

4. Adaptação do Modelo ao Caso Diesel-Gás

A flexibilidade do modelo descrito no capítulo 3 permite a sua adaptação à simulação da combustão Diesel-gás. Entretanto, algumas considerações devem ser feitas para que esta extensão seja realizada.

Conforme a discussão apresentada na seção 3.2, trata-se de um caso bicomustível onde estes não são pré-misturados e diferentes proporções de cada são encontradas simultaneamente na câmara de combustão. Além disso, é desejável a possibilidade de se analisar a influência da formulação do gás natural no funcionamento do sistema.

Em uma primeira análise, poderia ser feita a hipótese de que as equações 3.8 e 3.9 são diretamente válidas para a realização da equivalência em termos da auto-ignição das diferentes composições Diesel-gás locais com combinações de PRF.

Todavia, a literatura indica que o principal constituinte do gás natural, o metano, possui grande resistência à detonação, sendo esta maior do que a de gases mais pesados, como etano (C_2H_6) e butano (C_4H_{10}). Devido à sua grande estabilidade físico-química, o RON e MON do metano são superiores a 120. Este valor excede o limite superior da escala para cálculo do número de octanas definida pela ASTM, não sendo possível modelá-lo através da simples combinação entre n-heptano e iso-octano (o valor é obtido por extrapolação da escala, já após a adição de um componente anti-detonação, o chumbo tetra-etila, $C_8H_{20}Pb$) (Kubesh et al., 1992).

Na tentativa de superar esta limitação, foi proposta a escala do número de metano, que utiliza este gás e o hidrogênio (H_2) como combustíveis de referência; este número é definido pelo percentual em volume de metano misturado ao hidrogênio que é equivalente à intensidade da detonação do combustível testado (Malenshek e Olsen, 2009). Por ter sido desenvolvida apenas para gases, esta não seria indicada para avaliar combinações de combustíveis líquidos.

Surge a necessidade, portanto, de uma abordagem que contemple a grande resistência à detonação do gás natural com a conhecida e experimentada modelagem do Diesel pelo n-heptano.

Pelo fato do metano ser quimicamente simples, uma alternativa viável seria a sua combinação direta com o n-heptano nas simulações para construção da base de dados necessária ao funcionamento do modelo. Estas simulações seriam então efetuadas para toda a faixa de combinações entre estes combustíveis, sendo o percentual de metano no combustível resultante variado de 0 a 100.

Desta forma, acredita-se que seria possível a reprodução de toda a faixa de comportamento da auto-ignição Diesel-gás: em um extremo, ter-se-ia a representação do Diesel pelo n-heptano (com menor resistência à detonação) e no outro, gás natural com metano em sua totalidade (com maior tempo de auto-ignição). Resta ser definida a equivalência entre as misturas intermediárias destes componentes simples com a combinação entre Diesel e gás natural de diversas formulações.

Kubesh et al. (1992) estabeleceram a partir de resultados experimentais duas equações para o cálculo do MON do gás natural em função de sua composição. Motivados pela grande variabilidade da composição do gás em função do local de sua extração e pela necessidade do conhecimento de suas características de detonação, foram realizados testes para a obtenção deste índice para doze diferentes composições.

Para os experimentos, Kubesh et al. (1992) seguiram os procedimentos definidos pela ASTM para a obtenção do MON de gases liquefeitos de petróleo (com valores tipicamente entre 90 e 95); foram obtidos nove valores entre 106,5 e 127, sendo que os gases com percentual de metano acima de 92,5% não apresentaram detonação no motor CFR. Os autores utilizaram uma adaptação do método convencional para a medição do RON dos gases, mas por terem obtido apenas três resultados válidos, não foi possível estabelecer uma relação para este índice.

A primeira equação estabelecida por Kubesh et al. (1992) (Eq. 4.1) relaciona o MON com a composição molar do gás a partir da soma dos produtos entre o percentual de cada componente e seus respectivos coeficientes. Foram escolhidas as seis composições mais típicas dentre as nove que apresentaram resultados válidos. Como cada um destes gases apresentava seis componentes, os coeficientes da equação foram calculados a partir da solução do sistema linear formado. Os autores não recomendam que esta equação seja utilizada para

misturas muito diferentes das testadas, mas sugerem que resultados satisfatórios deverão ser obtidos caso o percentual de metano esteja entre 82 e 100%.

$$MON = (137,780)v_{CH_4} + (29,948)v_{C_2H_6} - (18,193)v_{C_3H_8} - (167,062)v_{C_4H_{10}} + (181,233)v_{CO_2} + (26,944)v_{N_2} \quad \text{Eq. 4.1}$$

A segunda equação proposta por Kubesh et al. (1992) (Eq. 4.2) relaciona o MON e a razão hidrogênio/carbono reativa da composição. Tal razão é definida como a divisão entre o número total de átomos de hidrogênio e o número de átomos de carbono contidos nos hidrocarbonetos que compõe o gás, sendo excluídos os carbonos presentes no CO₂. A equação foi obtida pela regressão polinomial de terceira ordem feita para os valores do MON de cada composição testada. Verificou-se que este ajuste revela resultados excelentes ($r^2 = 0,995$), com o maior resíduo inferior à precisão do experimento. Os autores afirmam que esta relação não deve ser utilizada para razões inferiores a 2,5 nem para composições com percentual de gases inertes acima de 5%. Esta equação mostra-se, portanto, mais adequada para o cálculo do MON de gases com percentual de metano inferior a 82%.

$$MON = -406,14 + 508,04x - 173,55x^2 + 20,17x^3$$

$$x = \frac{4v_{CH_4} + 6v_{C_2H_6} + 8v_{C_3H_8} + 10v_{C_4H_{10}}}{1v_{CH_4} + 2v_{C_2H_6} + 3v_{C_3H_8} + 4v_{C_4H_{10}}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

A partir das considerações apresentadas até o momento, propõe-se a utilização conjunta das equações 3.8 e 3.9 com as definidas nesta seção (Eq. 4.1 e Eq. 4.2) para a indexação da qualidade da auto-ignição Diesel-gás e correspondência com a mistura metano e n-heptano com comportamento equivalente. Contudo, as equações da seção 3.2 não foram validadas para combustíveis com número de octanas superior a 100 e não foi definida uma correlação para cálculo do RON do gás natural em função de sua composição.

Sendo assim, pretende-se utilizar o MON calculado para o gás como um parâmetro de ajuste para o *OI* obtido para o Diesel, ponderados por seus respectivos percentuais volumétricos, a partir da definição de um índice modificado (*OI'*).

Por não ter sido possível a verificação experimental, é lançada a hipótese de que diferentes misturas Diesel-gás ou n-heptano-metano, com mesmo valor de OI' e sob as mesmas condições iniciais, apresentarão comportamento semelhante em termos da auto-ignição.

4.1 Definições

4.1.1 Índice de octanas modificado (OI')

O índice de octanas modificado (OI') é definido como a combinação entre o OI (Eq. 3.8) do Diesel e MON do gás natural (Eq. 4.1 ou Eq. 4.2), sendo a sua soma ponderada respectivamente por seus percentuais volumétricos no combustível equivalente. Quando não há presença de gás, a equação se resume à Eq. 3.8, enquanto que na ausência do Diesel equivale ao MON calculado para o gás.

$$OI' = MON_{gás} v_{gás} + OI_{Diesel} v_{Diesel} \quad \text{Eq. 4.3}$$

A escolha entre a Eq. 4.1 e Eq. 4.2 deve ser feita baseando-se na discussão apresentada no início do presente capítulo.

4.1.2 Razão de equivalência (φ)

Parâmetro adimensional utilizado para descrever a estequiometria da mistura. É definido como a razão combustível-oxidante dividida pela razão calculada a partir das quantidades estequiométricas ideais.

Uma das vantagens desta definição é que esta razão não depende das unidades utilizadas para definir as quantidades do combustível e do oxidante. Outra vantagem é a de que seu valor indica se há excesso de combustível ou de oxidante em relação à combustão completa definida pela reação estequiométrica. A combustão será completa quando a razão de equivalência é igual a 1; valores maiores do que este indicam excesso de combustível (mistura rica), enquanto que valores menores indicam o oposto (mistura pobre).

$$\varphi = \frac{\frac{m_{C_xH_y}}{m_{O_2}}}{\frac{m_{C_xH_y,st}}{m_{O_2,st}}} = \frac{\frac{v_{C_xH_y}}{v_{O_2}}}{\frac{v_{C_xH_y,st}}{v_{O_2,st}}} \quad \text{Eq. 4.4}$$

As variáveis $m_{C_xH_y}$ e m_{O_2} correspondem às massas do combustível e oxidante presentes na mistura, respectivamente, enquanto que $v_{C_xH_y}$ e v_{O_2} correspondem às suas quantidades molares. O subscrito *st* indica que estas quantidades estão de acordo com a reação estequiométrica da mistura.

4.1.3 Fração molar dos gases inertes (X_{inerte})

Pires da Cruz (2004) define a fração molar dos gases inertes como a relação entre o volume dos gases inertes (v_{inerte}) e volume total da mistura excetuando-se o combustível (volume do ar, v_{ar} , somado aos gases inertes). Assume-se que o ar é composto apenas de O_2 e N_2 .

$$X_{inerte} = \frac{v_{inerte}}{v_{ar} + v_{inerte}} = \frac{v_{inerte}}{v_{O_2} + v_{N_2} + v_{inerte}} \quad \text{Eq. 4.5}$$

Esta definição permite que a fração molar dos gases inertes varie entre zero, quando há apenas ar e combustível na mistura, e a unidade, quando o ar é inteiramente substituído pelos gases inertes.

4.2 Cálculo da composição n-heptano-gás natural

Demonstra-se o procedimento utilizado para o cálculo das diferentes formulações das misturas n-heptano-gás natural em função da composição do gás, OI' , φ e X_{inerte} .

A Tabela 4.1 exhibe o percentual em volume de cada espécie para uma composição inicial de gás natural e n-heptano. A composição do gás do exemplo é baseada na utilizada por Egúsquiza (2006) e seu MON foi calculado a partir da Eq. 4.1.

Tabela 4.1 – Formulação individual do n-heptano, gás natural e ar

	Espécie	C	H	O	N	M (g/mol)	Vol. (%)	MON
n-heptano	C ₇ H ₁₆	7	16			100,20557	100,00	0,0
Gás Natural	CH ₄	1	4			16,04303	90,17	126,5
	C ₂ H ₆	2	6			30,07012	7,46	
	C ₃ H ₈	3	8			44,09721	1,28	
	C ₄ H ₁₀	4	10			58,12430	0,00	
	CO ₂	1		2		44,00995	0,00	
Ar	N ₂				2	28,01340	1,09	
	O ₂			2		31,99880	21,00	
	N ₂				2	28,01340	79,00	

A Tabela 4.2 indica a composição resultante n-heptano-gás natural para OI' igual a 60, calculada pela Eq. 4.3.

Tabela 4.2 – Composição da mistura n-heptano-gás para $OI' = 60$

	Espécie	Vol. (%)	Vol. (%)
n-heptano	C ₇ H ₁₆	52,58	52,58
Gás Natural	CH ₄	47,42	42,76
	C ₂ H ₆		3,54
	C ₃ H ₈		0,61
	C ₄ H ₁₀		0,00
	CO ₂		0,00
	N ₂		0,52

A formulação do combustível equivalente pode ser vista na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Combustível equivalente para a mistura n-heptano-gás com $OI' = 60$

	Espécie	C	H	O	N	M (g/mol)	Vol. (%)
Combustível Equivalente	C _x H _y	4,219	10,438			61,19645	99,48
	CO ₂	1		2		44,00995	0,00
	N ₂				2	28,01340	0,52

A mistura ar-combustível é então calculada para φ igual a 0,8 (Tabela 4.4), com o auxílio da Eq. 4.4.

Tabela 4.4 – Composição da mistura ar-combustível equivalente para $OI' = 60$ e $\varphi = 0,8$

	Espécie	Vol. (%)	Vol. (%)
Combustível Equivalente	C ₇ H ₁₆	2,40	1,27
	CH ₄		1,03
	C ₂ H ₆		0,09
	C ₃ H ₈		0,01
	C ₄ H ₁₀		0,00
	CO ₂		0,00
Ar	N ₂	0,01	0,01
	O ₂	20,49	20,49
	N ₂	77,09	77,09

A composição final utilizada para a simulação é mostrada na Tabela 4.5, para a X_{inerte} igual a 20%, de acordo com a Eq. 4.5. Assim como em Pires da Cruz (2004), o volume destes residuais é assumido em um volume equivalente de N₂.

Tabela 4.5 – Composição final da mistura para $OI' = 60$, $\varphi = 0,8$ e $X_{inerte} = 20\%$

Espécie	Vol. (%)
C ₇ H ₁₆	1,02
CH ₄	0,83
C ₂ H ₆	0,07
C ₃ H ₈	0,01
C ₄ H ₁₀	0,00
CO ₂	0,00
O ₂	16,47
N ₂	81,60

4.3 Verificação numérica da hipótese

Antes da geração da base de dados do modelo, a hipótese foi verificada numericamente a partir de simulações químicas complexas à pressão constante em configurações homogêneas, realizadas com o código Senkin. O mecanismo químico utilizado é capaz de modelar a oxidação de misturas n-heptano-gás natural com presença de hidrocarbonetos da faixa do metano ao butano e foi gentilmente disponibilizado pelo DCPR (*Département de Chimie Physique des Réactions*) ao IFP.

A formulação do gás natural foi definida para MON iguais a 110 e 120. Tais valores foram escolhidos com o objetivo de refletir as composições mais comuns de gás natural (com metano e etano como principais componentes), estando dentro dos limites de validade das equações 4.1 e 4.2.

Foram realizados dois tipos principais de validação. Primeiramente, buscou-se investigar se a auto-ignição é compatível para diferentes composições de gás natural com mesmo valor de OI' (neste caso, equivalente ao MON calculado pela Eq. 4.1 ou Eq. 4.2). Em seguida, uma avaliação análoga foi realizada para a faixa de OI' entre 10 e 110 resultante de combinações entre n-heptano e diferentes composições do gás. Nesta situação, foi possível avaliar, por exemplo, se gás natural puro, com MON igual a 110, possui o mesmo comportamento da mistura n-heptano-gás com OI' equivalente.

O tempo para auto-ignição foi definido para estes testes como o instante no qual 50% do combustível encontram-se consumidos e foi escolhido como critério de comparação entre as diversas simulações. Tal critério é semelhante ao utilizado por Kalghatgi et al. (2003), Risberg et al. (2003) e Kalghatgi e Head (2004), e mostra-se compatível com o do instante da taxa máxima da reação.

Os valores para as variáveis que definem as condições iniciais das misturas são apresentadas pela Tabela 4.6, as quais após combinados deram origem a 27 simulações para cada composição de gás puro.

Para a segunda parte da validação, foram escolhidos 6 valores de OI' (10, 30, 50, 70, 90, 110) que em conjunto com as variáveis da Tabela 4.6 resultaram em 162 simulações para cada combinação n-heptano-gás natural.

Tabela 4.6 – Condições iniciais das simulações para verificação numérica do modelo

Temperatura (K)	800	1000	1200
Pressão (bar)	60	80	100
φ	0,6	1,0	1,4
X_{inerte} (%)	0	0	0

Ao total, foram estipuladas para a primeira análise 10 composições diferentes de gás natural para cada MON (totalizando 20). Considera-se também uma composição base adicional do gás (denominada 0) com 100% de metano que, conforme mencionado no início deste capítulo, será utilizada para a construção da base de dados. Este gás é somente avaliado na segunda análise, na qual foram escolhidas outras 9 formulações para serem combinadas com o n-heptano. As composições são apresentadas graficamente pela Figura 4.1 e numericamente nas tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.7 – Composições de gás natural com MON = 110

Comp. Vol. (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH ₄	80,95	81,39	75,45	74,60	81,12	82,15	80,38	82,42	81,98	80,86
C ₂ H ₆	10,24	9,75	16,40	17,35	10,04	8,89	10,88	8,59	9,08	10,34
C ₃ H ₈	2,40	2,43	2,01	1,95	2,41	2,49	2,36	2,50	2,47	2,39
C ₄ H ₁₀	3,63	3,77	1,85	1,58	3,69	4,02	3,45	4,11	3,97	3,60
CO ₂	0,75	0,63	2,23	2,45	0,70	0,43	0,90	0,36	0,47	0,77
N ₂	2,03	2,02	2,06	2,07	2,03	2,02	2,03	2,02	2,02	2,03

Tabela 4.8 – Composições de gás natural com MON = 120

Comp. Vol. (%)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CH ₄	89,09	83,52	91,34	84,22	87,46	85,00	90,78	89,70	81,79	79,52
C ₂ H ₆	2,58	8,82	0,06	8,03	4,40	7,16	0,69	1,89	10,75	13,30
C ₃ H ₈	2,24	1,84	2,40	1,89	2,12	1,95	2,36	2,28	1,72	1,56
C ₄ H ₁₀	3,20	1,40	3,93	1,63	2,68	1,88	3,75	3,40	0,84	0,10
CO ₂	0,95	2,44	0,34	2,25	1,38	2,04	0,49	0,78	2,90	3,52
N ₂	1,94	1,98	1,93	1,98	1,95	1,97	1,93	1,94	1,99	2,00

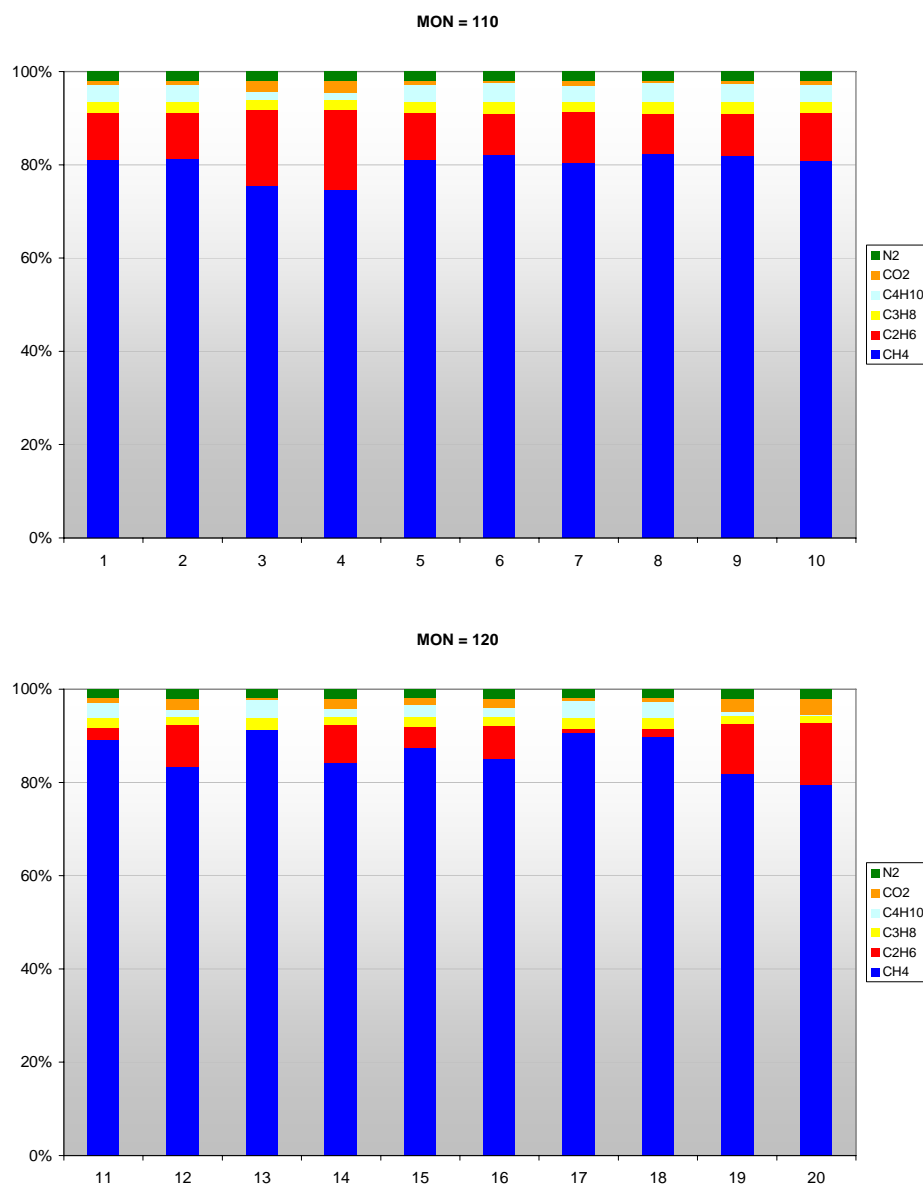


Figura 4.1 – Composições de gás natural para MON = 110, 120

As figuras 4.2 e 4.3 exibem os instantes da auto-ignição simulados para os gases com MON igual a 110 e 120, respectivamente. Verifica-se boa concordância destes instantes para os diversos gases principalmente para as temperaturas acima de 1000 K. Para a temperatura de 800 K, os diferentes gases apresentaram divergências (maiores para MON igual a 120). Todavia, vale ressaltar que os instantes calculados para esta temperatura são da ordem de segundos, o que é impraticável para motores de compressão por ignição. Assim sendo, considera-se que estas divergências não são impeditivas.

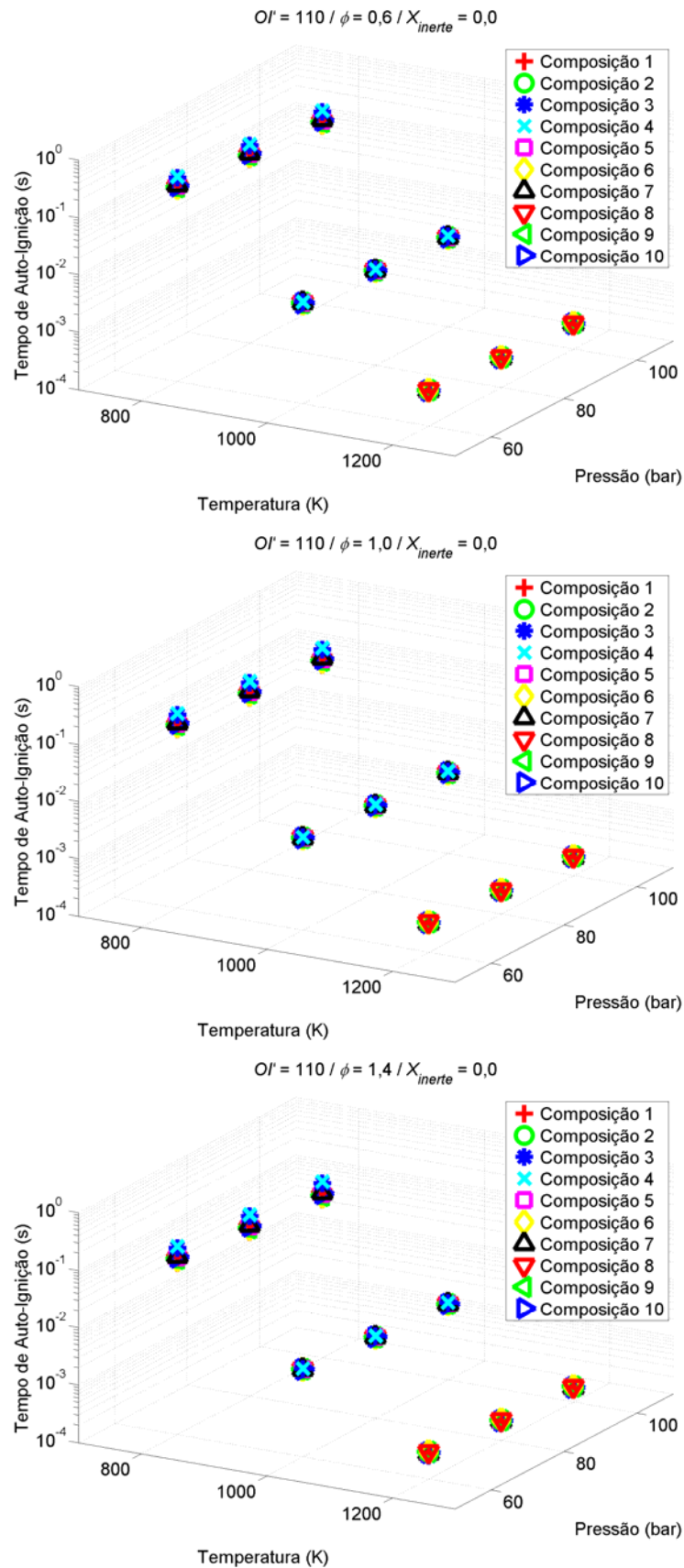


Figura 4.2 – Instante da auto-ignição para gases com $MON = 110$

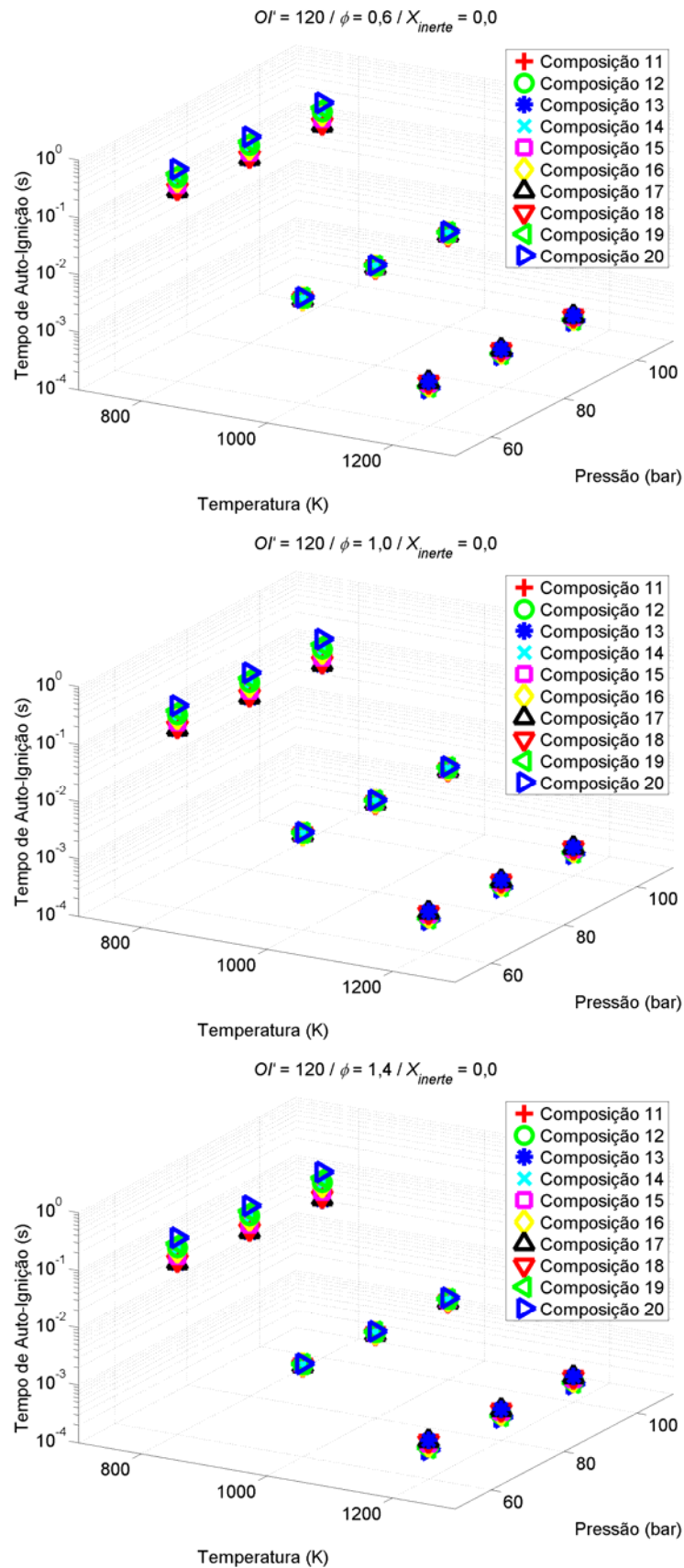


Figura 4.3 – Instante da auto-ignição para gases com $MON = 120$

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os instantes da ignição simulados para as diferentes misturas n-heptano-gás natural.

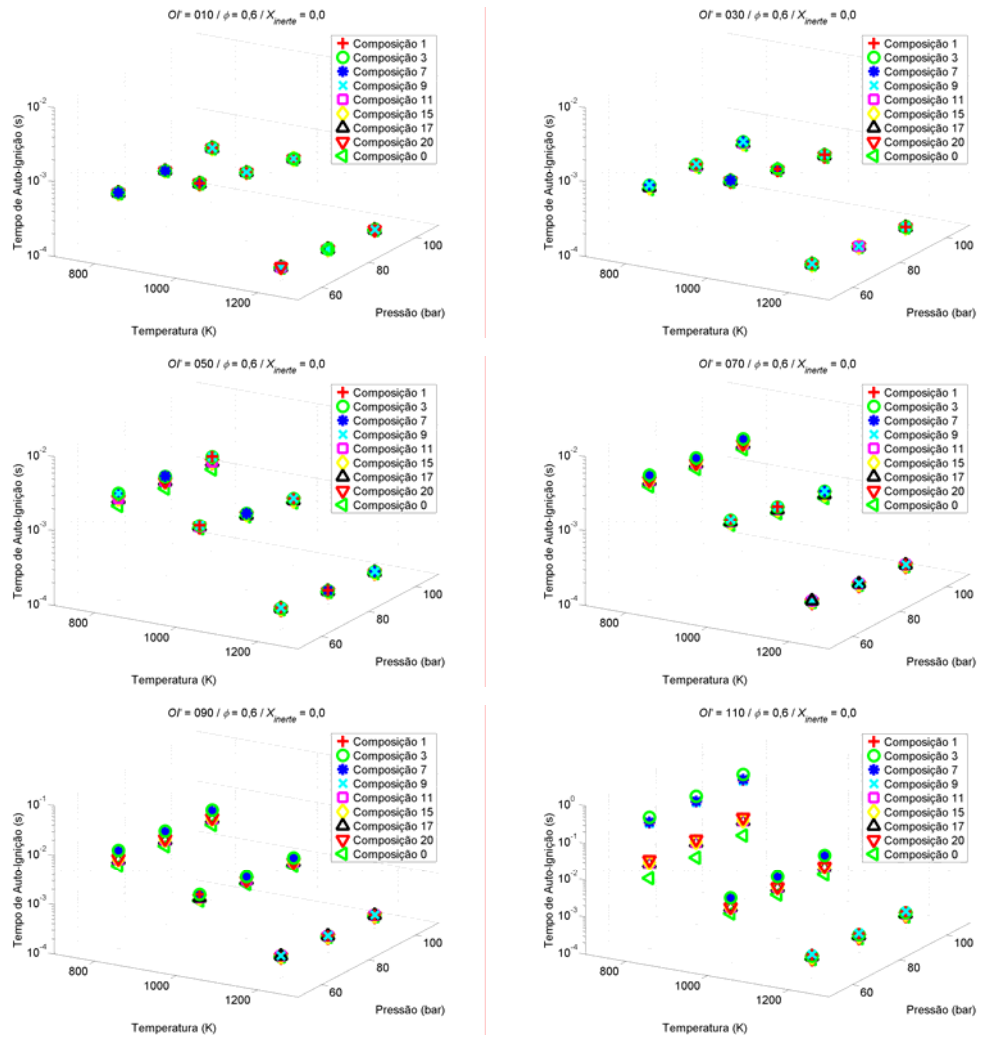


Figura 4.4 – Instante da auto-ignição para as misturas n-heptano-gás natural com $\phi = 0,6$

Para ϕ igual a 0,6 verifica-se que há boa concordância dos resultados para OI' inferiores a 50. A partir deste valor as diferenças aumentam em conjunto com o valor de OI' , principalmente na faixa entre 800 e 1000 K. Nota-se divergências acentuadas entre as misturas com gases de MON distintos, mas resultados mais próximos são observadas entre as misturas com maiores percentuais de metano.

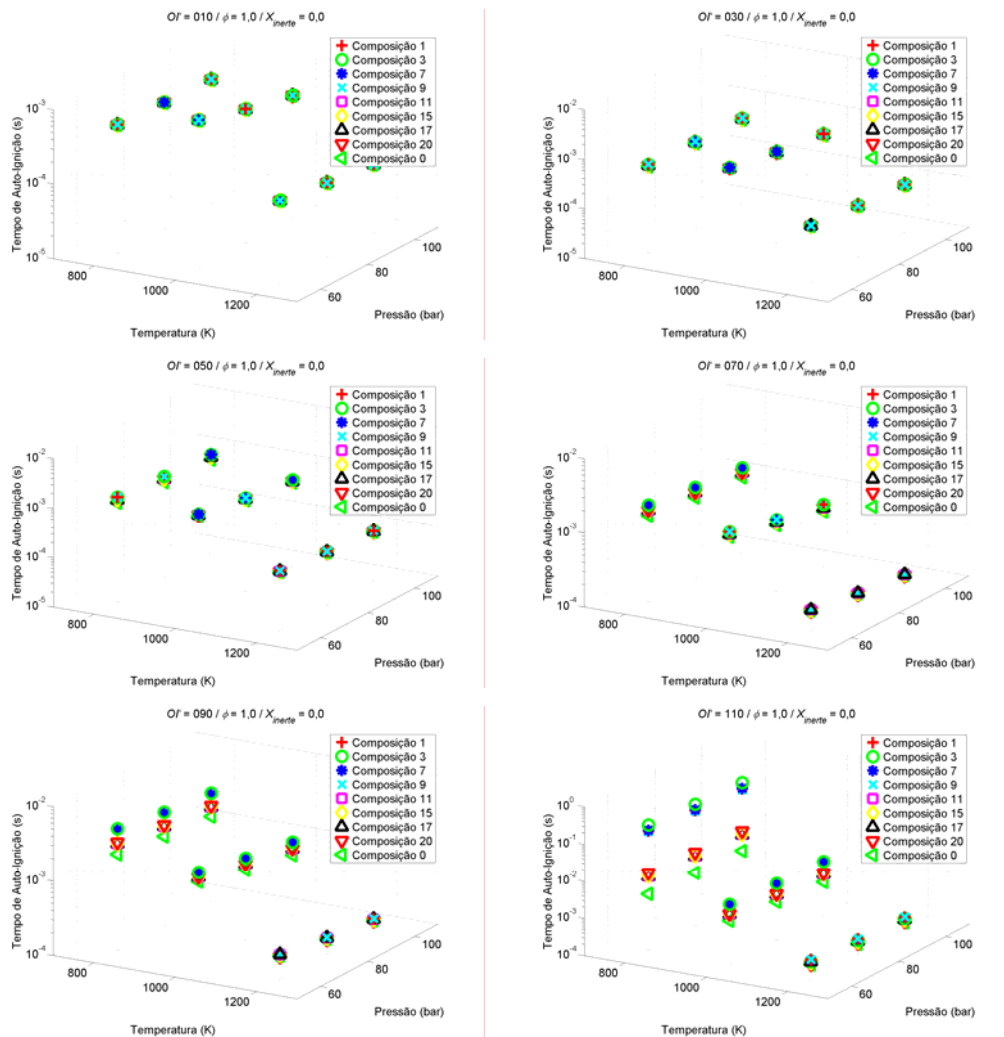


Figura 4.5 – Instante da auto-ignição para as misturas n-heptano-gás natural com $\phi = 1,0$

Constata-se para ϕ igual a 1,0 e 1,4 comportamento semelhante em relação aos resultados obtidos para ϕ igual a 0,6. Nota-se que as diferenças para OI' superiores a 50 são ainda maiores para a temperatura de 800 K.

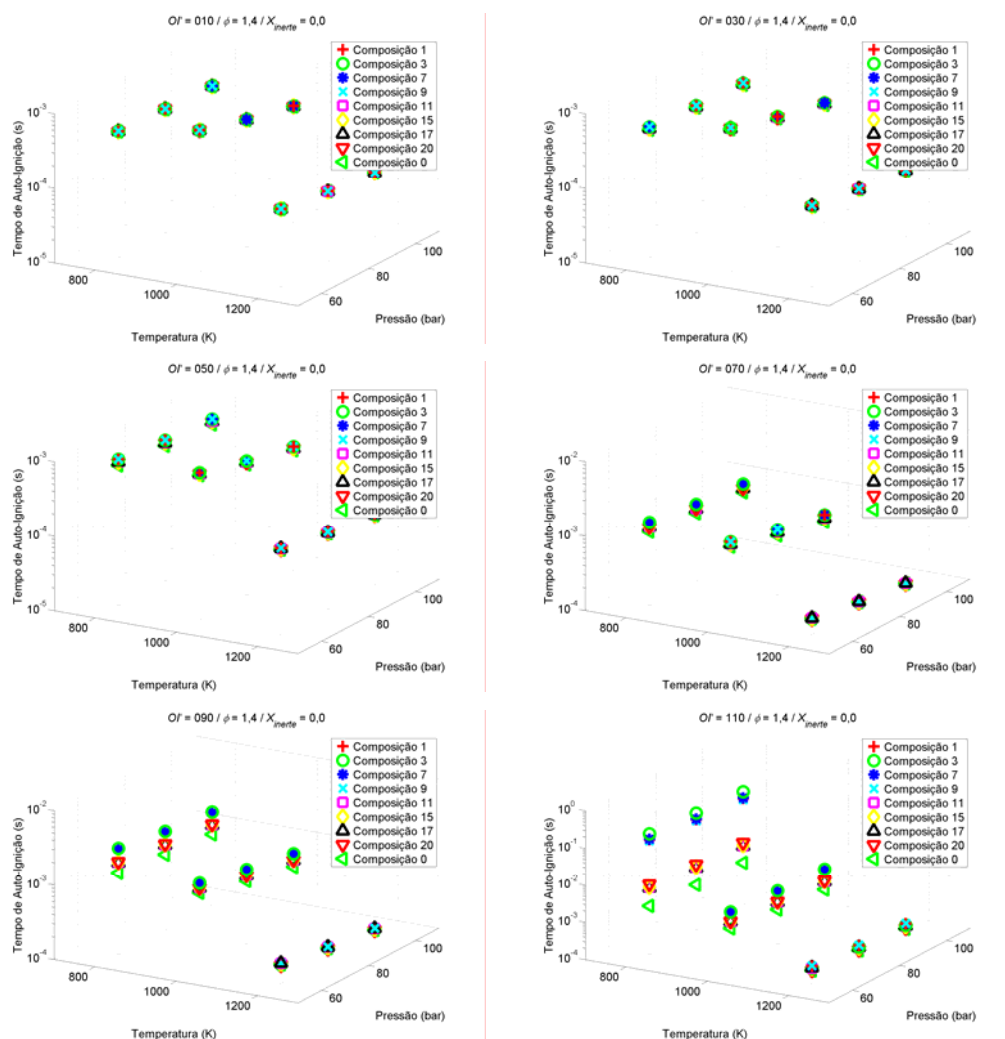


Figura 4.6 – Instante da auto-ignição para as misturas n-heptano-gás natural com $\phi = 1,4$

Observa-se que a mistura do n-heptano com gases de MON acima de 120 (inclusive o metano puro) apresentam menores tempos para auto-ignição. Isto ocorre porque para a definição de OI' numericamente inferior ao MON do gás em questão é necessário que o percentual em volume de n-heptano seja maior, o que resulta na redução neste tempo.

Os resultados indicam, portanto, que a hipótese proposta neste trabalho possui limitações, principalmente para OI' superiores a 90 e temperaturas da ordem de 800 K. Misturas n-heptano-gás natural com gases de MON superiores a 120 tiveram resultados mais próximos entre si.

Entretanto, é preciso ressaltar que as composições dos gases testados foram definidas de maneira aleatória. Usualmente, o gás natural comercializado para fins energéticos possui uma maior quantidade de metano porque os hidrocarbonetos mais pesados são considerados mais nobres e são destinados à outras aplicações.

Assim sendo, não é esperado que grandes incoerências surjam causadas por este modelo, principalmente para gases com mais de 90% de metano. De qualquer maneira faz-se necessário o registro das limitações observadas para o modelo.

4.4 Construção da base de dados

A construção da base de dados utilizada pelo modelo adaptado se deu de acordo com os passos seguidos por Colin et al. (2005) descritos em detalhes no item 3.1.2.

Utilizou-se novamente o código Senkin para as simulações à pressão constante e o mesmo mecanismo químico fornecido pelo DCPR usado para a análise mostrada na seção 4.3. A composição de cada mistura foi calculada a partir das equações presentes na seção 4.1 e como exemplificado na seção 4.2.

Conforme mencionado no início deste capítulo, serão utilizados n-heptano para modelagem do Diesel e metano para a do gás natural. A Tabela 4.9 exibe os valores relativos aos parâmetros de entrada da base utilizados para os cálculos químicos que combinados deram origem a 66.240 simulações. A escolha destes parâmetros se deu basicamente de acordo com a análise apresentada por Pires da Cruz (2004), sofrendo pequenas modificações.

Tabela 4.9 – Condições iniciais das simulações para construção da base de dados do modelo

Temperatura (K)	600	700	800	900	1000	1100	1200	1500		
	620	710	810	910	1020	1120				
	640	720	820	920	1040	1140				
	660	730	830	930	1060	1180				
	680	740	840	940	1080					
		750	850	950						
		760	860	960						
		770	870	970						
		780	880	980						
		790	890	990						
	Pressão (bar)	1	10	15	20	25	30	40	60	80
OI'	0	20	40	60	80	100	120	140		
φ	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0				
X_{inerte} (%)	0	30	60							

Idealmente, a base deve abranger a maior quantidade possível de condições termodinâmicas encontradas nos motores Diesel-gás com a maior resolução possível. Cabe lembrar que a base de dados será implementada em um código computacional, e seu elevado tamanho pode acarretar em problemas de implementação e elevado uso de memória. Esta base, por exemplo, é cerca de 5 vezes maior do que as implementadas por Pires da Cruz (2004) e Colin et al. (2005). Nesta primeira análise optou-se por distribuir os valores uniformemente

pelas faixas de parâmetros de entrada. Espera-se que com o extenso uso do modelo surja a necessidade de melhorias, de tal forma que a escolha dos parâmetros da Tabela 4.9 não tem a pretensão de ser definitiva.

Como exemplo, a Figura 4.7 exhibe os mapas com os instantes da auto-ignição (definidos aqui pela máxima taxa de variação da temperatura) extraídos da base de dados para ϕ igual a 1,0, X_{inerte} igual a 0% e OI' variando de 0 a 140. Uma sutil diferença entre os gráficos é notada; verifica-se o incremento do tempo para a auto-ignição em função do aumento do OI' (ou seja, em função da maior presença de metano), sendo mais acentuado para pressões e temperaturas menores. Para OI' superiores a 100, o aumento entre os instantes é relativamente maior.

A Figura 4.7 evidencia a já esperada proporcionalidade inversa dos tempos de auto-ignição com o aumento da temperatura para n-heptano puro (OI' igual a 0), conforme previsto por Pires da Cruz (2004). Observa-se que com o incremento da proporção de metano, o característico formato de sela é reduzido até sua extinção para OI' igual a 140.

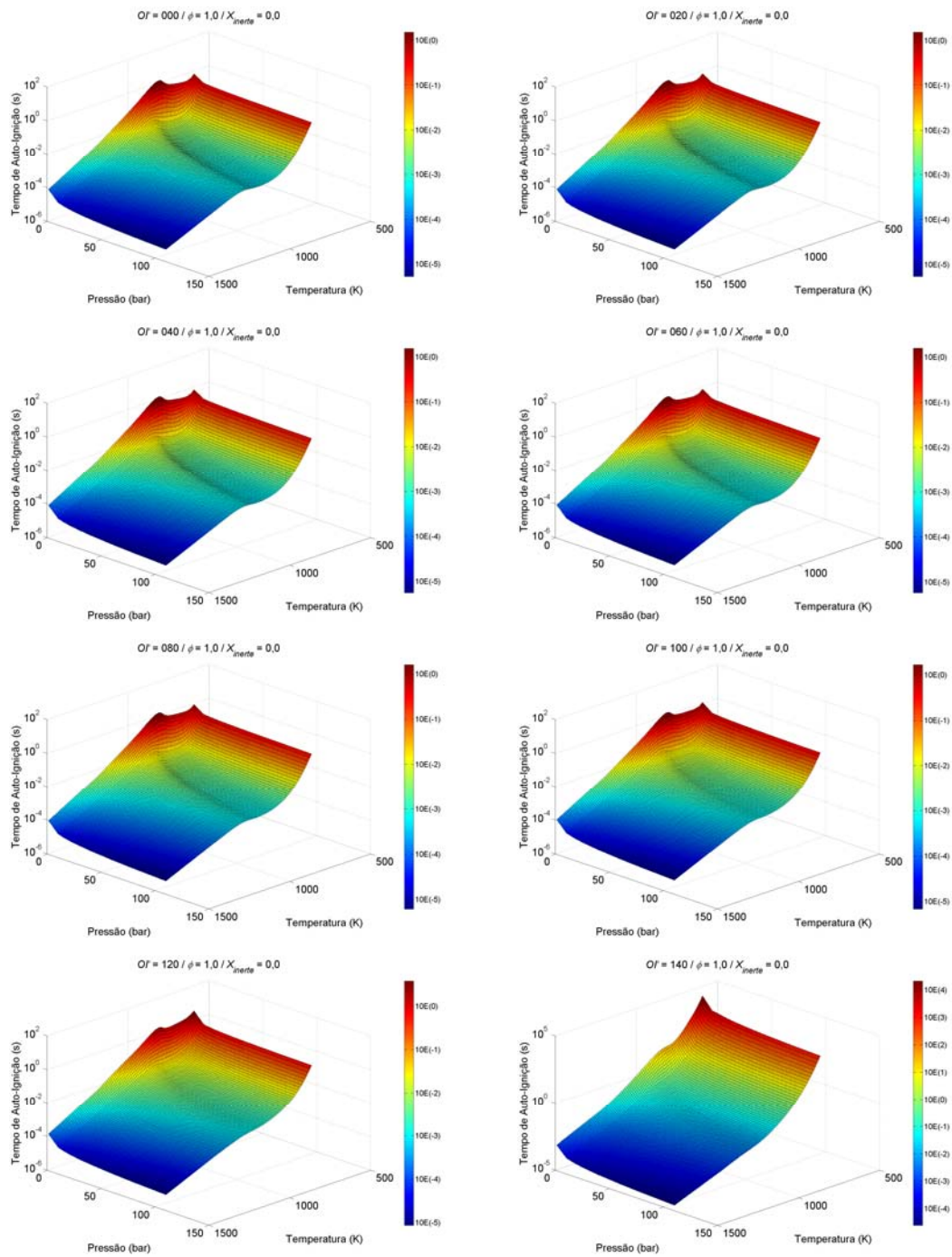


Figura 4.7 – Mapas do instante da auto-ignição ($dT/dt |_{max}$) para $\phi = 1,0$, $X_{inerte} = 0\%$ e $OI' = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140$