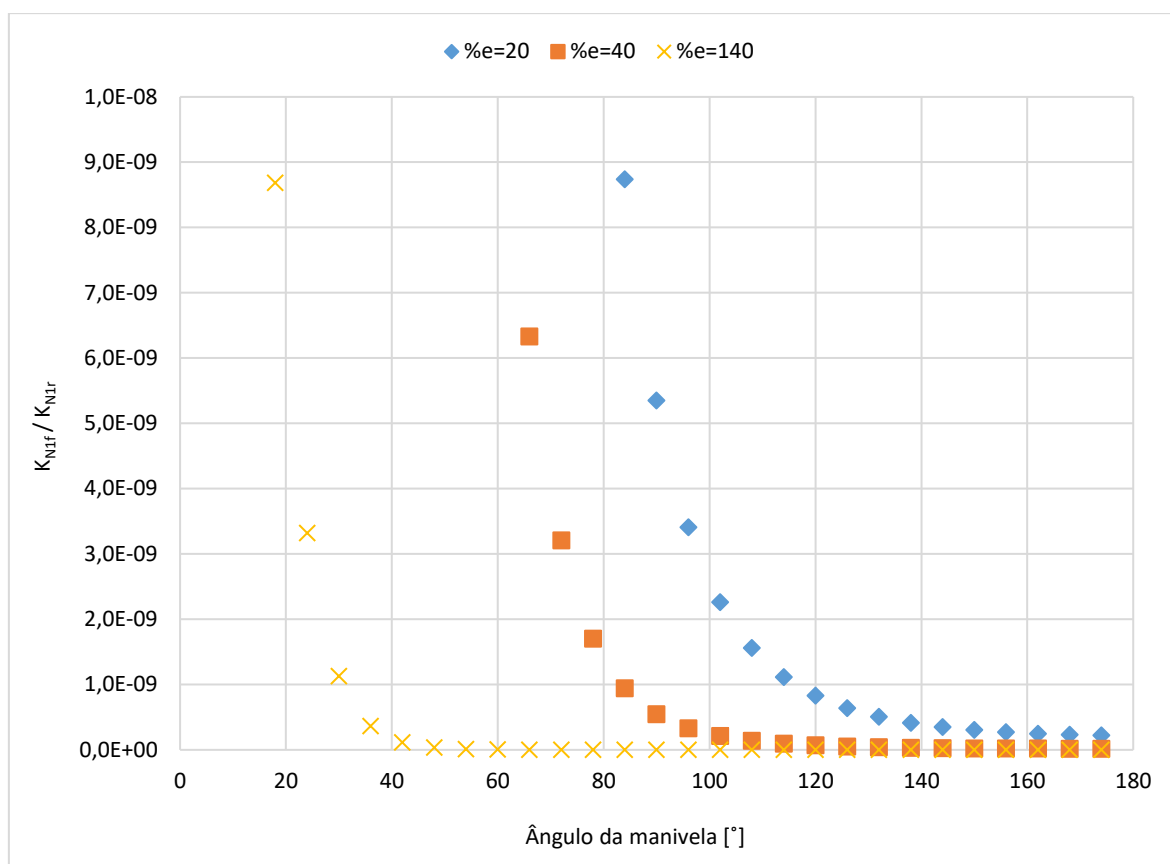


Gráfico 2 – Influência do excesso de ar na percentagem de NO de 0 a $4,0 \times 10^{-5}$.

Destaca-se o comportamento do NO para um excesso de ar de 140%, uma vez que são obtidos valores de NO mais baixos que os observados para 20% e 40%. Conclui-se então que, com o aumento do excesso de ar existe sim diminuição da produção de NO.

De seguida estudou-se a variação das taxas de reação das reações que caracterizam o mecanismo de Zeldovich e, portanto, determinam quais as espécies químicas que estão a ser produzidas e a que velocidade isto ocorre. Para isso, dividiram-se os valores das taxas de reação direta pelos valores das taxas de reação inversa (K_{Nf} e K_{Nf} respetivamente) para os diferentes excessos de ar e para as três reações do mecanismo. Obteve-se inicialmente o Gráfico 3 que estuda a taxa de reação K_{N1} :

Gráfico 3 – Influência da taxa de reação K_{N1} .

Conclui-se que a primeira reação do mecanismo de Zeldovich ocorre no sentido inverso, uma vez que o K_{N1r} é muito superior ao K_{N1f} , o que significa que há favorecimento da formação de O e N_2 em detrimento de N e NO. Ora, isto justifica o facto da produção de NO diminuir no decorrer do tempo de expansão para todos os valores de excessos de ar.

É notório que os valores de K_{N1f} são inferiores para o excesso de 140% comparativamente ao excesso de 40% – por exemplo – para valores aproximadamente constantes de K_{N1r} . Assim, conclui-se que nestas condições a formação de NO é significativamente mais lenta para o excesso de 140%, levando a menores concentrações desta espécie química no final do processo. Os valores de K_{N1r} são muito mais altos que os de K_{N1f} devido à muito menor energia de ativação da primeira reação de Zeldovich no sentido inverso em relação ao sentido direto. De notar que a primeira equação do mecanismo de Zeldovich controla o mecanismo, ou seja, é a equação dominante e, por isso, será a reação de maior importância neste estudo.

De seguida, efetuou-se o estudo para as taxas de reação características da segunda e terceira reação do mecanismo de Zeldovich – Gráfico 4 e Gráfico 5:

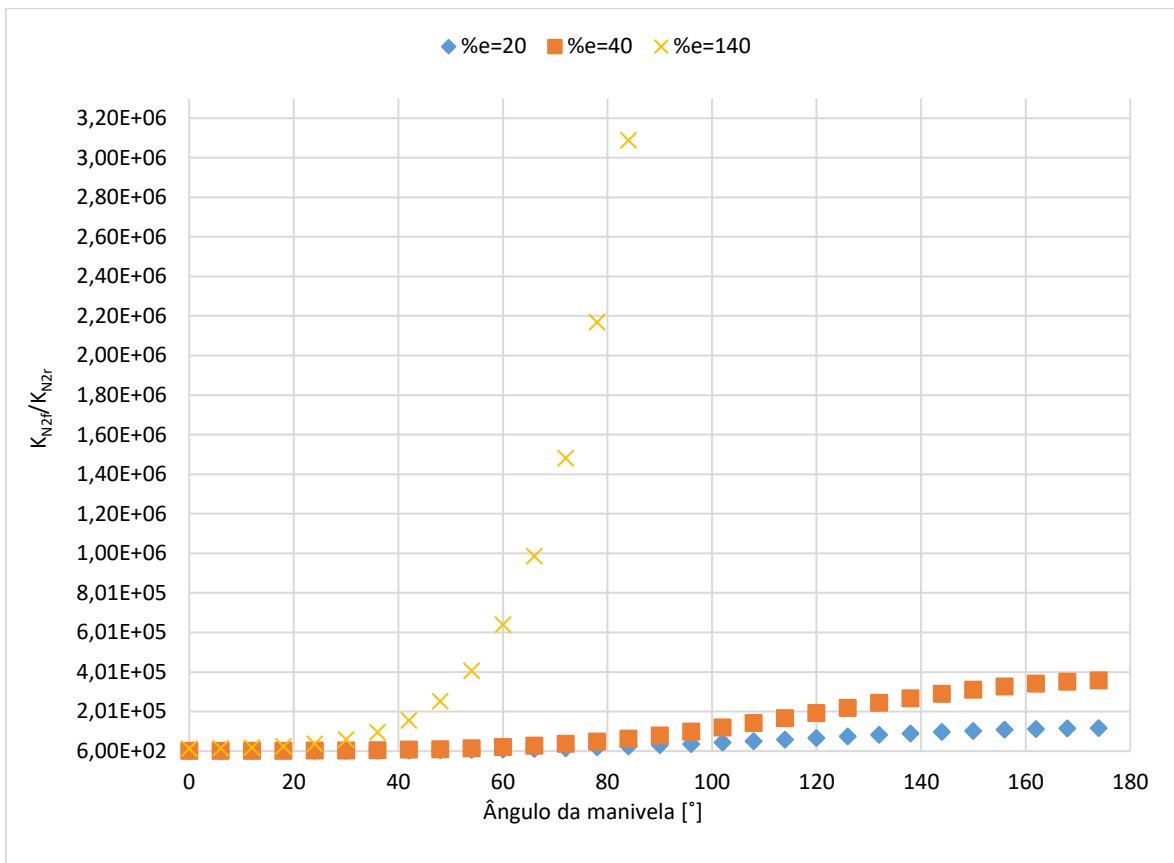


Gráfico 4 – Influência da taxa de reação K_{N_2} .

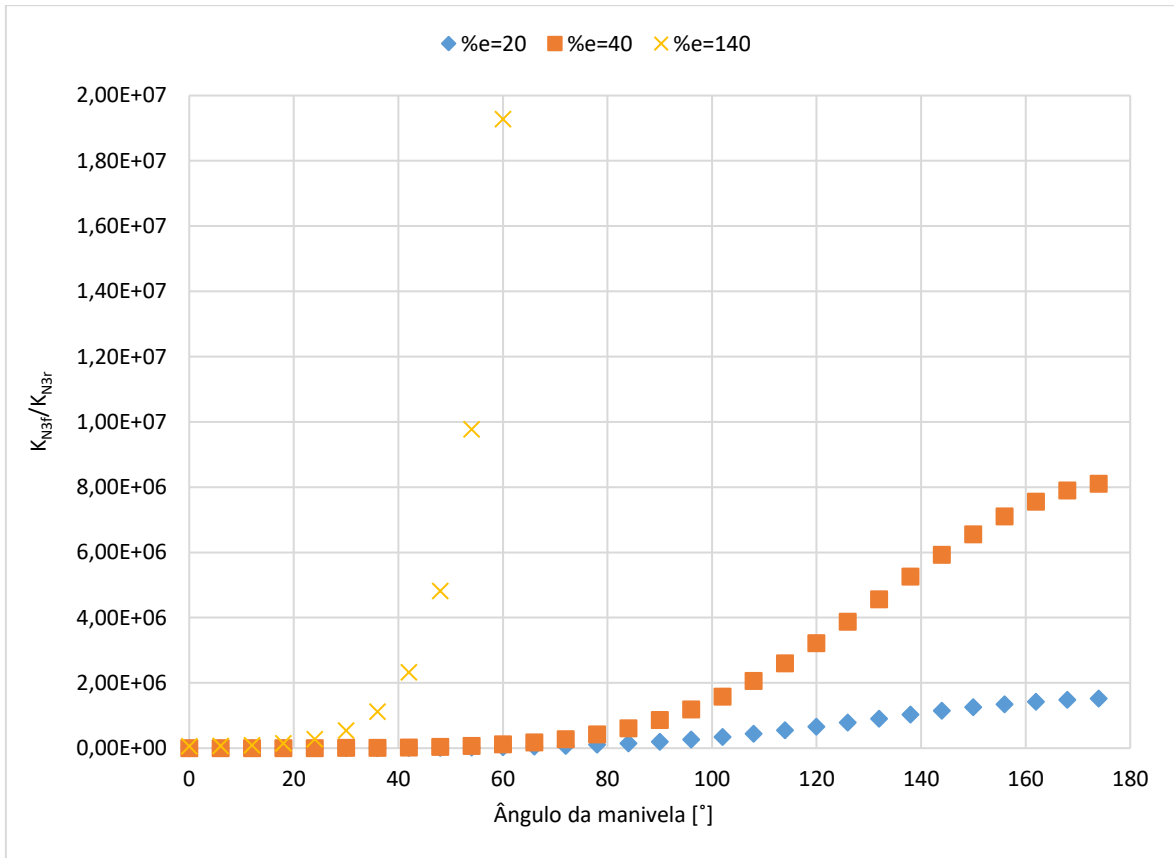


Gráfico 5 – Influência da taxa de reação K_{N_3} .

Na segunda e terceira reação prevalece o sentido direto, visto que o K_{N2f} e K_{N3f} apresentam valores superiores aos valores de K_{N2r} e K_{N3r} , para todos os valores de excesso de ar. Isto significa que existe um favorecimento das espécies químicas O, NO e H. As taxas de reação K_{N2r} e K_{N3r} , têm baixos valores para o excesso de ar igual a 140%, com valores aproximadamente constantes de K_{N2f} e K_{N3f} .

Em suma, quanto menor for a gama de valores das taxas de reação, mais lentas serão as reações que caracterizam o mecanismo de Zeldovich e menor será a percentagem de NO obtida. Com o aumento do excesso de ar verifica-se diminuição nos valores das taxas de reação que favorecem a destruição de NO. Este comportamento explica a razão do teor de NO ser inferior para excessos de ar superiores, o que vai de encontro ao previsto na bibliografia.

Relativamente aos valores de pressão e temperatura, os comportamentos das diferentes espécies em função dos valores de excesso de ar estão expressos no Gráfico 6 e no Gráfico 7 respetivamente.

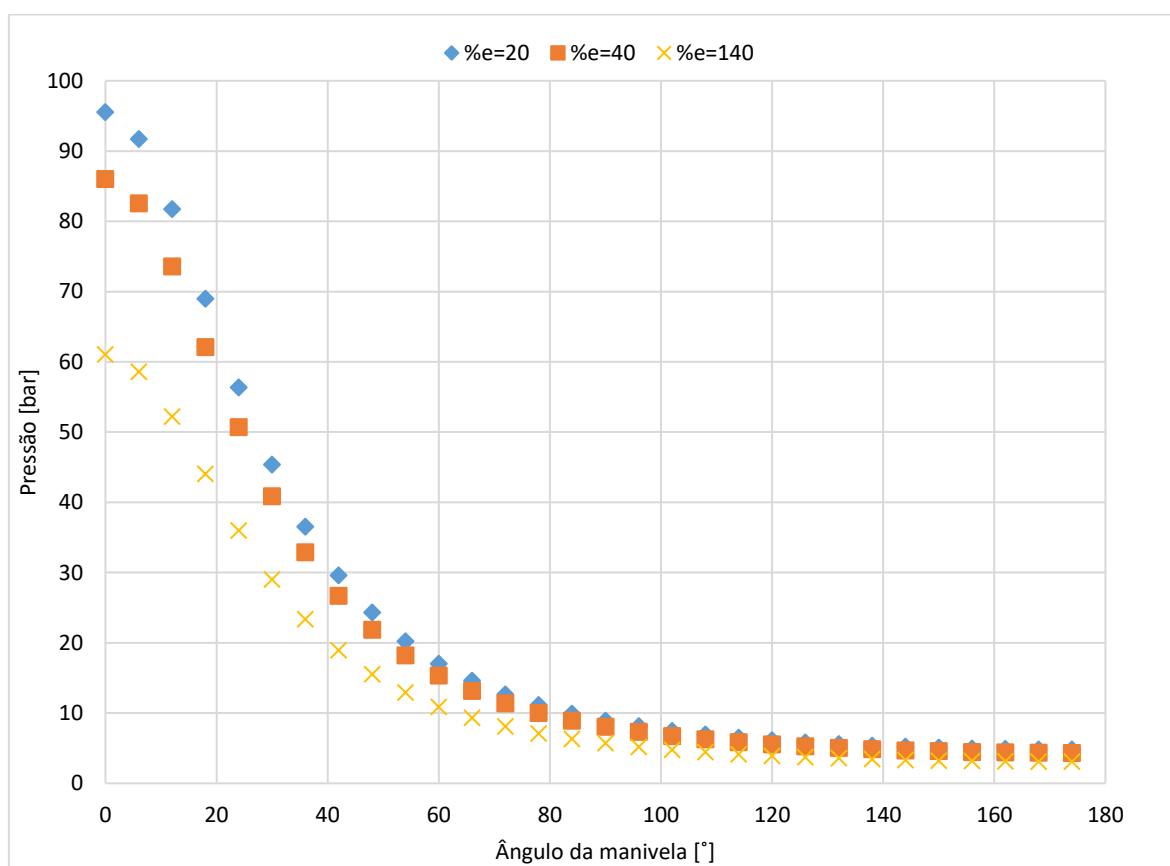


Gráfico 6 – Pressão ao longo da expansão.

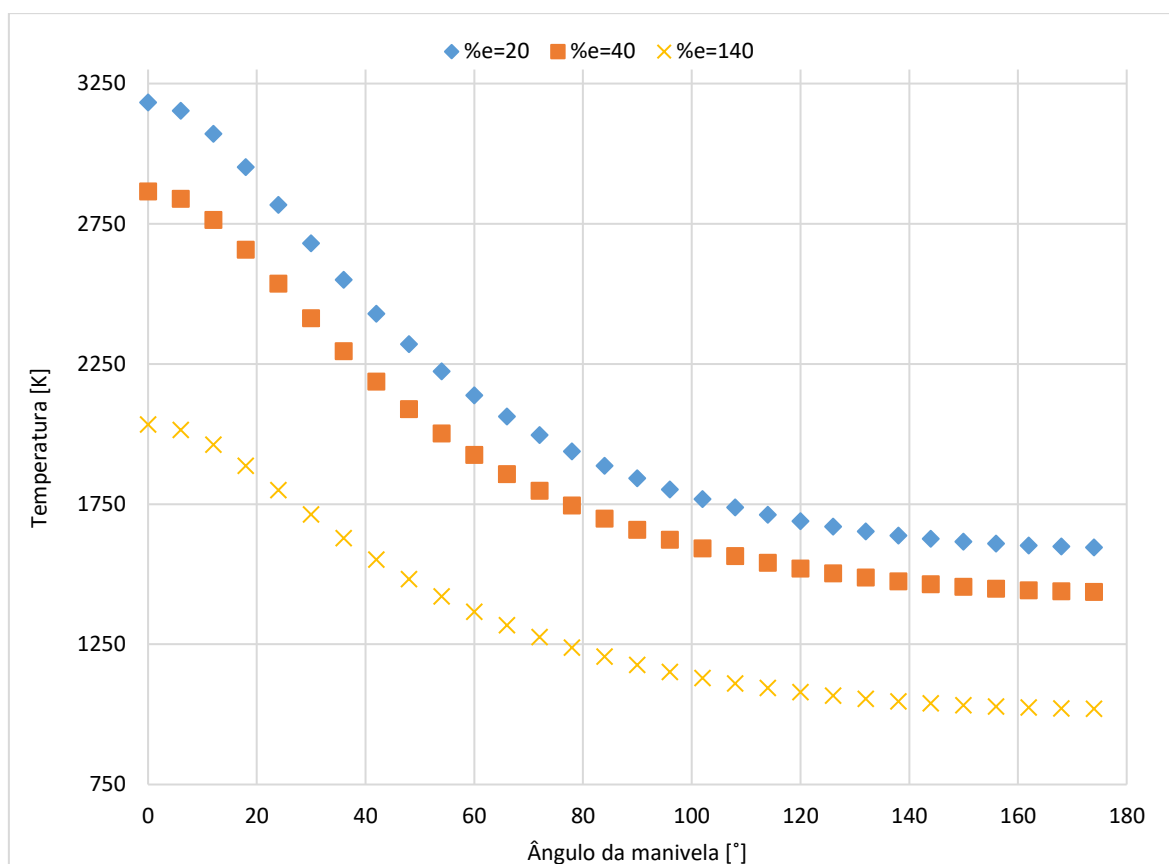


Gráfico 7 – Temperatura ao longo da expansão.

Dos dos gráficos Gráfico 6 e 7 verifica-se que a pressão e temperatura, baixam ao longo da expansão para qualquer valor de excesso de ar. No caso da pressão, as diferentes simulações demonstram um valor inicial tão mais alto quanto menor for o seu valor de excesso de ar. Contudo, as pressões convergem para valores bastante próximos entre si – entre os 3 e os 4 bar – no PMI, independentemente do valor com que iniciem no PMS. O comportamento da temperatura demonstra que quanto maior for o excesso de ar menor será a gama de temperaturas durante a expansão, pois o calor gerado na queima é absorvido por maior massa de reagentes.

Conclui-se que o excesso de ar mais adequado será o de 140%, porque apresenta valores de NO, no final da fase de expansão, muito baixos.

4.1.2. Taxa de compressão

De seguida, estudaram-se para os valores de excesso de ar anteriormente referidos, a influência da taxa de compressão. Com essa finalidade, voltaram a repetir-se as três simulações com uma proporção de 1 kmol de H_2 para 0,5 kmol de C_9H_{20} , alterando apenas a taxa de compressão de 10 para 8. Na Tabela 8, apresentam-se os valores das frações molares das espécies químicas após se atingir o equilíbrio para a nova taxa de compressão e na Tabela 9 ilustram-se as três simulações realizadas e os respetivos resultados considerados relevantes, para análise.

Tabela 8 – Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio para uma taxa de compressão igual a 8.

Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio [%]											
Excesso de ar [%]	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	NO	O ₂	N	N ₂	O	OH	H
20	6,616	2,069	0,438	10,437	1,735	2,929	19,867	54,503	0	1,406	0
40	7,761	0,637	0,128	10,647	1,774	4,882	1,069	72,256	0	0,846	0
140	4,476	0,002	0,001	5,947	0,475	10,202	23,462	55,387	0	0,047	0

Tabela 9 – Resultados obtidos para as diferentes taxas de compressão.

	Excesso de ar [%]					
	20		40		140	
ρ [-]	10	8	10	8	10	8
T _{início expansão} [K]	3182,55	3146,59	2865,19	2829,65	2033,50	1998,19
P _{início expansão} [bar]	95,53	75,56	86,00	67,95	61,04	64,13
Percentagem NO base seca [%]	$1,34 \times 10^{-7}$	$2,97 \times 10^{-7}$	$1,80 \times 10^{-8}$	0,055	$4,99 \times 10^{-13}$	$3,00 \times 10^{-12}$
T _{final expansão} [K]	1595,88	1687,07	1436,74	1516,81	1019,69	1071,34
P _{final expansão} [bar]	4,80	5,07	4,32	4,56	3,066	4,31

Verifica-se que com a diminuição da taxa de compressão existe aumento na percentagem de NO, sendo esta variação pouco significativa para o excesso de ar igual a 20% e bastante significativa para excesso de ar igual a 40% sofrendo um aumento percentual de quase 100%. No entanto, seria de esperar que para taxas de compressão inferiores se verificassem emissões de NO inferiores, uma vez que a temperatura inicial é mais baixa para a taxa de compressão de 8 quando comparada à de 10.

De modo a explicar os resultados obtidos, estudou-se novamente a variação dos valores de pressão e temperatura para os vários cenários. A título de exemplo, no Gráfico 8 e no Gráfico 9 exibe-se o comportamento da pressão e da temperatura, respetivamente, para o excesso de ar igual a 40% e para as duas taxas de compressão – 8 e 10.

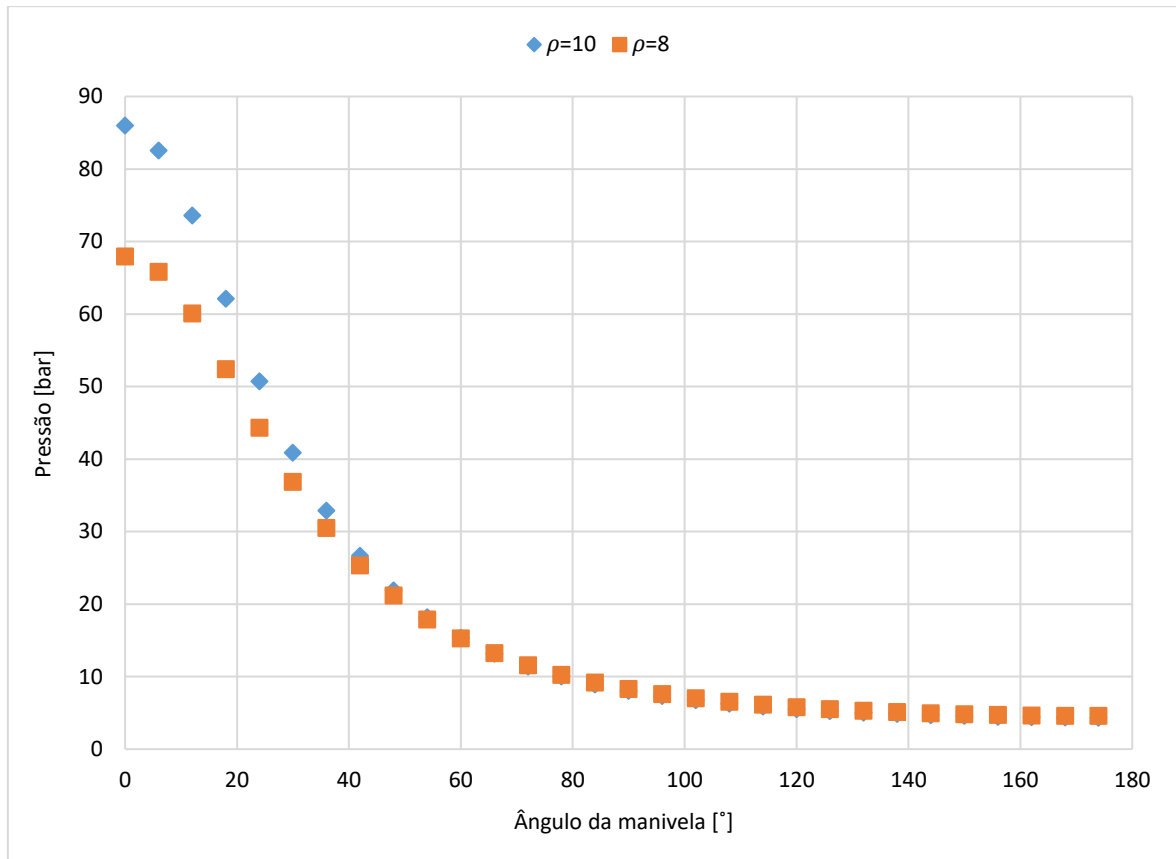


Gráfico 8 – Pressão ao longo da expansão para as duas taxas de compressão no excesso de ar 40%.

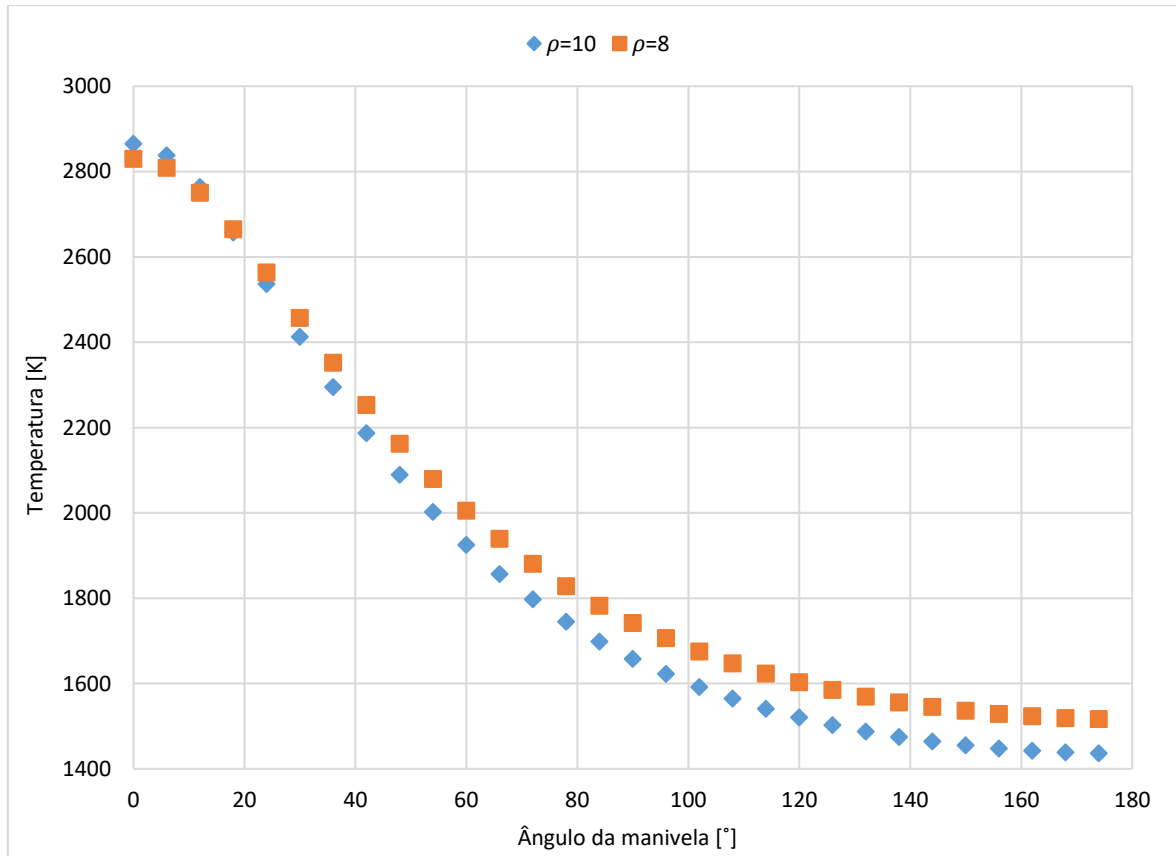


Gráfico 9 – Temperatura ao longo da expansão para as duas taxas de compressão no excesso de ar 40%.

Verifica-se diminuição da pressão e de temperatura à medida que decresce a taxa de compressão, mas curiosamente tanto o valor de pressão como o valor de temperatura no final da fase de expansão para a taxa de compressão de 8, são superiores aos valores obtidos para uma taxa de compressão igual a 10. Assim, com a diminuição da taxa de compressão existe diminuição dos valores de pressão e temperatura iniciais, mas a diminuição destas propriedades não é tao acentuada com o decorrer da expansão, levando a valores mais elevados no final desta fase. Estes resultados são bastantes interessantes, uma vez que se explicam os valores obtidos para as emissões de NO. Ou seja, seria de esperar que as emissões de NO fossem superiores para a taxa de compressão de 10, uma vez que teoricamente atinge temperaturas superiores inicialmente, no entanto como sofre uma descida mais acentuada da temperatura, analogamente os valores de NO também atingem valores inferiores.

Conclui-se que, nestas condições de funcionamento, taxas de compressão mais altas, levam à diminuição das emissões de NO e, portanto, tornam-se no cenário mais desejável.

4.1.3. Composição do combustível

Por fim, estudou-se a influência da proporção de massa de hidrogénio e de C_9H_{20} na mistura. Para isso alterou-se a proporção anteriormente utilizada, para 90% (v/v) de hidrogénio e 10% (v/v) de C_9H_{20} correspondendo a 1 kmol de H_2 para 0,11 kmol de C_9H_{20} (relembrando a equação 20, $a=1$ kmol e $b=0,11$ kmol).

Para este último conjunto de simulações considerou-se o excesso de ar igual a 140% e uma taxa de compressão igual a 10, por se considerar que seriam as condições que levariam a uma menor produção de NO.

Na Tabela 10, apresentam-se os valores das frações molares das espécies químicas após se atingir o equilíbrio e na Tabela 11 ilustram-se os resultados obtidos.

Tabela 10 – Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio.

Frações molares das espécies químicas nos fumos depois de se atingir o equilíbrio [%]											
Excesso de ar [%]	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	NO	O ₂	N	N ₂	O	OH	H
140	3,761	0,004	0,002	7,902	0,660	10,485	15,187	61,911	0	0,088	0

Tabela 11 – Resultados obtidos para as diferentes composições de combustível.

Excesso de ar [%]	140	
ρ [-]	10	
%C ₉ H ₂₀	0,5	0,11
T _{início expansão} [K]	2033,50	2073,86
P _{início expansão} [bar]	61,04	62,25
Percentagem NO base seca [%]	1,78 x 10 ⁻¹³	0,142
T _{final expansão} [K]	1019,69	1039,93
P _{final expansão} [bar]	3,066	3,127

Analisando os resultados obtidos, em primeira instância verifica-se que uma diminuição da percentagem do hidrocarboneto C₉H₂₀ leva a um aumento da produção de NO. Tendo em conta os valores de pressão e temperatura obtidos, os pressupostos iniciais verificam-se, ou seja: temperaturas de expansão superiores levam a concentrações de NO mais elevadas. Este comportamento observa-se no Gráfico 10:

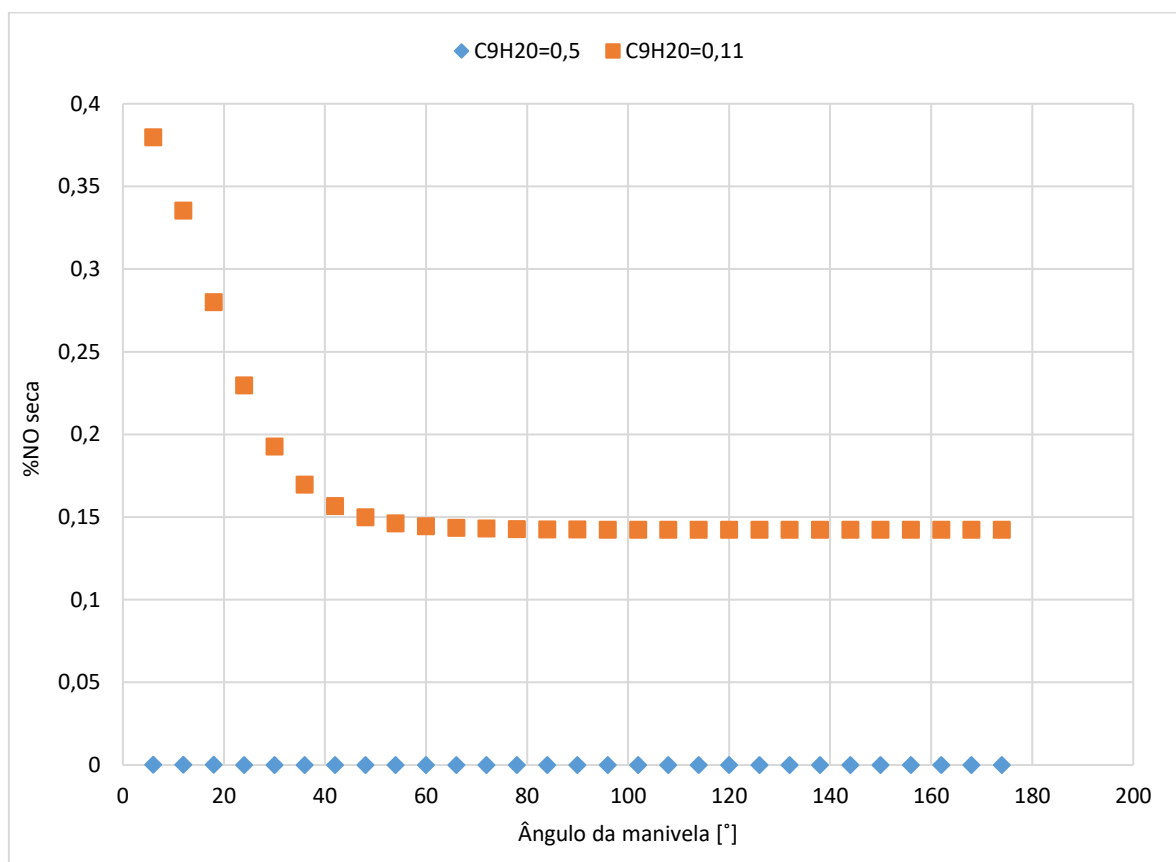


Gráfico 10 – Influência da composição da mistura na percentagem de NO.

No Gráfico 11 ampliam-se os valores de emissão de NO na zona que caracteriza os valores correspondentes a 0,5 kmol de C₉H₂₀:

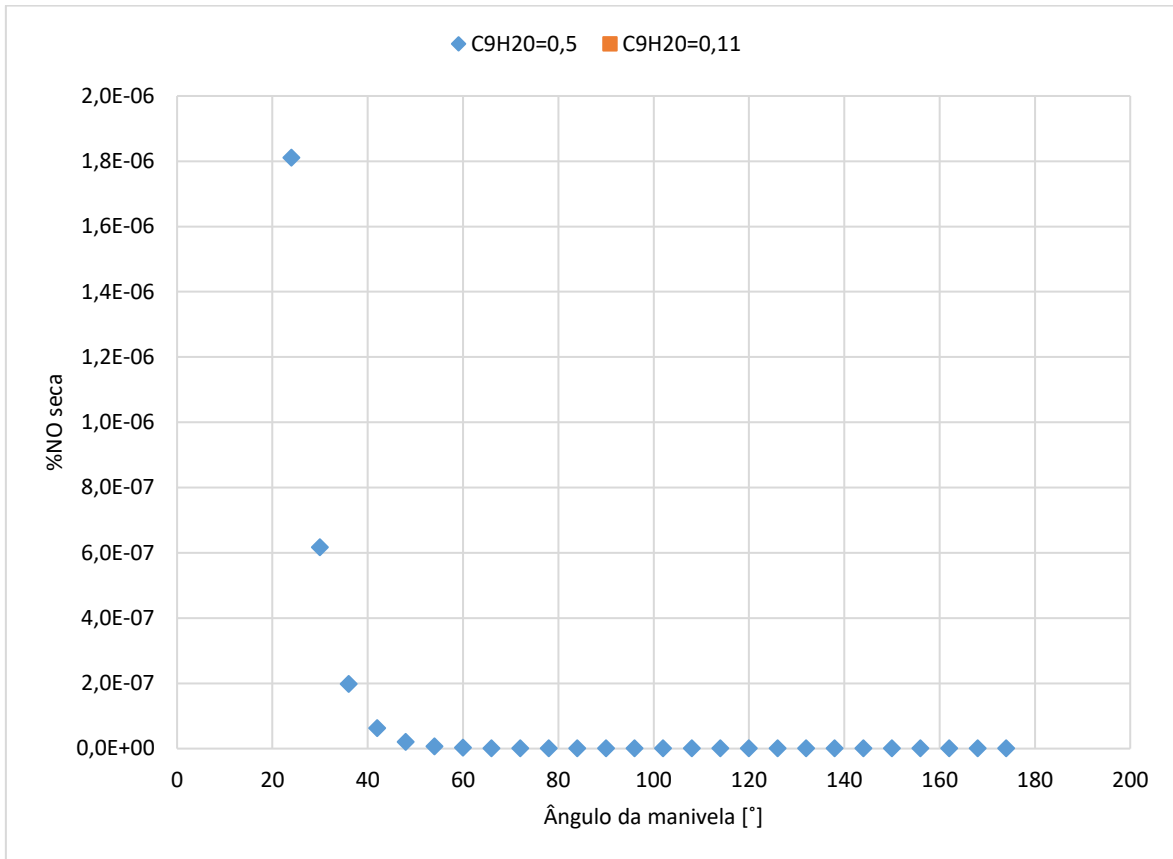


Gráfico 11 – Influência da composição da mistura na percentagem de NO de 0 a $2,0 \times 10^{-6}$.

Conclui-se então que a diminuição da percentagem de gasolina na mistura, leva a um aumento da temperatura de expansão e consequente aumento da concentração de NO. Face a tudo isto, conclui-se que de todas as situações analisadas o melhor cenário será o excesso de ar igual a 140%, taxa de compressão igual a 10 e quantidade de C₉H₂₀ igual a 0,5 kmol.

4.2. Emissões

Por fim, os valores da concentração de NO deverão ser verificados de forma a validar a melhor solução encontrada para este motor nas simulações realizadas, ou seja, para um excesso de ar igual a 140%, uma taxa de compressão de 10 e uma quantidade de C₉H₂₀ na mistura de 0,5 kmol. Como abordado no subcapítulo 2.5, os valores limite para as emissões de NO são expressos em g/(kW.h) e, portanto, é necessário converter os valores de NO obtidos para estas unidades. Para isso, recorre-se à equação 71, que divide o valor da massa de NO, pelo trabalho produzido.

$$m_{NO \text{ em } g/(kW.h)} = \frac{m_{NO}}{w_{produzido}} = \frac{\frac{\%NO_{base \text{ húmida}} \times MW_{NO}}{MW_{fumos}} \times m_{fumos}}{(m_{H_2} \times PCI_{H_2} + m_{C_9H_{20}} \times PCI_{C_9H_{20}}) \times \eta_{ciclo}} \quad (71)$$

Sendo que o rendimento do ciclo (η_{ciclo}) é calculado pela equação 72:

$$\eta_{ciclo} = 1 - \frac{1}{\rho^{k-1}} \quad (72)$$

Aplicadas estas equações obteve-se o seguinte gráfico que descreve a evolução das emissões de NO:

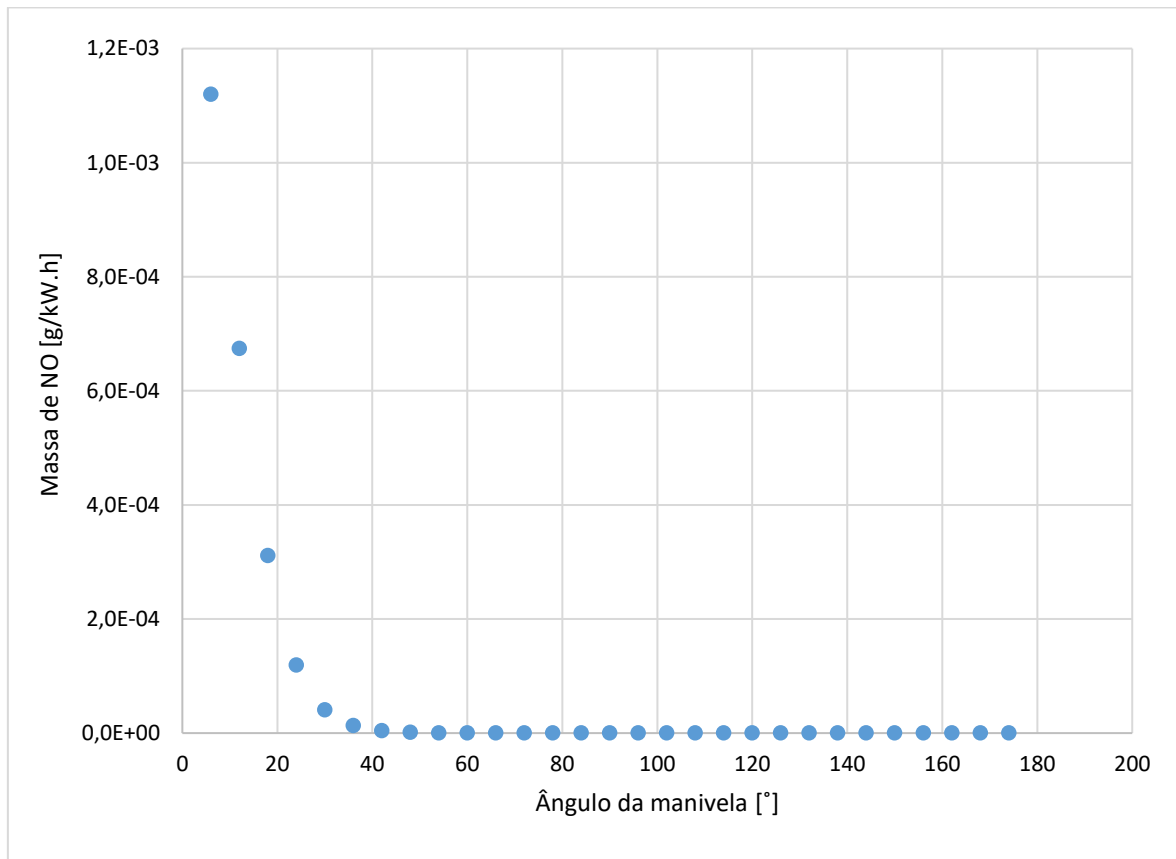


Gráfico 12 – Evolução das emissões de NO.

Observa-se que as emissões de NO diminuem ao longo do decorrer da fase de expansão, obtendo-se no final um valor de $1,17 \times 10^{-11}$ g/(kW.h). Relembrando os valores explicitados anteriormente no subcapítulo 2.5, conclui-se que os valores de emissão estão dentro do limite em vigor (EURO VI: 0,46 g/kW.h) e até da proposta para 2027 (EURO VII: 0,09 g/kW.h). Assim, valida-se esta solução no que concerne a regulamentação para emissão de poluentes.

5. CONCLUSÃO

5.1. Conclusões finais

Esta tese procurou abordar as questões e objetivos de investigação delineados inicialmente. Através de uma revisão abrangente da literatura, explicitação do método de cálculo utilizado, análise de dados e discussão cuidadosa dos resultados, procurou-se contribuir para o campo de estudo dos motores de combustão interna que utilizam uma mistura de hidrogénio e gasolina como fluido de trabalho.

Conseguiu-se concretizar o objetivo proposto. Foram estudadas as emissões de NO_x num motor de combustão interna que utiliza uma mistura de gasolina e hidrogénio como combustível. Fizeram-se variar as condições a que este estaria a trabalhar tendo-se concluído que o cenário mais favorável à minimização das emissões de NO seria uma queima com um excesso de ar igual a 140%, uma taxa de compressão de 10 e uma quantidade de C_9H_{20} na mistura de 0,5 kmol. Concluiu-se também que o aumento do excesso de ar, o aumento da taxa de compressão e o aumento da concentração de gasolina na mistura, provocam uma diminuição das emissões deste poluente.

Validou-se ainda a solução encontrada através da comparação de resultados com a norma europeia em vigor – EURO VI – que impõe como valor máximo de emissão 0,46 g/(kW.h), sendo que o valor verificado para o melhor cenário seria de $1,17 \times 10^{-11}$ g/(kW.h).

Este estudo, que se considera ter trazido contribuições importantes no que concerne à introdução de combustíveis alternativos nos motores de combustão, consiste numa iniciação da investigação. A procura do conhecimento é um esforço colaborativo e evolutivo de construção e desconstrução até que se atinjam soluções equilibradas e viáveis. Espera-se que esta pesquisa sustente novos estudos e inspire futuros estudantes e investigadores a desenvolver mais trabalhos na área.

5.2. Limitações e trabalhos futuros

No decorrer desta dissertação foram sentidas algumas limitações relativamente à análise de resultados, visto que a maior parte das análises presentes na bibliografia foram feitas considerando um sistema a pressão constante, ou seja, onde não existe expansão do êmbolo. Neste trabalho considerou-se sim que haveria uma variação dos valores de pressão e, portanto, os resultados obtidos foram analisados de acordo com este pressuposto.

Propõe-se que no futuro se volte a repetir este estudo, mas desta vez utilizando o ciclo de Atkinson, uma vez que este ciclo apresenta maior tempo de expansão e, portanto, em teoria, permite que se atinjam valores ainda mais baixos para as emissões de NO_x .

Propõe-se ainda a construção de um segundo modelo baseado no equilíbrio químico/mecanismo cinético, de forma a completar o mecanismo de Zeldovich utilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. J. Pires, "O aquecimento global e suas implicações para a habitabilidade da Terra no futuro próximo," Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2009.
- [2] V. D. Salehi, "Application of a Holistic Approach of Hydrogen Internal Combustion Engine (HICE) Busses," *Proceedings of the International Conference on Engineering Design (ICED21)*, 16-20 August 2021. DOI:10.1017/pds.2021.48
- [3] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, 2003.
- [4] H. L. Yip, A. Srna, A. C. Y. Yuen, S. Kook, R. A. Taylor, G. H. Yeoh, P. R. Medwell and Q. N. Chan, "A Review of Hydrogen Direct Injection for Internal Combustion Engines: Towards Carbon-Free Combustion," *MDPI Applied Sciences*, vol. 9, no. 22, p. 4842, nov. 2019. DOI: 10.3390/app9224842.
- [5] C. Bekdemir, E. Doosje and X. Seykens, "H2-ICE Technology Options of the Present and the Near Future," *SAE Technical Paper*, 2022. DOI: 10.4271/2022-01-0472.
- [6] A. Alagumalai, "Internal combustion engines: Progress and prospects," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, pp. 561-571, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.06.014.
- [7] Z. S. Gelmanova, G. G. Zhabalova, G. A. Sivyakova, O. N. Lelikova, O. N. Onishchenko, A. A. Smailova and S. N. Kamarova, "Electric cars. Advantages and disadvantages," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1015, no. 5, p. 052029, 2018. DOI: 10.1088/1742-6596/1015/5/052029.
- [8] J. B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill Education, 1988.
- [9] J. M. Homa, *Aeronaves e motores - conhecimentos técnicos*, ASA, 2009.
- [10] N. Nikolić, N. Crnogorac, J. Dorić, D. Feher and S. Galamboš, "A comparison of main bearings load of two-cylinder "V" and boxer motorcycle engines," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 1271, no. 1, p. 012006, 2022. DOI: 10.1088/1757-899X/1271/1/012006.
- [11] H. N. Gupta, *Fundamentals of Internal Combustion Engines*, PHI Learning, 2012.
- [12] M. A. Boles e Y. A. Çengel, *Termodinâmica*, McGraw-Hill, 2013.
- [13] S. R. Turns, *An Introduction to Combustion Concepts and Applications*, McGraw-Hill, 2011.
- [14] K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akibab and H.-w. Li, "Hydrogen - A Sustainable Energy Carrier," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 27, no. 1, pp. 34-40, 2017. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.12.014
- [15] Z. Stępień, "A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges," *Energies*, vol. 14, no. 20, p. 6504, 2021. DOI: 10.3390/en14206504.
- [16] K. W. Ragland and K. M. Bryden, *Combustion Engineering*, CRC Press, 2011.
- [17] G. A. Karim, "Hydrogen as a spark ignition engine fuel," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 569-577, 2003.
- [18] B. Zohuri, *Hydrogen Energy Challenges and Solutions for a Cleaner Future*, Springer, 2019.
- [19] G. Gonca, M. Cakir and B. Sahin, "Performance Characteristics and Emission Formations of a Spark Ignition (SI) Engine Fueled with Different Gaseous Fuels," *Arab Journal of Science and Engineering*, vol. 43, p. 4487-4499, 2018. DOI: 10.1007/s13369-017-2906-3.
- [20] S. Verhelst and T. Wallner, "Hydrogen-fueled internal combustion engines," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, p. 490-527, 2009. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.08.001.

- [21] D. Seboldt, M. Mansbart and P. Grabner, "Hydrogen Engines for Future Passenger Cars and Light Commercial Vehicles," *MTZ Worldw*, vol. 82, p. 42.47, 2021. DOI: 10.1007/s38313-020-0603-1.
- [22] H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F. S. Anuar, A. R. Saleman and M. R. Islam, "An overview of hydrogen as a vehicle fuel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 5511–5528, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.06.012.
- [23] D. S. Rampon, "SCRIBD: Aula 13 - Revisão," SCRIBD, 2016. [Online]. Available: <https://pt.scribd.com/document/380080607/Aula-13-Revisao>. [Acedido em 18 Agosto 2023].
- [24] K. Zaker, M. H. Askari, A. Jazayeri, R. Ebrahimi, B. Zaker and M. Ashjaee, "Open cycle CFD investigation of SI engine fueled with hydrogen/methane blends using detailed kinetic mechanism," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, p. 14006–14019, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.040.
- [25] Y. Zhang, O. Mathieu, E. L. Petersen, G. Bourque and H. J. Curran, "Assessing the predictions of a NO_x kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data," *Combustion and Flame*, vol. 182, pp. 122-141, 2017. DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.03.019.
- [26] S. Maroa and F. Inambao, *Biodiesel, Combustion, Performance and Emissions Characteristics*, Springer Nature, 2020.
- [27] A. Rao, Y. Liu and F. Ma, "Numerical simulation of nitric oxide (NO) emission for HCNG fueled SI engine by Zeldovich', prompt (HCN) and nitrous oxide (N₂O) mechanisms along with the error reduction novel sub-models and their classification through machine learning algorithms," *Fuel*, vol. 333, p. 126320, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126320.
- [28] J. G. O. Marques, A. L. Costa and C. Pereira, "Gibbs free energy (ΔG) analysis for the Na-O-H (sodium-oxygen-hydrogen) thermochemical water splitting cycle," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 14536-14549, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.064
- [29] Ecopoint Inc., "Emission Standards," DieselNet, 1997-2022. [Online]. Available: <https://dieselnet.com>. [Acedido em 20 Julho 2023].
- [30] L. Ribeiro, "Studocu: Ciclos Otto, Atkinson e Diesel nos Motores de Combustão Interna," studocu, 2010. [Online]. Available: <https://www.studocu.com/pt/document/instituto-politecnico-do-porto/maquinas-termicas/2-ciclos-otto-atkinson-e-diesel-nos-motores-de-combustao-interna/17377946>. [Acedido em 15 Setembro 2023].

ANEXO A – ENERGIAS DE GIBBS

Table A.1 Carbon monoxide (CO), MW = 28.010, enthalpy of formation @ 298 K
(kJ/kmol) = -110,541

T(K)	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	28.687	-2,835	-111,308	186.018	-128,532
298	29.072	0	-110,541	197.548	-137,163
300	29.078	54	-110,530	197.728	-137,328
400	29.433	2,979	-110,121	206.141	-146,332
500	29.857	5,943	-110,017	212.752	-155,403
600	30.407	8,955	-110,156	218.242	-164,470
700	31.089	12,029	-110,477	222.979	-173,499
800	31.860	15,176	-110,924	227.180	-182,473
900	32.629	18,401	-111,450	230.978	-191,386
1,000	33.255	21,697	-112,022	234.450	-200,238
1,100	33.725	25,046	-112,619	237.642	-209,030
1,200	34.148	28,440	-113,240	240.595	-217,768
1,300	34.530	31,874	-113,881	243.344	-226,453
1,400	34.872	35,345	-114,543	245.915	-235,087
1,500	35.178	38,847	-115,225	248.332	-243,674
1,600	35.451	42,379	-115,925	250.611	-252,214
1,700	35.694	45,937	-116,644	252.768	-260,711
1,800	35.910	49,517	-117,380	254.814	-269,164
1,900	36.101	53,118	-118,132	256.761	-277,576
2,000	36.271	56,737	-118,902	258.617	-285,948
2,100	36.421	60,371	-119,687	260.391	-294,281
2,200	36.553	64,020	-120,488	262.088	-302,576
2,300	36.670	67,682	-121,305	263.715	-310,835
2,400	36.774	71,354	-122,137	265.278	-319,057
2,500	36.867	75,036	-122,984	266.781	-327,245
2,600	36.950	78,727	-123,847	268.229	-335,399
2,700	37.025	82,426	-124,724	269.625	-343,519
2,800	37.093	86,132	-125,616	270.973	-351,606
2,900	37.155	89,844	-126,523	272.275	-359,661
3,000	37.213	93,562	-127,446	273.536	-367,684
3,100	37.268	97,287	-128,383	274.757	-375,677
3,200	37.321	101,016	-129,335	275.941	-383,639
3,300	37.372	104,751	-130,303	277.090	-391,571
3,400	37.422	108,490	-131,285	278.207	-399,474
3,500	37.471	112,235	-132,283	279.292	-407,347
3,600	37.521	115,985	-133,295	280.349	-415,192
3,700	37.570	119,739	-134,323	281.377	-423,008
3,800	37.619	123,499	-135,366	282.380	-430,796
3,900	37.667	127,263	-136,424	283.358	-438,557
4,000	37.716	131,032	-137,497	284.312	-446,291
4,100	37.764	134,806	-138,585	285.244	-453,997
4,200	37.810	138,585	-139,687	286.154	-461,677
4,300	37.855	142,368	-140,804	287.045	-469,330
4,400	37.897	146,156	-141,935	287.915	-476,957
4,500	37.936	149,948	-143,079	288.768	-484,558
4,600	37.970	153,743	-144,236	289.602	-492,134
4,700	37.998	157,541	-145,407	290.419	-499,684

Table A.1 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	38.019	161,342	-146,589	291.219	-507,210
4,900	38.031	165,145	-147,783	292.003	-514,710
5,000	38.033	168,948	-148,987	292.771	-522,186

Table A.2 Carbon dioxide (CO₂), MW = 44.011, enthalpy of formation @ 298 K
(kJ/kmol) = -393,546

T(K)	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	32.387	-3,423	-393,483	199.876	-394,126
298	37.198	0	-393,546	213.736	-394,428
300	37.280	69	-393,547	213.966	-394,433
400	41.276	4,003	-393,617	225.257	-394,718
500	44.569	8,301	-393,712	234.833	-394,983
600	47.313	12,899	-393,844	243.209	-395,226
700	49.617	17,749	-394,013	250.680	-395,443
800	51.550	22,810	-394,213	257.436	-395,635
900	53.136	28,047	-394,433	263.603	-395,799
1,000	54.360	33,425	-394,659	269.268	-395,939
1,100	55.333	38,911	-394,875	274.495	-396,056
1,200	56.205	44,488	-395,083	279.348	-396,155
1,300	56.984	50,149	-395,287	283.878	-396,236
1,400	57.677	55,882	-395,488	288.127	-396,301
1,500	58.292	61,681	-395,691	292.128	-396,352
1,600	58.836	67,538	-395,897	295.908	-396,389
1,700	59.316	73,446	-396,110	299.489	-396,414
1,800	59.738	79,399	-396,332	302.892	-396,425
1,900	60.108	85,392	-396,564	306.132	-396,424
2,000	60.433	91,420	-396,808	309.223	-396,410
2,100	60.717	97,477	-397,065	312.179	-396,384
2,200	60.966	103,562	-397,338	315.009	-396,346
2,300	61.185	109,670	-397,626	317.724	-396,294
2,400	61.378	115,798	-397,931	320.333	-396,230
2,500	61.548	121,944	-398,253	322.842	-396,152
2,600	61.701	128,107	-398,594	325.259	-396,061
2,700	61.839	134,284	-398,952	327.590	-395,957
2,800	61.965	140,474	-399,329	329.841	-395,840
2,900	62.083	146,677	-399,725	332.018	-395,708
3,000	62.194	152,891	-400,140	334.124	-395,562
3,100	62.301	159,116	-400,573	336.165	-395,403
3,200	62.406	165,351	-401,025	338.145	-395,229
3,300	62.510	171,597	-401,495	340.067	-395,041
3,400	62.614	177,853	-401,983	341.935	-394,838
3,500	62.718	184,120	-402,489	343.751	-394,620
3,600	62.825	190,397	-403,013	345.519	-394,388
3,700	62.932	196,685	-403,553	347.242	-394,141
3,800	63.041	202,983	-404,110	348.922	-393,879
3,900	63.151	209,293	-404,684	350.561	-393,602
4,000	63.261	215,613	-405,273	353.161	-393,311
4,100	63.369	221,945	-405,878	353.725	-393,004
4,200	63.474	228,287	-406,499	355.253	-392,683
4,300	63.575	234,640	-407,135	356.748	-392,346
4,400	63.669	241,002	-407,785	358.210	-391,995
4,500	63.753	247,373	-408,451	359.642	-391,629
4,600	63.825	253,752	-409,132	361.044	-391,247
4,700	63.881	260,138	-409,828	362.417	-390,851

Table A.2 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	63.918	266,528	-410,539	363.763	-390,440
4,900	63.932	272,920	-411,267	365.081	-390,014
5,000	63.919	279,313	-412,010	366.372	-389,572

Table A.3 Hydrogen (H₂), MW = 2.016, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 0

$T(K)$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	28.522	-2,818	0	119.137	0
298	28.871	0	0	130.595	0
300	28.877	53	0	130.773	0
400	29.120	2,954	0	139.116	0
500	29.275	5,874	0	145.632	0
600	29.375	8,807	0	150.979	0
700	29.461	11,749	0	155.514	0
800	29.581	14,701	0	159.455	0
900	29.792	17,668	0	162.950	0
1,000	30.160	20,664	0	166.106	0
1,100	30.625	23,704	0	169.003	0
1,200	31.077	26,789	0	171.687	0
1,300	31.516	29,919	0	174.192	0
1,400	31.943	33,092	0	176.543	0
1,500	32.356	36,307	0	178.761	0
1,600	32.758	39,562	0	180.862	0
1,700	33.146	42,858	0	182.860	0
1,800	33.522	46,191	0	184.765	0
1,900	33.885	49,562	0	186.587	0
2,000	34.236	52,968	0	188.334	0
2,100	34.575	56,408	0	190.013	0
2,200	34.901	59,882	0	191.629	0
2,300	35.216	63,388	0	193.187	0
2,400	35.519	66,925	0	194.692	0
2,500	35.811	70,492	0	196.148	0
2,600	36.091	74,087	0	197.558	0
2,700	36.361	77,710	0	198.926	0
2,800	36.621	81,359	0	200.253	0
2,900	36.871	85,033	0	201.542	0
3,000	37.112	88,733	0	202.796	0
3,100	37.343	92,455	0	204.017	0
3,200	37.566	96,201	0	205.206	0
3,300	37.781	99,968	0	206.365	0
3,400	37.989	103,757	0	207.496	0
3,500	38.190	107,566	0	208.600	0
3,600	38.385	111,395	0	209.679	0
3,700	38.574	115,243	0	210.733	0
3,800	38.759	119,109	0	211.764	0
3,900	38.939	122,994	0	212.774	0
4,000	39.116	126,897	0	213.762	0
4,100	39.291	130,817	0	214.730	0
4,200	39.464	134,755	0	215.679	0
4,300	39.636	138,710	0	216.609	0
4,400	39.808	142,682	0	217.522	0
4,500	39.981	146,672	0	218.419	0
4,600	40.156	150,679	0	219.300	0
4,700	40.334	154,703	0	220.165	0

Table A.3 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	40.516	158,746	0	221.016	0
4,900	40.702	162,806	0	221.853	0
5,000	40.895	166,886	0	222.678	0

Table A.4 Hydrogen atom (H), MW = 1.008, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 217,977

$T(K)$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	20.786	-2,040	217,346	106.305	207,999
298	20.786	0	217,977	114.605	203,276
300	20.786	38	217,989	114.733	203,185
400	20.786	2,117	218,617	120.713	198,155
500	20.786	4,196	219,236	125.351	192,968
600	20.786	6,274	219,848	129.351	187,657
700	20.786	8,353	220,456	132.345	182,244
800	20.786	10,431	221,059	135.121	176,744
900	20.786	12,510	221,653	137.569	171,169
1,000	20.786	14,589	222,234	139.759	165,528
1,100	20.786	16,667	222,793	141.740	159,830
1,200	20.786	18,746	223,329	143.549	154,082
1,300	20.786	20,824	223,843	145.213	148,291
1,400	20.786	22,903	224,335	146.753	142,461
1,500	20.786	24,982	224,806	148.187	136,596
1,600	20.786	27,060	225,256	149.528	130,700
1,700	20.786	29,139	225,687	150.789	124,777
1,800	20.786	31,217	226,099	151.977	118,830
1,900	20.786	33,296	226,493	153.101	112,859
2,000	20.786	35,375	226,868	154.167	106,869
2,100	20.786	37,453	227,226	155.181	100,860
2,200	20.786	39,532	227,568	156.148	94,834
2,300	20.786	41,610	227,894	157.072	88,794
2,400	20.786	43,689	228,204	157.956	82,739
2,500	20.786	45,768	228,499	158.805	76,672
2,600	20.786	47,846	228,780	159.620	70,593
2,700	20.786	49,925	229,047	160.405	64,504
2,800	20.786	52,003	229,301	161.161	58,405
2,900	20.786	54,082	229,543	161.890	52,298
3,000	20.786	56,161	229,772	162.595	46,182
3,100	20.786	58,239	229,989	163.276	40,058
3,200	20.786	60,318	230,195	163.936	33,928
3,300	20.786	62,396	230,390	164.576	27,792
3,400	20.786	64,475	230,574	165.196	21,650
3,500	20.786	66,554	230,748	165.799	15,502
3,600	20.786	68,632	230,912	166.954	9,350
3,700	20.786	70,711	231,067	166.954	3,194
3,800	20.786	72,789	231,212	167.508	-2,967
3,900	20.786	74,868	231,348	168.048	-9,132
4,000	20.786	76,947	231,475	168.575	-15,299
4,100	20.786	79,025	231,594	169.088	-21,470
4,200	20.786	81,104	231,704	169.589	-27,644
4,300	20.786	83,182	231,805	170.078	-33,820
4,400	20.786	85,261	231,897	170.556	-39,998
4,500	20.786	87,340	231,981	171.023	-46,179
4,600	20.786	89,418	232,056	171.480	-52,361
4,700	20.786	91,497	232,123	171.927	-58,545

Table A.4 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	20.786	93,575	232,180	172.364	-64,730
4,900	20.786	95,654	232,228	172.793	-70,916
5,000	20.786	97,733	232,267	173.213	-77,103

Table A.5 Hydroxyl (OH), MW = 17.007, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 38,985

$T(K)$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	30.140	-2,948	38,864	171.607	35,808
298	29.932	0	38,985	183.604	34,279
300	29.928	55	38,987	183.789	34,250
400	29.718	3,037	39,030	192.369	32,662
500	29.570	6,001	39,000	198.983	31,072
600	29.527	8,955	38,909	204.369	29,494
700	29.615	11,911	38,770	208.925	27,935
800	29.844	14,883	38,599	212.893	26,399
900	30.208	17,884	38,410	216.428	24,885
1,000	30.682	20,928	38,220	219.635	23,392
1,100	31.186	24,022	38,039	222.583	21,918
1,200	31.662	27,164	37,867	225.317	20,460
1,300	32.114	30,353	37,704	227.869	19,017
1,400	32.540	33,586	37,548	230.265	17,585
1,500	32.943	36,860	37,397	232.524	16,164
1,600	33.323	40,174	37,252	234.662	14,753
1,700	33.682	43,524	37,109	236.693	13,352
1,800	34.019	46,910	36,969	238.628	11,958
1,900	34.337	50,328	36,831	240.476	10,573
2,000	34.635	53,776	36,693	242.245	9,194
2,100	34.915	57,254	36,555	243.942	7,823
2,200	35.178	60,759	36,416	245.572	6,458
2,300	35.425	64,289	36,276	247.141	5,099
2,400	35.656	67,843	36,133	248.654	3,746
2,500	35.872	71,420	35,986	250.114	2,400
2,600	36.074	75,017	35,836	251.525	1,060
2,700	36.263	78,634	35,682	252.890	-275
2,800	36.439	82,269	35,524	254.212	-1,604
2,900	36.604	85,922	35,360	255.493	-2,927
3,000	36.759	89,590	35,191	256.737	-4,245
3,100	36.903	93,273	35,016	257.945	-5,556
3,200	37.039	96,970	34,835	259.118	-6,862
3,300	37.166	100,681	34,648	260.260	-8,162
3,400	37.285	104,403	34,454	261.371	-9,457
3,500	37.398	108,137	34,253	262.454	-10,745
3,600	37.504	111,882	34,046	263.509	-12,028
3,700	37.605	115,638	33,831	264.538	-13,305
3,800	37.701	119,403	33,610	265.542	-14,576
3,900	37.793	123,178	33,381	266.522	-15,841
4,000	37.882	126,962	33,146	267.480	-17,100
4,100	37.968	130,754	32,903	268.417	-18,353
4,200	38.052	134,555	32,654	269.333	-19,600
4,300	38.135	138,365	32,397	270.229	-20,841
4,400	38.217	142,182	32,134	271.107	-22,076
4,500	38.300	146,008	31,864	271.967	-23,306
4,600	38.382	149,842	31,588	272.809	-24,528
4,700	38.466	153,685	31,305	273.636	-25,745

Table A.5 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	38.552	157,536	31,017	274.446	-26,956
4,900	38.640	161,395	30,722	275.242	-28,161
5,000	38.732	165,264	30,422	276.024	-29,360

Table A.6 Water (H₂O), MW = 18.016, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = -241,845, enthalpy of vaporization (kJ/kmol) = 44,010

$T(K)$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	32.255	-3,227	-240,838	175.602	-232,779
298	33.448	0	-241,845	188.715	-228,608
300	33.468	62	-241,865	188.922	-228,526
400	34.437	3,458	-242,858	198.686	-223,929
500	35.337	6,947	-243,822	206.467	-219,085
600	36.288	10,528	-244,753	212.992	-214,049
700	37.364	14,209	-245,638	218.665	-208,861
800	38.587	18,005	-246,461	223.733	-203,550
900	39.930	21,930	-247,209	228.354	-198,141
1,000	41.315	25,993	-247,879	232.633	-192,652
1,100	42.638	30,191	-248,475	236.634	-187,100
1,200	43.874	34,518	-249,005	240.397	-181,497
1,300	45.027	38,963	-249,477	243.955	-175,852
1,400	46.102	43,520	-249,895	247.332	-170,172
1,500	47.103	48,181	-250,267	250.547	-164,464
1,600	48.035	52,939	-250,597	253.617	-158,733
1,700	48.901	57,786	-250,890	256.556	-152,983
1,800	49.705	62,717	-251,151	259.374	-147,216
1,900	50.451	67,725	-251,384	262.081	-141,435
2,000	51.143	72,805	-251,594	264.687	-135,643
2,100	51.784	77,952	-251,783	267.198	-129,841
2,200	52.378	83,160	-251,955	269.621	-124,030
2,300	52.927	88,426	-252,113	271.961	-118,211
2,400	53.435	93,744	-252,261	274.225	-112,386
2,500	53.905	99,112	-252,399	276.416	-106,555
2,600	54.340	104,524	-252,532	278.539	-100,719
2,700	54.742	109,979	-252,659	280.597	-94,878
2,800	55.115	115,472	-252,785	282.595	-89,031
2,900	55.459	121,001	-252,909	284.535	-83,181
3,000	55.779	126,563	-253,034	286.420	-77,326
3,100	56.076	132,156	-253,161	288.254	-71,467
3,200	56.353	137,777	-253,290	290.039	-65,604
3,300	56.610	143,426	-253,423	291.777	-59,737
3,400	56.851	149,099	-253,561	293.471	-53,865
3,500	57.076	154,795	-253,704	295.122	-47,990
3,600	57.288	160,514	-253,852	296.733	-42,110
3,700	57.488	166,252	-254,007	298.305	-36,226
3,800	57.676	172,011	-254,169	299.841	-30,338
3,900	57.856	177,787	-254,338	301.341	-24,446
4,000	58.026	183,582	-254,515	302.808	-18,549
4,100	58.190	189,392	-254,699	304.243	-12,648
4,200	58.346	195,219	-254,892	305.647	-6,742
4,300	58.496	201,061	-255,093	307.022	-831
4,400	58.641	206,918	-255,303	308.368	5,085
4,500	58.781	212,790	-255,522	309.688	11,005
4,600	58.916	218,674	-255,751	310.981	16,930
4,700	59.047	224,573	-255,990	312.250	22,861

Table A.6 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	59.173	230,484	-256,239	313.494	28,796
4,900	59.295	236,407	-256,501	314.716	34,737
5,000	59.412	242,343	-256,774	315.915	40,684

Table A.7 Nitrogen (N₂), MW = 28.013, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 0

<i>T</i> (K)	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	28.793	-2,841	0	179.959	0
298	29.071	0	0	191.511	0
300	29.075	54	0	191.691	0
400	29.319	2,973	0	200.088	0
500	29.636	5,920	0	206.662	0
600	30.086	8,905	0	212.103	0
700	30.684	11,942	0	216.784	0
800	31.394	15,046	0	220.927	0
900	32.131	18,222	0	224.667	0
1,000	32.762	21,468	0	228.087	0
1,100	33.258	24,770	0	231.233	0
1,200	33.707	28,118	0	234.146	0
1,300	34.113	31,510	0	236.861	0
1,400	34.477	34,939	0	239.402	0
1,500	34.805	38,404	0	241.792	0
1,600	35.099	41,899	0	244.048	0
1,700	35.361	45,423	0	246.184	0
1,800	35.595	48,971	0	248.212	0
1,900	35.803	52,541	0	250.142	0
2,000	35.988	56,130	0	251.983	0
2,100	36.152	59,738	0	253.743	0
2,200	36.298	63,360	0	255.429	0
2,300	36.428	66,997	0	257.045	0
2,400	36.543	70,645	0	258.598	0
2,500	36.645	74,305	0	260.092	0
2,600	36.737	77,974	0	261.531	0
2,700	36.820	81,652	0	262.919	0
2,800	36.895	85,338	0	264.259	0
2,900	36.964	89,031	0	265.555	0
3,000	37.028	92,730	0	266.810	0
3,100	37.088	96,436	0	268.025	0
3,200	37.144	100,148	0	269.203	0
3,300	37.198	103,865	0	270.347	0
3,400	37.251	107,587	0	271.458	0
3,500	37.302	111,315	0	272.539	0
3,600	37.352	115,048	0	273.590	0
3,700	37.402	118,786	0	274.614	0
3,800	37.452	122,528	0	275.612	0
3,900	37.501	126,276	0	276.586	0
4,000	37.549	130,028	0	277.536	0
4,100	37.597	133,786	0	278.464	0
4,200	37.643	137,548	0	279.370	0
4,300	37.688	141,314	0	280.257	0
4,400	37.730	145,085	0	281.123	0
4,500	37.768	148,860	0	281.972	0
4,600	37.803	152,639	0	282.802	0
4,700	37.832	156,420	0	283.616	0

Table A.7 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	37.854	160,205	0	284.412	0
4,900	37.868	163,991	0	285.193	0
5,000	37.873	167,778	0	285.958	0

Table A.8 Nitrogen atom (N), MW = 14.007, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 472,629

T(K)	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	20.790	-2,040	472,008	144.889	461,026
298	20.786	0	472,629	153.189	455,398
300	20.786	38	472,640	153.317	455,398
400	20.786	2,117	473,258	159.297	449,557
500	20.786	4,196	473,864	163.935	443,562
600	20.786	6,274	474,450	167.725	437,446
700	20.786	8,353	475,010	170.929	431,234
800	20.786	10,431	475,537	173.705	424,944
900	20.786	12,510	476,027	176.153	418,590
1,000	20.786	14,589	476,483	178.343	412,183
1,100	20.792	16,668	476,911	180.325	405,732
1,200	20.795	18,747	477,316	182.134	399,243
1,300	20.795	20,826	477,700	183.798	392,721
1,400	20.793	22,906	478,064	185.339	386,171
1,500	20.790	24,985	478,411	186.774	379,595
1,600	20.786	27,064	478,742	188.115	372,996
1,700	20.782	29,142	479,059	189.375	366,377
1,800	20.779	31,220	479,363	190.563	359,740
1,900	20.777	33,298	479,656	191.687	353,086
2,000	20.776	35,376	479,939	192.752	346,417
2,100	20.778	37,453	480,213	193.766	339,735
2,200	20.783	39,531	480,479	194.733	333,039
2,300	20.791	41,610	480,740	195.657	326,331
2,400	20.802	43,690	480,995	196.542	319,612
2,500	20.818	45,771	481,246	197.391	312,883
2,600	20.838	47,853	481,494	198.208	306,143
2,700	20.864	49,938	481,740	198.995	299,394
2,800	20.895	52,026	481,985	199.754	292,636
2,900	20.931	54,118	482,230	200.488	285,870
3,000	20.974	56,213	482,476	201.199	279,094
3,100	21.024	58,313	482,723	201.887	272,311
3,200	21.080	60,418	482,972	202.555	265,519
3,300	21.143	62,529	483,224	203.205	258,720
3,400	21.214	64,647	483,481	203.837	251,913
3,500	21.292	66,772	483,742	204.453	245,099
3,600	21.378	68,905	484,009	205.054	238,276
3,700	21.472	71,048	484,283	205.641	231,447
3,800	21.575	73,200	484,564	206.215	224,610
3,900	21.686	75,363	484,853	206.777	217,765
4,000	21.805	77,537	485,151	207.328	210,913
4,100	21.934	79,724	485,459	207.868	204,053
4,200	22.071	81,924	485,779	208.398	197,186
4,300	22.217	84,139	486,110	208.919	190,310
4,400	22.372	86,368	486,453	209.431	183,427
4,500	22.536	88,613	486,811	209.936	176,536
4,600	22.709	90,875	487,184	210.433	169,637
4,700	22.891	93,155	487,573	210.923	162,730

Table A.8 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	23.082	95,454	487,979	211.407	155,814
4,900	23.282	97,772	488,405	211.885	148,890
5,000	23.491	100,111	488,850	212.358	141,956

Table A.9 Nitric oxide (NO), MW = 30.006, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 90,297

$T(K)$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	29.374	-2,901	90,234	198.856	87,811
298	29.728	0	90,297	210.652	86,607
300	29.735	55	90,298	210.836	86,584
400	30.103	3,046	90,341	219.439	85,340
500	30.570	6,079	90,367	226.204	84,086
600	31.174	9,165	90,382	231.829	82,828
700	31.908	12,318	90,393	236.688	81,568
800	32.715	15,549	90,405	241.001	80,307
900	33.489	18,860	90,421	244.900	79,043
1,000	34.076	22,241	90,443	248.462	77,778
1,100	34.483	25,669	90,465	251.729	76,510
1,200	34.850	29,136	90,486	254.745	75,241
1,300	35.180	32,638	90,505	257.548	73,970
1,400	35.474	36,171	90,520	260.166	72,697
1,500	35.737	39,732	90,532	262.623	71,423
1,600	35.972	43,317	90,538	264.937	70,149
1,700	36.180	46,925	90,539	267.124	68,875
1,800	36.364	50,552	90,534	269.197	67,601
1,900	36.527	54,197	90,523	271.168	66,327
2,000	36.671	57,857	90,505	273.045	65,054
2,100	36.797	61,531	90,479	274.838	63,782
2,200	36.909	65,216	90,447	276.552	62,511
2,300	37.008	68,912	90,406	278.195	61,243
2,400	37.095	72,617	90,358	279.772	59,976
2,500	37.173	76,331	90,303	281.288	58,711
2,600	37.242	80,052	90,239	282.747	57,448
2,700	37.305	83,779	90,168	284.154	56,188
2,800	37.362	87,513	90,089	285.512	54,931
2,900	37.415	91,251	90,003	286.824	53,677
3,000	37.464	94,995	89,909	288.093	52,426
3,100	37.511	98,744	89,809	289.322	51,178
3,200	37.556	102,498	89,701	290.514	49,934
3,300	37.600	106,255	89,586	291.670	48,693
3,400	37.643	110,018	89,465	292.793	47,456
3,500	37.686	113,784	89,337	293.885	46,222
3,600	37.729	117,555	89,203	294.947	44,992
3,700	37.771	121,330	89,063	295.981	43,766
3,800	37.815	125,109	88,918	296.989	42,543
3,900	37.858	128,893	88,767	297.972	41,325
4,000	37.900	132,680	88,611	298.931	40,110
4,100	37.943	136,473	88,449	299.867	38,900
4,200	37.984	140,269	88,283	300.782	37,693
4,300	38.023	144,069	88,112	301.677	36,491
4,400	38.060	147,873	87,936	302.551	35,292
4,500	38.093	151,681	87,755	303.407	34,098
4,600	38.122	155,492	87,569	304.244	32,908
4,700	38.146	159,305	87,379	305.064	31,721

Table A.9 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	38.162	163,121	87,184	305.868	30,539
4,900	38.171	166,938	86,984	306.655	29,361
5,000	38.170	170,755	86,779	307.426	28,187

Table A.10 Nitrogen dioxide (NO₂), MW = 46.006, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 33,098

T(K)	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	32.936	-3,432	33,961	226.016	45,453
298	36.881	0	33,098	239.925	51,291
300	36.949	68	33,085	240.153	51,403
400	40.331	3,937	32,521	251.259	57,602
500	43.227	8,118	32,173	260.578	63,916
600	45.737	12,569	31,974	268.686	70,285
700	47.913	17,255	31,885	275.904	76,679
800	49.762	22,141	31,880	282.427	83,079
900	51.243	27,195	31,938	288.377	89,476
1,000	52.271	32,375	32,035	293.834	95,864
1,100	52.989	37,638	32,146	298.850	102,242
1,200	53.625	42,970	32,267	303.489	108,609
1,300	54.186	48,361	32,392	307.804	114,966
1,400	54.679	53,805	32,519	311.838	121,313
1,500	55.109	59,295	32,643	315.625	127,651
1,600	55.483	64,825	32,762	319.194	133,981
1,700	55.805	70,390	32,873	322.568	140,303
1,800	56.082	75,984	32,973	325.765	146,620
1,900	56.318	81,605	33,061	328.804	152,931
2,000	56.517	87,247	33,134	331.698	159,238
2,100	56.685	92,907	33,192	334.460	165,542
2,200	56.826	98,583	32,233	337.100	171,843
2,300	56.943	104,271	33,256	339.629	178,143
2,400	57.040	109,971	33,262	342.054	184,442
2,500	57.121	115,679	33,248	344.384	190,742
2,600	57.188	121,394	33,216	346.626	197,042
2,700	57.244	127,116	33,165	348.785	203,344
2,800	57.291	132,843	33,095	350.868	209,648
2,900	57.333	138,574	33,007	352.879	215,955
3,000	57.371	144,309	32,900	354.824	222,265
3,100	57.406	150,048	32,776	356.705	228,579
3,200	57.440	155,791	32,634	358.529	234,898
3,300	57.474	161,536	32,476	360.297	241,221
3,400	57.509	167,285	32,302	362.013	247,549
3,500	57.546	173,038	32,113	363.680	253,883
3,600	57.584	178,795	31,908	365.302	260,222
3,700	57.624	184,555	31,689	366.880	266,567
3,800	57.665	190,319	31,456	368.418	272,918
3,900	57.708	196,088	31,210	369.916	279,276
4,000	57.750	201,861	30,951	371.378	285,639
4,100	57.792	207,638	30,678	372.804	292,010
4,200	57.831	213,419	30,393	374.197	298,387
4,300	57.866	219,204	30,095	375.559	304,772
4,400	57.895	224,992	29,783	376.889	311,163
4,500	57.915	230,783	29,457	378.190	317,562
4,600	57.925	236,575	29,117	379.464	323,968
4,700	57.922	242,367	28,761	380.709	330,381

Table A.10 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	57.902	248,159	28,389	381.929	336.803
4,900	57.862	253,947	27,998	383.122	343.232
5,000	57.798	259,730	27,586	384.290	349,670

Table A.11 Oxygen (O₂), MW = 31.999, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 0

$T(K)$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	28.473	-2,836	0	193.518	0
298	29.315	0	0	205.043	0
300	29.331	54	0	205.224	0
400	30.210	3,031	0	213.782	0
500	31.114	6,097	0	220.620	0
600	32.030	9,254	0	226.374	0
700	32.927	12,503	0	231.379	0
800	33.757	15,838	0	235.831	0
900	34.454	19,250	0	239.849	0
1,000	34.936	22,721	0	243.507	0
1,100	35.270	26,232	0	246.852	0
1,200	35.593	29,775	0	249.935	0
1,300	35.903	33,350	0	252.796	0
1,400	36.202	36,955	0	255.468	0
1,500	36.490	40,590	0	257.976	0
1,600	36.768	44,253	0	260.339	0
1,700	37.036	47,943	0	262.577	0
1,800	37.296	51,660	0	264.701	0
1,900	37.546	55,402	0	266.724	0
2,000	37.788	59,169	0	268.656	0
2,100	38.023	62,959	0	270.506	0
2,200	38.250	66,773	0	272.280	0
2,300	38.470	70,609	0	273.985	0
2,400	38.684	74,467	0	275.627	0
2,500	38.891	78,346	0	277.210	0
2,600	39.093	82,245	0	278.739	0
2,700	39.289	86,164	0	280.218	0
2,800	39.480	90,103	0	281.651	0
2,900	39.665	94,060	0	283.039	0
3,000	39.846	98,036	0	284.387	0
3,100	40.023	102,029	0	285.697	0
3,200	40.195	106,040	0	286.970	0
3,300	40.362	110,068	0	288.209	0
3,400	40.526	114,112	0	289.417	0
3,500	40.686	118,173	0	290.594	0
3,600	40.842	122,249	0	291.742	0
3,700	40.994	126,341	0	292.863	0
3,800	41.143	130,448	0	293.959	0
3,900	41.287	134,570	0	295.029	0
4,000	41.429	138,705	0	296.076	0
4,100	41.566	142,855	0	297.101	0
4,200	41.700	147,019	0	298.104	0
4,300	41.830	151,195	0	299.087	0
4,400	41.957	155,384	0	300.050	0
4,500	42.079	159,586	0	300.994	0
4,600	42.197	163,800	0	301.921	0
4,700	42.312	168,026	0	302.829	0

Table A.11 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	42.421	172,262	0	303.721	0
4,900	42.527	176,510	0	304.597	0
5,000	42.627	180,767	0	305.457	0

Table A.12 Oxygen atom (O), MW = 16.000, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = 249,197

$T(K)$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	22.477	-2,176	248,439	152.085	237,374
298	21.899	0	249,197	160.945	231,778
300	21.890	41	249,211	161.080	231,670
400	21.500	2,209	249,890	167.320	225,719
500	21.256	4,345	250,494	172.089	219,605
600	21.113	6,463	251,033	175.951	213,375
700	21.033	8,570	251,516	179.199	207,060
800	20.986	10,671	251,949	182.004	200,679
900	20.952	12,768	252,340	184.474	194,246
1,000	20.915	14,861	252,698	186.679	187,772
1,100	20.898	16,952	253,033	188.672	181,263
1,200	20.882	19,041	253,350	190.490	174,724
1,300	20.867	21,128	253,650	192.160	168,159
1,400	20.854	23,214	253,934	193.706	161,572
1,500	20.843	25,299	254,201	195.145	154,966
1,600	20.834	27,383	254,454	196.490	148,342
1,700	20.827	29,466	254,692	197.753	141,702
1,800	20.822	31,548	254,916	198.943	135,049
1,900	20.820	33,630	255,127	200.069	128,384
2,000	20.819	35,712	255,325	201.136	121,709
2,100	20.821	37,794	255,512	202.152	115,023
2,200	20.825	39,877	255,687	203.121	108,329
2,300	20.831	41,959	255,852	204.047	101,627
2,400	20.840	44,043	256,007	204.933	94,918
2,500	20.851	46,127	256,152	205.784	88,203
2,600	20.865	48,213	256,288	206.602	81,483
2,700	20.881	50,300	256,416	207.390	74,757
2,800	20.899	52,389	256,535	208.150	68,027
2,900	20.920	54,480	256,648	208.884	61,292
3,000	20.944	56,574	256,753	209.593	54,554
3,100	20.970	58,669	256,852	210.280	47,812
3,200	20.998	60,768	256,945	210.947	41,068
3,300	21.028	62,869	257,032	211.593	34,320
3,400	21.061	64,973	257,114	212.221	27,570
3,500	21.095	67,081	257,192	212.832	20,818
3,600	21.132	69,192	257,265	213.427	14,063
3,700	21.171	71,308	257,334	214.007	7,307
3,800	21.212	73,427	257,400	214.572	548
3,900	21.254	75,550	257,462	215.123	-6,212
4,000	21.299	77,678	257,522	215.662	-12,974
4,100	21.345	79,810	257,579	216.189	-19,737
4,200	21.392	81,947	257,635	216.703	-26,501
4,300	21.441	84,088	257,688	217.207	-33,267
4,400	21.490	86,235	257,740	217.701	-40,034
4,500	21.541	88,386	257,790	218.184	-46,802
4,600	21.593	90,543	257,840	218.658	-53,571
4,700	21.646	92,705	257,889	219.123	-60,342

Table A.12 (continued)

$T(\text{K})$	\bar{c}_p (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
4,800	21.699	94,872	257,938	219.580	-67,113
4,900	21.752	97,045	257,987	220.028	-73,886
5,000	21.805	99,223	258,036	220.468	-80,659

ANEXO B – CÁLCULO DO c_p

Table A.13 Curvfit coefficients for thermodynamic properties (C-H-O-N system)

$$\begin{aligned} \zeta_p/R_u &= \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T^2 + \alpha_4 T^3 + \alpha_5 T^4 \\ \bar{h}^\circ/R_u T &= \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{2} T + \frac{\alpha_3}{3} T^2 + \frac{\alpha_4}{4} T^3 + \frac{\alpha_5}{5} T^4 + \frac{\alpha_6}{T} \\ \bar{s}^\circ/R_u &= \alpha_1 \ln T + \alpha_2 T + \frac{\alpha_3}{2} T^2 + \frac{\alpha_4}{3} T^3 + \frac{\alpha_5}{4} T^4 + \alpha_7 \end{aligned}$$

Species	T(K)	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇
CO	1,000-5,000	0.03025078E+02	0.14426885E-02	-0.05630827E-05	0.1018513E-09	-0.06910951E-13	-0.14268350E+05	0.06108217E+02
	300-1,000	0.03262451E+02	0.15119409E-02	-0.03881755E-04	0.05581944E-07	-0.02474951E-10	-0.14310539E+05	0.04848897E+02
CO ₂	1,000-5,000	0.04453623E+02	0.03140168E-01	-0.12784105E-05	0.02393996E-08	-0.16690333E-13	-0.04896696E+06	-0.09553959E+01
	300-1,000	0.02275724E+02	0.09922072E-01	-0.10409113E-04	0.06866686E-07	-0.02117280E-10	-0.04837314E+06	0.10188488E+02
H ₂	1,000-5,000	0.02991423E+02	0.07000644E-02	-0.05633828E-06	-0.09231578E-10	0.15827519E-14	-0.08350340E+04	-0.13551101E+01
	300-1,000	0.03298124E+02	0.082249441E-02	-0.08143015E-05	-0.09475434E-09	0.04134872E-11	-0.10125209E+04	-0.03294094E+02
H	1,000-5,000	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.02547162E+06	-0.04601176E+01
	300-1,000	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.02547162E+06	-0.04601176E+01
OH	1,000-5,000	0.02882730E+02	0.10139743E-02	-0.02276877E-05	0.02174683E-09	-0.08431442E-11	0.03606781E+05	0.05595712E+02
	300-1,000	0.03637266E+02	0.01850910E-02	-0.16761646E-05	0.02387202E-07	-0.05126305E-14	0.03886888E+05	0.13588605E+01
H ₂ O	1,000-5,000	0.02672145E+02	0.03056293E-01	-0.08730260E-05	0.12009964E-09	-0.06391618E-13	-0.02989921E+06	0.06862817E+02
	300-1,000	0.03386842E+02	0.03474982E-01	-0.06354696E-04	0.06968581E-07	-0.02506588E-10	-0.03020811E+06	0.02590232E+02
N ₂	1,000-5,000	0.02926640E+02	0.14879768E-02	-0.05684760E-05	0.10097038E-09	-0.06753351E-13	-0.09227977E+04	0.05980528E+02
	300-1,000	0.03298677E+02	0.14082404E-02	-0.03963222E-04	0.05641515E-07	-0.02444854E-10	-0.10208999E+04	0.03950372E+02
N	1,000-5,000	0.02450268E+02	0.10661458E-03	-0.07465337E-06	0.01879652E-09	-0.10259839E-14	0.05611604E+06	0.04448758E+02
	300-1,000	0.02503071E+02	-0.02180018E-03	0.05420529E-06	-0.05647560E-09	0.02099904E-12	0.05609890E+06	0.04167566E+02
NO	1,000-5,000	0.03245435E+02	0.12691383E-02	-0.05015890E-05	0.09169283E-09	-0.06275419E-13	0.09800840E+05	0.06417293E+02
	300-1,000	0.03376541E+02	0.12530634E-02	-0.03302750E-04	0.05217810E-07	-0.02446262E-10	0.09817961E+05	0.05829590E+02
NO ₂	1,000-5,000	0.04682859E+02	0.02462429E-01	-0.10422585E-05	0.01976902E-08	-0.13917168E-13	0.02261292E+05	0.09885983E+01
	300-1,000	0.02670600E+02	0.07838500E-01	-0.08063864E-04	0.06161714E-07	-0.02320150E-10	0.02896290E+05	0.11612071E+02

ANEXO C – CÓDIGO ANEXADO

```
# QUEIMA H2 - SÓ CINÉTICA QUÍMICA
```

```
clear
```

```
clc
```

```
# Iniciar contador e registo
```

```
contador=0;
```

```
registo=0;
```

```
# INCREMENTO TEMPORAL
```

```
deltat=input('Incremento temporal, em segundos=');
```

```
numreg=input('Qual o número de registos a gravar=');
```

```
rpm=input('Qual o número de rotações por minuto=');
```

```
tempoexp=30/rpm;
```

```
numcalc=tempoexp/deltat;
```

```
saltoentreg=numcalc/numreg;
```

```
# FRAÇÕES MOLARES APÓS EQUILÍBRIO QUÍMICO
```

```
disp " "
```

```
disp("Frações molares em percentagem:")
```

```
xco2per=input('%CO2=');
```

```
xcoper=input('%CO=');
```

```
xh2per=input('%H2=');
```

```
xh2oper=input('%H2O=');
```

```
xnoper=input('%NO=');
```

```
xo2per=input('%O2=');
```

```
xnper=input('%N=');
```

```
xn2per=input('%N2=');
```

```
xoper=input('%O=');
```

```
xohper=input('%OH=');
```

```
xhper=input('%H=');
```

```
# BIELA - MANIVELA
```

```
disp " "
```

```
disp("Biela-manivela:")
```

```
rbiela=input('Qual o comprimento da biela em metros=');
```

```
rmanivela=input('Qual o raio da manivela em metros=');
```

```
lambda=rmanivela/rbiela;
```

```
ALFAGRAUS=0;
```

```
TEMPOSEGUNDOS=0;
```

```
XDOEMBOLOMETROS=0;
```

```
VXPORVPMS=1;
```

```
# EXPANSÃO
```

```
disp " "
```

```
disp("Expansão:")
```

```
taxacompressao=input('Qual a taxa de compressão=');
```

```
npolitropica=input('Qual o expoente da politrópica=');
```

```
# VALORES INICIAIS DE TEMPERATURA (K) E PRESSÃO (bar)
```

```
PRESSAOBAR=input('Qual a pressão inicial em bar=');
```

```
TEMPERATURAKELVIN=input('Qual a temperatura inicial em K=');
```

```
PRESSAOBARi=PRESSAOBAR;
```

```
TEMPERATURAKELVINi=TEMPERATURAKELVIN;
```

```
# CONCENTRAÇÕES INICIAIS APÓS EQUILÍBRIO QUÍMICO (kmol/m3)
```

```
CONco2kMolporM3=xco2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONcokMolporM3=xcoper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONh2kMolporM3=xh2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONh2okMolporM3=xh2oper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONnokMolporM3=xnoper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONo2kMolporM3=xo2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONnkMolporM3=xnper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONn2kMolporM3=xn2per/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

```
CONokMolporM3=xoper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;
```

CONohkMolporM3=xohper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;

CONhkMolporM3=xhper/100*PRESSAOBAR*100000/8314.51/TEMPERATURAKELVIN;

TAXAS DE REAÇÃO MECANISMO CINÉTICO DE ZELDOVICH (m3/kmol/s)

KN1f=1.8*10¹¹*exp(-38370/TEMPERATURAKELVIN);

KN1r=3.8*10¹⁰*exp(-425/TEMPERATURAKELVIN);

KN2f=1.8*10⁷*TEMPERATURAKELVIN*exp(-4680/TEMPERATURAKELVIN);

KN2r=3.8*10⁶*TEMPERATURAKELVIN*exp(-20820/TEMPERATURAKELVIN);

KN3f=7.1*10¹⁰*exp(-450/TEMPERATURAKELVIN);

KN3r=1.7*10¹¹*exp(-24560/TEMPERATURAKELVIN);

PRODUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS PELO MECANISMO DE ZELDOVICH (kmol/m3/s)

Pco2=0;

Pco=0;

Ph2=0;

Ph2o=0;

Pno=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3-KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3-KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

Po2=-KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3;

Pn=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3-KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3-KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-

KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3+KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3+KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

Pn2=-KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3;

Po=-

KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3-KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3;

Poh=-KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3+KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

Ph=KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

INICIAR MATRIZES

MatrizCastanha=[ALFAGRAUS, TEMPOSEGUNDOS, XDOEMBOLOMETROS, VXPORVPMS, PRESSAOBAR, TEMPERATURAKELVIN];

MatrizAzul=[CONco2kMolporM3, CONcokMolporM3, CONh2kMolporM3, CONh2okMolporM3, CONnokMolporM3, CONo2kMolporM3, CONnkMolporM3, CONn2kMolporM3, CONokMolporM3, CONohkMolporM3, CONhkMolporM3];

MatrizVerde=[KN1f, KN1r, KN2f, KN2r, KN3f, KN3r];

MatrizRosa=[Pco2, Pco, Ph2, Ph2o, Pno, Po2, Pn, Pn2, Po, Poh, Ph];

Contador de registros

contador=contador+1;

registro=1

CICLO DE CÁLCULOS

while (TEMPOSEGUNDOS<=tempoexp)

NOVOS ALFA, TEMPO, X, VX/VPMS, PRESSÃO, TEMPERATURA

ALFAGRAUS=ALFAGRAUS+6*deltat*rpm;

ALFARADIANOS=3.1415926525/180*ALFAGRAUS;

TEMPOSEGUNDOS=TEMPOSEGUNDOS+deltat;

XDOEMBOLOMETROS=rmanivela*(1-cos(ALFARADIANOS))+rbiela*(1-(1-lambda^2*(sin(ALFARADIANOS))^2)^0.5);

VXPORVPMSm=1+XDOEMBOLOMETROS/2/rmanivela*(taxacompressao-1);

PRESSAOBAR=PRESSAOBARI*(1/VXPORVPMS)^npolitropica;

TEMPERATURAKELVIN=TEMPERATURAKELVINi*(1/VXPORVPMS)^(npolitropica-1);

NOVAS CONCENTRAÇÕES (kmol/m3)

corrigirVol=VXPORVPMS/VXPORVPMSm;

CONco2kMolporM3=(CONco2kMolporM3+Pco2*deltat)*corrigirVol;

CONcokMolporM3=(CONcokMolporM3+Pco*deltat)*corrigirVol;

CONh2kMolporM3=(CONh2kMolporM3+Ph2*deltat)*corrigirVol;

CONh2okMolporM3=(CONh2okMolporM3+Ph2o*deltat)*corrigirVol;

CONnokMolporM3=(CONnokMolporM3+Pno*deltat)*corrigirVol;

CONo2kMolporM3=(CONo2kMolporM3+Po2*deltat)*corrigirVol;

CONnkMolporM3=(CONnkMolporM3+Pn*deltat)*corrigirVol;

CONn2kMolporM3=(CONn2kMolporM3+Pn2*deltat)*corrigirVol;

CONokMolporM3=(CONokMolporM3+Po*deltat)*corrigirVol;

CONohkMolporM3=(CONohkMolporM3+Poh*deltat)*corrigirVol;

CONhkMolporM3=(CONhkMolporM3+Ph*deltat)*corrigirVol;

NOVAS TAXAS DE REAÇÃO MECANISMO CINÉTICO DE ZELDOVICH (m3/kmol/s)

KN1f=1.8*10¹¹*exp(-38370/TEMPERATURAKELVIN);

KN1r=3.8*10¹⁰*exp(-425/TEMPERATURAKELVIN);

KN2f=1.8*10⁷*TEMPERATURAKELVIN*exp(-4680/TEMPERATURAKELVIN);

KN2r=3.8*10⁶*TEMPERATURAKELVIN*exp(-20820/TEMPERATURAKELVIN);

KN3f=7.1*10¹⁰*exp(-450/TEMPERATURAKELVIN);

KN3r=1.7*10¹¹*exp(-24560/TEMPERATURAKELVIN);

NOVAS PRODUÇÕES DE ESPÉCIES QUÍMICAS PELO MECANISMO DE ZELDOVICH (kmol/m3/s)

Pco2=0;

Pco=0;

Ph2=0;

Ph2o=0;

Pno=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3-KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3-KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

Po2=-KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3;

Pn=KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3-KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3-KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-

KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3+KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3+KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

Pn2=-KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3;

Po=-

KN1f*CONokMolporM3*CONn2kMolporM3+KN2f*CONnkMolporM3*CONo2kMolporM3+KN1r*CONnokMolporM3*CONnkMolporM3-KN2r*CONnokMolporM3*CONokMolporM3;

Poh=-KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3+KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

Ph=KN3f*CONnkMolporM3*CONohkMolporM3-KN3r*CONnokMolporM3*CONhkMolporM3;

NOVO VXPORVPMS

VXPORVPMS=VXPORVPMSm;

```
if (contador<saltoentrereg)
```

```
    contador=contador+1;
```

```
else
```

```
# REGISTO NA MATRIZES
```

```
MatrizCastanha1=[ALFAGRAUS, TEMPOSEGUNDOS, XDOEMBOLOMETROS, VXPORVPMS,  
PRESSAOBAR, TEMPERATURAKELVIN];
```

```
MatrizAzul1=[CONco2kMolporM3, CONcokMolporM3, CONh2kMolporM3, CONh2okMolporM3,  
CONnokMolporM3, CONo2kMolporM3,CONnkMolporM3, CONn2kMolporM3, CONokMolporM3,  
CONohkMolporM3, CONhkMolporM3];
```

```
MatrizVerde1=[KN1f, KN1r, KN2f, KN2r, KN3f, KN3r];
```

```
MatrizRosa1=[Pco2, Pco, Ph2, Ph2o, Pno, Po2, Pn, Pn2, Po, Poh, Ph];
```

```
MatrizCastanha=[MatrizCastanha; MatrizCastanha1];
```

```
MatrizAzul=[MatrizAzul; MatrizAzul1];
```

```
MatrizVerde=[MatrizVerde; MatrizVerde1];
```

```
MatrizRosa=[MatrizRosa; MatrizRosa1];
```

```
contador=0;
```

```
registro=registro+1
```

```
endif
```

```
endwhile
```

```
# GRAVAR MATRIZES
```

```
save MatrizCastanha.csv MatrizCastanha
```

```
save MatrizAzul.csv MatrizAzul
```

```
save MatrizVerde.csv MatrizVerde
```

```
save MatrizRosa.csv MatrizRosa
```