



# Estudo da combustão num motor de combustão interna com queima de misturas de hidrogénio e metano

TOMÁS DA CARPINTEIRA FRANCISCO

julho de 2024

# **Estudo da combustão num motor de combustão interna com queima de misturas de hidrogénio e metano**

**Tomás da Carpinteira Francisco**

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Mecânica, Área de Especialização em  
Energia**

**Orientador: Leonardo José da Silva Ribeiro**

**Júri:**

Presidente:

Rui Filipe Neves de Araújo Rego, Professor Adjunto, ISEP

Vogais:

Adélio Manuel de Sousa Cavadas, Professor Adjunto, Escola Técnica de Tecnologia e Gestão -  
IPVC

Leonardo José da Silva Ribeiro, Professor Adjunto, ISEP

Porto, junho de 2024



# Agradecimentos

No longo e árduo caminho que foi a realização desta dissertação, tive a possibilidade de contar com o apoio, tanto direto como indireto, de inúmeras pessoas, que permitiram, não só com que fosse possível a concretização desta dissertação, mas também com que me sentisse realizado e orgulhoso com todo o trabalho efetuado. Em consequência de todo o apoio fornecido, expresso o meu sincero agradecimento.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor e Engenheiro Leonardo Ribeiro, que, desde o início do mestrado, me concedeu os conhecimentos necessários para a realização desta dissertação, assim como por todo o tempo disponibilizado, orientação exemplar, por uma visão crítica e oportuna e um elevado grau de exigência. Agradeço também pelo facto de ter amplificado o meu interesse e conhecimento sobre um tópico onde sempre tive um grande nível de curiosidade.

Ao meu colega João Magalhães, por me ter ajudado na resolução de problemas que surgiram durante o desenvolvimento deste trabalho, e agradeço também por toda a ajuda fornecida durante todo o meu percurso académico.

Aos meus amigos, por todo o apoio e motivação, por todos os bons e maus momentos passados e, por sempre estarem presentes. Todos eles tornaram esta viagem mais tranquila e divertida. Obrigado pela nossa longa e duradoura amizade.

Por último, e mais importante, ao meu pai e mãe, que fizeram de mim o homem que sou hoje, através de uma educação exemplar. Através deles aprendi valores fundamentais de trabalho, dedicação e coragem. Apesar dos tempos difíceis que temos passado ultimamente, nunca deixaram que nada me faltasse, e sempre me apoiaram, independentemente da situação. Agradeço por toda a ajuda que me deram para superar todos os passos da minha vida.



# Resumo

A presente dissertação aborda o estudo de um motor de combustão interna que funciona segundo o ciclo Otto, sendo o combustível queimado composto por hidrogénio e metano. Este estudo tem como finalidade avaliar os efeitos da adição de hidrogénio ao metano, tendo sido estudados os impactos nas emissões, na temperatura adiabática de chama e na energia libertada.

Inicialmente, realizou-se uma pesquisa bibliográfica, de modo a enquadrar o tema, onde se abordaram as seguintes temáticas: motores de combustão interna; ciclo Otto; combustão; injeção de combustível; hidrogénio.

Relativamente aos métodos utilizados, apresentam-se o método do equilíbrio químico, a metodologia para o cálculo da temperatura adiabática de chama, assim como a metodologia para o cálculo da energia libertada na combustão.

Obtidos os resultados, chegou-se à conclusão que, a adição de hidrogénio ao metano, reduz substancialmente as emissões de dióxido de carbono e de monóxido de carbono, aumenta a temperatura adiabática de chama e diminui a energia que se liberta na combustão.

Expecta-se que todo o estudo apresentado nesta dissertação seja utilizado para futuras análises aos motores de combustão interna que utilizem hidrogénio como combustível, de maneira a facilitar e, conseqüentemente, acelerar a chegada a uma conclusão relativamente à viabilidade do uso de hidrogénio como combustível alternativo aos combustíveis fósseis.

**Palavras-chave:** motores de combustão interna; ciclo Otto; combustão; hidrogénio; metano

Página em branco [apagar este comentário]

# Abstract

The present dissertation addresses the study of an internal combustion engine that works according to the Otto cycle, burning fuel composed by a mixture of hydrogen and methane. The goal of this study is to evaluate the effects of adding hydrogen to methane, having been studied the impacts on the emissions, the adiabatic flame temperature and the energy released.

Initially, a bibliographic research was made in order to frame the topic, wich covered the following themes: internal combustion engines; Otto cycle; combustion; fuel injection; hydrogen.

The methods used include the chemical equilibrium method, the methodology used for calculating the adiabatic flame temperature, as well as the methodology for calculating the energy released during the combustion.

After the results were obtained, it was concluded that adding hydrogen to methane substantially reduces carbon dioxide and carbon monoxide emissions, increases the adiabatic flame temperature and diminishes the energy released in the combustion.

It is expected that the entire study presented in this dissertation will be used for future analyses on internal combustion engines using hydrogen as fuel, with the goal of facilitating and, consequently, accelerating the conclusion regarding the viability of using hydrogen as an alternative fuel to fossil fuels.

**KEYWORDS:** internal combustion engines; Otto cycle; combustion; hydrogen; methane



# Índice

1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Metodologia.....	2
1.4. Estrutura do relatório.....	2
2.1. Introdução aos motores de combustão interna.....	5
2.1.1. História.....	5
2.1.2. Classificação dos motores de combustão interna.....	7
2.2. Ciclo Otto.....	9
2.2.1. Ciclo Otto teórico.....	12
2.2.2. Ciclo Otto real.....	13
2.3. Combustão.....	16
2.3.1. Mistura ar-combustível.....	16
2.3.2. Estequiometria.....	17
2.3.3. Equilíbrio químico.....	18
2.4. Injeção de combustível.....	20
2.4.1. Sistemas de injeção eletrónica PFI.....	23
2.4.2. Sistema de injeção eletrónica GDI.....	24
2.5. Hidrogénio.....	26
2.5.1. Breve História.....	27
2.5.2. Propriedades do hidrogénio e influência nos motores de combustão interna...	27
2.5.3. Combustão irregular de hidrogénio em motores de combustão interna.....	30
2.5.4. Influência do tipo de injeção.....	31
2.5.5. Utilização de misturas de hidrogénio e metano em motores de combustão interna.....	32
2.5.6. Alterações a realizar a um motor de combustão interna para poder utilizar hidrogénio.....	32
3.1. Equilíbrio químico.....	35
3.2. Cálculo da energia.....	39
3.3. Cálculo da temperatura adiabática de chama.....	40
3.3.1. Temperatura adiabática de chama a pressão constante.....	40
3.3.2. Temperatura adiabática de chama a volume constante.....	41
4.1. Apresentação de resultados.....	43
4.1.1. Constituintes dos fumos resultantes da combustão de CH <sub>4</sub> .....	43
4.1.2. Constituintes dos fumos resultantes da combustão de H <sub>2</sub> .....	45
4.1.3. Constituintes dos fumos resultantes da combustão de uma mistura composta por CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	45
4.1.4. Temperatura adiabática de chama a pressão constante.....	48

4.1.5. Temperatura adiabática de chama a volume constante.....	49
4.1.6. Energia libertada.....	50
4.2. Discussão de resultados.....	51
5.1. Conclusões finais.....	57
5.2. Limitações e trabalhos futuros.....	57



# Lista de Figuras

Figura 1 - Motor atmosférico criado por Otto e Langen (a); primeiro motor a 4 tempos criado por Otto (b), adaptado de [3].....	6
Figura 2 - Esquema de um sistema de pistão, biela e cambota de um motor de combustão interna, adaptado de [5].....	7
Figura 3 - Diferentes configurações de motores de combustão interna, adaptado de [5].....	8
Figura 4 - Esquema de um motor de combustão interna alternativo, adaptado de [1].....	10
Figura 5 - Os 4 tempos de funcionamento de um motor que funciona segundo o ciclo Otto, adaptado de [7].....	11
Figura 6 - Gráfico P-V do ciclo Otto teórico, adaptado de [7].....	13
Figura 7 - Gráfico P-V do ciclo Otto real/indicado, adaptado de [7].....	14
Figura 8 - Esquema simplificado de uma Unidade Eletrônica de Comando (UEC), adaptado de [13].....	21
Figura 9 - Diagrama em corte de um injetor, adaptado de [13].....	22
Figura 10 - Injeção eletrônica PFI, adaptado de [5].....	24
Figura 11 - Diagrama de um motor que possui injeção eletrônica GDI, adaptado de [13].....	25
Figura 12 - Tipos de aerossóis criados num motor com injeção GDI, adaptado de [13].....	26
Figura 13 - Gráfico das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de $\text{CH}_4$ .....	44
Figura 14 - Gráfico da fração molar seca de $\text{H}_2$ em função da fração molar seca de $\text{CO}$ para o caso da combustão de $\text{CH}_4$ .....	44
Figura 15 - Gráfico das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de $\text{H}_2$ .....	45
Figura 16 - Gráficos das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de uma mistura composta por 1 mol de $\text{H}_2$ e 1 mol de $\text{CH}_4$ .....	46
Figura 17 - Gráfico da fração molar seca de $\text{H}_2$ em função da fração molar seca de $\text{CO}$ para o caso da combustão de uma mistura composta por 1 mol de $\text{H}_2$ e 1 mol de $\text{CH}_4$ .....	46
Figura 18 - Gráfico das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de uma mistura composta por 1 mol de $\text{H}_2$ e 0,002 mol de $\text{CH}_4$ .....	47
Figura 19 - Gráfico da fração molar seca de $\text{H}_2$ em função da fração molar seca de $\text{CO}$ para o caso da combustão de uma mistura composta por 1 mol de $\text{H}_2$ e 0,002 mol de $\text{CH}_4$ .....	47
Figura 20 - Gráfico da temperatura adiabática de chama a pressão constante dos casos em estudo.....	48
Figura 21 - Gráfico das temperaturas adiabáticas de chama a volume constante dos casos em estudo.....	49
Figura 22 - Gráfico da energia libertada na combustão dos casos em estudo.....	50
Figura 23 - Gráfico de comparação entre a fração molar seca de $\text{H}_2$ em função da fração molar seca de $\text{CO}$ dos fumos resultantes da combustão de $\text{CH}_4$ e da combustão de uma mistura composta por 1 mol de $\text{H}_2$ e 1 mol de $\text{CH}_4$ .....	52
Figura 24 - Gráfico de comparação entre a fração molar seca de $\text{H}_2$ em função da fração molar seca de $\text{CO}$ dos fumos resultantes da combustão de $\text{CH}_4$ , da combustão de uma mistura	

composta por 1 mol de H <sub>2</sub> e 1 mol de CH <sub>4</sub> e da combustão de uma mistura composta por 1 mol de H <sub>2</sub> e 0,002 mol de CH <sub>4</sub> .....	53
Figura 25 - Gráfico de comparação entre as temperaturas adiabáticas de chama pressão constante e volume constante para os casos em estudo.....	54
Figura 26 - Gráfico do rácio entre a energia libertada na combustão de CH <sub>4</sub> e a combustão de H <sub>2</sub> .....	55



# Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do hidrogénio e do metano, adaptado de [16][17][19][20]..... 28



# Acrónimos e Símbolos

## Lista de Acrónimos

ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
P.Porto	Instituto Politécnico do Porto
PFI	<i>Port Fuel Injection</i>
GDI	<i>Gasoline Direct Injection</i>
PMS	Ponto Morto Superior
PMI	Ponto Morto Inferior
VPMS	Volume no Ponto Morto Superior
VPMI	Volume no Ponto Morto Inferior
NO <sub>x</sub>	Óxidos de azoto
H	Hidrogénio
C	Carbono
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Gasolina
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Gasóleo
CH <sub>4</sub>	Metano
O <sub>2</sub>	Molécula de oxigénio
N <sub>2</sub>	Molécula de nitrogénio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H <sub>2</sub> O	Molécula de água
OH	Hidróxido
CO	Monóxido de carbono
NO	Óxido nítrico
UEC	Unidade Eletrónica de Comando
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
H <sub>2</sub>	Molécula de hidrogénio
HC	Hidrocarbonetos
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
NH <sub>3</sub>	Amoníaco
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i>
O	Oxigénio
N	Nitrogénio
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Isooctano

## Lista de Símbolos

$m$	Massa	kg
$P$	Pressão	Pa
$V$	Volume	$m^3$
$T$	Temperatura	$^{\circ}C$ ou K
$N$	Número de moles	Mol ou kmol
$R_u$	Constante universal de gases perfeitos	J/kmol.K
$R$	Constante específica do gás	J/kmol.K
$M$	Massa molar	Kg/kmol
$X_i$	Fração molar da espécie química $i$	
$Y_i$	Fração mássica da espécie química $i$	
A/C	Razão ar-combustível	
$\Phi$	Riqueza	
$G$	Energia livre de Gibbs	J
$S$	Entropia	J/K
$\bar{g}_{i,T}$	Função de Gibbs da espécie química $i$ a temperatura T	kJ/kmol
$\bar{g}_{i,T}^{\circ}$	Função de Gibbs da espécie química $i$ a temperatura T e a pressão atmosférica	kJ/kmol
$P_i$	Pressão parcial da espécie química $i$	Pa
$P^{\circ}$	Pressão atmosférica	Pa
$K_p$	Constante de equilíbrio	
$\Delta G^{\circ}_T$	Estado padrão da variação da função de Gibbs	kJ/kmol
PCI	Poder Calorífico Inferior	kJ/kmol
$n_i$	Número de moles da espécie química $i$	Mol ou kmol
$T_{\text{explosão}}$	Temperatura no fim do tempo de explosão	K
$T_{\text{compressão}}$	Temperatura no fim do tempo de compressão	K
$T_{\text{admissão}}$	Temperatura de admissão	K
$\rho$	Taxa de compressão	
$k$	Expoente da politrópica	
$c_v$	Calor específico a volume constante	kJ/kg.K
$c_p$	Calor específico a pressão constante	kJ/kg.K
$R_{\text{ar}}$	Constante específica do ar	J/kmol.K
$T_{\text{média}}$	Temperatura média entre a temperaturas do fim do tempo de compressão e do fim do tempo de explosão	K
$P_{\text{fumos}}$	Pressão parcial dos fumos	Pa
$P_{\text{compressão}}$	Pressão no fim do tempo de compressão	Pa

$T_{\text{adiabática}}$	Temperatura adiabática de chama	K
$P_{\text{admissão}}$	Pressão de admissão	Pa
$X_i^{\text{seca}}$	Fração molar seca	
$E$	Energia	kJ
$H_{\text{reagentes}}$	Entalpia dos reagentes	kJ/kmol
$H_{\text{produtos}}$	Entalpia dos produtos	kJ/kmol
$\bar{h}_i^o$	Entalpia da espécie química $i$ a pressão atmosférica	kJ/kmol
$U_{\text{reagentes}}$	Energia interna dos reagentes	kJ
$U_{\text{produtos}}$	Energia interna dos produtos	kJ
$u_i$	Energia interna da espécie química $i$	kJ



# 1. Introdução

Este capítulo inicia-se com um enquadramento do tema, seguindo-se com a apresentação dos objetivos da presente dissertação. Posteriormente, apresenta-se a metodologia utilizada, e finaliza-se com a apresentação da estrutura do relatório.

## 1.1. Enquadramento

Desde a Revolução Industrial que o ser humano utiliza em grande escala os combustíveis fósseis. A utilização dos combustíveis fósseis para produção de energia trouxe enormes benefícios e, permitiu uma evolução tecnológica, económica e social excepcional. Apesar das suas grandes vantagens, existe uma desvantagem que tem um impacto de proporções gigantescas. O uso dos combustíveis fósseis tem graves implicações ambientais. Datando da época da Revolução Industrial para os dias de hoje, verificou-se um aumento exponencial do uso dos combustíveis fósseis, causando uma enorme dependência para a vasta maioria da população do planeta Terra, resultando, conseqüentemente, num aumento colossal dos níveis de poluição.

Atualmente, tem-se vindo a agravar uma crise energética e uma crise ambiental. Os combustíveis fósseis estão cada vez mais escassos, causando graves instabilidades políticas e económicas em todo o mundo, especialmente nas regiões de onde são extraídos. As recentes guerras têm vindo a intensificar a crise energética. Os níveis de poluição estão cada vez mais perto de alcançar o ponto de não retorno, colocando em risco a existência de todos os seres vivos do nosso planeta. Em consequência destas crises, é necessário descobrir e estudar métodos alternativos de produção de energia que permitam a implementação de um desenvolvimento sustentável.

Os motores de combustão interna, desde a sua criação até aos dias atuais, auxiliam a evolução do ser humano, sendo a esmagadora maioria utilizados na área dos transportes. A grande desvantagem dos motores de combustão interna é o facto de utilizarem combustíveis fósseis, pois queimam combustíveis como gasolina, gásóleo, metano, etc., resultando em emissões nocivas pelo escape. Nos últimos anos, tem havido um foco para reduzir as emissões da indústria automóvel, pois é uma indústria que, até recentemente, sempre utilizou motores de combustão interna. Com a finalidade de reduzir o impacto ambiental, têm sido implementadas medidas para incentivar a utilização de combustíveis alternativos, reduzindo assim efetivamente as emissões de poluentes para a atmosfera.

## Introdução

Com vista a reduzir drasticamente as emissões dos motores de combustão interna, iniciou-se a investigação do hidrogénio como combustível alternativo. Vários fabricantes do setor automóvel já iniciaram a sua investigação sobre os efeitos da utilização do hidrogénio como combustível único, tal como a utilização do hidrogénio juntamente com outros hidrocarbonetos. O uso de hidrogénio como combustível alternativo ainda necessita de uma investigação mais extensa, de maneira a serem reduzidas ao máximo as emissões nocivas do escape, assim como permitir a utilização eficaz do hidrogénio. É sobre este tema que a dissertação incide, pretendendo-se contribuir para a investigação do hidrogénio como combustível alternativo nos motores de combustão interna.

## 1.2. Objetivos

O principal foco deste trabalho reside no estudo do processo de combustão do hidrogénio num motor de combustão interna que funciona segundo o ciclo Otto, onde se analisam os constituintes dos fumos, a temperatura adiabática de chama e a energia libertada. Esta mesma análise é feita para o caso da combustão de metano, comparando depois os resultados entre as duas situações. Para além disso, verificou-se também os efeitos causados à combustão do metano pela adição de hidrogénio, ou seja, fazer o estudo da reação de combustão de uma mistura composta por metano e hidrogénio.

## 1.3. Metodologia

Nesta dissertação, a metodologia utilizada é iniciada com uma revisão bibliográfica, com a finalidade de compreender o problema em estudo. Seguidamente, foi feito o modelo matemático para calcular as quantidades dos constituintes dos fumos, a temperatura adiabática de chama e a energia libertada, para as situações da combustão de hidrogénio, metano e uma mistura constituída por hidrogénio e metano. Finalmente, foram analisados os resultados obtidos e comparados entre si, de modo a serem retiradas conclusões relativamente ao trabalho efetuado.

## 1.4. Estrutura do relatório

Este relatório encontra-se dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo, é realizado um enquadramento do tema, estão definidos os objetivos principais, apresenta-se a metodologia utilizada e, evidencia-se como está estruturado o trabalho.

O segundo capítulo é referente à revisão bibliográfica, onde está recolhida a informação teórica pertinente relativa ao tema em estudo. Iniciou-se por abordar os motores de combustão interna, passando depois por apresentar as características do ciclo Otto, assim como se expõem alguns dos pontos mais relevantes do processo de combustão. Posteriormente, fala-se sobre a injeção eletrónica e, por fim, expõem-se as características do hidrogénio e o estado de arte da utilização do hidrogénio em motores de combustão interna.

No terceiro capítulo mostram-se os métodos utilizados para a obtenção dos resultados deste trabalho, onde estão explícitas todas as equações aplicadas para alcançar os resultados desejados.

No quarto capítulo estão apresentados os resultados obtidos, onde depois se realizou um comentário sobre cada resultado, assim como foi feita uma comparação entre todos os resultados de cada caso em estudo, tendo sido comentada também essa comparação.

Para finalizar, o quinto capítulo é onde estão colocadas as conclusões finais do trabalho desenvolvido, tal como são identificados alguns trabalhos a realizar no futuro.

## Introdução

## 2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo inicia-se com uma introdução aos motores de combustão interna, abordando a sua história e classificação. Após a introdução, apresentam-se as características do ciclo Otto. Dentro deste subcapítulo, fala-se também no ciclo Otto teórico e real/indicado. Em seguida, expõe-se a injeção de combustível abordando detalhadamente os tipos de injeção PFI e GDI. Finalmente, termina-se este capítulo apresentando as características do hidrogénio.

### 2.1. Introdução aos motores de combustão interna

#### 2.1.1. História

O objetivo de um motor de combustão interna é a produção de trabalho mecânico a partir da energia química presente num determinado combustível. Num motor de combustão interna, o fluido de trabalho consiste numa mistura de ar e combustível, transformando-se posteriormente nos fumos resultantes da combustão da mistura ar-combustível. O processo de combustão é realizado dentro do próprio motor, daí chamar-se motor de combustão interna, [1][2].

A energia libertada pela combustão de um combustível hidrocarboneto já é utilizada em motores caloríficos há cerca de dois séculos. Só cerca de meados do ano 1860 é que o motor de combustão interna começou a ser amplamente comercializado. Os primeiros motores tinham duas categorias: não compressão e atmosféricos, [1][3].

Os motores de não compressão pretendiam produzir potência em todos os cursos do pistão. Na primeira metade do curso do pistão era admitido gás de carvão e ar. Através de uma faísca iniciava-se a combustão, aumentando significativamente a pressão (até cerca de 4 atmosferas), fazendo ocorrer a expansão durante a segunda metade do curso do pistão. O ciclo era finalizado com o escape dos fumos. Estes motores eram muito pouco eficientes, apresentando eficiências de cerca de 5 por cento, [3].

No caso dos motores atmosféricos, a explosão resultante da combustão da mistura ar-combustível empurrava o pistão até uma distância suficiente para ser criado vácuo no interior do cilindro. A pressão atmosférica fazia com que o pistão subisse, sendo este o curso que gerava potência. Estes motores conseguiam alcançar eficiências de aproximadamente 16 por cento, [3].

No ano de 1867, numa exposição em Paris, Nikolaus Otto e Eugen Langen apresentaram o seu motor atmosférico, mostrado na Figura 1 (a). Após terem sido realizados testes de consumo de combustível, estes mostraram que este motor consumia menos de metade do combustível que os melhores motores de não compressão expostos. Exibindo um peso por volta de 1800 Kg e um coice semelhante a um canhão, este motor possuía eficiências térmicas de 11 por cento, [3].

Com o objetivo de diminuir as grandes desvantagens do peso excessivo e baixa eficiência térmica, Otto propôs um ciclo com 4 cursos do pistão: um curso para admissão, seguido de um curso de compressão, um curso de expansão e finalizando com um curso de escape. O curso de compressão consumia trabalho e o de expansão produzia trabalho. Cada curso do pistão é denominado de tempo, sendo assim este ciclo chamado de ciclo de 4 tempos. O primeiro motor de 4 tempos criado por Otto, Figura 1 (b), foi exibido em 1876. Este motor, apresentando a mesma potência do seu primeiro motor atmosférico criado com Langen, possuía um peso de cerca de 560 Kg e tinha um maior número de rotações por minuto, resultando em mais tempos de trabalho por minuto, tendo uma eficiência térmica de 14 por cento, [1][3].

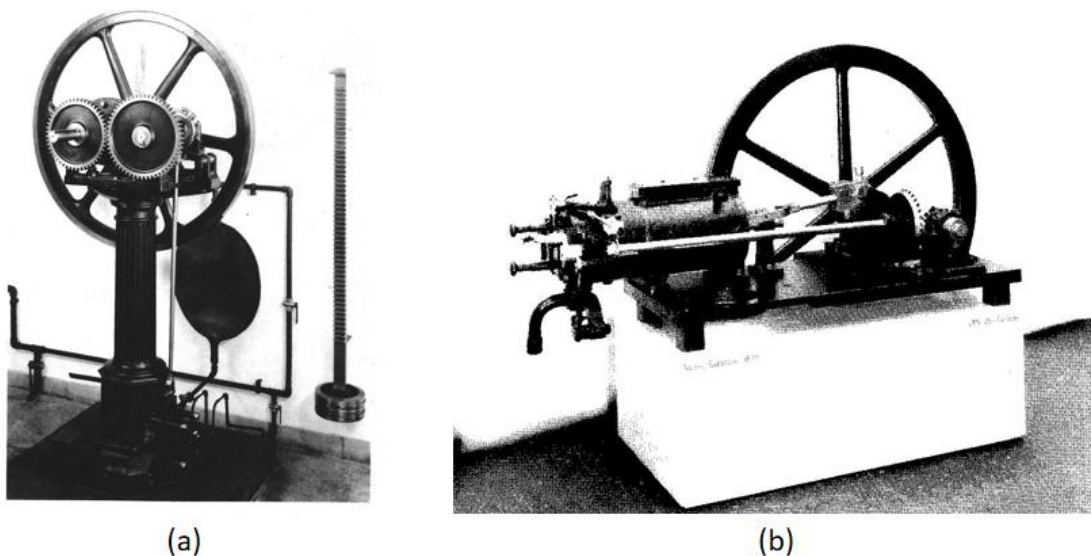


Figura 1 - Motor atmosférico criado por Otto e Langen (a); primeiro motor a 4 tempos criado por Otto (b), adaptado de [3]

A criação deste motor, denominado por motor silencioso, abriu as portas para a criação de novos motores de combustão interna. Entre os anos de 1877 e 1881 foram feitas patentes a descrever o ciclo de 2 tempos e, em 1892 foi produzido pela primeira vez um motor de compressão que funcionava segundo o ciclo termodinâmico Diesel, [3][4].

Os primeiros motores de combustão interna utilizavam combustíveis gasosos, como gás de carvão, hidrogénio, metano, etc. mas, em meados de 1880, as refinarias de óleo começaram a produzir gasolina e querosene em grande quantidade, [5]. A utilização de combustíveis líquidos influenciou em larga escala o desenvolvimento dos motores de combustão interna, [4].

### 2.1.2. Classificação dos motores de combustão interna

Os motores de combustão interna podem ser de dois tipos: rotativos ou alternativos. Neste trabalho apenas serão abordados os motores alternativos. Este tipo de motores é constituído por um êmbolo/pistão com movimento linear alternativo, que está ligado a um veio de manivelas, também designado usualmente pelo seu nome francês *cambota*, através de uma biela, como está representado na Figura 2. A *cambota* tem a função de transformar o movimento linear do êmbolo em movimento rotativo e vice-versa. O movimento linear do êmbolo é gerado por meio da combustão de uma mistura de ar e combustível, [6].

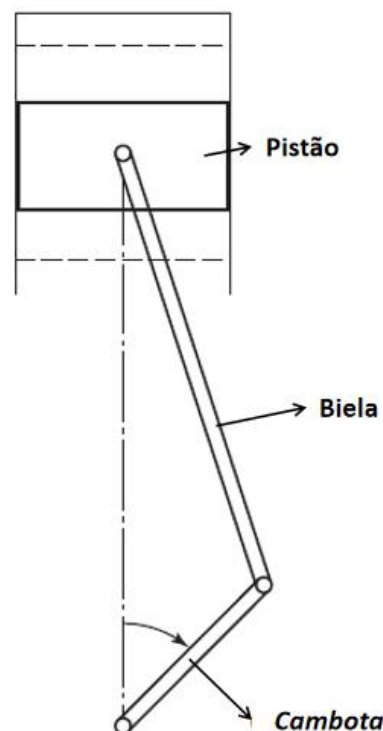


Figura 2 - Esquema de um sistema de pistão, biela e cambota de um motor de combustão interna, adaptado de [5]

Estes motores podem ser utilizados em diversas áreas com objetivos diferentes. Podem ser utilizados na indústria automóvel, ferroviária, aeronáutica e naval, assim como podem servir como fonte de energia, [1].

O número de cilindros que um motor possui, assim como a configuração dos mesmos, depende do equilíbrio do motor e do espaço disponível onde o motor vai ser colocado. Neste momento, os motores de combustão interna utilizados na indústria automóvel podem ter desde 1 a 16 cilindros, sendo que, no caso da indústria naval podem utilizar mais. A configuração mais comum é a configuração em linha, Figura 3 (a), seguida da configuração em V, Figura 3 (b). A configuração em W é semelhante à configuração em V, possuindo apenas mais uma linha de cilindros. Os cilindros podem também estar montados opostos horizontalmente, Figura 3 (c), sendo estes motores denominados de *boxer*. Uma configuração utilizada em aviões é a radial, Figura 3 (d), [5].

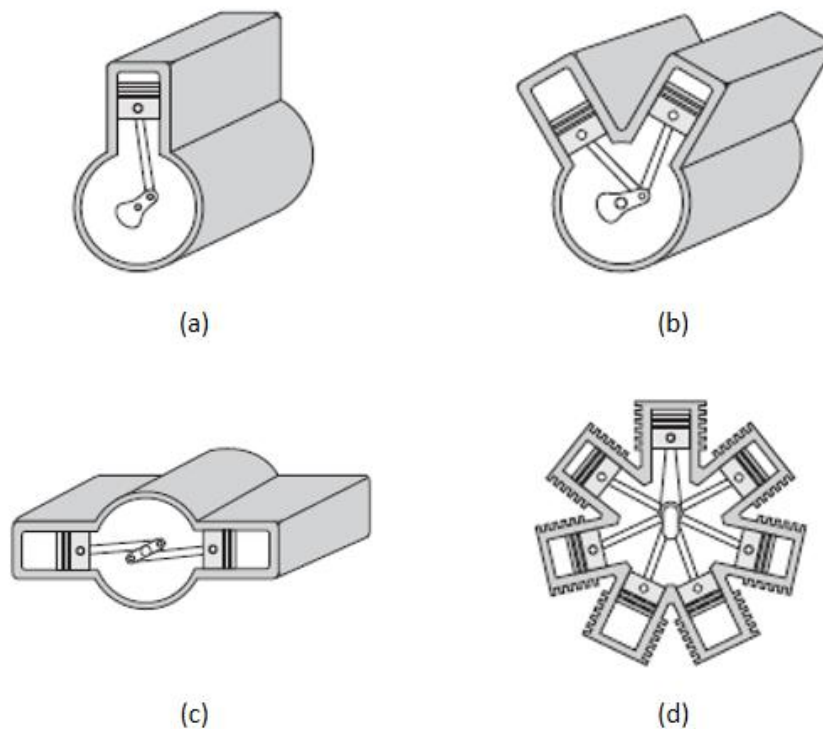


Figura 3 - Diferentes configurações de motores de combustão interna, adaptado de [5]

Os motores de combustão interna podem utilizar ciclos termodinâmicos de 4 ou 2 tempos. O número de tempos corresponde ao número de vezes que o êmbolo sobe ou desce dentro do cilindro durante 1 ciclo. Atualmente, a esmagadora maioria dos motores funcionam a 4 tempos, pelo que neste trabalho apenas são estudados os motores a 4 tempos, [6].

Os combustíveis utilizados em motores de combustão interna podem ser classificados como voláteis ou não voláteis, e podem encontrar-se no estado líquido ou gasoso. O facto de o combustível ser volátil ou não volátil, vai influenciar o método de como ele é injetado, [6].

A mistura de ar-combustível pode ser formada por 2 métodos, por carburação ou por injeção do combustível. A injeção pode ser feita mecanicamente ou eletronicamente, sendo que, para ambos os casos, o combustível pode ser injetado diretamente no cilindro ou no coletor de admissão, [6].

Um dos fatores mais importantes é o modo como a queima é iniciada. A queima pode ser iniciada por dois modos: por deflagração ou por detonação. No caso da deflagração, a mistura gasosa de ar e combustível entra em combustão através de uma faísca. Os combustíveis voláteis, como a gasolina ou combustíveis gasosos, são mais adequados para este caso. No processo de detonação, o combustível é pulverizado sobre o ar comprimido, que se encontra a uma temperatura e pressão elevadas, resultando na combustão da mistura. Idealmente, todos os pontos da mistura entram em combustão ao mesmo tempo. Para o caso da detonação, são utilizados combustíveis pouco voláteis, como por exemplo o gasóleo, [6].

Todos os motores de combustão interna necessitam de possuir um sistema de refrigeração, de modo que as peças metálicas que constituem o motor não sofram nem alterações metalúrgicas nem alterações prejudiciais das dimensões, o que seria catastrófico para o motor. A refrigeração pode ser realizada com ar atmosférico, ou com fluido líquido, como água, que se desloca em circuito, passando pelo motor e absorvendo parte do calor produzido no mesmo; esse fluido rejeita esse calor por meio de um radiador, [6].

## 2.2. Ciclo Otto

A maior parte dos motores de combustão interna alternativos funciona segundo o ciclo de 4 tempos. Este tipo de motores, quando usa combustíveis voláteis, geralmente, funciona segundo o ciclo termodinâmico chamado ciclo Otto. Um ciclo termodinâmico consiste no conjunto de evoluções termodinâmicas consecutivas que um determinado fluido, chamado de fluido de trabalho, sofre, sendo que, os estados termodinâmicos desse fluido são iguais no início e no fim do ciclo, [7].

Este ciclo foi denominado de ciclo Otto, devido ao motor criado por Nikolaus Otto e Eugen Langen, que funcionava segundo este ciclo. Era um motor estacionário que queimava combustíveis gasosos, cujo objetivo era acionar máquinas em fábricas. Apesar disto, não foi Otto que desenvolveu o conhecido ciclo Otto. Este ciclo foi estudado e patenteado por um engenheiro químico francês chamado Alphonse Beau de Rochas. O engenheiro químico patenteou este ciclo em 1862, onde enunciou os 4 princípios fundamentais para que os motores que funcionassem segundo este ciclo atingissem eficiências máximas. Os 4 princípios que ele enunciou foram:

- Máximo volume de um cilindro com um mínimo de área lateral, [1];
- Aumento do número de tempos de trabalho do motor, ou seja, maior velocidade de funcionamento, [1];
- Máxima pressão no início da expansão, [1];
- Máxima expansão possível, [1].

Como já foi referenciado, os motores alternativos são constituídos por um êmbolo que está conectado a um veio de manivelas por meio de uma biela, sendo que, o que faz com que este sistema se movimente seja a combustão de uma mistura de ar e combustível. Esta mistura entra por uma válvula e, após a combustão, sai do cilindro por outra válvula. A válvula por onde é introduzida a mistura é denominada válvula de admissão e, a válvula por onde são expulsos os fumos resultantes da combustão, é designada por válvula de escape. De modo a estudar estes motores é necessário saber duas posições que o pistão alcança. Quando o pistão está na sua posição mais elevada, diz-se que está no Ponto Morto Superior (PMS). Quando ele se localiza no seu ponto mais inferior, diz-se que está no Ponto Morto Inferior (PMI). Na Figura 4 está um esquema de um motor alternativo onde estão marcados os pontos PMS e PMI assim como a localização das válvulas.

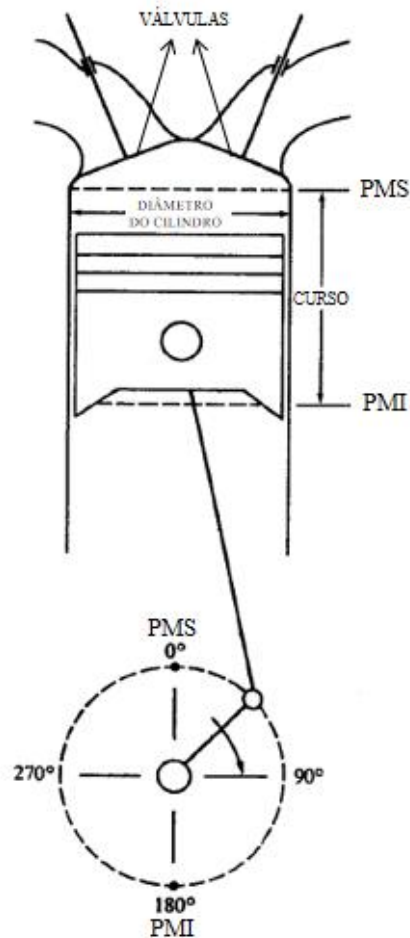


Figura 4 - Esquema de um motor de combustão interna alternativo, adaptado de [1]

O ciclo inicia-se quando a biela e o veio de manivelas estão alinhados, mas não sobrepostos, o que quer dizer que o pistão se encontra no PMS. Estando o pistão no PMS, a válvula de admissão é aberta e inicia-se a admissão da mistura reagente para dentro do cilindro. O pistão desce até ao PMI, quando a biela e o veio estão alinhados e sobrepostos, sempre com a válvula de admissão aberta. Ao chegar ao PMI a válvula de admissão fecha, acabando assim a admissão de mistura reagente. Durante todo o movimento de descida do pistão, desde o PMS até ao PMI, a pressão dentro do cilindro mantém-se constante e a um valor de cerca de uma atmosfera, [7]. Apesar da pressão se manter constante, a temperatura do ar admitido é maior do que a temperatura do ar ambiente, pois o ar admitido passa pelo coletor de admissão quente, [8]. Este movimento de 180° da *cambo*ta corresponde ao tempo de admissão, que é o equivalente ao 1º tempo do ciclo de 4 tempos, [7].

O 2º tempo é o tempo de compressão. O pistão começa no PMI e sobe até atingir o PMS. Durante todo o percurso do pistão ambas as válvulas estão fechadas. Estando então ambas as válvulas fechadas e o pistão com um movimento de subida, o volume da câmara de combustão diminui. Esta diminuição de volume vai resultar num aumento significativo de pressão. O valor da pressão atinge o seu pico quando o pistão está no PMS. Este aumento de pressão tem como consequência um aumento de temperatura considerável da mistura reagente, [7][8].

Com o pistão no seu ponto mais elevado, ambas as válvulas fechadas e a mistura totalmente comprimida, a vela de ignição liberta uma faísca. Esta faísca vai resultar na explosão instantânea da mistura reagente. Como a explosão dá-se instantaneamente, considera-se que o volume da câmara de combustão não sofre alteração. A mistura vai-se transformar em fumos e, tanto a pressão como a temperatura da câmara de combustão aumentam significativamente. É neste ponto que a temperatura e pressão atingem o seu valor máximo em todo o ciclo. Este aumento repentino de pressão vai fazer com que o pistão seja empurrado até ao PMI. Durante o movimento de descida, tanto a pressão como a temperatura diminuem. A este movimento do pistão desde o PMS ao PMI dá-se o nome de tempo de expansão, correspondente ao 3º tempo, [7][8].

Quando o pistão alcança o PMI no fim do tempo de expansão, a válvula de escape abre, mas, a válvula de admissão permanece fechada. Assim que a válvula de escape é aberta, grande parte dos fumos saem do cilindro para o coletor de escape, devido à grande diferença de pressão entre os mesmos. Esta saída inicial e parcial dos fumos é chamada de escape espontâneo. Durante este escape espontâneo considera-se que não há nenhuma alteração ao volume da câmara de combustão. O pistão começa então o seu movimento de subida desde o PMI ao PMS, expulsando forçadamente os fumos que não saíram durante o escape espontâneo, ocorrendo sempre a pressão igual à da atmosfera. A este movimento ascendente do pistão dá-se o nome de tempo de escape, que corresponde ao 4º tempo, [7][8].

Finalizado o 4º e último tempo, após a *cambota* efetuar duas revoluções e com o pistão no PMS, a válvula de escape é fechada e a válvula de admissão aberta, dando início a outro ciclo, [8]. A Figura 5 mostra os 4 tempos do ciclo Otto.

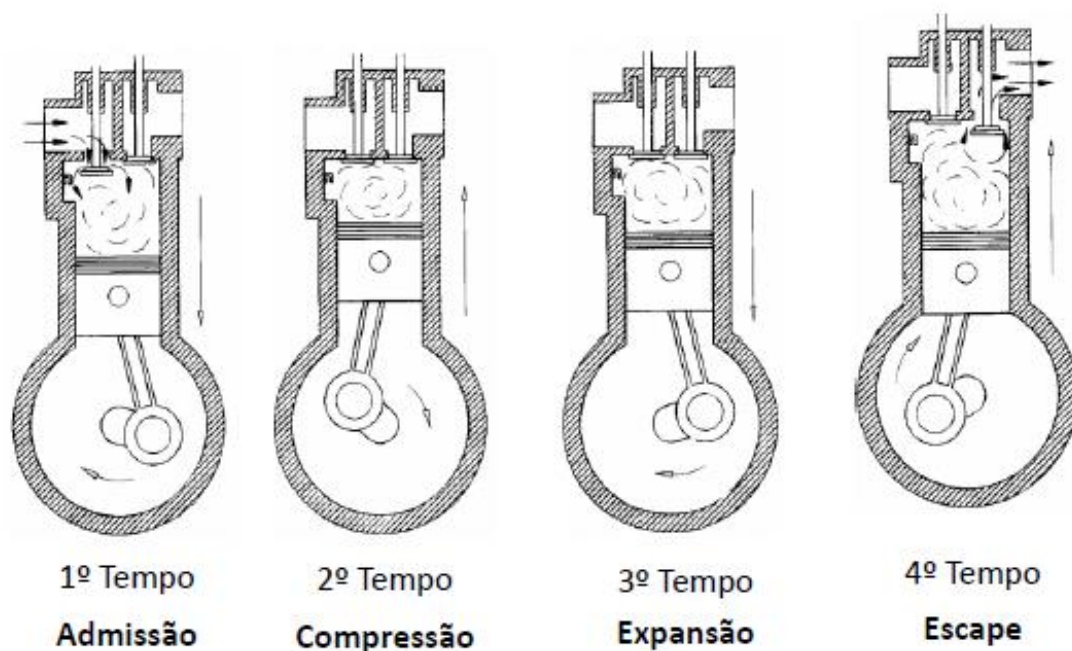


Figura 5 - Os 4 tempos de funcionamento de um motor que funciona segundo o ciclo Otto, adaptado de [7]

O ciclo Otto é o ciclo mais adequado para combustíveis líquidos voláteis (i.e. gasolina, metano, hidrogénio, etc), pois só com combustíveis voláteis se consegue garantir uma mistura homogénea de ar e combustível, [7].

### **2.2.1. Ciclo Otto teórico**

O estudo de um ciclo de um motor de combustão interna é um problema complexo que envolve uma quantidade enorme de variáveis. Estas variáveis surgem devido ao facto de estes ciclos, na realidade, não serem ciclos fechados. Isto quer dizer que o fluido de trabalho não opera segundo um ciclo termodinâmico, pois sofre diversas transformações físicas e químicas ao longo do ciclo, [7].

Para se conseguir estudar os ciclos que ocorrem nos motores de combustão interna, é necessário então criar um ciclo teórico. Os ciclos teóricos são ciclos que são fáceis de analisar e compreender, mas, quanto mais simples forem as suposições que se impõem, mais discrepantes são o motor real e o teórico, [9]. No ciclo Otto teórico consideram-se desprezáveis todas as perdas por atrito e calor, o que significa que as evoluções termodinâmicas sofridas pelo fluido de trabalho são reversíveis, [7].

Como consequência destes fatores ponderados desprezáveis, os valores da pressão e temperatura máximos, tal como a potência e rendimento térmico, terão um valor maior do que se verifica na realidade, [2].

Durante todo o decorrer do ciclo, considera-se que o fluido de trabalho é ar, assim como um gás perfeito. Como se sabe, o ar que é admitido no cilindro e os fumos resultantes da queima da mistura reagente têm propriedades diferentes. No entanto, para se realizar o estudo teórico considera-se que as propriedades do ar admitido e dos fumos são iguais, devido ao facto de ambos serem constituídos maioritariamente por azoto e, como já foi dito, para a situação teórica, o fluido de trabalho não sofre nenhuma alteração às suas propriedades termofísicas, [7].

A Figura 6 mostra um gráfico Pressão-Volume (ou Gráfico P-V) do ciclo Otto teórico. No eixo das abcissas, estão marcados dois pontos cruciais a saber, que são o Volume no Ponto Morto Superior, VPMS, e o Volume no Ponto Morto Inferior, VPMI.

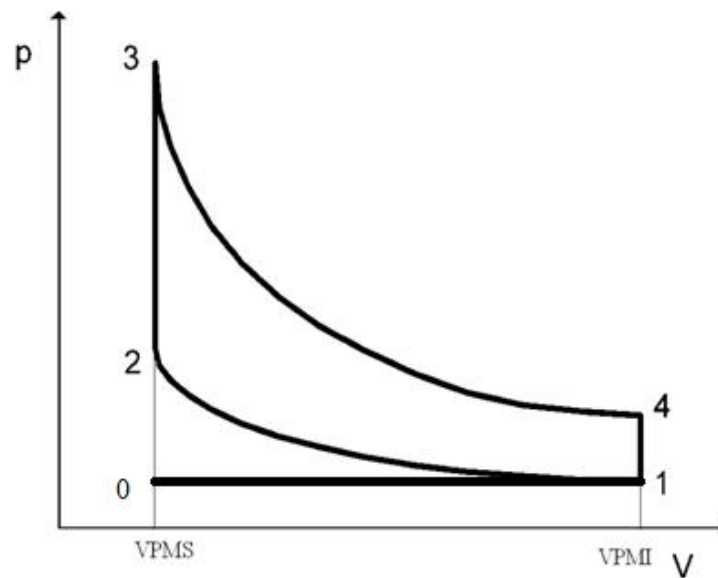


Figura 6 - Gráfico P-V do ciclo Otto teórico, adaptado de [7]

A admissão de ar é feita desde o ponto 0 ao ponto 1; a compressão desde o ponto 1 ao 2; a explosão, considerada instantânea, vai do ponto 2 ao 3; a evolução do ponto 3 ao ponto 4 é a expansão dos fumos; o escape espontâneo é dado pela evolução entre o ponto 4 e o ponto 1; finalmente o escape forçado vai desde o ponto 1 ao ponto 0.

Relativamente às transformações termodinâmicas, a admissão é considerada isobárica, mantém-se sempre no valor da pressão atmosférica; a compressão é adiabática e reversível, ou seja, isentrópica; a explosão, como se considera instantânea não varia o volume, por isso é isocórica; a expansão, tal como a compressão, é um processo isentrópico; o escape espontâneo dá-se no momento em que a válvula de escape abre, não havendo mudança de volume, sendo assim uma transformação isocórica; o último caso de escape forçado é isobárico, mantendo-se a uma pressão igual à pressão atmosférica, tal como acontece durante a admissão, [2][7].

### 2.2.2. Ciclo Otto real

Os ciclos reais, ao contrário dos ciclos teóricos, são ciclos abertos, nos quais o fluido de trabalho sofre alterações termodinâmicas irreversíveis. A composição do ar que entra é diferente do que sai. Quando se dá a combustão, a massa dos reagentes é igual à massa dos produtos, sendo alterada apenas a quantidade molar mas, na realidade, a massa antes e depois da combustão pode ser diferente, devido a perdas por fugas. Apesar dos ciclos serem diferentes, eles apresentam semelhanças, pois os motores são construídos de forma a reduzir as perdas energéticas, [7] [8].

O ciclo real pode também ser denominado por ciclo indicado, devido ao facto de o equipamento utilizado para obtenção dos valores num ciclo real se chamar indicador, [7].

A Figura 7 mostra o ciclo real/indicado Otto de um motor de combustão interna atmosférico. Observando a figura, é possível verificar que a abertura das válvulas de admissão é feita quase no fim do tempo de expulsão/escape. O ar admitido apresenta uma pressão inferior à pressão atmosférica, devido às perdas que o ar sofre durante o seu percurso até ao interior do cilindro. O ar que é admitido sofre perdas de carga ao passar pelo filtro de ar, pelo coletor de admissão e pela válvula de admissão. Estas perdas de carga resultam num menor enchimento do cilindro. Ao termos um menor enchimento, a massa de ar presente na mistura reagente é também menor. Como a razão entre a massa de ar e a massa de combustível é mantida num valor aproximadamente constante, uma menor massa de ar admitida vai resultar numa menor massa de combustível injetado. Estas perdas de carga no tempo de admissão vão resultar numa menor potência útil do motor, [7].

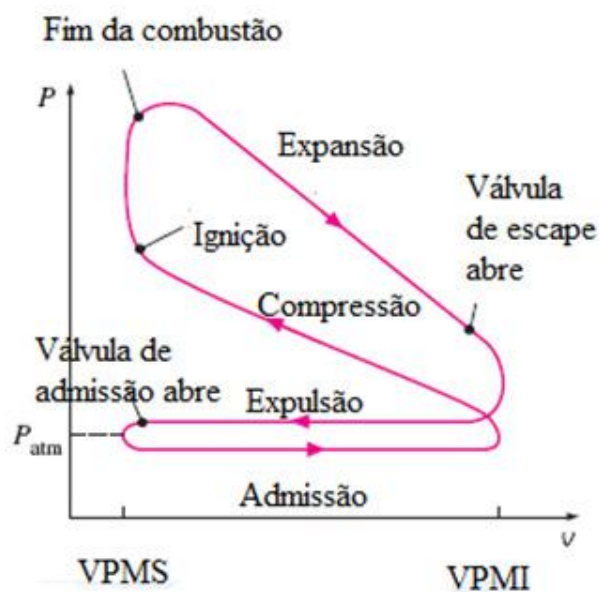


Figura 7 - Gráfico P-V do ciclo Otto real/indicado, adaptado de [7]

O eixo de excêntricos não permite uma abertura instantânea das válvulas. Devido ao facto de as válvulas de admissão não serem abertas instantaneamente, elas terão de começar a abrir antes do pistão chegar ao PMS, garantindo assim que a válvula está totalmente aberta quando o tempo de admissão se inicia, [8].

Quanto maior for a velocidade de escoamento do ar admitido, maior vai ser a sua inércia, o que resulta numa força contrária ao movimento normal de subida do êmbolo, aquando do tempo de compressão, o que pode levar a uma maior quantidade de ar fresco que entra no cilindro. Num caso de baixo regime, o ar tem pouca velocidade e inércia, podendo resultar numa saída de mistura fresca pela válvula de admissão quando o êmbolo inicia o seu movimento de subida. Desta forma, para se conseguir admitir a maior quantidade de ar possível e para aumentar a eficiência volumétrica, num caso de regime baixo, as válvulas fecham assim que o pistão inicia o seu movimento de subida; numa situação de rotações elevadas, o fecho das válvulas pode ser retardado. Assim sendo, o tempo de compressão não começa quando o pistão atinge o PMI, começando apenas quando a válvula de admissão é fechada, [7][8].

Durante o tempo de compressão, a temperatura do ar admitido e a temperatura das paredes do cilindro são diferentes. Isso significa que há trocas de calor entre os dois. Devido ao facto de haver troca de calor entre o ar de admissão e as paredes do cilindro e da mistura reagente ser viscosa, o tempo de compressão não é um processo isentrópico, pois não é adiabático nem reversível. Mesmo assim, como a compressão é feita num tempo muito reduzido, não há muitas trocas de calor entre o ar e as paredes, sendo costume desprezar-se estas trocas de calor, [7][9].

No tempo de explosão, o volume não é constante, pois o êmbolo continua em movimento, ao contrário do que se admite no ciclo teórico. O que se deseja, é que a pressão da explosão seja a mais elevada possível, ou seja, quando o êmbolo atinge o PMS. Como a combustão da mistura ar-combustível não é um processo instantâneo, a faísca é libertada ainda durante o tempo de compressão. A combustão é um processo progressivo, onde a chama se inicia num ponto e se vai espalhando progressivamente. O tempo que demora a ser feita a combustão varia consoante a composição do combustível, o tamanho e forma da câmara de combustão e pelas condições de operação do motor. A velocidade de rotação do motor é um dos fatores mais importantes a ter em consideração, [2][7][9].

Os valores de eficiência e potência são mais elevados quando o volume do instante em que se inicia a ignição, é igual ao volume do momento em que a combustão é terminada. Para evitar que ocorra detonação, o instante em que se lança a faísca pode ser adiantado, [9].

Os fumos produzidos durante o processo de combustão estão a temperaturas elevadíssimas, bastante superiores à temperatura das paredes do cilindro. Outra característica dos fumos é que eles são uma mistura gasosa viscosa, o que significa que há fricção entre as moléculas que constituem a mistura, resultando em perdas. Não só ocorre fricção na própria mistura, como também ocorre fricção entre os segmentos do pistão e as paredes do cilindro. Dito isto, o tempo de expansão não é um processo isentrópico. Tal como é o caso da compressão, o tempo de expansão é muito reduzido, pelo que, na prática, se despreza as trocas de calor entre os fumos e as paredes, [7].

Como já se viu, a válvula de admissão é aberta ainda durante o tempo de escape, estando ambas as válvulas de admissão e escape abertas, resultando na entrada de ar fresco simultaneamente com a saída dos fumos de escape. Isto significa que, dentro do cilindro, ar fresco e fumos coexistem. Há sempre uma quantidade de fumos que não sai do cilindro, o que resulta em vantagens e desvantagens. Quanto maior for a quantidade de fumos que permanece no cilindro, menor será a quantidade de mistura fresca, resultando em perdas de potência. Apesar disto, a presença de uma mistura de fumos e mistura reagente vai fazer com que a temperatura da explosão seja menor, diminuindo as emissões poluentes de óxidos de azoto (NOx), [2][7].

## 2.3. Combustão

A combustão é uma reação química entre um combustível e um oxidante, na qual há uma oxidação rápida do combustível resultando numa libertação controlada de calor e energia, [10][11]. Numa reação química, as ligações entre as moléculas dos reagentes são quebradas, sendo reestruturadas e formando os produtos, [12]. É a energia química das ligações entre as moléculas, ao ser destruída e reestruturadas, que é transformada em calor. Para o caso dos motores de combustão interna, os reagentes são a mistura de ar e combustível que é admitida e, os produtos, são os fumos formados pelo processo de combustão.

### 2.3.1. Mistura ar-combustível

A grande maioria dos combustíveis utilizados nos motores de combustão interna são hidrocarbonetos, líquidos ou gasosos. Os hidrocarbonetos têm uma constituição molecular composta por hidrogénio (H) e carbono (C). A fórmula química dos hidrocarbonetos é  $C_xH_y$ , onde  $x$  e  $y$  representam o número de átomos de carbono e hidrogénio, respetivamente, que constituem o hidrocarboneto concernente, [11]. Os hidrocarbonetos líquidos são comumente produzidos através de petróleo bruto, enquanto que os hidrocarbonetos gasosos são produzidos por meio de poços de gás natural. Alguns exemplos comuns de hidrocarbonetos líquidos são a gasolina ( $C_8H_{18}$ ) e o gasóleo ( $C_{12}H_{26}$ ), e de gasosos o metano ( $CH_4$ ), [12].

O ar admitido para o motor é geralmente considerado como um gás ideal, constituído, essencialmente, por uma mistura de 21% de oxigénio ( $O_2$ ), 79% de nitrogénio ( $N_2$ ) e humidade. Isto significa que, para cada mole de oxigénio, correspondem 3,76 moles de nitrogénio, [10][12].

Um gás ideal é um gás no qual se desprezam as ligações intermoleculares assim como o volume ocupado pelas moléculas. Estes gases apresentam equações de estado que mostram a relação entre a pressão,  $P$ , a temperatura,  $T$ , e o volume,  $V$ . As equações (1) e (2) são as equações de estado, [10].

$$PV = NR_u T \quad (1)$$

$$PV = mRT \quad (2)$$

A variável  $R$  é calculada através da equação (3).

$$R = \frac{R_u}{M} \quad (3)$$

, onde  $R_u$  é a constante universal de um gás e  $M$  é a massa molar do gás. A variável  $R_u$  tem um valor de 8315 J/kmol.K, [10].

A caracterização dos constituintes de uma mistura de um gás ideal é feita através das suas frações molares e mássicas. A fração molar de um constituinte  $i$ ,  $X_i$ , é determinada pela fração entre o número de moles desse constituinte  $i$ , e a soma do número de moles dos

constituintes da mistura, ou seja, o número de moles total da mistura, como mostra a equação (4), [10].

$$X_i = \frac{N_i}{N_i + N_1 + N_2 + \dots} = \frac{N_i}{N_{total}} \quad (4)$$

A fração mássica de um constituinte  $i$ ,  $Y_i$ , é calculada dividindo a massa do constituinte  $i$  pelo somatório das massas dos constituintes que formam a mistura, ou a massa total da mistura, como mostra a equação (5), [10].

$$Y_i = \frac{m_i}{m_i + m_1 + m_2 + \dots} = \frac{m_i}{m_{total}} \quad (5)$$

É de prever que, ao somar as frações molares ou mássicas de cada elemento que constitui a mistura gasosa, o resultado seja igual a 1, como apresentam as equações (6) e (7), [10].

$$\sum_i X_i = 1 \quad (6)$$

$$\sum_i Y_i = 1 \quad (7)$$

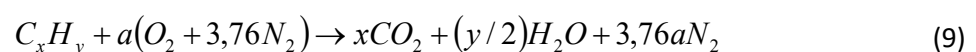
Um fator importante que quantifica a quantidade de combustível e ar da mistura de ar e combustível é a razão, ou rácio, ar-combustível. A relação ar-combustível, apresentada pela equação (8), é o quociente entre a quantidade mássica de ar que vai reagir com a correspondente quantidade mássica de combustível. Este quociente pode ser calculado utilizando os valores da massa de ar e combustível ou, pelo número de moles, relacionando-o com o valor da massa molar, [12].

$$A/C = \frac{m_{ar}}{m_{combustível}} = \frac{N_{ar}}{N_{combustível}} \left( \frac{M_{ar}}{M_{combustível}} \right) \quad (8)$$

### 2.3.2. Estequiometria

A combustão é designada por estequiométrica, ou completa, quando a quantidade de oxidante, neste caso ar, presente, é a suficiente para transformar todo o carbono e hidrogénio existentes no combustível em dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ), respetivamente. No caso de a quantidade de ar ser menor à quantidade estequiométrica, ou seja, numa situação de falta de ar, diz-se que a mistura é rica. Contrariamente, quando a quantidade de ar é maior do que a quantidade estequiométrica, correspondendo a uma situação de excesso de ar, diz-se que a mistura é pobre, [10][12].

A reação química estequiométrica de um hidrocarboneto é expressa como mostra a equação (9), [10]:



A razão ar-combustível estequiométrica é calculada através da equação (10), [10].

$$(A/C)_{estequiométrica} = \left( \frac{m_{ar}}{m_{combustível}} \right)_{estequiométrica} = \frac{4,76a}{1} \left( \frac{M_{ar}}{M_{combustível}} \right) \quad (10)$$

Um fator que indica se determinada mistura de ar-combustível é rica, pobre ou estequiométrica é a riqueza,  $\Phi$ . A riqueza é calculada através da razão entre o rácio ar-combustível estequiométrico e o rácio ar-combustível da mistura em questão, como está apresentado na equação (11), [10].

$$\Phi = \frac{(A/C)_{estequiométrica}}{(A/C)} \quad (11)$$

Quando  $\Phi > 1$ , a mistura ar-combustível é rica, o que quer dizer que há defeito de ar; a mistura é estequiométrica se  $\Phi = 1$ ; se  $\Phi < 1$  a mistura é pobre, ou seja, há excesso de ar, [10].

### 2.3.3. Equilíbrio químico

Em processos de combustão de elevada temperatura, as ligações entre as moléculas de um gás fragilizam e dissociam-se, dando origem a novas moléculas. O processo de combustão de um hidrocarboneto tem como produtos ideais dióxido de carbono, água, oxigénio e nitrogénio. Quando ocorre dissociação, geralmente forma-se hidrogénio ( $H_2$ ), hidróxidos (OH), monóxido de carbono (CO), óxido nítrico (NO), entre outros, [10][11].

Pode considerar-se que o equilíbrio químico é atingido quando é mínima a energia livre de Gibbs. Em termos termodinâmicos, a energia livre de Gibbs é definida pela equação (12), [10].

$$G = H - TS \quad (12)$$

Quando se está em equilíbrio, a função de Gibbs atinge o seu valor mínimo, como mostra a equação (13), [10].

$$(dG)_{T,P,m} = 0 \quad (13)$$

Para determinar a função de Gibbs de um determinado elemento  $i$ , utiliza-se a equação (14).

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln \left( \frac{P_i}{P^o} \right) \quad (14)$$

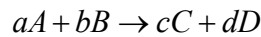
, onde  $\bar{g}_{i,T}^o$  representa a função de Gibbs a pressão atmosférica,  $P^o$  é o valor da pressão atmosférica, mais concretamente 1 atmosfera, e  $P_i$  é a pressão parcial, [10].

Para o caso de uma mistura de gases ideais, a função de Gibbs é calculada utilizando a equação (15).

$$G = \sum N_i \bar{g}_{i,T} = \sum N_i \left[ \bar{g}_{i,T}^o + R_u T \cdot \ln \left( \frac{P_i}{P^o} \right) \right] \quad (15)$$

, sendo  $N_i$  o número de moles do elemento  $i$ , [10].

Para medir a estabilidade de um gás perante a sua dissociação utiliza-se a constante de equilíbrio  $K_p$ . Quanto menor for o valor desta constante, maior é a estabilidade do gás. Se tivermos a seguinte equação química, [11],



, a constante de equilíbrio  $K_p$  é calculada utilizando a equação (16), [10][11].

$$K_p = \frac{\left( \frac{P_C}{P^o} \right)^c + \left( \frac{P_D}{P^o} \right)^d}{\left( \frac{P_A}{P^o} \right)^a + \left( \frac{P_B}{P^o} \right)^b} \quad (16)$$

A partir da constante de equilíbrio, é possível calcular a função de Gibbs para valores de pressão e temperatura constantes, através da equação (17) ou da equação (18), [10]

$$\Delta G_T^o = -R_u T \ln K_p \quad (17)$$

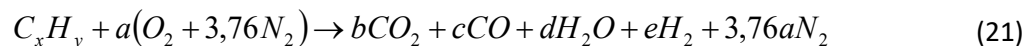
$$\Delta G_T^o = (c\bar{g}_{f,C}^o + d\bar{g}_{f,D}^o - a\bar{g}_{f,A}^o - b\bar{g}_{f,B}^o)_T \quad (18)$$

, podendo  $K_p$  ser calculado usando a equação (19) ou a equação (20), [10].

$$K_p = e^{\frac{\Delta G_T^o}{R_u T}} \quad (19)$$

$$K_p = e^{\frac{(c\bar{g}_{f,C}^o + d\bar{g}_{f,D}^o - a\bar{g}_{f,A}^o - b\bar{g}_{f,B}^o)}{R_u T}} \quad (20)$$

Para misturas pobres, o cálculo do balanço dos átomos presentes na equação é direto. Para o caso de misturas ricas, é necessário utilizar uma reação de equilíbrio para se chegar ao balanço atómico. A equação química da combustão de um determinado hidrocarboneto numa situação de mistura rica ( $\Phi > 1$ ) é, aproximadamente, dada pela equação (21), [10],



Uma das equações de equilíbrio mais utilizadas é da dissociação da água, equação (22), considerada a equação de equilíbrio I, [4].



A constante de equilíbrio para esta equação é calculada utilizando a equação (23), [10].

$$K_p^I = \frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^o}\right) + \left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right)}{\left(\frac{P_{CO}}{P^o}\right) + \left(\frac{P_{H_2O}}{P^o}\right)} = \frac{be}{cd} \quad (23)$$

## 2.4. Injeção de combustível

Uma mistura ar-combustível ótima fornece ao motor a potência necessária utilizando a menor quantidade de combustível possível, fazendo com que o motor funcione suavemente e fielmente. A quantidade de combustível a adicionar, de modo a se obter uma mistura de ar-combustível o mais otimizada possível, vai depender da velocidade e carga a que o motor está a funcionar, [1].

Enquanto que, numa situação de carga elevada, pretende-se utilizar todo o ar induzido para se alcançar a potência máxima, numa situação de carga parcial, o que se pretende é diluir a mistura ar-combustível. Quando o motor está em repouso/*ralenti*, a mistura precisa de ser estequiométrica ou rica, [1].

Os sistemas de injeção eletrónica substituíram os antigos sistemas de carburação. Um sistema de carburação está colocado antes do coletor de admissão e da borboleta do acelerador, [13]. Os carburadores produzem a mistura reagente por meio de um *venturi*, utilizando a velocidade do ar induzido para medir a quantidade de combustível a fornecer, [5]. Os sistemas de carburação têm como principais desvantagens a elevada perda de carga na admissão, criar más proporções de ar e combustível para os diferentes regimes do motor e poder dar origem a condensação nas paredes do coletor de admissão. Os sistemas de injeção eletrónica ultrapassam estas desvantagens. Outra das vantagens da injeção eletrónica é a sua construção simples, o que significa que são mais baratos de produzir relativamente aos carburadores, [13].

Os motores que possuem sistemas de injeção eletrónica permitem que entre uma maior quantidade de ar para o cilindro, quando comparado a um sistema a carburação. A quantidade de gasolina que é injetada é mais adequada, criando uma melhor mistura reagente, e isto acontece para qualquer regime de funcionamento. Estes dois fatores fazem com que os motores que possuem um sistema de injeção eletrónica tenham mais binário e potência do que um motor com carburador, [13].

Um dos componentes mais relevantes dos sistemas de injeção eletrónica é a Unidade Eletrónica de Comando (UEC), ou centralina, como é conhecida na gíria, pois ela é o cérebro de todo o sistema. Ela recebe informação dos restantes componentes e, conforme a informação que é recebida, irá dar a indicação aos injetores sobre a quantidade de gasolina a injetar assim como o momento no qual será injetada. A Figura 8 mostra um esquema simplificado do funcionamento da UEC, [13].

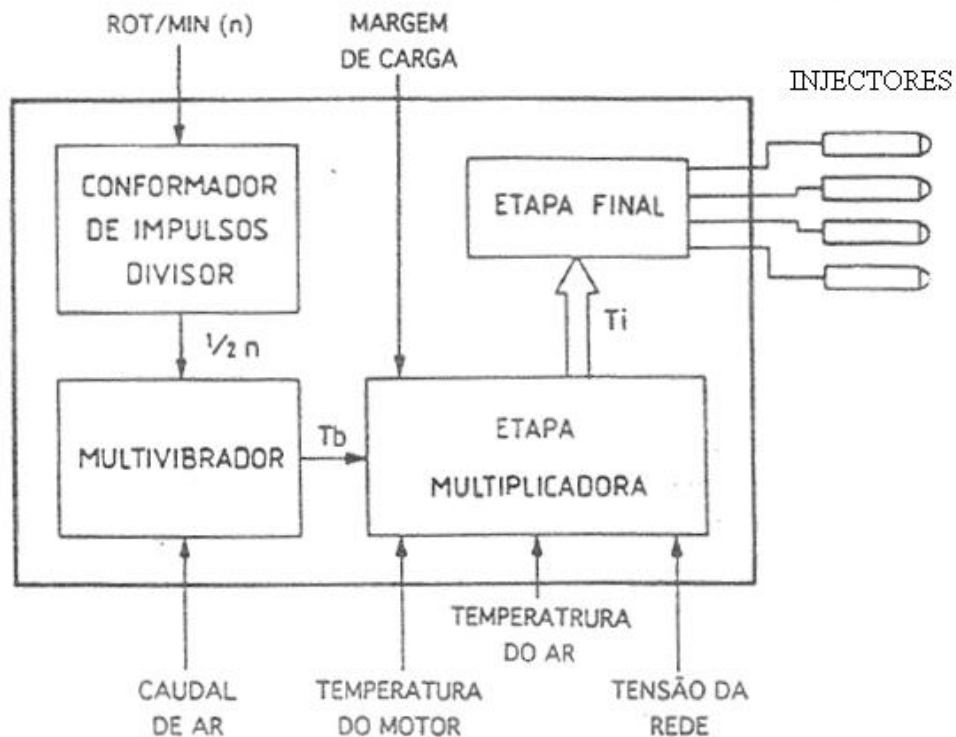


Figura 8 - Esquema simplificado de uma Unidade Eletrónica de Comando (UEC), adaptado de [13]

Como podemos observar, os valores de entrada na UEC são: velocidade de rotação do motor, a carga a que o motor está sujeito, o caudal mássico de ar, a temperatura do motor/líquido de refrigeração, a temperatura do ar e a tensão da rede, ou seja, a tensão proveniente da bateria. A partir de todos estes valores, a UEC vai calcular o tempo que os injetores deverão permanecer abertos, de modo a fornecer a quantidade correta de gasolina, assim como o momento no qual deverão ser abertos, [13].

Num motor que trabalhe segundo o ciclo Otto, é feita uma injeção a cada duas rotações da cambota. Como os motores que seguem o ciclo Otto funcionam segundo o ciclo termodinâmico de 4 tempos, ou seja, o pistão faz 2 movimentos de subida e 2 de descida, o conformador de impulsos divide o número de rotações por minuto por 2, enviando um sinal eletrónico por cada duas rotações da cambota, [13].

Através do valor do caudal mássico de ar e da velocidade de rotação da cambota, determina-se o tempo base de abertura dos injetores,  $T_b$ , ou seja, o momento no qual se abrem os injetores, [13].

Na etapa multiplicadora, é calculado o tempo que os injetores permanecem abertos, ou o tempo de injeção,  $T_i$ . Para chegar a este valor, é necessário saber a temperatura do motor, a temperatura do ar, a tensão da rede, a carga do motor e o tempo base de abertura dos injetores, [13]. A duração de abertura dos injetores é de tipicamente 1 a 10 milissegundos, [5].

De maneira a controlar a estequiometria da mistura e evitar que a combustão dê origem a produtos de reação poluentes, a UEC recebe informação sobre a quantidade de oxigénio presente nos fumos de escape através da sonda *lambda*, que é um sensor de oxigénio localizado no sistema de escape. A sonda *lambda* está localizada após o coletor de escape, permitindo obter a quantidade de oxigénio presente nos fumos de escape, indicando se a mistura queimada era pobre, estequiométrica ou rica, [13].

Outro dos componentes principais do sistema de injeção são os injetores, pois são eles que fornecem o combustível a cada cilindro. Os injetores podem ser acionados mecanicamente ou eletronicamente. A Figura 9 mostra duas vistas de corte de um injetor, sendo que na imagem da esquerda o injetor está fechado e na imagem da direita o injetor está aberto, [13].

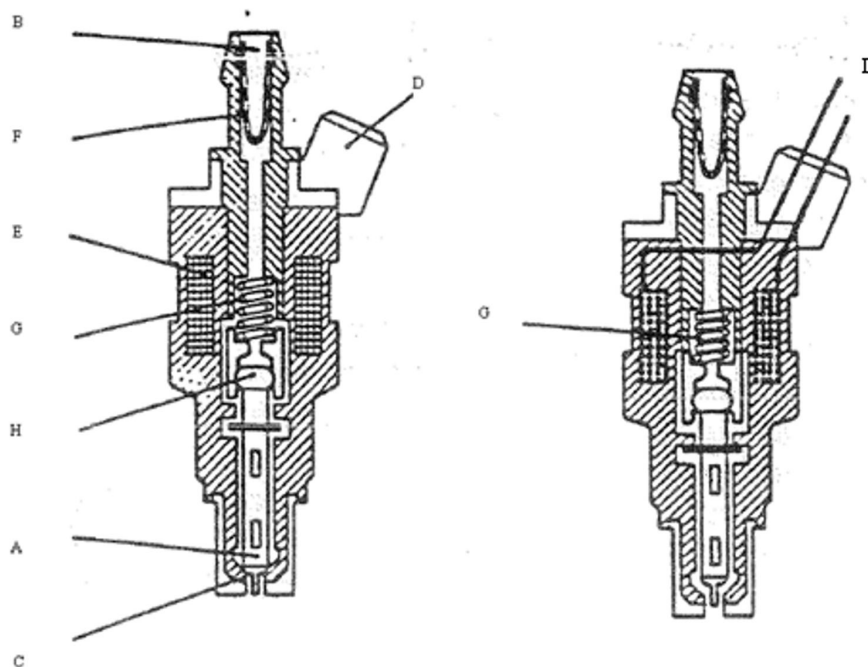


Figura 9 - Diagrama em corte de um injetor, adaptado de [13]

O combustível entra no injetor pela entrada B, sendo depois filtrado pelo filtro F. A UEC envia um sinal eletrónico pela ligação D, que vai criar um campo magnético no solenoide E, o que resultará na conseqüente subida do obturador A, devido a este possuir um núcleo ferromagnético, representado pela letra H. Para fechar o injetor, a UEC deixa de enviar corrente para a ligação D, o que faz com que deixe de haver um campo magnético e a mola G empurre o obturador A para a sede C, [13].

Preferencialmente, o combustível deve entrar no cilindro completamente evaporado, de forma a não criar filmes de combustível líquido nas paredes metálicas do coletor de admissão ou nas paredes do cilindro. Estes filmes de combustível líquido fazem com que a razão ar-combustível seja alterada descontroladamente, resultando numa quantidade de combustível injetado errada, [5].

### 2.4.1. Sistemas de injeção eletrônica PFI

Por volta dos anos 80 surgiu o sistema de injeção PFI, em inglês *Port Fuel Injection*, que é um sistema de injeção externa, o que quer dizer que a gasolina é injetada fora do cilindro, [13].

O combustível é injetado durante o tempo de admissão a uma pressão de cerca de 200-500 kPa, [5], e, é pulverizado diretamente na válvula de admissão, que está a uma temperatura elevada. A válvula irá ser arrefecida ao entrar em contacto com o combustível, resultando também numa vaporização do combustível, [5][8]. Como o tempo de abertura dos injetores é muito pequeno, o combustível tem de ser pulverizado em gotículas diminutas, de modo ao combustível ser vaporizado e para que haja mistura entre o ar e o combustível, [8].

Este sistema de injeção dá sempre origem a misturas reagentes homogéneas, independentemente do regime de funcionamento do motor. Uma mistura reagente homogénea significa que em todos os pontos do cilindro há um doseamento igual dos seus constituintes, [13].

Quando comparado com a carburação, o sistema de injeção PFI permite um melhor doseamento de combustível para qualquer regime de funcionamento do motor, diminui significativamente a condensação de gasolina nas paredes do coletor de admissão e aumenta o rendimento volumétrico. Este aumento de rendimento volumétrico deve-se ao facto de não haver perdas de carga durante o tempo de admissão. Outra vantagem do aumento do rendimento volumétrico é a conseqüente subida de pressão média do ciclo térmico, o que vai resultar num aumento de binário e potência do motor, [13].

Idealmente, no caso de um sistema de injeção do tipo PFI, a gasolina deve ser injetada como mostra a Figura 10, ou seja, no seio do ar, reduzindo a incidência com as paredes metálicas, de forma à gasolina não condensar nas paredes. Como há sempre alguma quantidade de combustível que entra em contacto com as paredes do coletor e do cilindro, assim como com as válvulas de admissão e o pistão, a quantidade de combustível que deve ser injetada, de maneira a manter as proporções mássicas da mistura reagentes ideais, tem de ser igual à quantidade de combustível que se vai misturar com o ar mais a quantidade de combustível que se condensa nas partes metálicas. A situação em que há maior condensação de gasolina nas paredes metálicas é quando o motor está frio, [13].

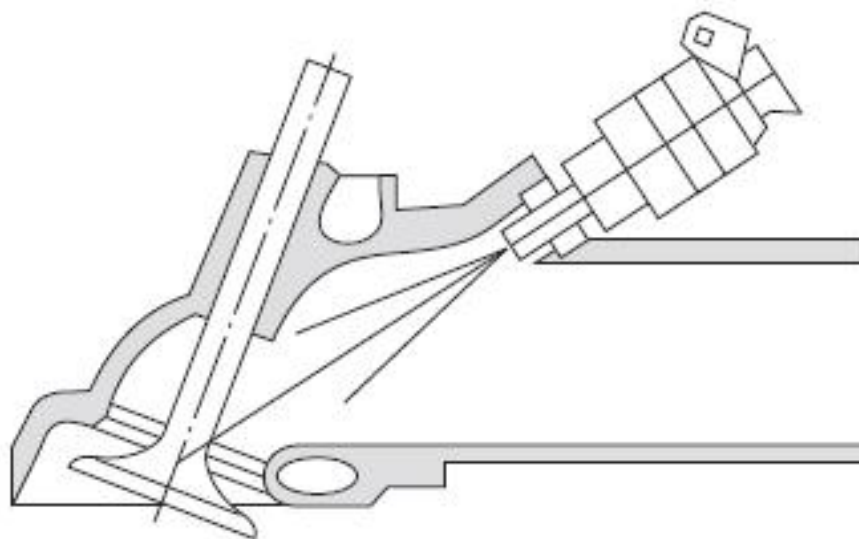


Figura 10 - Injeção eletrônica PFI, adaptado de [5]

A UEC corrige o tempo de abertura dos injetores para esta situação, adicionando ao tempo base de abertura dos injetores,  $T_b$ , um tempo de correção, para que seja injetada a quantidade de gasolina que vai condensar, [13].

Uma desvantagem do sistema de injeção PFI é a criação de uma película de combustível líquido nas válvulas de admissão, especialmente na situação de arranque a frio, que vai resultar no aparecimento indesejado de hidrocarbonetos nos fumos de escape, [13].

#### 2.4.2. Sistema de injeção eletrônica GDI

O sistema de injeção GDI, ou *Gasoline Direct Injection* em inglês, é um sistema de injeção interna, devido ao facto de a gasolina ser injetada diretamente no interior do cilindro. Este tipo de sistema de injeção apareceu em meados dos anos 90, [13].

O sistema GDI fornece uma quantidade de combustível mais constante, comparativamente ao sistema PFI. Este sistema necessita de utilizar injetores mais precisos e que pulverizem o combustível sob a forma de gotículas extremamente pequenas. O tempo de evaporação e de mistura é excepcionalmente curto, pois o combustível é injetado durante o tempo de compressão, [8]. O combustível é injetado com uma pressão a rondar os 300-1300 kPa, [5].

O sistema de injeção GDI apresenta as seguintes vantagens perante a carburação e o sistema PFI: menores emissões poluentes, maior rendimento volumétrico, menores consumos específicos, menores tempos de resposta do motor às solicitações do condutor e menor ruído, [13].

No sistema GDI, a injeção de gasolina diretamente no cilindro, vai fazer com que ela evapore no ar, fazendo com que este arrefeça, diminuindo o seu volume específico, permitindo a entrada de mais ar para o cilindro. Consequentemente, o rendimento volumétrico aumenta, [13].

A mistura reagente feita pelo sistema de injeção GDI pode ser estratificada ou homogénea. Uma mistura estratificada é rica junto à vela de ignição e pobre em todos os outros locais do cilindro, [13].

Uma característica dos motores com sistema de injeção GDI é o canal individual do coletor de admissão de cada cilindro estar dividido em dois, como mostra a Figura 11. No caso do motor funcionar a carga moderada ou baixa, um dos canais está fechado. Quando o motor está sujeito a cargas elevadas, o ar passa pelos dois canais, como está mostrado na imagem da esquerda da Figura 11, [13].

Outro aspeto importante visível na Figura 11 são as concavidades presentes na cabeça do pistão. A função e utilidade destas concavidades será explorada mais à frente.

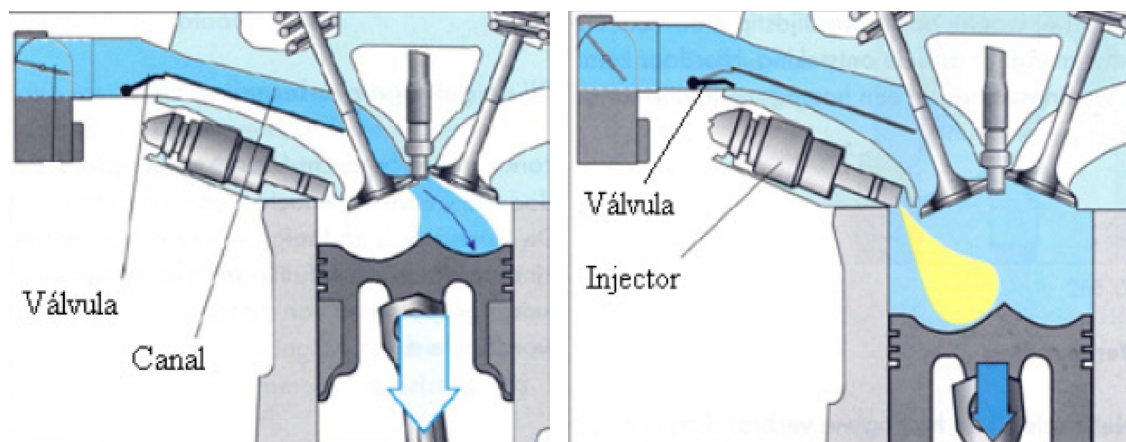


Figura 11 - Diagrama de um motor que possui injeção eletrônica GDI, adaptado de [13]

A mistura reagente, numa situação em que o motor funciona a carga elevada, pode ser homogénea, estequiométrica ou ligeiramente rica. Durante o tempo de admissão até ao momento pouco antes de se atingir o PMI, injeta-se a gasolina, o que vai fazer com que o ar arrefeça permitindo a entrada de mais ar para o cilindro, resultando também num aumento do rendimento volumétrico e diminuição da probabilidade de detonação. As concavidades na cabeça do pistão geram vórtices que vão criar uma mistura reagente com homogeneidade elevada. Neste tipo de situação, este sistema de injeção é mais económico que o sistema de injeção PFI, [13].

Nas situações em que o motor está sujeito a pouca carga, o ar passa apenas por um dos canais e, durante todo o tempo de admissão, apenas ar entra no cilindro. O combustível só é injetado no momento imediatamente antes de a vela soltar a faísca. Como a mistura reagente de ar e combustível só é criada pouco antes da faísca ser criada, apenas se comprime ar no tempo de compressão, negando por completo a probabilidade de haver detonação. Para esta situação, a mistura reagente criada pelo sistema de injeção GDI é estratificada, [13].

O sistema de injeção GDI pode criar uma mistura reagente estratificada de três modos: aerossol guiado, aerossol guiado pelas paredes ou aerossol guiado pelo ar. Estes três casos estão apresentados na Figura 12, [13].

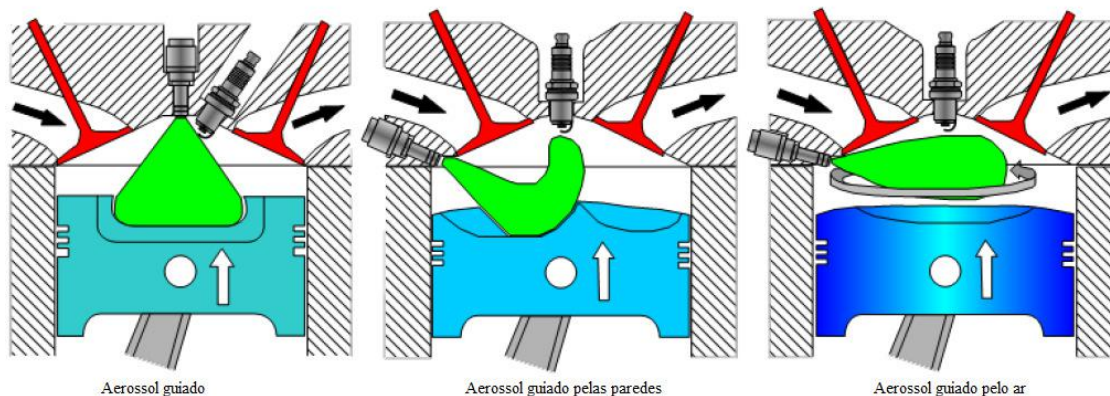


Figura 12 - Tipos de aerossóis criados num motor com injeção GDI, adaptado de [13]

No caso do aerossol guiado, há pouca condensação de combustível na cabeça do êmbolo e pouca sensibilidade ao escoamento de ar dentro do cilindro. O facto de haver pouca condensação de combustível resulta numa redução de hidrocarbonetos presentes nos fumos de escape. A pouca sensibilidade ao escoamento de ar permite a criação de uma mistura reagente bem estratificada. A maior desvantagem do aerossol guiado é a criação de depósitos de carbono na vela, [13].

Quando o aerossol é guiado pelas paredes, este é guiado em direção à vela de ignição, criando uma película de gasolina líquida no pistão, resultando em emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono nos fumos. Comparando com o caso de aerossol guiado, este caso consome uma maior quantidade de combustível, [13].

Na situação em que o aerossol é guiado pelo ar, o escoamento de ar conduz o aerossol para a vela, distanciando da cabeça do êmbolo. Nesta situação, o combustível não adere a nenhuma parte metálica, o que vai fazer com que as emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono sejam reduzidas. Ao comparar o aerossol guiado pelo ar com o guiado pelas paredes, o caso em que é guiado pelo ar tem menor consumo de combustível, [13].

## 2.5. Hidrogénio

Recentemente, a utilização de hidrogénio como combustível em motores de combustão interna tem sido uma das soluções para reduzir as emissões poluentes na indústria dos transportes. A adesão ao hidrogénio como combustível alternativo aos combustíveis fósseis ainda é diminuta, devido a alguns inconvenientes que necessitam de ser superados, tais como a sua produção e o seu armazenamento. Este subcapítulo é introduzido por uma breve história do hidrogénio, abordando-se depois as suas características, assim como a sua influência nos motores de combustão interna. Seguidamente, apresenta-se os tipos de combustão anormal causadas pela combustão do hidrogénio, onde depois são expostas as vantagens e desvantagens do tipo de injeção dos motores de combustão interna a hidrogénio. Posteriormente, fala-se sobre a utilização de uma mistura de hidrogénio e metano num motor de combustão interna, finalizando-se então com as alterações necessárias a realizar a um motor para poder utilizar hidrogénio como combustível.

### 2.5.1. Breve História

No início do século XVI, o alquimista Paracelsus verificou que, ao adicionar limalhas de ferro a ácido sulfúrico, eram criadas bolhas inflamáveis. Robert Boyle, em 1671, chegou ao mesmo resultado que Paracelsus. Só em 1776, é que o cientista britânico Henry Cavendish identificou o hidrogénio como sendo um elemento distinto. Através da reação química entre zinco e ácido clorídrico, Cavendish recolheu as bolhas de hidrogénio resultantes, onde posteriormente aplicou-lhes uma faísca, produzindo água, o que mais tarde levou à descoberta de que a água, na realidade, é constituída por hidrogénio e oxigénio, [14][15].

Em 1788, o químico francês Antoine Lavoisier, utilizando as descobertas de Cavendish, deu nome ao hoje conhecido hidrogénio, criado a partir do grego *hydro* e *genes*, que significa 'água' e 'nascer de', respetivamente, [14][15].

Em 1800, ao aplicar uma corrente elétrica à água, os cientistas ingleses William Nicholson e Sir Anthony Carlisle descobriram que eram produzidos gases de hidrogénio e oxigénio, sendo este processo denominado de eletrólise, [14][15].

Em 1838, o químico suíço Christian Friedrich Schoenbein, ao juntar gases de hidrogénio e oxigénio criou o efeito de célula de combustível, produzindo água e corrente elétrica. Através desta descoberta, Sir William Grove, em 1839 criou a primeira célula de combustível a hidrogénio, utilizando-a praticamente em 1845, [14][15].

Em 1900, o Conde Ferdinand von Zeppelin criou um dirigível no qual os seus balões utilizavam hidrogénio. Estes dirigíveis foram utilizados entre os anos 20 e 30. Desde 1937, com o acidente do Hindenburg, que incendiou extremamente rápido devido ao hidrogénio ser extremamente inflamável, que o hidrogénio tem uma conotação perigosa, [14][15].

Nos anos 20, Rudolf Erren, engenheiro alemão, converteu motores de combustão interna de veículos pesados de mercadorias e passageiros, assim como de submarinos, para utilizarem hidrogénio, ou mistura de hidrogénio, como combustível, [14].

Desde a sua criação em 1858, a NASA tem dado grandes contributos relativamente à utilização de hidrogénio, utilizando-o nos seus foguetões espaciais, [14][15].

Em 1988, a União Soviética converteu um dos 3 motores a jato do avião comercial Tupolev TU-154, para utilizar hidrogénio líquido. Esta versão foi chamada de TU-155, [14][15].

Como podemos verificar, desde a sua descoberta que o hidrogénio é amplamente utilizado.

### 2.5.2. Propriedades do hidrogénio e influência nos motores de combustão interna

O hidrogénio é o primeiro elemento da tabela periódica, simbolizado com o símbolo químico H e o seu átomo é constituído apenas por um eletrão e um protão. Maioritariamente, o hidrogénio encontra-se no estado gasoso consistindo em dois átomos de hidrogénio, sendo a sua fórmula química representada por H<sub>2</sub>. O hidrogénio gasoso é o elemento mais abundante do Universo, representando cerca de 75% da sua massa. Apesar disso, é

relativamente raro na Terra, pois o hidrogénio está maioritariamente combinado com outros elementos químicos. Um exemplo comum destas combinações é a sua aplicação com carbono, formando os hidrocarbonetos, [14][16].

O hidrogénio é um gás transparente, inodoro e insípido e, tal como a eletricidade, é um vetor energético. Pode ser obtido através da reforma catalítica, processo no qual se extrai o hidrogénio dos hidrocarbonetos, ou através da eletrólise da água. O processo de reforma catalítica tem menos gastos energéticos quando comparado com a eletrólise, pois é mais fácil retirar o hidrogénio dos hidrocarbonetos do que da água. No entanto, a eletrólise é um processo não poluente, pois a energia elétrica pode ser produzida por meios renováveis, ao contrário da reforma catalítica, que emite poluentes e consome combustíveis fósseis. Assim sendo, neste momento, a eletrólise da água é o processo mais limpo para produção de hidrogénio. Estes dois métodos de produção de hidrogénio são os mais comuns, havendo outros que ainda se encontram em fase de desenvolvimento, [16][17][18].

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas das propriedades mais importantes do hidrogénio, comparando-as com as propriedades do metano.

Tabela 1 - Propriedades do hidrogénio e do metano, adaptado de [16][17][19][20]

<b>Propriedade</b>	<b>Hidrogénio</b>	<b>Metano</b>
Fórmula química	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Massa molar (g/mol)	2,016	13,019
Massa volúmica (Kg/m <sup>3</sup> )	0,08	0,65
PCI (MJ/Kg)	119,9	50,02
Temperatura de autoignição (°C)	585	540
Velocidade da chama (m/s)	2,65 - 3,25	0,41
Distância de congelamento da chama (mm)	0,64	2,03
Limite de inflamabilidade (% vol.)	4 - 75	5 - 15
Energia mínima de ignição (mJ)	0,02	0,28
Temperatura de fusão (°C)	-260	-183
Temperatura de autoignição (°C)	585	540

Como podemos ver, em condições normais de temperatura e pressão, o hidrogénio apresenta um valor de massa volúmica extremamente reduzido, o que traz diversas desvantagens. Como já foi dito, a presença de hidrogénio na Terra é reduzida, resultante da sua baixa massa volúmica, pois este consegue atravessar a atmosfera terrestre facilmente. Por esta razão é que o hidrogénio necessita de ser produzido, seja através da extração de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água, [20][21].

O poder calorífico inferior (PCI) de um combustível, representa a quantidade de energia que é libertada quando sofre combustão e, o PCI do hidrogénio, é cerca de duas vezes superior ao do metano. Isto quer dizer que, por unidade de massa, o hidrogénio consegue libertar mais energia calorífica, mesmo quando comparado com outros combustíveis. No entanto, por unidade de volume é o contrário, devido, mais uma vez, à sua baixa massa volúmica. O hidrogénio em estado gasoso ocupa 848 vezes mais volume do que o hidrogénio em estado líquido. Para utilização em veículos é necessário um depósito de grande volume, de modo a obter-se uma autonomia satisfatória. Como é previsto, outro fator que demonstra a baixa energia libertada durante a combustão do hidrogénio, é a sua baixa massa molar pois, apesar de o seu PCI ser elevado, a sua reduzida massa não o permite libertar tanta energia quanto os outros combustíveis, [16][17].

A elevada temperatura de autoignição do hidrogénio, influencia a taxa de compressão, sendo que os motores que utilizem o hidrogénio como combustível possuem taxas de compressão mais elevadas. Quanto maior for a taxa de compressão do motor maior é a sua eficiência térmica. Outro aspeto da elevada temperatura de autoignição é que o hidrogénio não pode ser utilizado em motores de compressão, que funcionam segundo o ciclo Diesel, a não ser que seja utilizado num motor que funcione com um sistema de duplo combustível, como por exemplo hidrogénio e gasóleo, [16][20].

A chama produzida pela combustão de hidrogénio é invisível e, como o hidrogénio não possui moléculas de carbono, não há formação de depósitos de carbono ou fuligem. Apesar disso, as emissões de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) são elevadas. A propriedade do hidrogénio que resulta nas elevadas emissões de óxidos de azoto é a elevada velocidade de chama, pois irá resultar em temperaturas máximas do cilindro maiores, o que, conseqüentemente, aumenta as emissões de  $\text{NO}_x$ . Uma vantagem da elevada velocidade de chama é o facto do ciclo termodinâmico de um motor que funcione a hidrogénio ser mais próximo do ciclo teórico, [16][20].

A distância de congelamento de uma chama é a distância a partir da qual a chama é extinta. Se uma determinada passagem for menor do que a distância de congelamento, a chama não conseguirá atravessar essa passagem, sendo extinta. Como mostra a Tabela 1, a distância de congelamento de uma chama de hidrogénio é extremamente pequena. Isto significa que as chamas de hidrogénio queimam relativamente perto das paredes do cilindro, originando mais perdas por calor nas paredes. Estas maiores perdas de calor nas paredes vão causar uma diminuição da eficiência do motor, [16][19][10].

Os limites de inflamabilidade do hidrogénio, representada em percentagem volumétrica de hidrogénio no ar, são excecionalmente grandes. Isto significa que o hidrogénio pode entrar em combustão em vários níveis de misturas de ar-combustível, podendo ser utilizado em misturas pobres. Um motor que funcione com misturas pobres tem um menor consumo de combustível e as temperaturas no final da combustão são menores, resultando em menores emissões de poluentes. A desvantagem de utilizar misturas pobres é a menor potência debitada pelo motor. Como o hidrogénio é inflamável com baixas concentrações no ar, uma pequena fuga pode facilmente entrar em combustão, o que torna o hidrogénio perigoso. A

adicionar ao perigo de fugas é o facto de não possuir cheiro, dificultando a deteção atempada de qualquer fuga, [16][17][19].

O hidrogénio é facilmente inflamado, tendo uma energia de ignição mínima quase 15 vezes menor do que a do metano. A baixa energia mínima de ignição mais os elevados limites de inflamabilidade, permitem que o hidrogénio entre em combustão utilizando misturas pobres, [16][17].

Devido à sua temperatura de fusão e ebulição serem consideradas criogénicas, pois são inferiores a  $-73^{\circ}\text{C}$ , o seu armazenamento em estado líquido não é o mais adequado. Uma das hipóteses para o seu armazenamento é comprimindo-o, resultando num aumento de pressão que, conseqüentemente, irá permitir que seja armazenada uma maior quantidade de hidrogénio do que à pressão atmosférica. Uma das desvantagens da compressão é o seu elevado gasto energético. Outra opção é o armazenamento químico, no qual se mistura o hidrogénio com outros componentes químicos de maneira a formar, por exemplo, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Este ainda é um processo em fase de desenvolvimento, [16][21].

### **2.5.3. Combustão irregular de hidrogénio em motores de combustão interna**

Graças à sua baixa energia de ignição, aos seus limites de inflamabilidade, à baixa distância de congelamento da chama e da elevada velocidade de chama, pode facilmente ocorrer combustão anormal do hidrogénio num motor de combustão interna, resultando em potenciais danos graves no motor, ou até mesmo danos irreparáveis. Os tipos de combustão anormal mais prevalentes são a pré-ignição, detonação e a combustão da mistura ar-combustível no coletor de admissão, [22].

A pré-ignição ocorre quando a mistura ar-combustível entra em combustão durante o tempo de compressão, antes da vela libertar a faísca. O avanço do tempo da combustão vai resultar num aumento de pressão máximo significativo e num aumento da temperatura das paredes do cilindro. A pré-ignição é causada por pontos quentes dentro da câmara de combustão, tais como, velas e válvulas de escape a temperaturas elevadas, depósitos de carbono ou resíduos resultantes da combustão ocorrida em ciclos anteriores, que facilmente inflamam a mistura devido à baixa energia de ignição do hidrogénio. Em [22] observa-se que a energia mínima de ignição ocorre em misturas estequiométricas e perto da estequiometria. Isto significa que os motores de combustão interna a hidrogénio a trabalhar com misturas a rondar a estequiometria dificilmente escapam à ocorrência de pré-ignição, [17][22][23].

A situação na qual, após a chama resultante da combustão da mistura ar-combustível iniciar a sua propagação na câmara de combustão, é gerada uma outra chama, é denominada de detonação. Estas duas chamas chocam uma contra a outra, resultando num som característico, causando um aumento significativo da temperatura e pressão no cilindro, assim como um aumento de emissões poluentes e diminuição da *performance*. O choque entre as chamas dá também origem a oscilações adversas que podem danificar gravemente alguns componentes do motor, [22].

Outra situação indesejável, é quando a mistura fresca de ar e combustível que vai entrar no cilindro, durante o tempo de admissão, entra em combustão. Nestas situações, a baixa distância de congelamento da chama, assim como a elevada velocidade de chama, podem fazer com que a mistura localizada no coletor de admissão entre em combustão, podendo danificar componentes no coletor de admissão e condutas adjacentes. As causas para a mistura entrar em combustão prematuramente são as mesmas que na situação de pré-ignição. As consequências disto são as iguais à pré-ignição, fazendo um som característico, podendo haver danos permanentes nas condutas ligadas ao coletor de admissão assim como o próprio coletor de admissão, [22][23][24].

#### **2.5.4. Influência do tipo de injeção**

Como já foi evidenciado anteriormente, os motores de combustão interna atuais utilizam um de dois tipos de injeção, PFI ou GDI. No caso dos motores de combustão interna que utilizem hidrogénio como combustível, tanto a injeção PFI como a GDI podem ser utilizadas.

O tipo de injeção de hidrogénio mais estudado é do tipo PFI e, para realizar a modificação de um motor já existente de modo a poder funcionar a hidrogénio, é relativamente simples. Apenas é necessário alterar o depósito de combustível, o sistema de injeção, sendo que o tipo de injeção se mantém do tipo PFI, e realizar uma reprogramação à UEC. Apesar desta adaptação ser de fácil implementação, a injeção de hidrogénio PFI pode dar origem às situações de combustão anormal, referidas anteriormente, com relativa facilidade. De modo a não ocorrer combustão anormal e, para minimizar as emissões de  $\text{NO}_x$ , é necessário que sejam utilizadas misturas pobres, geralmente com riqueza abaixo de 0,5. No entanto, a utilização de misturas pobres resulta numa menor densidade energética, obtendo-se menos potência, [22][23][25].

No caso do sistema GDI, a probabilidade de ocorrer combustão no coletor de admissão é nula, pois o hidrogénio apenas é injetado durante o tempo de compressão, quando ambas as válvulas estão fechadas. Para este sistema de injeção, o momento em que se realiza a injeção é mais importante do que o momento de em que a faísca é libertada. Uma injeção prematura vai permitir ao hidrogénio misturar-se com o ar, formando uma mistura mais homogénea, enquanto uma injeção mais tardia dá menos tempo ao hidrogénio para se misturar com o ar, formando assim uma mistura estratificada. A pressão de injeção vai também influenciar a mistura entre o ar e o combustível, sendo que uma pressão maior melhora a mistura entre os dois. Uma mistura homogénea gera menos emissões de  $\text{NO}_x$ , o que não é o caso de uma mistura estratificada, pois há certas zonas da câmara de combustão que vão ter mais hidrogénio do que outras que, ao serem queimadas, vão resultar em maiores emissões de  $\text{NO}_x$ . A eficiência volumétrica é também superior quando comparada ao sistema PFI. Quando comparado ao sistema PFI, o sistema GDI permite obter densidades energéticas maiores, obtendo-se assim motores mais potentes e com eficiências volumétricas maiores, assim como tem menores emissões de  $\text{NO}_x$ . O maior desafio nos sistemas GDI é a criação de injetores capazes de aguentar a pressão e temperaturas extremas geradas durante a

combustão, pois para se conseguir injetar o hidrogénio na câmara de combustão, é preciso que ele seja injetado a uma pressão superior à da câmara de combustão, [22][23][25][26].

#### **2.5.5. Utilização de misturas de hidrogénio e metano em motores de combustão interna**

De forma a converter motores de combustão interna já existentes para utilizarem hidrogénio como combustível principal, são necessárias algumas alterações. Porém, é possível, e mais adequado, usar o hidrogénio como combustível secundário, adicionando-o aos combustíveis fósseis utilizados. Através deste método não é preciso realizar nenhuma modificação ao motor, permitindo ao mesmo tempo que seja feita uma transição dos combustíveis fósseis mais progressiva para a utilização de hidrogénio como combustível alternativo, [24].

Este caso de estudo foca-se na utilização de uma mistura de hidrogénio e metano. Segundo a literatura [25][27][28][29], a adição do hidrogénio a metano resulta numa redução significativa das emissões de CO<sub>2</sub>, CO e HC, assim como melhora a *performance* e eficiência térmica do motor, devido à velocidade de chama do hidrogénio ser elevada, resultando na combustão rápida da mistura. A utilização de injeção GDI de uma mistura parcialmente pré-misturada origina uma combustão estável e rápida. No entanto, quanto maior for a percentagem de hidrogénio na mistura, maiores serão as emissões de NO<sub>x</sub>, sendo que estas poderão ser grandemente reduzidas utilizando um sistema de recirculação de gases, ou sistema EGR, e/ou catalisador. Com baixas adições de hidrogénio ao metano, a elevada resistência à detonação do metano praticamente não sofre alterações.

Outra característica a realçar é que, a adição de metano a hidrogénio, melhora substancialmente a sua capacidade para ser armazenado em sistemas de armazenamento de compressão, [25].

#### **2.5.6. Alterações a realizar a um motor de combustão interna para poder utilizar hidrogénio**

Durante a fase de projeção de um motor de combustão interna que utilize o hidrogénio como combustível ou, na conversão de um motor já existente para utilizar uma mistura de hidrogénio com outro combustível, ou mesmo na conversão de um motor já existente para funcionar a apenas hidrogénio, é necessário ter em atenção como é que o hidrogénio influencia o funcionamento do motor. Não é possível converter diretamente um motor, por exemplo, a gasolina ou metano, para queimar hidrogénio. Nos próximos parágrafos estão expostas as adaptações necessárias a realizar detalhadamente, [24][25].

Para motores que utilizem hidrogénio ou mistura de hidrogénio com outro combustível, é fundamental que se utilizem velas de ignição frias. Estas velas de ignição são projetadas para dissipar o calor mais rapidamente, sendo assim imprescindível para evitar a ocorrência de combustão prematura da mistura ar-combustível. Um aspeto a ter em consideração é o

material da vela, pois não pode ser feita de um material que oxide na presença de hidrogénio, como por exemplo platina, [24][25].

Também para evitar que ocorram situações de combustão anormal, é preciso reduzir os pontos quentes dentro do cilindro. Para tal, algumas das possibilidades é o aumento do número de válvulas de admissão e escape; utilização de válvulas de escape refrigeradas; possuir mais passagens de anticongelante, melhorando o arrefecimento do motor; etc., [24][25].

O óleo de lubrificação precisa de ser especial para utilização em motores que utilizem hidrogénio, apesar de ainda não existir tal óleo. Um dos aspetos a ter em consideração é a maior concentração de água no bloco do motor, [24][25].

Tanto o bloco do motor como o *cárter* do óleo de lubrificação precisam de ser ventilados, de modo a evitar a acumulação de hidrogénio nos mesmos, [24][25].

No caso dos motores em fase de projeto, podem ser consideradas taxas de compressão o maiores possível, com a finalidade de aumentar a eficiência do motor. Ter em atenção que taxas de compressão muito elevadas não são desejáveis, pois as perdas de calor aumentam e a probabilidade de haver combustão anormal também aumenta, [25].

Por fim, é preciso ter em atenção o material que constitui o motor. Devido à reação de combustão, o hidrogénio dissociasse e ocorre absorção molecular para as superfícies metálicas. A presença de hidrogénio no material diminui a ductilidade do material do motor assim como o fragiliza. Isto não só afeta o motor como também afeta o depósito de armazenamento do hidrogénio e o sistema de distribuição do hidrogénio desde o depósito até ao motor, [24][25].

## Revisão Bibliográfica

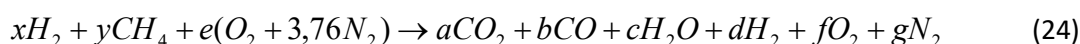
## 3. Métodos e Aplicação

Neste capítulo estão desenvolvidos os métodos utilizados na elaboração deste trabalho. Iniciou-se pelo equilíbrio químico, mostrando-se os cálculos necessários a realizar para se determinar a composição dos fumos resultantes da reação de combustão. O próximo passo foi apresentar os passos necessários para calcular a energia libertada durante a combustão. Por último, indicaram-se os métodos para calcular a temperatura adiabática de chama para os casos de pressão constante e volume constante.

### 3.1. Equilíbrio químico

Com o objetivo de realizar o estudo do processo de combustão de um motor de combustão interna, é preciso começar pelas equações de combustão. Neste trabalho foram estudadas as características da combustão de metano,  $CH_4$ , hidrogénio,  $H_2$ , e uma mistura de hidrogénio com metano.

Considerar-se-á que a equação química (24) representa, com elevado grau de aproximação, a queima da mistura referida.

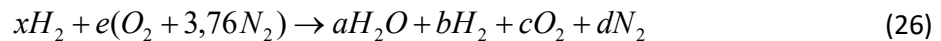


Os valores de  $x$  e  $y$  referem-se ao número de moles de hidrogénio e metano, respetivamente, que serão arbitradas consoante a situação que se pretende analisar. A incógnita  $e$  corresponde à quantidade de ar existente na mistura reagente. O valor de  $e$  é calculado utilizando a equação (25), onde  $e_1$  é o valor do ar na situação de estequiometria, que está dependente dos valores de  $x$  e  $y$ , e  $\%z$  representa a percentagem de excesso de ar ( $\Phi < 1$ ) ou defeito de ar ( $\Phi > 1$ ). A variável  $\%z$  irá tomar um valor positivo no caso de excesso de ar ou negativo no caso de defeito de ar.

$$e = e_1(1 + \%z) \quad (25)$$

Para o caso das incógnitas  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $f$  e  $g$ , elas são determinadas fazendo um sistema de equações constituído pelas equações de balanço químico de carbono, hidrogénio, oxigénio e nitrogénio, quando se utilizam misturas pobres e estequiométricas. No caso de misturas ricas, é necessário adicionar mais uma equação, recorrendo-se às equações de equilíbrio. De notar que, para misturas pobres as variáveis  $b$  e  $d$  são nulas e, para misturas estequiométricas, as variáveis  $b$ ,  $d$  e  $f$  são nulas.

Como o hidrogénio não é um hidrocarboneto, o estudo da combustão de uma mistura composta apenas por hidrogénio, é feito utilizando a equação (26). A variável  $e$  é calculada da mesma maneira que na equação (24), utilizando a equação (25). O uso da equação (26) é necessário pois a combustão de uma mistura pobre de hidrogénio gera  $H_2O$ ,  $O_2$  e  $N_2$ , na situação de estequiometria forma-se  $H_2O$  e  $N_2$  e, na condição de mistura rica, é produzido  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  e  $N_2$ .



Tal como acontece na equação (24), as incógnitas  $b$  e  $c$  poderão ser nulas, consoante a situação em estudo.

Assim sendo, para efetuar o balanço químico da reação de combustão de metano ou da mistura de metano e hidrogénio, utilizam-se as equações (27), (28), (29) e (30).

#### Combustão de $CH_4$ ou mistura de $CH_4$ e $H_2$

$$\text{Balanço Carbono (C): } y = a + b \quad (27)$$

$$\text{Balanço Hidrogénio (H): } 2x + 4y = 2c + 2d \quad (28)$$

$$\text{Balanço Oxigénio (O): } 2e = 2a + b + c + 2f \quad (29)$$

$$\text{Balanço Nitrogénio (N): } 2 \times 3,76e = 2g \quad (30)$$

Para o caso da reação de combustão de uma mistura constituída apenas por hidrogénio, nas situações de excesso de ar e estequiometria, utilizam-se as equações (31), (32) e (33), anulando as variáveis necessárias para cada caso.

#### Combustão de $H_2$

$$\text{Balanço Hidrogénio (H): } 2x = 2a + 2b \quad (31)$$

$$\text{Balanço Oxigénio (O): } 2e = a + c \quad (32)$$

$$\text{Balanço Nitrogénio (N): } 2 \times 3,76e = 2d \quad (33)$$

Como foi referido anteriormente, a realização do balanço químico de reações de combustão de misturas ricas requer a utilização de uma equação de equilíbrio. As equações de equilíbrio mais importantes para processos de combustão são as equações (34), (35), (36), (37), (38) e (39).





As equações de equilíbrio que foram utilizadas para se chegar ao equilíbrio químico foram a equação (34), para a combustão que envolve metano, e a equação (35), para a combustão de hidrogénio. Através da equação de equilíbrio calcula-se o valor da constante de equilíbrio como mostra a equação (19) e equação (20), utilizando-se a energia livre de Gibbs. A temperatura  $T$ , para o cálculo das constantes de equilíbrio, foi considerada de 2200 K. Quando se utiliza a equação (34), faz-se a relação apresentada na equação (40). Para o caso de se aplicar a equação (35), realiza-se a relação mostrada na equação (41).

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^o}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right)}{\left(\frac{P_{CO}}{P^o}\right)\left(\frac{P_{H_2O}}{P^o}\right)} = \frac{ad}{bc} = e^{-\frac{\Delta G_T^o}{R_u T}} = e^{-\frac{(\bar{g}_{f,CO_2}^o + \bar{g}_{f,H_2}^o - \bar{g}_{f,CO}^o - \bar{g}_{f,H_2O}^o)_{T_{explosão}}}{R_u T}} \quad (40)$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^o}\right)}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right)\left(\frac{P_{O_2}}{P^o}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{a}{b\sqrt{\frac{c}{n_{total}} \frac{P_{O_2}}{P^o}}} = e^{-\frac{\Delta G_T^o}{R_u T}} = e^{-\frac{(\bar{g}_{f,H_2O}^o - \bar{g}_{f,H_2}^o - \bar{g}_{f,O_2}^o)_{T_{explosão}}}{R_u T}} \quad (41)$$

A variável  $n_{total}$  é calculada segundo a equação (42).

$$n_{total} = n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{O_2} + n_{N_2} = a + b + c + d \quad (42)$$

Os valores da energia livre de Gibbs de formação são considerados segundo a temperatura atingida no fim da explosão,  $T_{explosão}$ . Para se determinar a temperatura no fim da explosão, é necessário calcular a temperatura no fim da compressão,  $T_{compressão}$ , que, consequentemente, é calculada utilizando a temperatura a que a mistura é admitida,  $T_{admissão}$ .

Considerou-se que a temperatura de admissão tem um valor de 60°C, o que equivale a 333,15 K. Este valor é aplicado na equação (43) obtendo-se o valor de  $T_{compressão}$ ,

$$T_{compressão} = T_{admissão} \rho^{k-1} \quad (43)$$

, onde  $\rho$  corresponde à taxa de compressão do motor, que foi considerada para um valor de 10, e  $k$  corresponde ao expoente da politrópica, tendo sido considerado para um valor de 1,4.

Calculado então o valor da temperatura no fim da compressão, é possível calcular a temperatura no fim da explosão utilizando a equação (44)

$$T_{explosão} = \frac{m_{H_2} PCI_{H_2} + m_{CH_4} PCI_{CH_4}}{m_{reagentes} C_v} + T_{compressão} \quad (44)$$

, onde a massa dos reagentes é calculada através da equação (45).

$$m_{reagentes} = m_{H_2} + m_{CH_4} + m_{O_2} + m_{N_2} \quad (45)$$

O calor específico a volume constante,  $c_v$ , é calculado usando a equação (46)

$$c_v = c_p - R_{ar} \quad (46)$$

, sendo o calor específico a pressão constante,  $c_p$ , obtido através da equação (47), que foi retirada de [10] para o nitrogénio,  $N_2$ , para um intervalo de temperaturas entre 1000 a 5000 K.

$$c_p = 0,02926640 \times 10^2 + 0,14879768 \times 10^{-2} \times T_{média} - 0,05684760 \times 10^{-5} \times T_{média}^2 + 0,10097038 \times 10^{-9} \times T_{média}^3 - 0,06753351 \times 10^{-13} \times T_{média}^4 \quad (47)$$

A constante específica do ar,  $R_{ar}$ , é determinada através da equação (48).

$$R_{ar} = \frac{R_u}{M_{ar}} \quad (48)$$

Para se calcular a constante de equilíbrio da equação (41), é necessário conhecer a pressão dos fumos,  $P_{fumos}$ , que é calculada através de um método iterativo utilizando a equação (49). Os passos do método iterativo estão explicados no fim deste subcapítulo.

$$P_{fumos} = P_{compressão} \frac{T_{adiabática}}{T_{compressão}} \quad (49)$$

A pressão atingida no final do tempo de compressão,  $P_{compressão}$ , é determinada através da equação (50).

$$P_{compressão} = P_{admissão} \rho^k \quad (50)$$

A temperatura adiabática presente na equação (49) corresponde à temperatura adiabática a volume constante, e o seu cálculo está apresentado no subcapítulo 3.3.2 do subcapítulo 3.3.

Para finalizar, falta adicionar uma última equação, a do balanço mássico. O balanço mássico é imprescindível pois, segundo a lei da conservação de massa, a massa dos reagentes tem de, obrigatoriamente, ser igual à massa dos produtos. Para tal, aplica-se a equação (51) quando se trata do caso da equação (24), e aplica-se a equação (51) para o caso exposto na equação (26).

$$\begin{aligned} x \times M_{H_2} + y \times M_{CH_4} + e(M_{O_2} + 3,76 \times M_{N_2}) = \\ = a \times M_{CO_2} + b \times M_{CO} + c \times M_{H_2O} + d \times M_{H_2} + f \times M_{O_2} + g \times M_{N_2} \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned}
 x \times M_{H_2} + e(M_{O_2} + 3,76 \times M_{N_2}) &= \\
 = a \times M_{H_2O} + b \times M_{H_2} + c \times M_{O_2} + d \times M_{N_2} &
 \end{aligned}
 \tag{52}$$

A fração molar de cada constituinte dos fumos resultantes da combustão foi calculada em percentagem, multiplicando a equação (4) por 100, resultando na equação (53).

$$X_i(\%) = \frac{N_i}{N_{total}} \cdot 100 \tag{53}$$

Foi também calculada a fração molar seca de cada componente dos fumos, que é calculada sem contabilizar a água formada durante o processo de combustão, tal como mostra a equação (54).

$$X_i^{seca}(\%) = \frac{N_i}{N_{total} - N_{H_2O}} \cdot 100 \tag{54}$$

Todas estas equações necessárias para o cálculo do número de moles dos constituintes dos fumos foram colocadas num ficheiro *Excel* e, subseqüentemente, resolvidas utilizando a função *Solver* utilizando um método de resolução não linear.

O método iterativo utilizado para o cálculo da pressão dos fumos consistiu nos seguintes passos:

1. Arbitrar um valor para a pressão dos fumos;
2. Calcular a constante de equilíbrio da equação (41) utilizando o valor de pressão arbitrado;
3. Utilizar a função *Solver* do *Excel* para determinar as quantidades dos constituintes dos fumos;
4. Calcular a temperatura adiabática a volume constante;
5. Calcular a pressão dos fumos utilizando a equação (49);
6. Utilizar o valor da pressão dos fumos calculado no passo anterior no passo número um;
7. Repetir até os valores da pressão dos fumos arbitrada e calculada serem iguais.

### 3.2. Cálculo da energia

A energia libertada,  $E$ , durante a reação de combustão, em kilojoules, kJ, é determinada através do PCI do combustível, como mostra a equação (55). Para a situação em que se utiliza uma mistura de hidrogénio e metano, é preciso calcular a energia que cada combustível liberta separadamente, somando depois as duas, tal como está apresentado na equação (56).

$$E = m_{combustivel} PCI \tag{55}$$

$$E = m_{H_2} PCI_{H_2} + m_{CH_4} PCI_{CH_4} \tag{56}$$

A quantidade de massa de combustível presente na mistura reagente é determinada através do número de moles total que entram no cilindro,  $n_{cilindro}$ , calculado através da equação (57), resolvendo a equação (1) em função do número de moles. A mistura reagente que entra no cilindro entra sempre nas mesmas condições, quer seja uma mistura rica, pobre ou estequiométrica, o que significa que a variável  $n_{cilindro}$  terá sempre o mesmo valor.

$$n_{cilindro} = \frac{PV}{R_u T} \quad (57)$$

Calculado o número de moles total que entram no cilindro, é possível calcular a massa de combustível. A equação (58) demonstra como é feito esse cálculo, multiplicando a fração molar, o número total de moles que entram no cilindro, a massa molar e o PCI. É necessário fazer a soma da massa de hidrogénio com a massa de metano para se obter a massa de combustível presente na mistura reagente.

$$m_{combustível} = X_{H_2} n_{cilindro} M_{H_2} PCI_{H_2} + X_{CH_4} n_{cilindro} M_{CH_4} PCI_{CH_4} \quad (58)$$

### 3.3. Cálculo da temperatura adiabática de chama

Considerando que a câmara de combustão é adiabática, ou seja, totalmente isolada, não permitindo que haja qualquer troca de calor entre as suas paredes e o meio envolvente, a temperatura máxima que a chama resultante da combustão pode atingir, é designada de temperatura adiabática de chama. Esta temperatura pode ser definida de duas maneiras, uma onde se considera o sistema a pressão constante e outra onde se considera o sistema com volume constante. Enquanto que a situação de pressão constante, parte da energia libertada é convertida em trabalho de expansão, na situação de volume constante, toda a energia libertada é transformada em calor. Isto significa que, a temperatura adiabática de chama a volume constante, alcança valores superiores aos da pressão constante. Neste trabalho estudou-se a temperatura adiabática de chama de ambos os modos.

#### 3.3.1. Temperatura adiabática de chama a pressão constante

Começando pela modo a pressão constante, o que acontece é que a entalpia dos reagentes,  $H_{reagentes}$ , tem de ser igual à entalpia dos produtos,  $H_{produtos}$ , como mostra a equação (59).

$$H_{reagentes} = H_{produtos} \quad (59)$$

A entalpia dos reagentes é calculada através da equação (60) e, a entalpia dos produtos, é calculada através da equação (61).

$$H_{reagentes} = \sum_{reagentes} n_i \bar{h}_i^o = n_{H_2} \bar{h}_{H_2}^o + n_{CH_4} \bar{h}_{CH_4}^o + n_{O_2} \bar{h}_{O_2}^o + n_{N_2} \bar{h}_{N_2}^o \quad (60)$$

$$\begin{aligned}
 H_{\text{produtos}} &= \sum_{\text{produtos}} n_i \bar{h}_i^o = \\
 &= n_{\text{CO}_2} \bar{h}_{\text{CO}_2}^o + n_{\text{CO}} \bar{h}_{\text{CO}}^o + n_{\text{H}_2\text{O}} \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}^o + n_{\text{H}_2} \bar{h}_{\text{H}_2}^o + n_{\text{O}_2} \bar{h}_{\text{O}_2}^o + n_{\text{N}_2} \bar{h}_{\text{N}_2}^o
 \end{aligned} \tag{61}$$

Para se chegar aos valores de entalpia dos constituintes dos reagentes e dos produtos, foram utilizadas as tabelas de [10]. A entalpia do metano foi calculada utilizando a equação (62),

$$\bar{h}_{\text{CH}_4}^o = 4184 \left( a_1 \theta + a_2 \frac{\theta^2}{2} + a_3 \frac{\theta^3}{3} + a_4 \frac{\theta^4}{4} - a_5 \theta^{-1} - a_6 \right) \tag{62}$$

, sendo  $\theta$  calculado segundo a equação (63).

$$\theta = \frac{T_{\text{admissão}}}{100} \tag{63}$$

Os valores das variáveis  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  e  $a_6$ , foram retirados das tabelas de [10], transformando assim a equação (62) na equação (64).

$$\bar{h}_{\text{CH}_4}^o = 4184 \left( -0,29149\theta + 26,327 \frac{\theta^2}{2} - 10,61 \frac{\theta^3}{3} + 1,5656 \frac{\theta^4}{4} - 0,16573\theta^{-1} + 18,331 \right) \tag{64}$$

As entalpias de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , foram retiradas de [10], que estão apresentadas como uma diferença entre a entalpia a uma determinada temperatura, neste caso à temperatura de admissão, e a entalpia de formação a 298 K, como mostra a equação (65).

$$\bar{h}^o(T) - \bar{h}_f^o(298) \tag{65}$$

Como a  $T_{\text{admissão}}$  é igual para todas as situações em estudo e a entalpia de formação de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  é nula, os valores são retirados diretamente das tabelas e são sempre iguais para todos os casos em estudo. No caso dos outros elementos, como o  $\text{CO}_2$ , o  $\text{CO}$  e o  $\text{H}_2\text{O}$ , é preciso aplicar a equação (65).

Foi elaborada uma tabela no programa *Excel* onde foram colocados os valores da entalpia dos produtos,  $H_{\text{produtos}}$ , para um determinado intervalo de temperaturas, permitindo fazer uma interpolação linear com a entalpia dos reagentes,  $H_{\text{reagentes}}$ , determinando desta forma a temperatura adiabática de chama a pressão constante.

### 3.3.2. Temperatura adiabática de chama a volume constante

A temperatura adiabática de chama a volume constante, é a preferível para estudar o ciclo Otto ideal. Nesta situação considera-se que a energia interna dos reagentes,  $U_{\text{reagentes}}$ , é igual à energia interna dos produtos,  $U_{\text{produtos}}$ , como está ilustrado na equação (66).

$$U_{\text{reagentes}} = U_{\text{produtos}} \tag{66}$$

Estas variáveis são calculadas através das equações (67) e (68).

$$U_{reagentes} = \sum_{reagentes} n_i u_i = n_{CH_4} u_{CH_4} + n_{H_2} u_{H_2} + n_{O_2} u_{O_2} + n_{N_2} u_{N_2} \quad (67)$$

$$U_{produtos} = \sum_{produtos} n_i u_i = n_{CO_2} u_{CO_2} + n_{CO} u_{CO} + n_{H_2O} u_{H_2O} + n_{H_2} u_{H_2} + n_{O_2} u_{O_2} + n_{N_2} u_{N_2} \quad (68)$$

Como nas tabelas que foram utilizadas apenas temos acesso aos valores da entalpia, e não da energia interna, relacionou-se os dois através das equações (69) e (70),

$$U = H - PV = H - nR_u T \quad (69)$$

$$u = h - R_u T \quad (70)$$

, ou, como a temperatura dos reagentes possui o mesmo valor para todos os casos em estudo, pode ser utilizada a relação apresentada na equação (71).

$$H_{reagentes} = H_{produtos} + R_u (N_{reagentes} T_{admissão} - N_{produtos} T_{adiabática}) \quad (71)$$

A partir da relação apresentada na equação (70), calculou-se a energia interna dos reagentes,  $U_{reagentes}$ , e criou-se uma tabela no programa *Excel* com os valores da energia interna dos produtos,  $U_{produtos}$ , para um determinado intervalo de temperaturas. Através da tabela foi feita uma interpolação linear, tal como se fez para o caso de pressão constante, determinando-se deste modo a temperatura adiabática de chama a volume constante.

Para o caso de se utilizar a relação da equação (71), é necessário aplicar primeiro o método iterativo mostrado no fim do subcapítulo 3.1 e, depois de determinada a composição dos fumos, calcula-se a entalpia dos produtos,  $H_{produtos}$ , para um determinado intervalo de temperaturas, utilizando-se depois a relação da equação (71). Estes valores são colocados numa tabela do programa *Excel*, realizando-se depois uma interpolação linear para chegar ao valor da temperatura de chama adiabática a volume constante.

## 4. Resultados e Discussão

Neste trabalho foi estudado o processo de combustão de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e uma mistura composta por ambos, para um intervalo de percentagem de ar entre -40 até 40%, correspondente a uma riqueza entre 0,71 e 1,67. Inicialmente, calcularam-se as frações molares secas dos constituintes dos fumos. A partir destes valores determinou-se a fração molar seca de  $\text{H}_2$  em função da fração molar seca de  $\text{CO}$ . O próximo passo foi calcular a temperatura de chama adiabática para as situações de pressão constante e volume constante. Para finalizar, determinou-se a quantidade de energia libertada durante a combustão.

### 4.1. Apresentação de resultados

A apresentação dos resultados inicia-se com as frações molares secas dos constituintes dos fumos da combustão de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e da mistura de ambos, por esta ordem. Segue-se a apresentação dos resultados da fração molar seca de  $\text{H}_2$  em função da fração molar seca de  $\text{CO}$ , para a combustão de  $\text{CH}_4$  e da mistura de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ . Em seguida, apresentam-se os valores da temperatura adiabática de chama das situações de pressão constante e volume constante, finalizando-se com a apresentação dos valores da energia libertada durante a combustão para cada situação.

Os valores do número de moles dos constituintes dos fumos, expostos em quilomole, kmol, e em fração molar seca, de cada caso em estudo, estão exibidos no Anexo D, os valores da temperatura adiabática de chama a pressão constante e volume constante estão apresentados no Anexo E e os valores da energia libertada no Anexo F.

#### 4.1.1. Constituintes dos fumos resultantes da combustão de $\text{CH}_4$

Inicialmente, determinou-se a fração molar seca dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de 1 mol de  $\text{CH}_4$ . Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 13.

## Resultados e Discussão

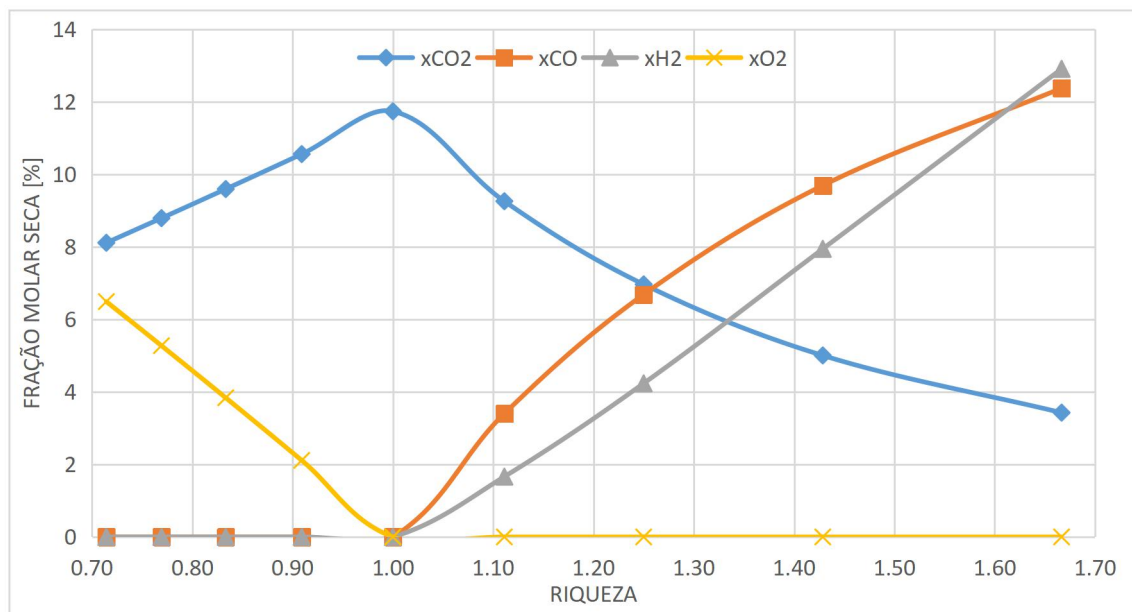


Figura 13 - Gráfico das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de  $\text{CH}_4$

A queima de qualquer hidrocarboneto, como é o caso do  $\text{CH}_4$ , gera  $\text{CO}_2$  e, eventualmente, havendo defeito de ar,  $\text{CO}$ . Começando pela análise da fração molar seca de  $\text{CO}_2$ , observa-se que o valor máximo atingido é na estequiometria e diminui com o aumento do excesso de ar e do defeito de ar, havendo um decréscimo mais acentuado para a situação de defeito de ar. Apesar da fração molar seca de  $\text{CO}_2$  diminuir com a escassez de ar, a de  $\text{CO}$  aumenta significativamente. Na situação de excesso de ar, não há formação de  $\text{CO}$ . Como na queima estequiométrica todo o oxigênio é queimado, os fumos contêm  $\text{O}_2$  apenas nas situações de excesso de ar. Tal como o  $\text{CO}$ , apenas há  $\text{H}_2$  para o caso de defeito de ar, formando-se mais  $\text{H}_2$  quanto menos ar está presente na combustão. Na Figura 14 mostra-se a relação entre a fração molar seca de  $\text{H}_2$  e a fração molar seca de  $\text{CO}$ , concluindo-se que a percentagem de  $\text{H}_2$  aumenta com a percentagem de  $\text{CO}$ .

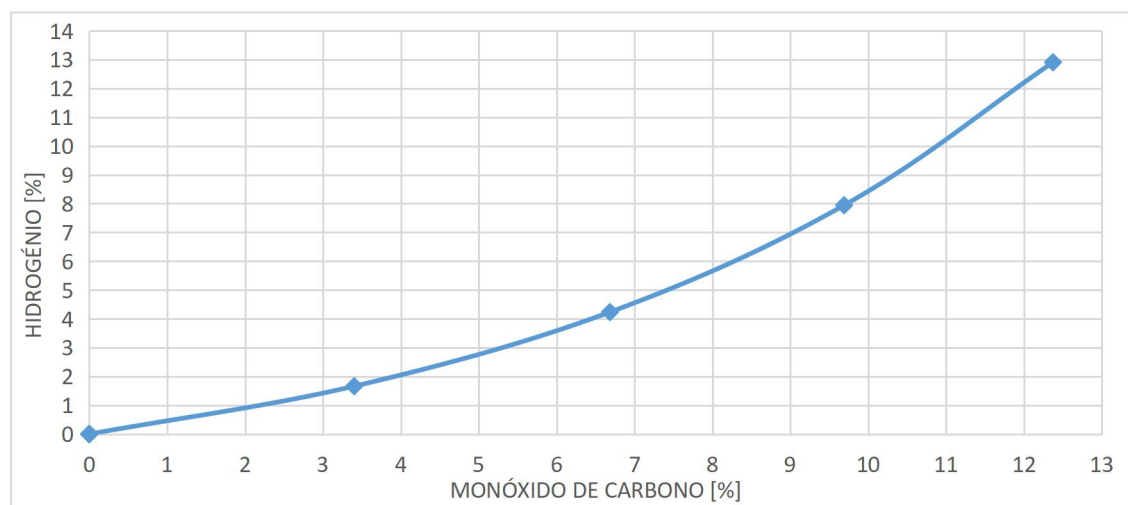


Figura 14 - Gráfico da fração molar seca de  $\text{H}_2$  em função da fração molar seca de  $\text{CO}$  para o caso da combustão de  $\text{CH}_4$

#### 4.1.2. Constituintes dos fumos resultantes da combustão de $H_2$

O próximo passo foi determinar os constituintes dos fumos resultantes da combustão de 1 mol de  $H_2$ , apresentados no gráfico da Figura 15.

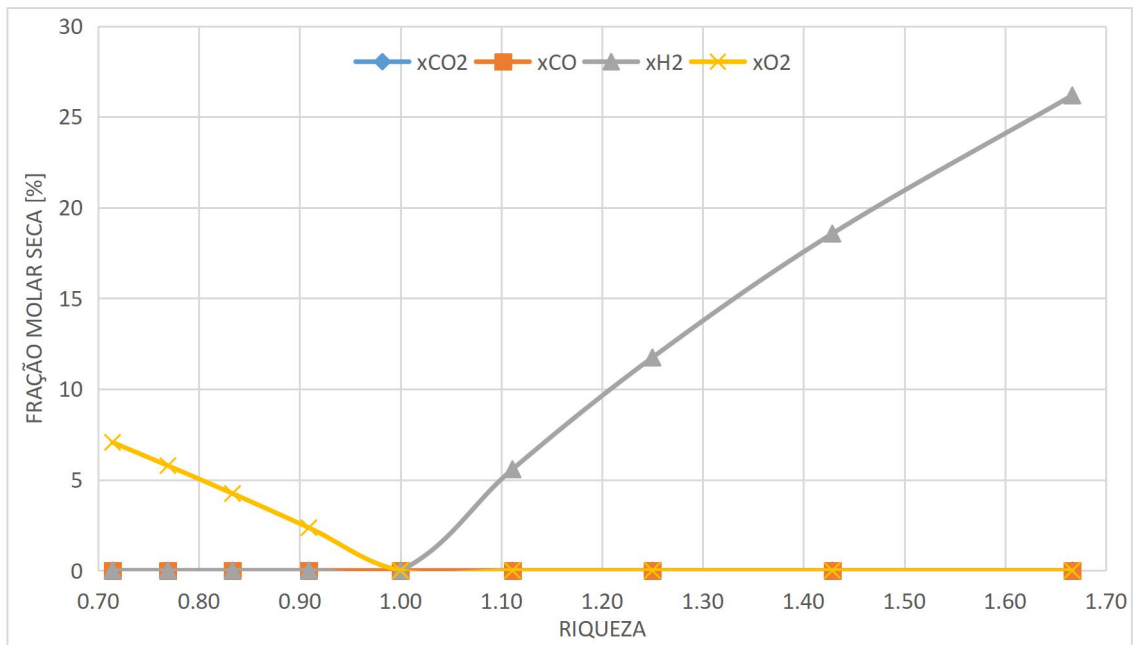


Figura 15 - Gráfico das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de  $H_2$

Ao contrário do que acontece com os hidrocarbonetos, a combustão de hidrogénio não forma  $CO_2$  nem  $CO$ , pois o hidrogénio não possui moléculas de carbono. Para a combustão de hidrogénio com excesso de ar, os fumos são constituídos apenas por oxigénio enquanto os fumos resultantes da combustão de hidrogénio com defeito de ar, são constituídos por hidrogénio e pouco oxigénio, praticamente nulo.

#### 4.1.3. Constituintes dos fumos resultantes da combustão de uma mistura composta por $CH_4$ e $H_2$

Depois de estudados os constituintes dos fumos originários da combustão do  $CH_4$  e do  $H_2$ , começou-se pelo estudo dos fumos originários da combustão de uma mistura constituída por 1 mol de  $CH_4$  e 1 mol de  $H_2$ , estando apresentados os resultados no gráfico da Figura 16.

## Resultados e Discussão

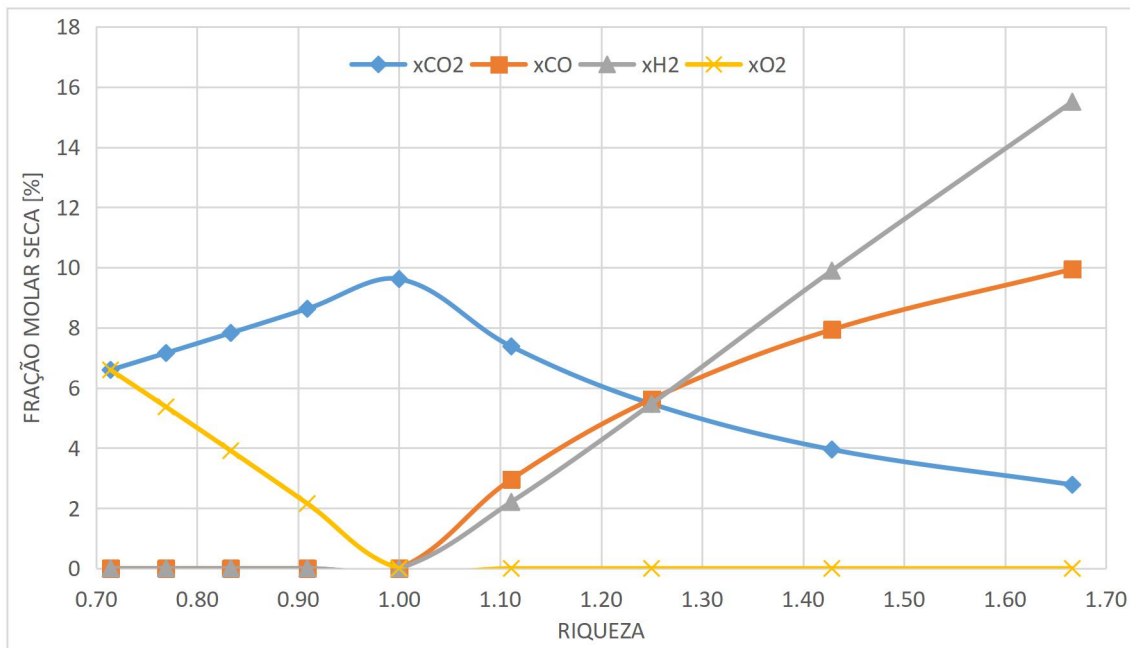


Figura 16 - Gráficos das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de uma mistura composta por 1 mol de H<sub>2</sub> e 1 mol de CH<sub>4</sub>

Como há queima de um hidrocarboneto, há formação de CO<sub>2</sub>, atingindo o seu valor máximo na estequiometria e diminuindo com o aumento e diminuição da riqueza, tendo uma queda superior nas situações de escassez de ar. O O<sub>2</sub> está presente nos fumos apenas para o caso de excesso de ar, pois, como já foi referido, para riquezas superiores à estequiométrica, todo o O<sub>2</sub> é consumido. O CO e o H<sub>2</sub> apenas surgem nos casos de defeito de ar, aumentando com a riqueza. A Figura 17 mostra a relação entre a fração molar seca de H<sub>2</sub> em função da fração molar seca de CO presente nos fumos, constatando-se que a percentagem de H<sub>2</sub> aumenta com a percentagem de CO.

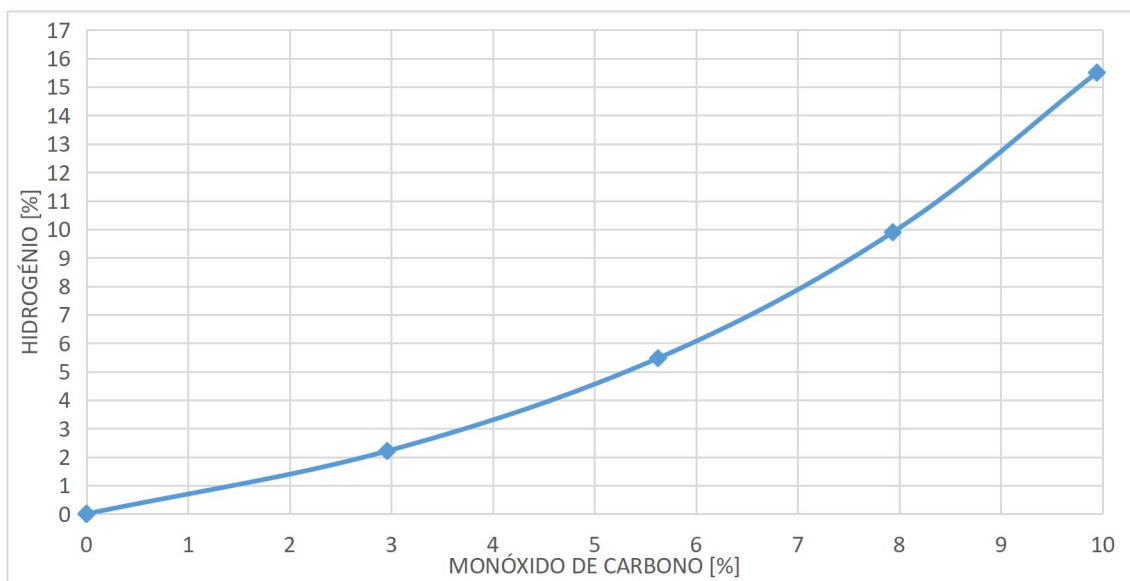


Figura 17 - Gráfico da fração molar seca de H<sub>2</sub> em função da fração molar seca de CO para o caso da combustão de uma mistura composta por 1 mol de H<sub>2</sub> e 1 mol de CH<sub>4</sub>

Em seguida, estudaram-se os fumos resultantes da combustão de uma mistura composta por 1 mol de  $H_2$  e 0,002 mol de  $CH_4$ . A fração molar seca de cada constituinte está exibida no gráfico da Figura 18.

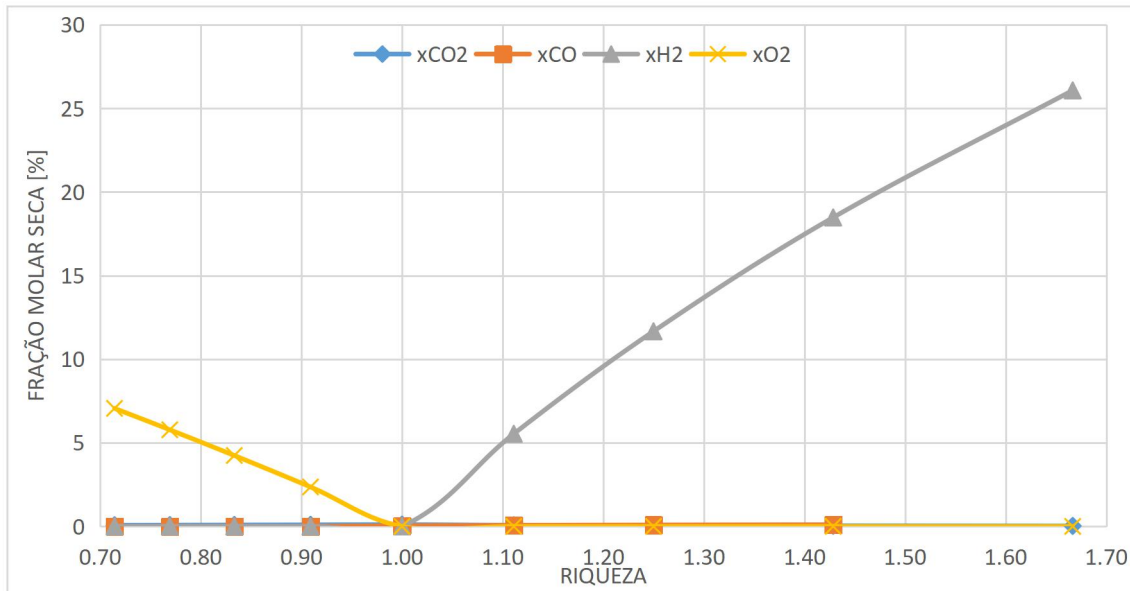


Figura 18 - Gráfico das frações molares secas dos constituintes dos fumos resultantes da combustão de uma mistura composta por 1 mol de  $H_2$  e 0,002 mol de  $CH_4$

Como podemos ver, os fumos, para valores de riqueza abaixo de um, são constituídos maioritariamente por  $O_2$ , havendo diminutas percentagens de  $CO_2$ . Para valores de riqueza acima de um, os fumos são constituídos predominantemente por  $H_2$  e por percentagens extremamente baixas de  $CO$  e  $CO_2$ . Verifica-se que este gráfico é semelhante ao gráfico da Figura 15. Fazendo o gráfico da fração molar seca de  $H_2$  em função da fração molar seca de  $CO$ , observa-se que a percentagem de  $H_2$  aumenta com a de  $CO$ , sendo que a percentagem de  $CO$  é ínfima quando comparada à de  $H_2$ .

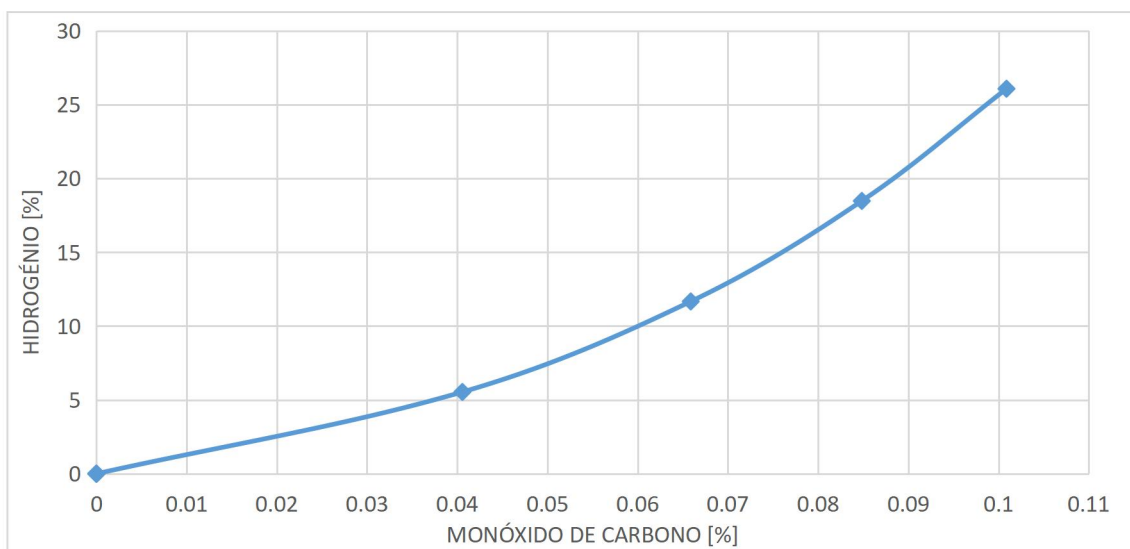


Figura 19 - Gráfico da fração molar seca de  $H_2$  em função da fração molar seca de  $CO$  para o caso da combustão de uma mistura composta por 1 mol de  $H_2$  e 0,002 mol de  $CH_4$

#### 4.1.4. Temperatura adiabática de chama a pressão constante

A temperatura adiabática de chama a pressão constante foi calculada para a combustão de 1 mol de  $\text{CH}_4$ , para a combustão de 1 mol  $\text{H}_2$  e, para as combustões das misturas de 1 mol de  $\text{CH}_4$  com 1 mol de  $\text{H}_2$  e de 1 mol de  $\text{H}_2$  com 0,002 mol de  $\text{CH}_4$ . O gráfico da Figura 20 mostra os resultados obtidos, em Kelvin, K, da temperatura adiabática de chama a pressão constante para os 4 casos.

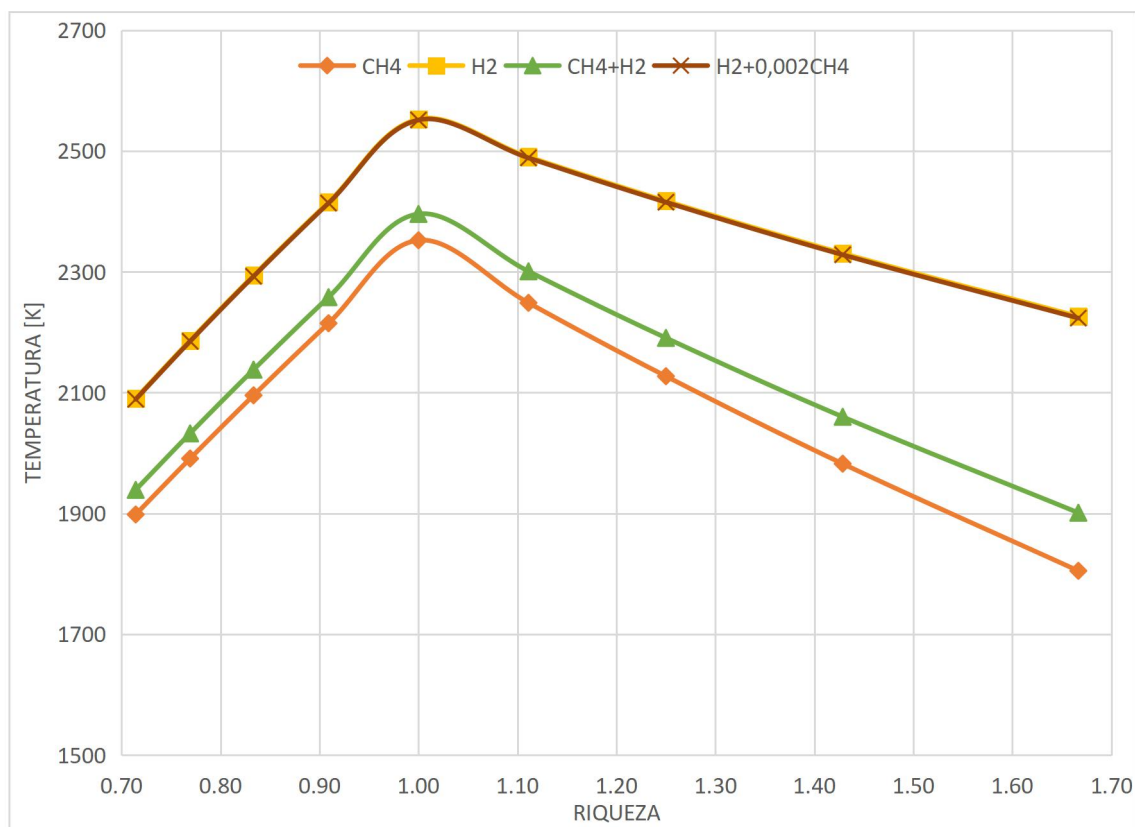


Figura 20 - Gráfico da temperatura adiabática de chama a pressão constante dos casos em estudo

Analisando o gráfico, verifica-se que em todos os casos em estudo, o valor máximo de temperatura é atingido na estequiometria. A combustão de  $\text{CH}_4$  é a que alcança menores valores de temperatura e a combustão de  $\text{H}_2$  alcança os maiores. A combustão da mistura de 1 mol de  $\text{CH}_4$  com 1 mol de  $\text{H}_2$ , atinge valores um pouco maiores que os alcançados na combustão de  $\text{CH}_4$ . Para o caso da combustão da mistura de 1 mol de  $\text{H}_2$  com 0,002 mol de  $\text{CH}_4$ , como a quantidade de  $\text{H}_2$  é bastante superior à de  $\text{CH}_4$ , as temperaturas atingidas são extremamente semelhantes às da combustão de  $\text{H}_2$ . Observa-se também que, a queda de temperatura para as situações de excesso de ar, é mais acentuada do que para as situações de defeito de ar, apesar de atingirem valores semelhantes.

#### 4.1.5. Temperatura adiabática de chama a volume constante

Realizados os cálculos relativos à temperatura adiabática de chama a pressão constante, foram feitos os cálculos para se obter os valores da temperatura adiabática de chama a volume constante, para as mesmas 4 situações. O gráfico da Figura 21 apresenta os resultados obtidos.

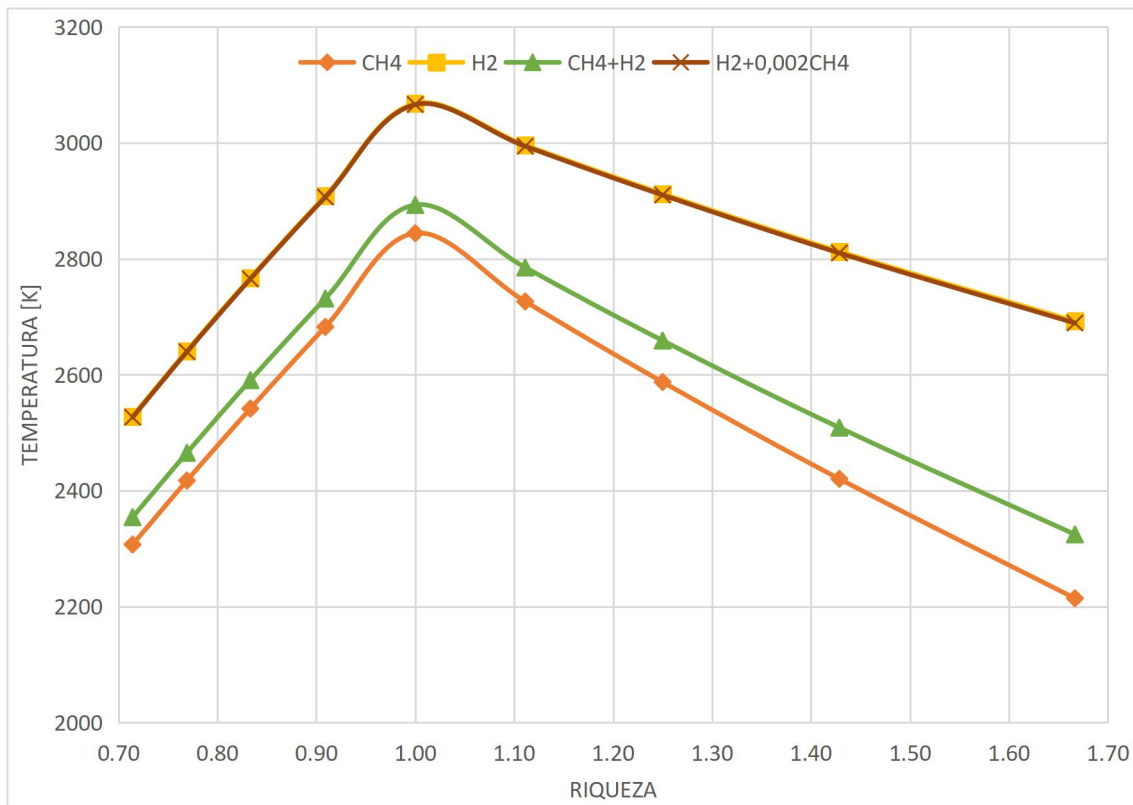


Figura 21 - Gráfico das temperaturas adiabáticas de chama a volume constante dos casos em estudo

Tal como acontece para a temperatura adiabática de chama a pressão constante, a temperatura máxima atingida ocorre na estequiometria; a combustão de  $\text{CH}_4$  é a que atinge valores de temperatura mais baixos e a que alcança temperaturas mais elevadas é a combustão de  $\text{H}_2$  e da mistura de 1 mol de  $\text{H}_2$  com 0,002 mol de  $\text{CH}_4$ ; a combustão da mistura de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  atinge valores de temperatura entre os valores atingidos na combustão de  $\text{CH}_4$  e da combustão de  $\text{H}_2$ , estando mais próximos dos valores obtidos na combustão de  $\text{CH}_4$ .

Como está explicado no capítulo 3, a temperatura adiabática de chama a volume constante atinge valores superiores aos atingidos na situação de pressão constante, sendo essa a única diferença entre os valores obtidos.

#### 4.1.6. Energia libertada

Por último, calculou-se a energia libertada durante a combustão de 1 mol de  $\text{CH}_4$ , durante a combustão de 1 mol de  $\text{H}_2$  e durante a combustão das misturas compostas por 1 mol de  $\text{CH}_4$  e 1 mol de  $\text{H}_2$  e de 1 mol de  $\text{H}_2$  com 0,002 mol de  $\text{CH}_4$ . Os resultados obtidos estão expostos no gráfico da Figura 22.

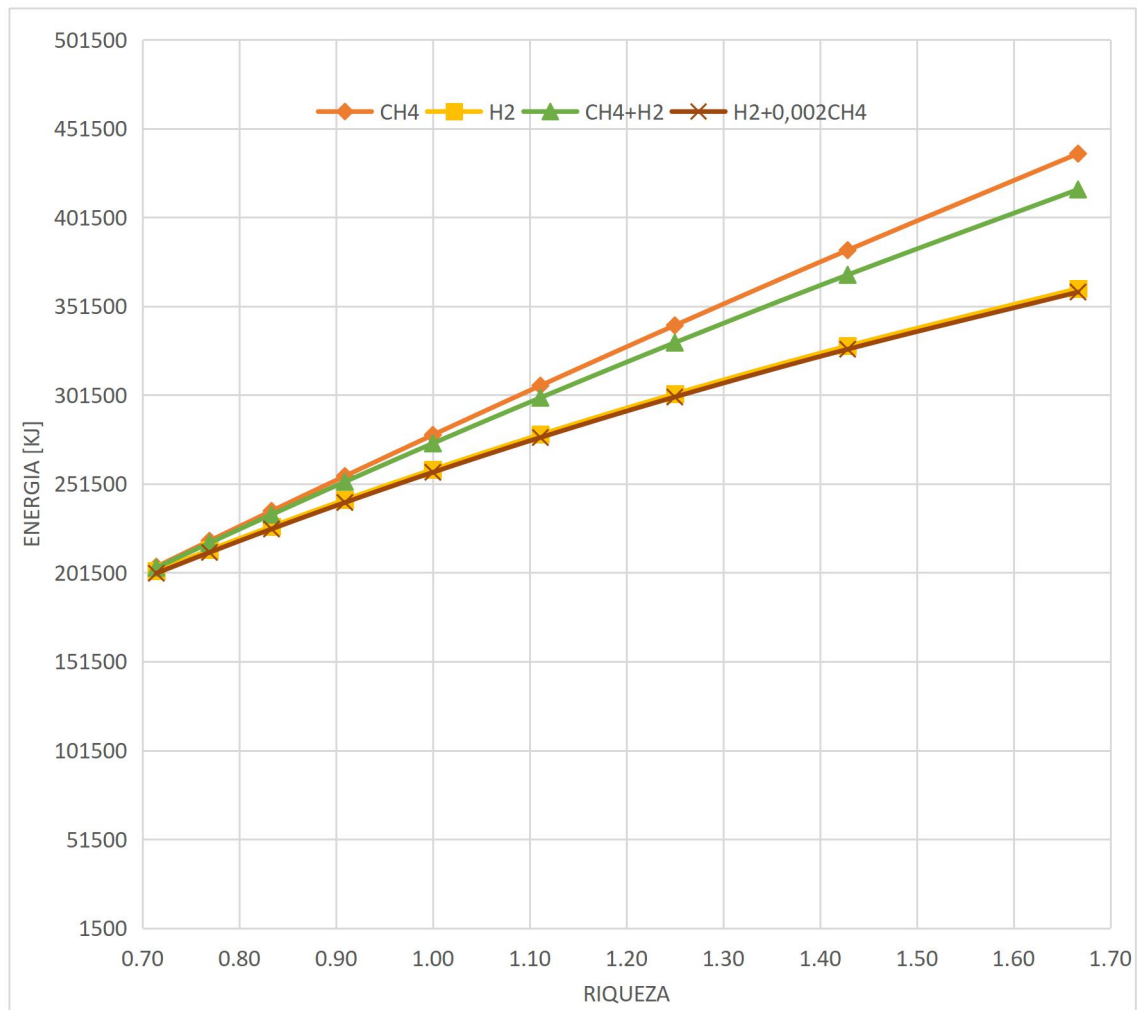


Figura 22 - Gráfico da energia libertada na combustão dos casos em estudo

Verifica-se que a combustão de  $\text{CH}_4$  é a que liberta mais energia e as combustões de  $\text{H}_2$  e da mistura de 1 mol de  $\text{H}_2$  com 0,002 mol de  $\text{CH}_4$  as que libertam menos energia. Relativamente à combustão da mistura de  $\text{CH}_4$  com  $\text{H}_2$ , os valores da energia libertada estão entre os valores dos outros dois casos. Observa-se também que, quanto menos ar está presente na reação, maior é a energia libertada.

## 4.2. Discussão de resultados

Em [1], é feito um estudo relativo à composição dos fumos resultantes da combustão de gasolina,  $C_9H_{20}$ , e isooctano,  $C_8H_{18}$ , que serviu como base para os estudos realizados neste trabalho. Observando o gráfico obtido em [1], verifica-se que a fração molar seca de  $CO_2$  atinge o seu pico na queima estequiométrica, diminuindo quanto mais pobre e quanto mais rica é a queima. A fração molar seca de  $O_2$  diminui com a diminuição do excesso de ar, havendo percentagens mínimas nas situações de defeito de ar. A fração molar seca de CO e de  $H_2$  são próximas de zero para misturas pobres, aumentando para os casos de misturas ricas, havendo um crescimento maior da de CO.

Comparando o gráfico de [1] com o gráfico da Figura 13, referente à combustão de  $CH_4$ , verifica-se que o comportamento das curvas é semelhante. A característica que difere são as percentagens dos componentes dos fumos, especialmente a percentagem de  $CO_2$ . A combustão de  $CH_4$  dá origem a menos  $CO_2$ , diferindo cerca de 2%, devido ao facto de o  $CH_4$  apenas possuir uma molécula de carbono, ao contrário da gasolina, que possui oito, e o isooctano,  $C_9H_{20}$ , que possui nove. No caso dos outros componentes, a diferença é mínima. A partir destes resultados conclui-se que, em termos de emissões de  $CO_2$ , a combustão de  $CH_4$  é menos poluente.

Também em [1], foi feito um gráfico que mostra a evolução da fração molar seca de  $H_2$  em função da fração molar seca de CO, com o aumento da riqueza. O que se conclui do gráfico é que, com o aumento da riqueza, aumenta a fração molar seca de CO e de  $H_2$ , sendo que, a percentagem de  $H_2$  aumenta segundo uma taxa menor. Segundo a curva, observa-se também que, a partir de uma determinada riqueza, o valor de ambas as frações molares mantêm-se num determinado valor. Comparando os resultados com os da Figura 14, verifica-se que ambos têm a mesma curvatura, sendo que a combustão de  $CH_4$  forma mais  $H_2$  e menos CO.

Comparando o gráfico da Figura 13, relativo à combustão de  $CH_4$ , com o da Figura 15, relativo à combustão de  $H_2$ , vemos que a grande diferença é a ausência de  $CO_2$  e CO na combustão de  $H_2$ , pois a combustão de  $H_2$  apenas dá origem a  $O_2$  quando a mistura é pobre e  $H_2$  quando a mistura é rica, contudo, há uma percentagem de  $O_2$  extremamente baixa nos fumos da queima de misturas ricas. A ausência de  $CO_2$  e CO deve-se ao facto de o  $H_2$  não possuir moléculas de carbono, sendo assim impossível formar qualquer molécula que possua carbono.

A Figura 16 mostra os efeitos causados à composição dos fumos resultantes da combustão de  $CH_4$  com a adição de  $H_2$  à mistura reagente. Olhando para os resultados obtidos no gráfico da Figura 16 e comparando-os com os resultados do gráfico da Figura 13, comprova-se que adição de  $H_2$  reduz a formação de  $CO_2$  para todas as riquezas em cerca de 1 a 2%. A percentagem de CO apenas sofre alterações significativas para valores de riqueza maiores. A percentagem de  $O_2$  sofre alterações mínimas, sendo praticamente igual para ambos os casos, e, como o número de moléculas de hidrogénio aumenta, há um favorecimento da formação de  $H_2$ , havendo uma diferença cada vez maior com o aumento da riqueza. Com base nestes resultados, deduz-se que a adição de  $H_2$  é vantajosa para a redução

das emissões de  $\text{CO}_2$ . Para o caso das emissões de  $\text{CO}$ , a adição de  $\text{H}_2$  apenas se torna relevante para riquezas elevadas.

Através das curvas que relacionam a fração molar seca de  $\text{H}_2$  em função da fração molar seca de  $\text{CO}$  da combustão de  $\text{CH}_4$  com a combustão da mistura de  $\text{CH}_4$  com  $\text{H}_2$ , é possível ter uma melhor percepção da diminuição da percentagem de  $\text{CO}$ , e consequente aumento de  $\text{H}_2$ , resultantes da adição de  $\text{H}_2$  à combustão de  $\text{CH}_4$ , como está mostrado na Figura 23.

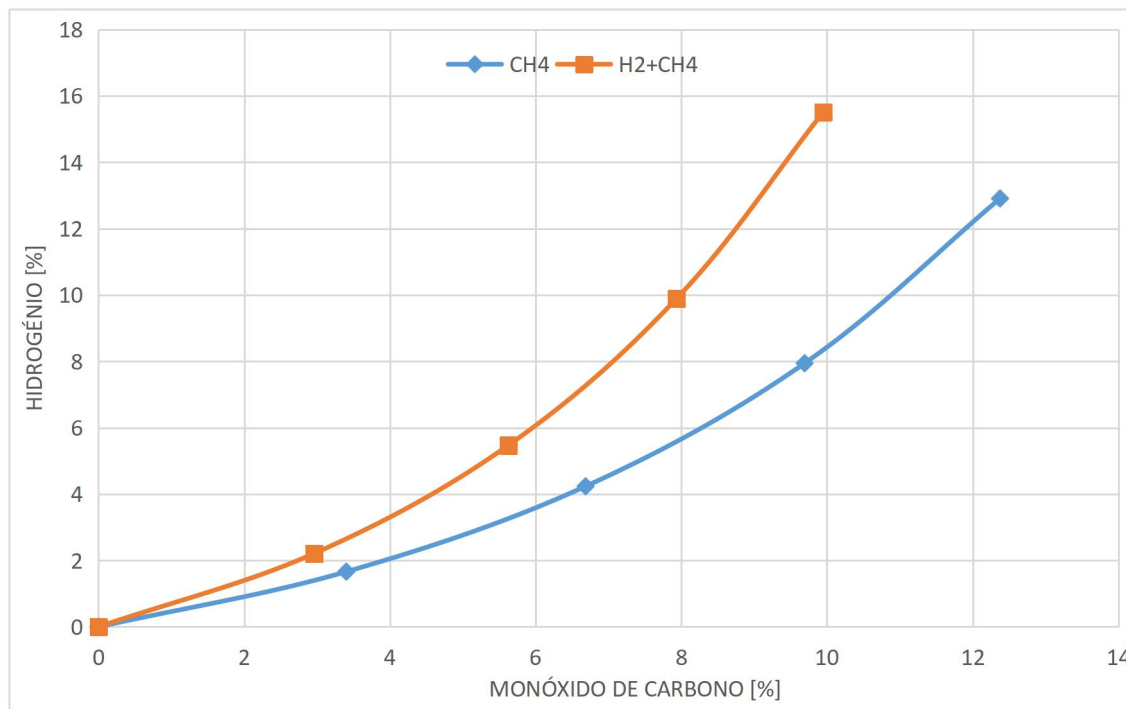


Figura 23 - Gráfico de comparação entre a fração molar seca de  $\text{H}_2$  em função da fração molar seca de  $\text{CO}$  dos fumos resultantes da combustão de  $\text{CH}_4$  e da combustão de uma mistura composta por 1 mol de  $\text{H}_2$  e 1 mol de  $\text{CH}_4$

A partir deste gráfico confirma-se que, de facto, a percentagem de  $\text{CO}$  diminui, aumentando a diferença entre as duas situações à medida que a riqueza aumenta e, para a percentagem de  $\text{H}_2$ , acontece o mesmo.

Após chegar às conclusões anteriores, estudou-se o efeito da mistura reagente conter uma quantidade molar de  $\text{H}_2$  superior à de  $\text{CH}_4$ . Olhando para a o gráfico da Figura 18, relativo à composição dos fumos resultantes da combustão de uma mistura constituída por 1 mol de  $\text{H}_2$  e 0,002 mol de  $\text{CH}_4$ , e comparando-o com o gráfico da Figura 15, relativo à composição dos fumos resultantes da combustão de 1 mol de  $\text{H}_2$ , verifica-se que são semelhantes. Quanto mais  $\text{H}_2$  estiver presente na mistura reagente menores as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ .

Para confirmar estas conclusões, colocaram-se todas as curvas referentes à fração molar seca de  $\text{H}_2$  em função da fração molar seca de  $\text{CO}$ , mais concretamente, as curvas da Figura 14, Figura 17 e Figura 19, dando origem ao gráfico da Figura 24. O eixo da fração molar seca de  $\text{CO}$  está em escala logarítmica, devido à percentagem de  $\text{CO}$  dos fumos da combustão da mistura de 1 mol de  $\text{H}_2$  com 0,002 mol de  $\text{CH}_4$  ter um valor muito reduzido.

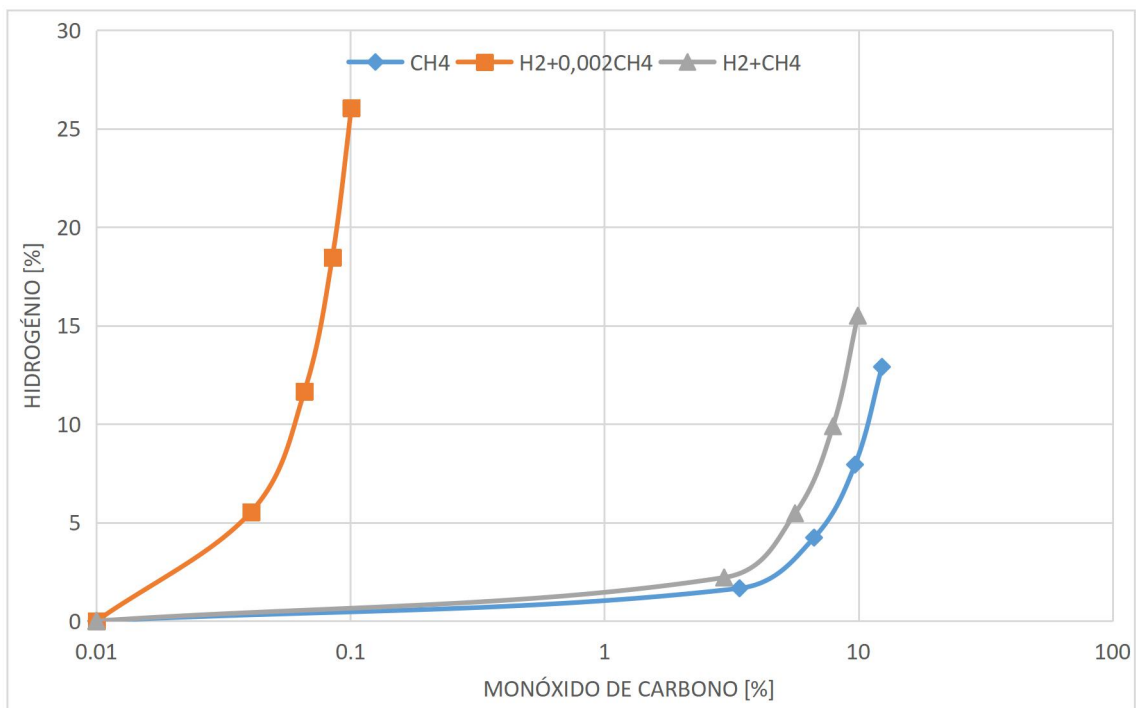


Figura 24 - Gráfico de comparação entre a fração molar seca de H<sub>2</sub> em função da fração molar seca de CO dos fumos resultantes da combustão de CH<sub>4</sub>, da combustão de uma mistura composta por 1 mol de H<sub>2</sub> e 1 mol de CH<sub>4</sub> e da combustão de uma mistura composta por 1 mol de H<sub>2</sub> e 0,002 mol de CH<sub>4</sub>

Olhando agora para os resultados da temperatura adiabática de chama, o que se observa é que a adição de hidrogénio faz aumentar a temperatura, tanto para o caso de pressão constante como para o caso de volume constante. Tanto o cálculo da temperatura adiabática a pressão constante como a volume constante, estão dependentes da entalpia. Observando os valores da entalpia do Anexo B, constata-se que, quanto maior for a temperatura, maior é o valor da entalpia. O valor da entalpia do CH<sub>4</sub> é negativo, enquanto que a entalpia do H<sub>2</sub> é positiva, o que significa que, a adição de H<sub>2</sub> vai causar um aumento da entalpia dos reagentes, consequentemente aumentando a temperatura atingida.

Como foi dito anteriormente, a temperatura adiabática de chama na condição de pressão constante é menor do que na condição de volume constante, tal como se observa no gráfico da Figura 25, onde se compara os resultados obtidos para ambas as situações da temperatura adiabática de chama dos casos em estudo. A partir dos resultados mostrados no Anexo E, observa-se que a diferença entre a situação de pressão constante e a situação de volume constante ronda os 450 K.

## Resultados e Discussão

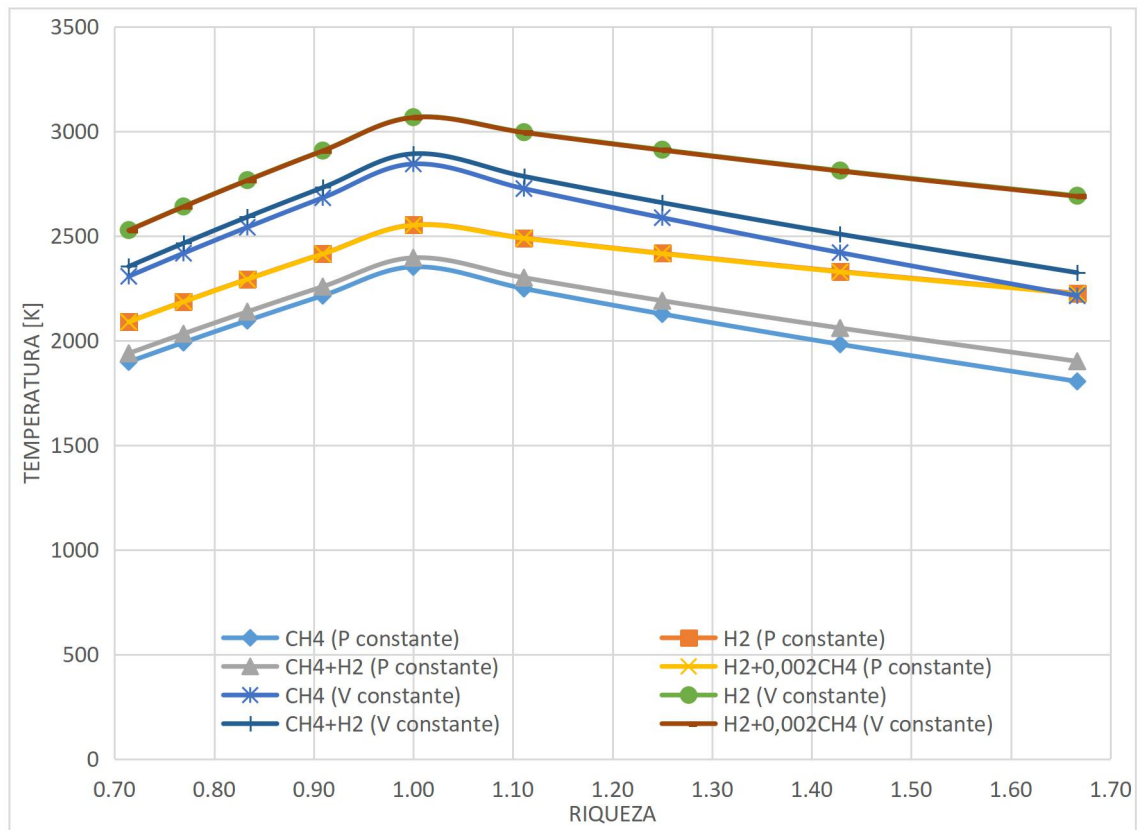


Figura 25 - Gráfico de comparação entre as temperaturas adiabáticas de chama pressão constante e volume constante para os casos em estudo

No caso da energia libertada durante a combustão, olhando para o gráfico da Figura 22, prova-se que a presença de  $H_2$  na reação de combustão diminui a energia libertada. O  $H_2$  tem um PCI elevado, mais do dobro do que o do  $CH_4$ , o que contraria os resultados obtidos. No entanto, apesar do  $H_2$  possuir uma elevada energia por unidade de massa, a sua massa volúmica é extremamente baixa. Isto quer dizer que o  $H_2$  ocupa muito espaço, fazendo com que a massa presente no cilindro seja muito baixa, reduzindo em grande escala a energia libertada durante a reação de combustão.

O gráfico da Figura 26 mostra o rácio entre a energia libertada na combustão do  $CH_4$  e a energia libertada durante a combustão de  $H_2$ . Para riqueza baixas, a diferença entre as energias é mínima, aumentando gradualmente com o aumento da riqueza. Mais uma vez, isto acontece devido à baixa massa volúmica do  $H_2$  pois, se a quantidade de  $H_2$  presente no cilindro aumentar, o volume ocupado pelo  $H_2$  aumenta substancialmente mas, apesar do volume do cilindro ser ocupado por  $H_2$ , a sua massa é muito reduzida.

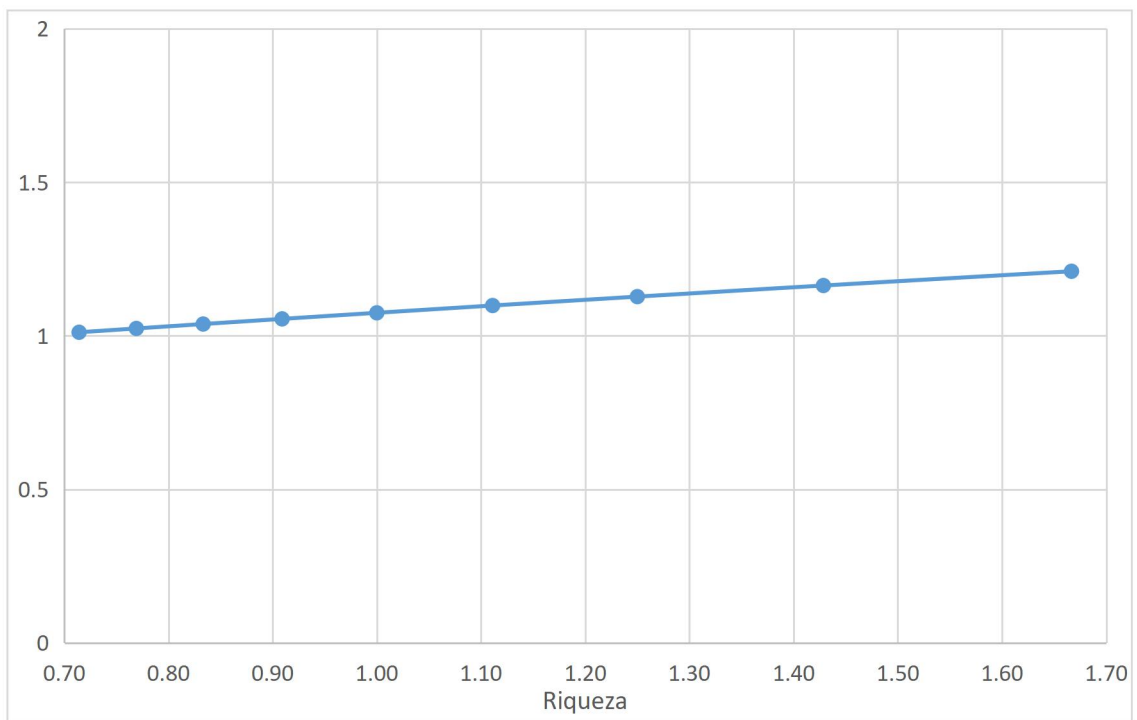


Figura 26 - Gráfico do rácio entre a energia libertada na combustão de CH<sub>4</sub> e a combustão de H<sub>2</sub>

## Resultados e Discussão

## 5. Conclusão

### 5.1. Conclusões finais

Utilizando os métodos descritos anteriormente, foram obtidos os resultados apresentados neste trabalho, que permitiram chegar à conclusão que, em termos de emissões poluentes, a adição de hidrogénio ao metano tem vantagens consideráveis, tendo um impacto significativo nas emissões de CO<sub>2</sub> e de CO. Observou-se que, quanto maior for a quantidade de hidrogénio na mistura reagente, quando comparada à quantidade de metano, menores são as emissões destes poluentes.

Olhando para os valores da temperatura adiabática de chama, tanto para o caso de pressão constante, como para o caso de volume constante, verificou-se que a combustão de hidrogénio atinge valores superiores aos atingidos na combustão de metano. Conclui-se assim que, quanto maior for a quantidade de hidrogénio presente na mistura reagente, maior é a temperatura da combustão. Estas elevadas temperaturas atingidas pelo hidrogénio resultam do seu elevado valor de entalpia quando comparado ao valor de entalpia do metano.

Para o caso da energia libertada durante a combustão, observou-se que a diferença entre a energia libertada na combustão de hidrogénio e a energia libertada na combustão de metano vai crescendo com o aumento da riqueza, constatando-se deste modo que quanto maior for a quantidade de hidrogénio existente na mistura reagente, menor energia é libertada a combustão. Apesar do hidrogénio possuir um elevado valor energético por unidade de massa (PCI), possui uma baixa massa por unidade de volume (massa volúmica), restringindo grandemente a quantidade de energia que se liberta.

### 5.2. Limitações e trabalhos futuros

Durante o desenvolvimento da dissertação, surgiram tópicos de interesse para realizar uma análise futura. Primeiramente, seria relevante começar por tornar mais eficiente o ficheiro *Excel* criado, permitindo implementar o estudo feito neste trabalho para o caso de serem utilizados outros hidrocarbonetos. Outro fator a estudar seriam os efeitos causados pelo aumento e/ou diminuição da taxa de compressão do motor.

Como o estudo foi feito para motores de combustão interna que funcionam segundo o ciclo Otto, seria útil estudar qual a influência no caso do motor funcionar segundo o ciclo Diesel e o ciclo Atkinson.

## Conclusão

Por último, como esta dissertação é um estudo teórico, seria apropriado verificar quais as diferenças entre os resultados obtidos teoricamente e os resultados obtidos praticamente.

## Referências

- [1] John B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill Inc., 1988
- [2] Dante Giacosa, *Motores Endotermicos*, OMEGA, 1989
- [3] C. Lyle Cummins, "Early IC and Automotive Engines," *SAE Technical Paper*760604, 1976. DOI: 10.4271/760604
- [4] Richard Stone, *Introduction to Internal Combustion Engines*, SAE Intern./ MacMillan Press, 2012
- [5] Colin Ferguson, Allan Kirkpatrick, *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences*, Wiley, 2015
- [6] Ribeiro, Leonardo (2021). Sebenta MCINT, Motores de Combustão Interna
- [7] Ribeiro, Leonardo (2021). Sebenta MCINT, Ciclos Otto, Atkinson e Diesel nos Motores de Combustão Interna
- [8] Willard W. Pulkrabek, *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*, Prentice Hall, 1997
- [9] Charles Fayette Taylor, *Internal Combustion Engine in Theory and Practice - Volume 1: Thermodynamics, Fluid Flow, Performance*, MIT Press, 1985
- [10] Stephen Turns, *An Introduction to Combustion Concepts and Applications*, McGraw-Hill, 2012
- [11] Charles E. Baukal Jr., *The John Zink Hamworthy Combustion Handbook, Second Edition: Volume 1: Fundamentals*, CRC Press, 2012
- [12] Michael J. Moran, Howard Shapiro, Daisie Boettner, Margaret Bailey, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 2010
- [13] Ribeiro, Leonardo (2021). Sebenta MCINT, Injeção de Combustível no Ciclo Otto
- [14] Bahman Zohuri, *Hydrogen Energy, Challenges and Solutions for a Cleaner Future*, Springer International Publishing AG, 2019
- [15] Furad Dawood, Martin Anda, G.M. Shafiullah, "Hydrogen production for energy: an overview," *International Journal of Energy*, vol. 45, no.7, pp. 3847-3869, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059

## Referências

- [16] Andre Lanz, James Heffel, Colin Messer, *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies, Revision 0*, College of The Desert, 2001
- [17] R.B. Gupta, *Hydrogen Fuel, Production, Transport and Storage*, CRC Press, 2009
- [18] G.A. Karim, "Hydrogen as a spark ignition energy," *International Journal of Energy*, vol. 28, no. 5, pp. 569-577, 2002. DOI: 10.1016/s0360-3199(02)00150-7
- [19] Sebastian Verhelst, Joachim Demuynck, Roger Sierens, Riccardo Scarcelli, Nicholas S. Matthias, Thomas Wallner, "Update on the Progress of Hydroge-Fueled Internal Combustion Engines," *Renewable Hydrogen Technologies*, pp. 381-400, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00016-7
- [20] B. Ashok, *NOx Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines - Approaches Toward NOx Free Automobiles*, Elsevier, 2021
- [21] Mehmet Sankir, Nurdan Sankir, *Hydrogen Eletrical Vehicles*, John Wiley & Sons, Inc., 2023
- [22] H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F.S. Anuar, A.R. Saleman, M.R. Islam, "An overview of hydrogen as a vehicle fuel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 8, pp. 5511-5528, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.06.012
- [23] Ho Lung Yip, Aleš Srna, Anthony Chun Yin Yuen, Sanghoon Kook, Robert A. Taylor, Guan Heng Yeoh, Paul R. Medwell, Qing Nian Chan, "A Review of Hydrogen Direct Injection for Internal Combustion Engines: Towards Carbon-Free Combustion," *Applied Sciences*, vol. 9, no. 22, 2019. DOI: 10.3390/app9224842
- [24] Dinçer Akal, Semiha Öztuna, Mustafa Kemalettin Büyükakin, "A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 35257-35268, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.001
- [25] Sebastian Verhelst, Thomas Wallner, "Hydrogen-fueled internal combustion engines," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, no. 6, pp. 490-527, 2009. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.08.001
- [26] Bifen Wu, Roberto Torelli, Yuanjiang Pei, "Numerical modeling of hydrogen mixing in a direct-injection engine fueled with gaseous hydrogen," *Fuel*, vol. 341, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127725
- [27] S.Orhan Akansu, Zafer Dulger, Nafiz Kahraman, T. Nejat Veziroğlu, "Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1527-1539, 2004. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.01.018
- [28] Jinhua Wang, Zuohua Huang, Jianjun Zheng, Haiyan Miao, "Effect of partially premixed and hydrogen addition on natural gas direct-injection lean combustion," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 22, pp. 9239-9247, 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.018
- [29] Cagdas AKSU, Nobuyuki Kawahara, Kazuya Tsuboi, Shun Nanba, Eiji Tomita, Morio Kondo, "Effect of Hydrogen Concentration on Engine Performance, Exhaust Emissions and

## Referências

*Operation Range of PREMIER Combustion in a Dual Fuel Gas Engine Using Methane-Hydrogen Mixtures," SAE Technical Paper 2015-01-1792, 2015. DOI: 10.4271/2015-01-1792*

## Referências

# Declaração de Integridade

Declaro ter conduzido este trabalho académico com integridade. Não plagiei ou apliquei qualquer forma de uso indevido de informações ou falsificação de resultados ao longo do processo que levou à sua elaboração.

Declaro que o trabalho apresentado neste documento é original e de minha autoria, não tendo sido utilizado anteriormente para nenhum outro fim.

Declaro ainda que tenho pleno conhecimento do Código de Conduta Ética do P.PORTO.

NOME: Tomás da Carpinteira Francisco

ISEP, Porto, 14 de junho de 2024



# Anexo A

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

$$\begin{aligned} \bar{c}_p/R_u &= a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \\ \bar{h}^\circ/R_u &= a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \\ \bar{s}^\circ/R_u &= a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \end{aligned}$$

Species	T (K)	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>
CO	1000–5000	0.03025078E+02	0.14426885E–02	-0.05630827E–05	0.10185813E–09	-0.06910951E–13	-0.14268350E+05	0.06108217E+02
	300–1000	0.03262451E+02	0.15119409E–02	-0.03881755E–04	0.05581944E–07	-0.02474951E–10	-0.14310339E+05	0.04848897E+02
CO <sub>2</sub>	1000–5000	0.04453623E+02	0.03140168E–01	-0.12784105E–05	0.02393996E–08	-0.16690333E–13	-0.04896696E+06	-0.095553959E+01
	300–1000	0.02275724E+02	0.09922072E–01	-0.10409113E–04	0.06866686E–07	-0.02117280E–10	-0.04837314E+06	0.10188488E+02
H <sub>2</sub>	1000–5000	0.02991423E+02	0.07000644E–02	-0.05633828E–06	-0.09231578E–10	-0.15827519E–14	-0.08350340E+04	-0.13551101E+01
	300–1000	0.03298124E+02	0.08249441E–02	-0.08143015E–05	-0.09475434E–09	0.04134872E–11	-0.10125209E+04	-0.03294094E+02
H	1000–5000	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.02547162E+06	-0.04601176E+01
	300–1000	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.02547162E+06	-0.04601176E+01
OH	1000–5000	0.02882730E+02	0.10139743E–02	-0.02276877E–05	0.02174683E–09	-0.05126305E–14	0.03886888E+05	0.05595712E+02
	300–1000	0.03637266E+02	0.01850910E–02	-0.16761646E–05	0.02387202E–07	-0.08431442E–11	0.03606781E+05	0.13588605E+01
H <sub>2</sub> O	1000–5000	0.02672145E+02	0.03056293E–01	-0.08730260E–05	0.12009964E–09	-0.06391618E–13	-0.02989921E+06	0.06862817E+02
	300–1000	0.03386842E+02	0.03474982E–01	-0.06354696E–04	0.06968581E–07	-0.02506588E–10	-0.03020811E+06	0.02590232E+02
N <sub>2</sub>	1000–5000	0.02926640E+02	0.14879768E–02	-0.05684760E–05	0.10097038E–09	-0.06753351E–13	-0.09227977E+04	0.05980528E+02
	300–1000	0.03298677E+02	0.14082404E–02	-0.03963222E–04	0.05641515E–07	-0.02444854E–10	-0.10208999E+04	0.03950372E+02
N	1000–5000	0.02450268E+02	0.10661458E–03	-0.07465337E–06	0.01879652E–09	-0.10259839E–14	0.05611604E+06	0.04448758E+02
	300–1000	0.02503071E+02	-0.02180018E–03	0.05420529E–05	-0.05647560E–09	0.02099904E–12	0.05609890E+06	0.04167566E+02
NO	1000–5000	0.03245435E+02	0.12691383E–02	-0.05015890E–05	0.09169283E–09	-0.06275419E–13	0.09800840E+05	0.06417293E+02
	300–1000	0.03376541E+02	0.12530634E–02	-0.03302750E–04	0.05217810E–07	-0.02446262E–10	0.09817961E+05	0.05829590E+02
NO <sub>2</sub>	1000–5000	0.04682859E+02	0.02462429E–01	-0.10422583E–08	0.01976902E–08	-0.13917168E–13	0.02261292E+05	0.09885985E+01
	300–1000	0.02670600E+02	0.07838500E–01	-0.08063864E–04	0.06161714E–07	-0.02320150E–10	0.02896290E+05	0.11612071E+02
O <sub>2</sub>	1000–5000	0.03697578E+02	0.06135197E–02	-0.12588420E–06	0.01775281E–09	-0.11364354E–14	-0.12339301E+04	0.03189165E+02
	300–1000	0.03212936E+02	0.11274864E–02	-0.05756150E–05	0.13138773E–08	-0.08768554E–11	-0.10052490E+04	0.06034737E+02
O	1000–5000	0.02542059E+02	-0.02755061E–03	-0.03102803E–07	0.04551067E–10	-0.04368051E–14	0.02923080E+06	0.04920308E+02
	300–1000	0.02946428E+02	-0.16381665E–02	0.02421031E–04	-0.16028431E–08	0.03890696E–11	0.02914764E+06	0.02963995E+02

SOURCE: Kee, R. J., Rupley, F. M., and Miller, J. A., "The Chemkin Thermodynamic Data Base," Sandia Report, SAND87-8215B, reprinted March 1991.



# Anexo B

**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)	$h_f^o(T)$ (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
1000	33.255	21,697	-112,022	234.450	-200,238
1100	33.725	25,046	-112,619	237.642	-209,030
1200	34.148	28,440	-113,240	240.595	-217,768
1300	34.530	31,874	-113,881	243.344	-226,453
1400	34.872	35,345	-114,543	245.915	-235,087
1500	35.178	38,847	-115,225	248.332	-243,674
1600	35.451	42,379	-115,925	250.611	-252,214
1700	35.694	45,937	-116,644	252.768	-260,711
1800	35.910	49,517	-117,380	254.814	-269,164
1900	36.101	53,118	-118,132	256.761	-277,576
2000	36.271	56,737	-118,902	258.617	-285,948
2100	36.421	60,371	-119,687	260.391	-294,281
2200	36.553	64,020	-120,488	262.088	-302,576
2300	36.670	67,682	-121,305	263.715	-310,835
2400	36.774	71,354	-122,137	265.278	-319,057
2500	36.867	75,036	-122,984	266.781	-327,245
2600	36.950	78,727	-123,847	268.229	-335,399
2700	37.025	82,426	-124,724	269.625	-343,519
2800	37.093	86,132	-125,616	270.973	-351,606
2900	37.155	89,844	-126,523	272.275	-359,661
3000	37.213	93,562	-127,446	273.536	-367,684
3100	37.268	97,287	-128,383	274.757	-375,677
3200	37.321	101,016	-129,335	275.941	-383,639
3300	37.372	104,751	-130,303	277.090	-391,571
3400	37.422	108,490	-131,285	278.207	-399,474
3500	37.471	112,235	-132,283	279.292	-407,347
3600	37.521	115,985	-133,295	280.349	-415,192
3700	37.570	119,739	-134,323	281.377	-423,008
3800	37.619	123,499	-135,366	282.380	-430,796
3900	37.667	127,263	-136,424	283.358	-438,557
4000	37.716	131,032	-137,497	284.312	-446,291
4100	37.764	134,806	-138,585	285.244	-453,997
4200	37.810	138,585	-139,687	286.154	-461,677
4300	37.855	142,368	-140,804	287.045	-469,330
4400	37.897	146,156	-141,935	287.915	-476,957
4500	37.936	149,948	-143,079	288.768	-484,558
4600	37.970	153,743	-144,236	289.602	-492,134
4700	37.998	157,541	-145,407	290.419	-499,684
4800	38.019	161,342	-146,589	291.219	-507,210
4900	38.031	165,145	-147,783	292.003	-514,710
5000	38.033	168,948	-148,987	292.771	-522,186

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

$T(\text{K})$	$\bar{c}_p$ (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)
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
1000	54.360	33,425	-394,659	269.268	-395,939
1100	55.333	38,911	-394,875	274.495	-396,056
1200	56.205	44,488	-395,083	279.348	-396,155
1300	56.984	50,149	-395,287	283.878	-396,236
1400	57.677	55,882	-395,488	288.127	-396,301
1500	58.292	61,681	-395,691	292.128	-396,352
1600	58.836	67,538	-395,897	295.908	-396,389
1700	59.316	73,446	-396,110	299.489	-396,414
1800	59.738	79,399	-396,332	302.892	-396,425
1900	60.108	85,392	-396,564	306.132	-396,424
2000	60.433	91,420	-396,808	309.223	-396,410
2100	60.717	97,477	-397,065	312.179	-396,384
2200	60.966	103,562	-397,338	315.009	-396,346
2300	61.185	109,670	-397,626	317.724	-396,294
2400	61.378	115,798	-397,931	320.333	-396,230
2500	61.548	121,944	-398,253	322.842	-396,152
2600	61.701	128,107	-398,594	325.259	-396,061
2700	61.839	134,284	-398,952	327.590	-395,957
2800	61.965	140,474	-399,329	329.841	-395,840
2900	62.083	146,677	-399,725	332.018	-395,708
3000	62.194	152,891	-400,140	334.124	-395,562
3100	62.301	159,116	-400,573	336.165	-395,403
3200	62.406	165,351	-401,025	338.145	-395,229
3300	62.510	171,597	-401,495	340.067	-395,041
3400	62.614	177,853	-401,983	341.935	-394,838
3500	62.718	184,120	-402,489	343.751	-394,620
3600	62.825	190,397	-403,013	345.519	-394,388
3700	62.932	196,685	-403,553	347.242	-394,141
3800	63.041	202,983	-404,110	348.922	-393,879
3900	63.151	209,293	-404,684	350.561	-393,602
4000	63.261	215,613	-405,273	353.161	-393,311
4100	63.369	221,945	-405,878	353.725	-393,004
4200	63.474	228,287	-406,499	355.253	-392,683
4300	63.575	234,640	-407,135	356.748	-392,346
4400	63.669	241,002	-407,785	358.210	-391,995
4500	63.753	247,373	-408,451	359.642	-391,629
4600	63.825	253,752	-409,132	361.044	-391,247
4700	63.881	260,138	-409,828	362.417	-390,851
4800	63.918	266,528	-410,539	363.763	-390,440
4900	63.932	272,920	-411,267	365.081	-390,014
5000	63.919	279,313	-412,010	366.372	-389,572

**Table A.3** Hydrogen (H<sub>2</sub>), 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
1000	30.160	20,664	0	166.106	0
1100	30.625	23,704	0	169.003	0
1200	31.077	26,789	0	171.687	0
1300	31.516	29,919	0	174.192	0
1400	31.943	33,092	0	176.543	0
1500	32.356	36,307	0	178.761	0
1600	32.758	39,562	0	180.862	0
1700	33.146	42,858	0	182.860	0
1800	33.522	46,191	0	184.765	0
1900	33.885	49,562	0	186.587	0
2000	34.236	52,968	0	188.334	0
2100	34.575	56,408	0	190.013	0
2200	34.901	59,882	0	191.629	0
2300	35.216	63,388	0	193.187	0
2400	35.519	66,925	0	194.692	0
2500	35.811	70,492	0	196.148	0
2600	36.091	74,087	0	197.558	0
2700	36.361	77,710	0	198.926	0
2800	36.621	81,359	0	200.253	0
2900	36.871	85,033	0	201.542	0
3000	37.112	88,733	0	202.796	0
3100	37.343	92,455	0	204.017	0
3200	37.566	96,201	0	205.206	0
3300	37.781	99,968	0	206.365	0
3400	37.989	103,757	0	207.496	0
3500	38.190	107,566	0	208.600	0
3600	38.385	111,395	0	209.679	0
3700	38.574	115,243	0	210.733	0
3800	38.759	119,109	0	211.764	0
3900	38.939	122,994	0	212.774	0
4000	39.116	126,897	0	213.762	0
4100	39.291	130,817	0	214.730	0
4200	39.464	134,755	0	215.679	0
4300	39.636	138,710	0	216.609	0
4400	39.808	142,682	0	217.522	0
4500	39.981	146,672	0	218.419	0
4600	40.156	150,679	0	219.300	0
4700	40.334	154,703	0	220.165	0
4800	40.516	158,746	0	221.016	0
4900	40.702	162,806	0	221.853	0
5000	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
1000	20.786	14,589	222,234	139.759	165,528
1100	20.786	16,667	222,793	141.740	159,830
1200	20.786	18,746	223,329	143.549	154,082
1300	20.786	20,824	223,843	145.213	148,291
1400	20.786	22,903	224,335	146.753	142,461
1500	20.786	24,982	224,806	148.187	136,596
1600	20.786	27,060	225,256	149.528	130,700
1700	20.786	29,139	225,687	150.789	124,777
1800	20.786	31,217	226,099	151.977	118,830
1900	20.786	33,296	226,493	153.101	112,859
2000	20.786	35,375	226,868	154.167	106,869
2100	20.786	37,453	227,226	155.181	100,860
2200	20.786	39,532	227,568	156.148	94,834
2300	20.786	41,610	227,894	157.072	88,794
2400	20.786	43,689	228,204	157.956	82,739
2500	20.786	45,768	228,499	158.805	76,672
2600	20.786	47,846	228,780	159.620	70,593
2700	20.786	49,925	229,047	160.405	64,504
2800	20.786	52,003	229,301	161.161	58,405
2900	20.786	54,082	229,543	161.890	52,298
3000	20.786	56,161	229,772	162.595	46,182
3100	20.786	58,239	229,989	163.276	40,058
3200	20.786	60,318	230,195	163.936	33,928
3300	20.786	62,396	230,390	164.576	27,792
3400	20.786	64,475	230,574	165.196	21,650
3500	20.786	66,554	230,748	165.799	15,502
3600	20.786	68,632	230,912	166.384	9,350
3700	20.786	70,711	231,067	166.954	3,194
3800	20.786	72,789	231,212	167.508	-2,967
3900	20.786	74,868	231,348	168.048	-9,132
4000	20.786	76,947	231,475	168.575	-15,299
4100	20.786	79,025	231,594	169.088	-21,470
4200	20.786	81,104	231,704	169.589	-27,644
4300	20.786	83,182	231,805	170.078	-33,820
4400	20.786	85,261	231,897	170.556	-39,998
4500	20.786	87,340	231,981	171.023	-46,179
4600	20.786	89,418	232,056	171.480	-52,361
4700	20.786	91,497	232,123	171.927	-58,545
4800	20.786	93,575	232,180	172.364	-64,730
4900	20.786	95,654	232,228	172.793	-70,916
5000	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
1000	30.682	20,928	38,220	219.635	23,392
1100	31.186	24,022	38,039	222.583	21,918
1200	31.662	27,164	37,867	225.317	20,460
1300	32.114	30,353	37,704	227.869	19,017
1400	32.540	33,586	37,548	230.265	17,585
1500	32.943	36,860	37,397	232.524	16,164
1600	33.323	40,174	37,252	234.662	14,753
1700	33.682	43,524	37,109	236.693	13,352
1800	34.019	46,910	36,969	238.628	11,958
1900	34.337	50,328	36,831	240.476	10,573
2000	34.635	53,776	36,693	242.245	9,194
2100	34.915	57,254	36,555	243.942	7,823
2200	35.178	60,759	36,416	245.572	6,458
2300	35.425	64,289	36,276	247.141	5,099
2400	35.656	67,843	36,133	248.654	3,746
2500	35.872	71,420	35,986	250.114	2,400
2600	36.074	75,017	35,836	251.525	1,060
2700	36.263	78,634	35,682	252.890	-275
2800	36.439	82,269	35,524	254.212	-1,604
2900	36.604	85,922	35,360	255.493	-2,927
3000	36.759	89,590	35,191	256.737	-4,245
3100	36.903	93,273	35,016	257.945	-5,556
3200	37.039	96,970	34,835	259.118	-6,862
3300	37.166	100,681	34,648	260.260	-8,162
3400	37.285	104,403	34,454	261.371	-9,457
3500	37.398	108,137	34,253	262.454	-10,745
3600	37.504	111,882	34,046	263.509	-12,028
3700	37.605	115,638	33,831	264.538	-13,305
3800	37.701	119,403	33,610	265.542	-14,576
3900	37.793	123,178	33,381	266.522	-15,841
4000	37.882	126,962	33,146	267.480	-17,100
4100	37.968	130,754	32,903	268.417	-18,353
4200	38.052	134,555	32,654	269.333	-19,600
4300	38.135	138,365	32,397	270.229	-20,841
4400	38.217	142,182	32,134	271.107	-22,076
4500	38.300	146,008	31,864	271.967	-23,306
4600	38.382	149,842	31,588	272.809	-24,528
4700	38.466	153,685	31,305	273.636	-25,745
4800	38.552	157,536	31,017	274.446	-26,956
4900	38.640	161,395	30,722	275.242	-28,161
5000	38.732	165,264	30,422	276.024	-29,360

**Table A.6** Water (H<sub>2</sub>O), 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
1000	41.315	25,993	-247,879	232.633	-192,652
1100	42.638	30,191	-248,475	236.634	-187,100
1200	43.874	34,518	-249,005	240.397	-181,497
1300	45.027	38,963	-249,477	243.955	-175,852
1400	46.102	43,520	-249,895	247.332	-170,172
1500	47.103	48,181	-250,267	250.547	-164,464
1600	48.035	52,939	-250,597	253.617	-158,733
1700	48.901	57,786	-250,890	256.556	-152,983
1800	49.705	62,717	-251,151	259.374	-147,216
1900	50.451	67,725	-251,384	262.081	-141,435
2000	51.143	72,805	-251,594	264.687	-135,643
2100	51.784	77,952	-251,783	267.198	-129,841
2200	52.378	83,160	-251,955	269.621	-124,030
2300	52.927	88,426	-252,113	271.961	-118,211
2400	53.435	93,744	-252,261	274.225	-112,386
2500	53.905	99,112	-252,399	276.416	-106,555
2600	54.340	104,524	-252,532	278.539	-100,719
2700	54.742	109,979	-252,659	280.597	-94,878
2800	55.115	115,472	-252,785	282.595	-89,031
2900	55.459	121,001	-252,909	284.535	-83,181
3000	55.779	126,563	-253,034	286.420	-77,326
3100	56.076	132,156	-253,161	288.254	-71,467
3200	56.353	137,777	-253,290	290.039	-65,604
3300	56.610	143,426	-253,423	291.777	-59,737
3400	56.851	149,099	-253,561	293.471	-53,865
3500	57.076	154,795	-253,704	295.122	-47,990
3600	57.288	160,514	-253,852	296.733	-42,110
3700	57.488	166,252	-254,007	298.305	-36,226
3800	57.676	172,011	-254,169	299.841	-30,338
3900	57.856	177,787	-254,338	301.341	-24,446
4000	58.026	183,582	-254,515	302.808	-18,549
4100	58.190	189,392	-254,699	304.243	-12,648
4200	58.346	195,219	-254,892	305.647	-6,742
4300	58.496	201,061	-255,093	307.022	-831
4400	58.641	206,918	-255,303	308.368	5,085
4500	58.781	212,790	-255,522	309.688	11,005
4600	58.916	218,674	-255,751	310.981	16,930
4700	59.047	224,573	-255,990	312.250	22,861
4800	59.173	230,484	-256,239	313.494	28,796
4900	59.295	236,407	-256,501	314.716	34,737
5000	59.412	242,343	-256,774	315.915	40,684

**Table A.7** Nitrogen (N<sub>2</sub>), MW = 28.013, 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	28.793	-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
1000	32.762	21,468	0	228.087	0
1100	33.258	24,770	0	231.233	0
1200	33.707	28,118	0	234.146	0
1300	34.113	31,510	0	236.861	0
1400	34.477	34,939	0	239.402	0
1500	34.805	38,404	0	241.792	0
1600	35.099	41,899	0	244.048	0
1700	35.361	45,423	0	246.184	0
1800	35.595	48,971	0	248.212	0
1900	35.803	52,541	0	250.142	0
2000	35.988	56,130	0	251.983	0
2100	36.152	59,738	0	253.743	0
2200	36.298	63,360	0	255.429	0
2300	36.428	66,997	0	257.045	0
2400	36.543	70,645	0	258.598	0
2500	36.645	74,305	0	260.092	0
2600	36.737	77,974	0	261.531	0
2700	36.820	81,652	0	262.919	0
2800	36.895	85,338	0	264.259	0
2900	36.964	89,031	0	265.555	0
3000	37.028	92,730	0	266.810	0
3100	37.088	96,436	0	268.025	0
3200	37.144	100,148	0	269.203	0
3300	37.198	103,865	0	270.347	0
3400	37.251	107,587	0	271.458	0
3500	37.302	111,315	0	272.539	0
3600	37.352	115,048	0	273.590	0
3700	37.402	118,786	0	274.614	0
3800	37.452	122,528	0	275.612	0
3900	37.501	126,276	0	276.586	0
4000	37.549	130,028	0	277.536	0
4100	37.597	133,786	0	278.464	0
4200	37.643	137,548	0	279.370	0
4300	37.688	141,314	0	280.257	0
4400	37.730	145,085	0	281.123	0
4500	37.768	148,860	0	281.972	0
4600	37.803	152,639	0	282.802	0
4700	37.832	156,420	0	283.616	0
4800	37.854	160,205	0	284.412	0
4900	37.868	163,991	0	285.193	0
5000	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	455,504
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
1000	20.786	14,589	476,483	178.343	412,183
1100	20.792	16,668	476,911	180.325	405,732
1200	20.795	18,747	477,316	182.134	399,243
1300	20.795	20,826	477,700	183.798	392,721
1400	20.793	22,906	478,064	185.339	386,171
1500	20.790	24,985	478,411	186.774	379,595
1600	20.786	27,064	478,742	188.115	372,996
1700	20.782	29,142	479,059	189.375	366,377
1800	20.779	31,220	479,363	190.563	359,740
1900	20.777	33,298	479,656	191.687	353,086
2000	20.776	35,376	479,939	192.752	346,417
2100	20.778	37,453	480,213	193.766	339,735
2200	20.783	39,531	480,479	194.733	333,039
2300	20.791	41,610	480,740	195.657	326,331
2400	20.802	43,690	480,995	196.542	319,612
2500	20.818	45,771	481,246	197.391	312,883
2600	20.838	47,853	481,494	198.208	306,143
2700	20.864	49,938	481,740	198.995	299,394
2800	20.895	52,026	481,985	199.754	292,636
2900	20.931	54,118	482,230	200.488	285,870
3000	20.974	56,213	482,476	201.199	279,094
3100	21.024	58,313	482,723	201.887	272,311
3200	21.080	60,418	482,972	202.555	265,519
3300	21.143	62,529	483,224	203.205	258,720
3400	21.214	64,647	483,481	203.837	251,913
3500	21.292	66,772	483,742	204.453	245,099
3600	21.378	68,905	484,009	205.054	238,276
3700	21.472	71,048	484,283	205.641	231,447
3800	21.575	73,200	484,564	206.215	224,610
3900	21.686	75,363	484,853	206.777	217,765
4000	21.805	77,537	485,151	207.328	210,913
4100	21.934	79,724	485,459	207.868	204,053
4200	22.071	81,924	485,779	208.398	197,186
4300	22.217	84,139	486,110	208.919	190,310
4400	22.372	86,368	486,453	209.431	183,427
4500	22.536	88,613	486,811	209.936	176,536
4600	22.709	90,875	487,184	210.433	169,637
4700	22.891	93,155	487,573	210.923	162,730
4800	23.082	95,454	487,979	211.407	155,814
4900	23.282	97,772	488,405	211.885	148,890
5000	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
1000	34.076	22,241	90,443	248.462	77,778
1100	34.483	25,669	90,465	251.729	76,510
1200	34.850	29,136	90,486	254.745	75,241
1300	35.180	32,638	90,505	257.548	73,970
1400	35.474	36,171	90,520	260.166	72,697
1500	35.737	39,732	90,532	262.623	71,423
1600	35.972	43,317	90,538	264.937	70,149
1700	36.180	46,925	90,539	267.124	68,875
1800	36.364	50,552	90,534	269.197	67,601
1900	36.527	54,197	90,523	271.168	66,327
2000	36.671	57,857	90,505	273.045	65,054
2100	36.797	61,531	90,479	274.838	63,782
2200	36.909	65,216	90,447	276.552	62,511
2300	37.008	68,912	90,406	278.195	61,243
2400	37.095	72,617	90,358	279.772	59,976
2500	37.173	76,331	90,303	281.288	58,711
2600	37.242	80,052	90,239	282.747	57,448
2700	37.305	83,779	90,168	284.154	56,188
2800	37.362	87,513	90,089	285.512	54,931
2900	37.415	91,251	90,003	286.824	53,677
3000	37.464	94,995	89,909	288.093	52,426
3100	37.511	98,744	89,809	289.322	51,178
3200	37.556	102,498	89,701	290.514	49,934
3300	37.600	106,255	89,586	291.670	48,693
3400	37.643	110,018	89,465	292.793	47,456
3500	37.686	113,784	89,337	293.885	46,222
3600	37.729	117,555	89,203	294.947	44,992
3700	37.771	121,330	89,063	295.981	43,766
3800	37.815	125,109	88,918	296.989	42,543
3900	37.858	128,893	88,767	297.972	41,325
4000	37.900	132,680	88,611	298.931	40,110
4100	37.943	136,473	88,449	299.867	38,900
4200	37.984	140,269	88,283	300.782	37,693
4300	38.023	144,069	88,112	301.677	36,491
4400	38.060	147,873	87,936	302.551	35,292
4500	38.093	151,681	87,755	303.407	34,098
4600	38.122	155,492	87,569	304.244	32,908
4700	38.146	159,305	87,379	305.064	31,721
4800	38.162	163,121	87,184	305.868	30,539
4900	38.171	166,938	86,984	306.655	29,361
5000	38.170	170,755	86,779	307.426	28,187

**Table A.10** Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), 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
1000	52.271	32,375	32,035	293.834	95,864
1100	52.989	37,638	32,146	298.850	102,242
1200	53.625	42,970	32,267	303.489	108,609
1300	54.186	48,361	32,392	307.804	114,966
1400	54.679	53,805	32,519	311.838	121,313
1500	55.109	59,295	32,643	315.625	127,651
1600	55.483	64,825	32,762	319.194	133,981
1700	55.805	70,390	32,873	322.568	140,303
1800	56.082	75,984	32,973	325.765	146,620
1900	56.318	81,605	33,061	328.804	152,931
2000	56.517	87,247	33,134	331.698	159,238
2100	56.685	92,907	33,192	334.460	165,542
2200	56.826	98,583	33,233	337.100	171,843
2300	56.943	104,271	33,256	339.629	178,143
2400	57.040	109,971	33,262	342.054	184,442
2500	57.121	115,679	33,248	344.384	190,742
2600	57.188	121,394	33,216	346.626	197,042
2700	57.244	127,116	33,165	348.785	203,344
2800	57.291	132,843	33,095	350.868	209,648
2900	57.333	138,574	33,007	352.879	215,955
3000	57.371	144,309	32,900	354.824	222,265
3100	57.406	150,048	32,776	356.705	228,579
3200	57.440	155,791	32,634	358.529	234,898
3300	57.474	161,536	32,476	360.297	241,221
3400	57.509	167,285	32,302	362.013	247,549
3500	57.546	173,038	32,113	363.680	253,883
3600	57.584	178,795	31,908	365.302	260,222
3700	57.624	184,555	31,689	366.880	266,567
3800	57.665	190,319	31,456	368.418	272,918
3900	57.708	196,088	31,210	369.916	279,276
4000	57.750	201,861	30,951	371.378	285,639
4100	57.792	207,638	30,678	372.804	292,010
4200	57.831	213,419	30,393	374.197	298,387
4300	57.866	219,204	30,095	375.559	304,772
4400	57.895	224,992	29,783	376.889	311,163
4500	57.915	230,783	29,457	378.190	317,562
4600	57.925	236,575	29,117	379.464	323,968
4700	57.922	242,367	28,761	380.709	330,381
4800	57.902	248,159	28,389	381.929	336,803
4900	57.862	253,947	27,998	383.122	343,232
5000	57.798	259,730	27,586	384.290	349,670

**Table A.11** Oxygen (O<sub>2</sub>), 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
1000	34.936	22,721	0	243.507	0
1100	35.270	26,232	0	246.852	0
1200	35.593	29,775	0	249.935	0
1300	35.903	33,350	0	252.796	0
1400	36.202	36,955	0	255.468	0
1500	36.490	40,590	0	257.976	0
1600	36.768	44,253	0	260.339	0
1700	37.036	47,943	0	262.577	0
1800	37.296	51,660	0	264.701	0
1900	37.546	55,402	0	266.724	0
2000	37.788	59,169	0	268.656	0
2100	38.023	62,959	0	270.506	0
2200	38.250	66,773	0	272.280	0
2300	38.470	70,609	0	273.985	0
2400	38.684	74,467	0	275.627	0
2500	38.891	78,346	0	277.210	0
2600	39.093	82,245	0	278.739	0
2700	39.289	86,164	0	280.218	0
2800	39.480	90,103	0	281.651	0
2900	39.665	94,060	0	283.039	0
3000	39.846	98,036	0	284.387	0
3100	40.023	102,029	0	285.697	0
3200	40.195	106,040	0	286.970	0
3300	40.362	110,068	0	288.209	0
3400	40.526	114,112	0	289.417	0
3500	40.686	118,173	0	290.594	0
3600	40.842	122,249	0	291.742	0
3700	40.994	126,341	0	292.863	0
3800	41.143	130,448	0	293.959	0
3900	41.287	134,570	0	295.029	0
4000	41.429	138,705	0	296.076	0
4100	41.566	142,855	0	297.101	0
4200	41.700	147,019	0	298.104	0
4300	41.830	151,195	0	299.087	0
4400	41.957	155,384	0	300.050	0
4500	42.079	159,586	0	300.994	0
4600	42.197	163,800	0	301.921	0
4700	42.312	168,026	0	302.829	0
4800	42.421	172,262	0	303.721	0
4900	42.527	176,510	0	304.597	0
5000	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
1000	20.915	14,861	252,698	186.679	187,772
1100	20.898	16,952	253,033	188.672	181,263
1200	20.882	19,041	253,350	190.490	174,724
1300	20.867	21,128	253,650	192.160	168,159
1400	20.854	23,214	253,934	193.706	161,572
1500	20.843	25,299	254,201	195.145	154,966
1600	20.834	27,383	254,454	196.490	148,342
1700	20.827	29,466	254,692	197.753	141,702
1800	20.822	31,548	254,916	198.943	135,049
1900	20.820	33,630	255,127	200.069	128,384
2000	20.819	35,712	255,325	201.136	121,709
2100	20.821	37,794	255,512	202.152	115,023
2200	20.825	39,877	255,687	203.121	108,329
2300	20.831	41,959	255,852	204.047	101,627
2400	20.840	44,043	256,007	204.933	94,918
2500	20.851	46,127	256,152	205.784	88,203
2600	20.865	48,213	256,288	206.602	81,483
2700	20.881	50,300	256,416	207.390	74,757
2800	20.899	52,389	256,535	208.150	68,027
2900	20.920	54,480	256,648	208.884	61,292
3000	20.944	56,574	256,753	209.593	54,554
3100	20.970	58,669	256,852	210.280	47,812
3200	20.998	60,768	256,945	210.947	41,068
3300	21.028	62,869	257,032	211.593	34,320
3400	21.061	64,973	257,114	212.221	27,570
3500	21.095	67,081	257,192	212.832	20,818
3600	21.132	69,192	257,265	213.427	14,063
3700	21.171	71,308	257,334	214.007	7,307
3800	21.212	73,427	257,400	214.572	548
3900	21.254	75,550	257,462	215.123	-6,212
4000	21.299	77,678	257,522	215.662	-12,974
4100	21.345	79,810	257,579	216.189	-19,737
4200	21.392	81,947	257,635	216.703	-26,501
4300	21.441	84,088	257,688	217.207	-33,267
4400	21.490	86,235	257,740	217.701	-40,034
4500	21.541	88,386	257,790	218.184	-46,802
4600	21.593	90,543	257,840	218.658	-53,571
4700	21.646	92,705	257,889	219.123	-60,342
4800	21.699	94,872	257,938	219.580	-67,113
4900	21.752	97,045	257,987	220.028	-73,886
5000	21.805	99,223	258,036	220.468	-80,659

# Anexo C

**Table B.2** Curvfit coefficients for fuel specific heat and standardized enthalpy<sup>a</sup> for reference state of zero enthalpy of the elements at 298.15 K, 1 atm

$$\bar{c}_p \text{ (kJ/kmol}\cdot\text{K)} = 4.184 (\alpha_1 + \alpha_2\theta + \alpha_3\theta^2 + \alpha_4\theta^3 + \alpha_5\theta^4),$$

$$\bar{h}^\circ \text{ (kJ/kmol)} = 4184 (\alpha_1\theta + \alpha_2\theta^2/2 + \alpha_3\theta^3/3 + \alpha_4\theta^4/4 - \alpha_5\theta^{-1} + \alpha_6),$$

where  $\theta \equiv T(\text{K})/1000$

Formula	Fuel	MW	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_8^b$
CH <sub>4</sub>	Methane	16.043	-0.29149	26.327	-10.610	1.5656	0.16573	-18.331	4.300
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	44.096	-1.4867	74.339	-39.065	8.0543	0.01219	-27.313	8.852
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexane	86.177	-20.777	210.48	-164.125	52.832	0.56635	-39.836	15.611
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Isooctane	114.230	-0.55313	181.62	-97.787	20.402	-0.03095	-60.751	20.232
CH <sub>3</sub> OH	Methanol	32.040	-2.7059	44.168	-27.501	7.2193	0.20299	-48.288	5.3375
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol	46.07	6.990	39.741	-11.926	0	0	-60.214	7.6135
C <sub>8,26</sub> H <sub>15,5</sub>	Gasoline	114.8	-24.078	256.63	-201.68	64.750	0.5808	-27.562	17.792
C <sub>7,76</sub> H <sub>13,1</sub>		106.4	-22.501	227.99	-177.26	56.048	0.4845	-17.578	15.232
C <sub>10,8</sub> H <sub>18,7</sub>	Diesel	148.6	-9.1063	246.97	-143.74	32.329	0.0518	-50.128	23.514

<sup>a</sup>SOURCE: From Heywood, J. B., *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, New York, 1988, by permission of McGraw-Hill, Inc.

<sup>b</sup>To obtain 0 K reference state for enthalpy, add  $a_8$  to  $a_6$ .



## Anexo D

Quantidade				
1 mol de CH <sub>4</sub>				
Riqueza	nCO <sub>2</sub>	nCO	nH <sub>2</sub>	nO <sub>2</sub>
[Φ]	[kmol]	[kmol]	[kmol]	[kmol]
0,71	1	0	0	0,8
0,77	1	0	0	0,6
0,83	1	0	0	0,4
0,91	1	0	0	0,2
1,0	1	0	0	0
1,11	0,731300234	0,268699766	0,131300234	0
1,25	0,510207726	0,489792274	0,310207726	0
1,43	0,340519926	0,659480074	0,540519926	0
1,67	0,22	0,78	0,82	0

Fração molar seca				
1 mol de CH <sub>4</sub>				
Riqueza	xCO <sub>2</sub>	xCO	xH <sub>2</sub>	xO <sub>2</sub>
[Φ]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,71	8,111615834	0	0	6,489292667
0,77	8,790436006	0	0	5,274261603
0,83	9,593246355	0	0	3,837298542
0,91	10,55743243	0	0	2,111486486
1,0	11,7370892	0	0	0
1,11	9,257785021	3,401564167	1,662175508	0
1,25	6,964144964	6,685481655	4,234219641	0
1,43	5,004319629	9,69179429	7,943542413	0
1,67	3,43	12,37	12,91	0

Quantidade				
1 mol de H2				
Riqueza	nCO2	nCO	nH2	nO2
[Φ]	[kmol]	[kmol]	[kmol]	[kmol]
0,71	0	0	0	0,199999999
0,77	0	0	0	0,15
0,83	0	0	0	0,1
0,91	0	0	0	0,05
1,0	0	0	0	0
1,11	0	0	0,100006253	3,12633E-06
1,25	0	0	0,200001182	5,91016E-07
1,43	0	0	0,300000385	1,92602E-07
1,67	0	0	0,40	7,63857E-08

Fração molar seca				
1 mol de H2				
Riqueza	xCO2	xCO	xH2	xO2
[Φ]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,71	0	0	0	7,062146875
0,77	0	0	0	5,782575173
0,83	0	0	0	4,244482173
0,91	0	0	0	2,360717658
1,0	0	0	0	0
1,11	0	0	5,580676856	0,00017446
1,25	0	0	11,73714636	3,4684E-05
1,43	0	0	18,56437363	1,19184E-05
1,67	0	0	26,18	4,99906E-06

Quantidade				
1 mol de H2 com 1 mol de CH4				
Riqueza	nCO2	nCO	nH2	nO2
[Φ]	[kmol]	[kmol]	[kmol]	[kmol]
0,71	1	0	0	1
0,77	1	0	0	0,75
0,83	1	0	0	0,5
0,91	1	0	0	0,25
1,0	1	0	0	0
1,11	0,713719334	0,286280666	0,213719334	0
1,25	0,493008188	0,506991812	0,493008188	0
1,43	0,332421186	0,667578814	0,832421186	0
1,67	0,218497527	0,781502473	1,22	0

Fração molar seca				
1 mol de H2 com 1 mol de CH4				
Riqueza	xCO2	xCO	xH2	xO2
[Φ]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,71	6,596306069	0	0	6,596306069
0,77	7,158196135	0	0	5,368647101
0,83	7,824726135	0	0	3,912363067
0,91	8,628127696	0	0	2,157031924
1,0	9,615384615	0	0	0
1,11	7,377920622	2,959365022	2,2092778	0
1,25	5,469962718	5,62511208	5,469962718	0
1,43	3,951551859	7,935632317	9,895143947	0
1,67	2,780398242	9,944680522	15,51	0

Quantidade				
1 mol de H2 com 0,002 mol de CH4				
Riqueza	nCO2	nCO	nH2	nO2
[Φ]	[kmol]	[kmol]	[kmol]	[kmol]
0,71	0,002	0	0	0,2016
0,77	0,002	0	0	0,1512
0,83	0,002	0	0	0,1008
0,91	0,002	0	0	0,0504
1,0	0,002	0	0	0
1,11	0,00126671	0,00073329	0,10006671	0
1,25	0,000867819	0,001132181	0,200467819	0
1,43	0,000617437	0,001382563	0,301017437	0
1,67	0,000445744	0,001554256	0,40	0

Fração molar seca				
1 mol de H2 com 0,002 mol de CH4				
Riqueza	xCO2	xCO	xH2	xO2
[Φ]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,71	0,07001193	0	0	7,057202547
0,77	0,076430629	0	0	5,778155515
0,83	0,084145053	0	0	4,240910651
0,91	0,093591596	0	0	2,358508225
1,0	0,105427403	0	0	0
1,11	0,070076775	0,040567007	5,535879602	0
1,25	0,050498616	0,065881961	11,66528017	0
1,43	0,03789011	0,084843503	18,47247888	0
1,67	0,028931846	0,100881828	0,10	0

## Anexo E

Temperatura adiabática de chama		
1 mol de CH <sub>4</sub>		
Riqueza	Pressão Constante	Volume Constante
[Φ]	[K]	[K]
0,71	1898,21936	2307,046164
0,77	1990,796347	2417,333652
0,83	2095,467392	2541,51038
0,91	2214,797595	2682,552429
1,0	2352,180892	2844,133545
1,11	2248,570808	2726,340457
1,25	2127,094119	2587,355966
1,43	1982,235128	2420,505115
1,67	1804,918773	2214,272164

Temperatura adiabática de chama		
1 mol de H <sub>2</sub>		
Riqueza	Pressão Constante	Volume Constante
[Φ]	[K]	[K]
0,71	2090,280385	2528,262772
0,77	2186,368275	2641,164995
0,83	2293,914788	2766,991073
0,91	2415,107363	2908,17631
1,0	2552,766581	3067,681075
1,11	2490,304277	2996,128763
1,25	2417,246356	2912,350751
1,43	2330,593542	2812,71236
1,67	2226,169262	2692,365308

<b>Temperatura adiabática de chama</b>		
<b>1 mol de H2 com 1 mol de CH4</b>		
<b>Riqueza</b>	<b>Pressão Constante</b>	<b>Volume Constante</b>
[ $\Phi$ ]	[K]	[K]
0,71	1938,989631	2354,274976
0,77	2032,506061	2465,341444
0,83	2137,98015	2590,687185
0,91	2257,953744	2731,456979
1,0	2395,759734	2892,947738
1,11	2300,781104	2785,006483
1,25	2190,531141	2658,945943
1,43	2059,933081	2508,769326
1,67	1901,115401	2324,570571

<b>Temperatura adiabática de chama</b>		
<b>1 mol de H2 com 0,002 mol de CH4</b>		
<b>Riqueza</b>	<b>Pressão Constante</b>	<b>Volume Constante</b>
[ $\Phi$ ]	[K]	[K]
0,71	2088,865248	2526,649187
0,77	2184,935045	2639,540191
0,83	2292,469046	2765,362427
0,91	2413,664553	2906,562083
1,0	2551,329967	3066,090939
1,11	2488,566699	2994,209299
1,25	2415,197961	2910,023421
1,43	2328,194159	2810,045488
1,67	2223,347734	2689,194592

## Anexo F

Energia Libertada	
1 mol de CH4	
Riqueza	Energia
[ $\Phi$ ]	[kJ]
0,71	2048,695134
0,77	2194,505374
0,83	2362,661291
0,91	2558,725931
1,0	2790,276034
1,11	3067,903833
1,25	3406,882994
1,43	3830,076184
1,67	4373,317026

Energia Libertada	
1 mol de H2	
Riqueza	Energia
[ $\Phi$ ]	[kJ]
0,71	2025,644944
0,77	2143,403493
0,83	2275,698625
0,91	2425,399087
1,0	2596,181627
1,11	2792,837014
1,25	3021,726549
1,43	3291,483083
1,67	3614,12434

Energia Libertada	
1 mol de H2 com 1 mol de CH4	
Riqueza	Energia
[ $\Phi$ ]	[kJ]
0,71	2043,343932
0,77	2182,529924
0,83	2342,063745
0,91	2526,759296
1,0	2743,078977
1,11	2999,905411
1,25	3309,791474
1,43	3691,074325
1,67	4171,640895

Energia Libertada	
1 mol de H2 com 0,002 mol de CH4	
Riqueza	Energia
[ $\Phi$ ]	[kJ]
0,71	2025,796418
0,77	2143,735247
0,83	2276,255423
0,91	2426,239268
1,0	2597,382361
1,11	2794,502137
1,25	3023,998541
1,43	3294,561988
1,67	3618,298709