

2 Auto-ignição e Combustão de Misturas Homogêneas

Em um motor HCCI a ignição acontece em muitos pontos no mesmo tempo, sem frente de propagação de chama, como no caso dos motores SI. Dessa forma, o processo que é controlado pela auto-ignição da mistura (ar – combustível). Por isso, urge ter controle sobre o tempo de início de auto-ignição, e a duração da combustão (Machrafi, 2008).

O presente capítulo se refere à compreensão do processo de auto-ignição e combustão no motor HCCI e sua diferença com os outros tipos de combustão convencional (SI e CI), incluindo-se as definições essenciais para o correto entendimento dos objetivos planejados, e as atividades desenvolvidas no presente trabalho.

2.1. Tipos de combustão Convencional

2.1.1. Combustão por ignição de centelha (SI).

Neste tipo de combustão o iniciador direto é uma faísca no interior da câmara de combustão. O processo de combustão divide (em qualquer tempo) a câmara de combustão nas seguintes três regiões (Kodah, Soliman, Qudais, & Jahmany, 1999):

Região de Frente de Chama: é a região menor, onde a reação toma lugar. A temperatura nesta zona é elevada e idealmente atinge a temperatura de chama adiabática. Esta zona é a responsável pela formação de NO_x.

Região de mistura não queimada: é a região adiante do frente de chama que contém a mistura que ainda não foi queimada.

Região de mistura queimada: é a região atrás da frente de chama e contém os produtos de reação.

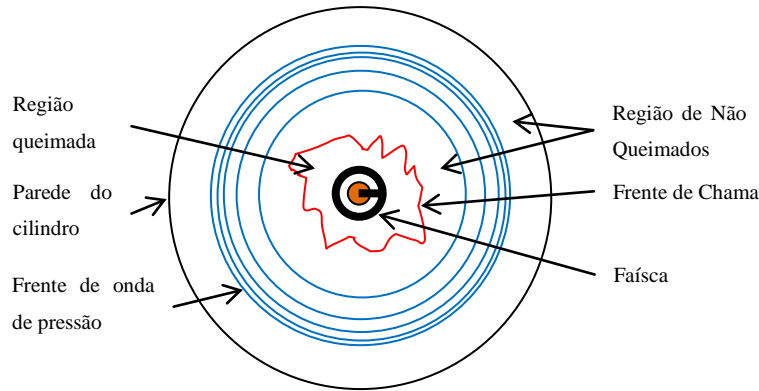


Figura 6 – Distribuição do frente de chama em um motor de SI

2.1.2. Combustão por compressão (CI) ou Diesel Convencional

O processo de combustão é predominantemente uma difusão de chama instável e turbulenta, onde o combustível se encontra inicialmente em fase líquida (Heywood, 1988). Uma descrição temporal deste processo pode ser feito segundo a Figura 7.

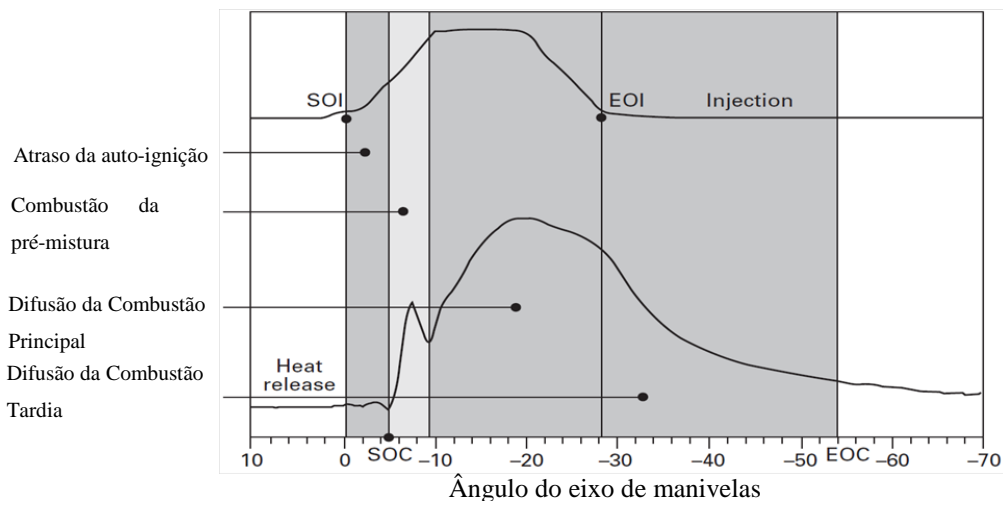


Figura 7 - Evolução temporal da combustão.

(Zhao H. , 2007)

Quando o combustível é injetado se desintegra em pequenas gotículas, as quais, ao mudar de fase (vapor), iniciam o processo de combustão. A orientação do spray que sai do bico-injetor é fundamental no misturado inicial (injeção direta ou indireta). Reações de oxidação lenta conduzem ligeiros incrementos na pressão interna, associada à produção de radicais. Paralela a esta atividade química, a mistura de combustível com gases quentes continua, sendo esta etapa chamada “atraso da auto - ignição”. Depois tem lugar uma etapa, a alta

temperatura pela auto – ignição, a qual recebeu o nome de combustão da pré-mistura. Nesta etapa se dá uma aceleração da combustão e a formação da fuligem incandescente, em um instante perto do máximo calor liberado (a radiação térmica da fuligem está presente em todo o processo da combustão), até atingir a estabilidade do frente de chama. Isso revela a natureza transiente do processo, durante o período de difusão da combustão a radiação térmica da fuligem domina (Zhao H. , 2007).

A estrutura do jato de combustão é conservada até o final da injeção, devido a que, a mistura é controlada pelo fluxo de momento e turbulência induzida pelo spray. O modelo conceitual do processo de combustão diesel é apresentado na Figura 8, onde se considera que o núcleo de combustível líquido está presente durante todo o processo de injeção, a turbulência do ar arrastado facilita a evaporação das gotículas de combustível. Uma zona relativamente uniforme com uma taxa equivalente de 2-4 se estende na frente e ao redor do centro de liquido. A zona de queima da pré-mistura forma o limite da zona gasosa combustível-ar (de cor celeste na figura, sendo rica em combustível), a chama da pré-mistura gera PAHs e partículas sólidas, seu tamanho e concentração se incrementam na direção da cabeça do vórtice rodeada por uma delgada chama de difusão. A chama de difusão representa a zona de reação dos produtos da chama de pré-mistura e os arredores com alta quantidade de oxigênio. As altas temperaturas de difusão de chama e a proximidade das moléculas de oxigênio do ambiente geram condições para a produção de NOx (Jarosinski & Veyssiere, 2009).

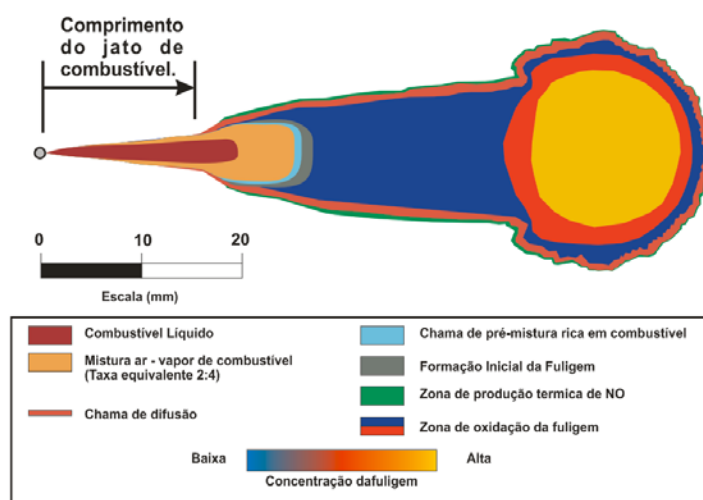


Figura 8 - Modelo conceitual da combustão de ignição por compressão (CI) convencional.

(Jarosinski & Veyssiere, 2009)

2.2. Fundamentos da combustão de misturas homogêneas (HCCI)

HCCI significa que o combustível e o ar deveriam misturar-se antes do início da combustão, e que a mistura apresenta auto-ignição devido ao incremento da temperatura pela fase de compressão. Assim, o HCCI é similar ao SI, no sentido de que os dois tipos de combustão utilizam cargas de combustível pré-misturado com ar (Johansson, 2007).

Em um HCCI idealizado, a auto-ignição e a combustão acontecem simultaneamente no total da câmara de combustão, resultando em uma rápida liberação de calor. Para prever elevadas velocidades de calor liberado, associado com a queima simultânea das misturas, o qual pode provocar instabilidade no funcionamento, a concentração no ingresso do combustível é baixa, e trabalha-se na maioria de casos empregando gases queimados (EGR).

O HCCI pode ser comparado ao SI e CI através do calor liberado usando a Figura 9 (Zhao, 2007). No caso da combustão por SI uma frente de chama separa a carga do cilindro em uma região queimada em outra não queimada, o calor liberado está confinado à zona de reação. O calor liberado acumulado em um motor de SI é o somatório do calor liberado por determinada quantidade de massa de combustível, dm_i , e pode ser representado por:

$$Q = \int_0^N q \cdot dm_i \quad (2.1)$$

Onde q é a quantidade de calor liberado por unidade de massa de combustível e ar misturado, N é o número de zonas de reação.

No processo de combustão HCCI idealizado, a combustão acontece em todo o cilindro, e toda a mistura participa no processo de liberação de calor em qualquer instante do processo de reação, como já foi dito. O calor liberado acumulado é o somatório do calor liberado de cada reação de combustão dq_i , da mistura completa ao interior do cilindro, m .

$$Q = \int_1^K m \cdot dq_i \quad (2.2)$$

Onde K é o número total de reações que liberam calor, e q_i é o calor liberado de qualquer reação que gere calor, que envolve a mistura de ar e combustível. O calor será liberado uniformemente em um tempo finito para um motor idealizado.

Mas na prática isso não acontece, devido a não se ter homogeneidade da mistura, e a distribuição da temperatura, isto resulta em um processo não uniforme, como apresentado na Figura 9, através de linhas descontínuas.

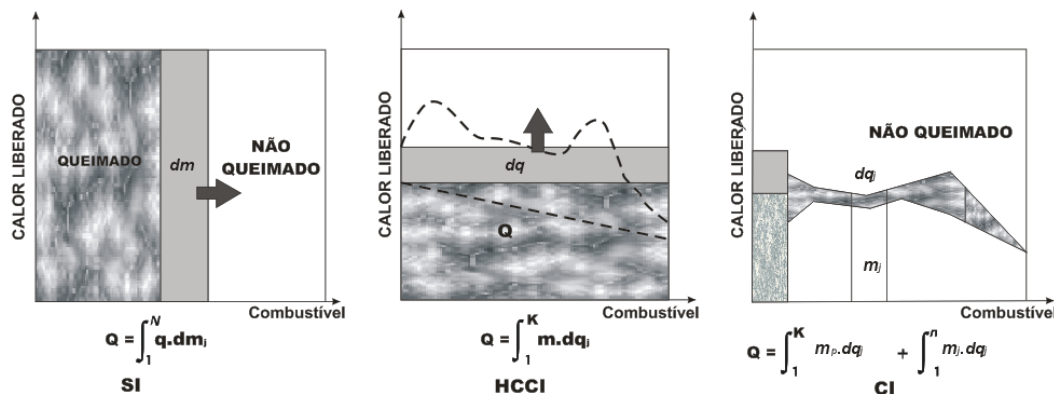


Figura 9 Calor liberado características da combustão SI, HCCI e CI.

(Zhao H. , 2007)

Os motores de CI são mais complicados. Em um motor de injeção direta, depois do início da injeção, uma pequena parte da mistura é envolvida em um processo similar ao HCCI, mas a maior quantidade de calor é liberado durante o processo de difusão de combustão controlado pela injeção. O calor acumulado desses dois processos pode ser representado pela seguinte equação.

$$Q = \int_1^K m_p \cdot dq_i + \int_1^n m_j \cdot dq_j \quad (2.3)$$

Onde a primeira parte da equação representa combustão da pré-mistura e a segunda à difusão da combustão. A quantidade de pré-mistura que é queimada na primeira fase é representado por m_p . A massa e o valor calórico para cada parcela queimada durante a segunda fase são representados por m_j e dq_j .

A outra característica interessante do HCCI é não apresentar altas temperaturas de combustão devido a não se ter frente de chama, o que conduz à formação desprezível de óxidos de nitrogênio (NOx). Aumentando-se a carga do motor, isto é, o incremento na quantidade de combustível injetada, se verifica a presença de altas temperaturas com formação de NOx, e com isso a probabilidade de obter detonações, o qual constitui um dos principais limites do HCCI. Procura-se ter uma boa pré-mistura afastada das paredes da câmara para evitar as perdas de calor, e assim elevar o rendimento térmico. Quando o combustível utilizado é diesel, a baixa volatilidade que apresenta impede uma boa mistura, o que pode ser melhorado com a utilização de gasolina (Dec, 2008).

A auto – ignição da mistura ar – combustível é um dos clássicos problemas da combustão, já que em condições de altas temperaturas e pressões podem ser obtidas, chegando-se a um estado instável, daí a dificuldade para desenvolver um processo de combustão.

O processo de auto-ignição consiste de duas etapas, quando se olha desde o ponto de vista da constituição do combustível e as reações que são desenvolvidas. A primeira acontece a baixas temperaturas, que conduz à formação de radicais aldeídos e peróxido de hidrogênio que iniciam perto dos 700 K, com liberação de calor, que aumenta a temperatura da mistura até que se atinge a segunda etapa a alta temperatura (900 K). Em resumo, a primeira etapa de auto – ignição dá o calor e as condições necessárias que precisa a segunda etapa, onde se dá a máxima quantidade de calor liberado, a qual controla o rendimento do motor. Se o umbral de alta temperatura se atinge muito cedo na fase de compressão, a fase de combustão chega a ser muito adiantada, conduzindo a penalidades na eficiência, alto barulho, aumento da probabilidade de detonações com risco de dano do motor. Se o umbral de temperatura é atingido muito tarde, tem uma alta probabilidade de apresentar falha de auto – ignição, o qual conduz à emissão de altas quantidades de HC e redução do rendimento (Zhao H., 2002). Estratégias práticas de controle do início da combustão que se tem provado vão ser discutidas nas seguintes seções.

2.2.1. Desafios da combustão HCCI

Falta de controle da fase de combustão: não se tem um controle direto para o controle do início da combustão. A auto-ignição é influenciada pelas propriedades da mistura e pelo registro da temperatura ao qual está submetida. A fase de combustão é afetada por muitos fatores, dos quais se vai falar na seção 2.2.2.

Altos níveis de ruído e emissões de UHC e CO: apresentam temperaturas baixas de combustão, as quais, junto à quantidade de combustível retido nas fendas, geram incrementos significantes de HC e CO no escapamento. Se a temperatura de combustão é menor que 1500 K não se consegue oxidar o CO para CO₂ (geralmente em baixas cargas) deteriorando-se fortemente a eficiência. Em

altas cargas, os incrementos nas taxas de elevação da pressão podem gerar níveis de ruído inaceitáveis e danos ao motor.

Faixa de Operação: é tão importante quanto o controle do início da auto-ignição, estender a faixa de operação mantendo todos os benefícios do HCCI; para baixas e altas cargas a diferentes velocidades.

Arranque em frio: o diferencial de temperatura presente no arranque (ao interior da câmara de combustão e entre as paredes da mesma) gera altas perdas de calor, o qual dificulta muito arrancar diretamente em HCCI. Para solucionar o problema, tem-se utilizado processos convencionais (SI ou CI).

Preparação da mistura homogênea: o mais indicado para atingir altas eficiências e redução das emissões é evitar a interação da mistura com as paredes do cilindro. A preparação de uma boa mistura homogênea é dificultada se o combustível apresenta baixa volatilidade. Porém tem-se mostrado que misturas não homogêneas (estratificação) podem ter vantagens similares ao HCCI (Yao, Zheng, & Liu, 2009).

2.2.2. Parâmetros de controle

Não se tem um mecanismo físico de controle direto do HCCI para a iniciação da combustão ou da velocidade à qual a combustão avança, e qualquer controle ativo do processo de combustão termina quando as válvulas de alimentação se fecham. O anterior é certo para sistemas de PFI e relativo para sistemas de DI, principalmente em processos de LTC.

Dois fatores são especialmente importantes para assegurar a ignição por compressão e a determinação do início da mesma: a composição química da mistura e o ambiente térmico ao interior do cilindro, neste ponto o histórico da temperatura é crítico (Chang, Z. et al, 2005). Os parâmetros que determinam as condições térmicas são principalmente a temperatura da carga de alimentação e a temperatura da parede.

As principais formas de controle encontradas na revisão bibliográfica podem se resumir na Tabela 2.

Tabela 2 – Métodos de controle do HCCI

Método	Atuador
Temperatura de admissão	Aquecedor elétrico de ar, trocador de calor dos gases de escapamento.
Retenção de gases de escapamento	Válvula de Gases de escapamento de retorno, Readmissão do escape, Tempo de válvulas variável (por exemplo NVO).
Razão de compressão variável.	Geometria VCR Motor, Efetividade VVT (Tempos de válvulas variáveis)
Reatividade da mistura	Taxa equivalente, Injeção de dois tipos de combustível, Combustível reformado, Pre-injeções.
Temperatura durante a compressão	Água de resfriamento na parede do cilindro.
Pressão de admissão.	Compressor, Turbo compressor.

A Temperatura na alimentação: altas temperaturas na entrada adiantam o tempo de ignição e diminui a duração da combustão, permitindo uma extensão do limite para misturas pobres em combustível, (Chang, 2005). O incremento em temperatura que se deve dar à alimentação diminui com a razão de compressão, devendo-se incrementar novamente com o aumento das RPM. Um Combustível com alto IO, para conseguir que entre em ignição espontaneamente no modo HCCI, precisa de condições iniciais intensas, como alta temperatura na alimentação, ou altas razões de compressão. Uma vez que a ignição é atingida nestas condições, a tendência da combustão pode conduzir a excessivos incrementos na pressão e a “batida de pino”. As condições extremas no início podem conduzir a uma inaceitável operação, especialmente a baixos valores de lambda. (Aaron Oakley, 2001).

Chang et al. (2005) avaliaram o efeito da temperatura de alimentação e a temperatura da parede do cilindro independentemente, e a interação entre elas. Os limites para as variáveis consideradas foram determinados em função ao COV

(não maior a 3%) do IMEP. A diminuição na magnitude das duas variáveis diminui o rendimento e aumentou o nível das emissões de HC e CO. A temperatura de entrada tem um efeito direto sob o tempo de auto-ignição e sobre a temperatura central dos gases no desenvolvimento da combustão. A temperatura de resfriamento das paredes tem um efeito indireto (e leve) sob o início da auto-ignição, mas seu efeito é acentuado com respeito às velocidades de combustão, o qual poderia estender o período da combustão. Também mostraram que os câmbios na temperatura do refrigerante podem ser compensados por mudanças na temperatura da alimentação mantendo boas eficiências e baixas emissões. Os resultados apresentados para o fluxo instantâneo de calor mostraram evidência que o processo HCCI acontece simultaneamente em numerosos lugares. Outro efeito da temperatura de resfriamento se dá sobre a capa de limite térmico e a obtenção de menor queima perto das paredes.

Yang et al. (2002) afirma que a utilização de aquecedores na entrada (utilizando a energia térmica do refrigerante e os gases de exaustão), para elevar a temperatura do ar e altas taxas de compressão, minimiza o uso de EGR ou resíduos. O aumento da taxa de compressão empurra o limite operacional para altas cargas por redução da temperatura do gás de entrada, antes da compressão, com o que se aumenta a densidade do ar, e com isso a massa da carga. Os resultados comprovaram que o tempo de auto-ignição pode ser controlado principalmente pela temperatura de ingresso, para atingir uma ótima eficiência térmica pela diminuição na quantidade de CO, que tem uma dependência forte do tempo de combustão (a redução do tempo onde a auto-ignição acontece aumenta a temperatura do gás e permite dar maior tempo para a oxidação do CO). Nos resultados de Yang o motor de OKP (Optimized Kinetic Process, onde se tem controle da temperatura de ingresso e taxa de compressão) apresenta um melhor desempenho ao se comparar com os processos que utilizam EGR.

Um dos principais problemas que se tem com esta variável de controle é o tempo de resposta que apresenta.

A reatividade do combustível (natureza química): é uma variável importante porque afeta diretamente a pressão média indicada (IMEP) e o calor liberado, o qual influencia diretamente na eficiência térmica. Pelo tipo de combustível pode se determinar se o processo de combustão apresentara duas ou

três fases (LTHR, HTHR e NTC). Dependendo do combustível utilizado, a auto-ignição pode proceder em uma etapa, em duas etapas ou em múltiplas etapas de ignição. Isso confirma que o combustível eleito é crucial na análise dos processos de combustão, devido a que, os caminhos da cinética química podem ser considerados diferentes, dependendo do tipo escolhido (Machrafi H. , 2008).

Shibata & Urushihara (2008) pesquisaram misturas de combustíveis do mesmo RON (75, 80, 85, 90). As misturas de olefinas e parafinas mostraram semelhantes faixas operacionais, porém as misturas constituídas de naftenos e aromáticos (aromáticos) tiveram diferente faixa operacional. As combinações de n-heptano e tolueno têm atrasos de ignição curtos e a combustão tem maior duração apresentando o que eles chamaram de “Calor liberado a alta temperatura da fase dual de combustão”, a qual tem as vantagens de produzir altos torques a baixos níveis de ruído operando sem EGR, ou outro sistema de estratificação. Em resumo, pode se atingir taxas de aumento da pressão interna sem ter o risco que a detonação possa aparecer gerando-se altos valores de IMEP.

A estratificação da mistura de combustível e turbulência: a turbulência tem uma relação indireta no processo HCCI, posto que controla a transferência de calor através das paredes do cilindro, ademais estabelece a distribuição de temperaturas ao interior do cilindro e essa distribuição de temperaturas determina a razão de calor liberado (Jarosinski & Veyssiere, 2009).

O estudo feito sob a influência da geometria da câmara de combustão e a turbulência no processo HCCI por Christensen M. & Johansson B. (2002), apresentou influência sobre a taxa de liberação de calor, a qual foi maior para um pistão com cabeça plana quando comparado a um com tigela quadrada. A duração da combustão e a eficiência térmica foram maiores para o caso do pistão com tigela resultado da diferente distribuição de temperaturas e maior quantidade de gases retidos. Segundo os resultados da faixa avaliada no estudo pode-se dizer que uma maior turbulência diminui a temperatura do ar na entrada que é necessária para obter a mesma fase de início de combustão.

Thirouard & Cherel (2006) avaliaram o efeito da estratificação ao interior do motor com estratégias de injeção indireta (injeção no coletor de ingresso), encontrando que a fase de combustão não é afetada, sendo que a principal variação se dá na localização dos primeiros pontos de auto-ignição. Empregando-

se injeção direta a diferentes tempos no SOI, para poder ter um melhor controle da estratificação da mistura, encontrou-se que SOI não tem efeito significativo sobre os resultados obtidos para as estratégias de uma e duas injeções que foram utilizadas. A quantidade de combustível a utilizar apresenta dois efeitos relacionados ao resfriamento gerado pela vaporização do combustível, e as zonas de alta concentração favoráveis à auto-ignição.

Taxa equivalente e Octanagem: segundo Hou et al., (2006) quem realizou testes com misturas de combustíveis (iso-octano e n-heptano), as emissões de CO chegam a ser baixas, perto do limite para atingir a zona de detonação. Além disso, as misturas com alto índice de octanagem são difíceis de combustionar, e tendem à detonação, uma vez que a ignição em alta concentração de combustível acontece. Em relação à eficiência térmica para os combustíveis de alto octanagem, é geralmente baixa a cargas leves devido principalmente à combustão insuficiente. Porém, pode ser melhorada com o incremento da carga (quantidade de combustível a ser injetada) mantida em altos níveis, para maiores eficiências e rendimentos.

Atkins & Koch (2005) encontram que a faixa onde a auto-ignição é promovida diminui quando se incrementa o número de octanagem. Assim, a diluição é requerida através da utilização de EGR ou aumento do fator lambda, para promover uma combustão estável, já que a ignição é inibida (atraso). Segundo os resultados de Atkins os EGR têm um efeito de diluição, térmico e químico sob os pontos de início e duração da combustão, principalmente porque diminui a temperatura de combustão e aumenta a quantidade de radicais O e OH pela decomposição do CO_2 e H_2O . A duração da combustão não foi significativamente afetada por variação do ON, também foi encontrado que qualquer redução nas emissões de HC devido ao incremento da temperatura de combustão é compensada por maiores variações ciclo a ciclo.

Razão de compressão: é uma importante variável já que ela dá o nível de temperatura e pressão que serão atingidos na auto-ignição. A influência da taxa de compressão no atraso de ignição parece ganhar menor interesse pela dificuldade de implementação e seu custo, ainda com as atuais ferramentas tecnológicas. Uma mais alta razão de compressão gera uma mais elevada temperatura e pressão antes

da ignição, o qual produz ao mesmo tempo incremento na concentração de todas as espécies. O incremento na concentração das espécies aumenta a velocidade de reação diminuindo o atraso de ignição. Outro efeito direto da elevação da razão de compressão é o incremento da máxima temperatura atingida (Machrafi & Cavadiasa, 2008).

O incremento da razão de compressão quando o combustível é gasolina, traz dois grandes problemas; o primeiro está relacionado à geração da batida de pino a altas cargas. O segundo problema é apresentado em baixas velocidades e baixas cargas. Alguns trabalhos recomendam o emprego de baixas razões de compressão para gerar suaves e adequadas faixas de trabalho para o HCCI, sem comprometer a eficiência que pode ser atingida (Zao, 2007).

Gases de escapamento (EGR) e Gases Reformados (GR): o efeito dos EGR no HCCI pode ser dividido em três partes: um efeito de diluição (gases inertes presentes nos EGR), um efeito térmico (intercâmbio de calor, menores perdas de calor pelas paredes, qualidade da mistura de EGR, temperatura dos EGR e a capacidade calorífica) e um efeito químico. O efeito químico influencia não só a velocidade de reação global podendo cambiar o caminho específico das reações.

Consideram-se principalmente duas técnicas experimentais quando se aplica EGR no controle de processos de combustão a baixa temperatura: a retenção (ou re-compressão com NVO) e a re-aspiração (EGRB). Uma comparação do perfil da pressão ao interior mostra que não se têm significantes diferenças entre os dois tipos, preferindo-se o primeiro pela sua maior facilidade (Yao, Zheng, & Liu, 2009).

Os gases reformados (H_2 e CO_2) retardam o tempo de combustão, conduzindo a uma diminuição na pressão ao interior da câmara do motor, diminuindo ligeiramente a eficiência, e podem ser produzidos sob a marcha do motor.

2.3. Requerimentos do combustível para HCCI

Uma das possíveis soluções propostas para a aplicação real da auto-ignição controlada é uma combinação com os tradicionais processos de SI ou CI, devido

especialmente aos limites operacionais que se apresentam a baixas ou elevadas cargas (falha de ignição ou detonação, por exemplo), além de estarem presentes variações na velocidade de operação dos motores (sistema transiente).

No caso de um sistema SI – HCCI, quando se opera em HCCI, se deseja que o combustível queime facilmente por efeito de alta temperatura e pressão, dito de outra forma, precisa-se de uma moderada octanagem no combustível. Mas quando se opera em SI, para baixas ou elevadas cargas, precisa-se de alto número de octanagem para evitar a batida de pino.

Quando se trabalha com combustíveis a diesel em um motor CI se prefere um combustível com baixo atraso na ignição, um combustível com alto CN, mas quando está se operando em HCCI precisa-se que o combustível tenha um determinado atraso na ignição perto do TDC, e isso pode ser conseguido se o combustível tem valores baixos de CN.

Para as disparidades no funcionamento dual dos processos de combustão, principalmente caracterizada pelo combustível, como já foi dito acima, uma saída proposta foram os motores a dois combustíveis (dual-fuel). Precisa-se de um combustível compatível com os tradicionais ciclos de combustão, e que possa usar os mesmos sistemas de injeção dos motores atuais, evitando-se o custo adicional pela inclusão de um sistema adicional; além de que possam ter uma rápida transição entre os combustíveis a usar, e o modo de operação.

Gasolina e isoctano são os mais utilizados para pesquisa em HCCI, e em geral são os mais adequados para um HCCI funcionando em qualquer faixa segundo o Zao (2007). Principalmente pela alta volatilidade que favorece a formação de misturas uniformes e a sua relativa resistência à detonação.

Em particular, combustíveis que mostrem duas etapas de auto-ignição, de menor duração que o diesel, aparentemente têm maiores vantagens sob o controle da combustão. A volatilidade é outro fator interessante para um bom controle da mistura na alimentação, e perto da etapa de auto-ignição (Dec, 2008).

2.4. Auto-ignição em combustíveis a Gasolina

A gasolina comercial, segundo o Pitz et al. (2007), é uma complexa mistura de várias centenas de espécies e apresenta grande variação em sua composição em

um mesmo mercado, principalmente pela fonte de procedência do óleo e o processo de mistura da refinaria.

Uma gasolina industrial média (tipo A) está composta de 60% de parafinas (enlace simples), 10% olefinas (enlace duplo) e 30% de aromáticos.

Parafinas: as isoparafinas são o principal constituinte neste grupo. Normalmente o isobutano é aumentado à mistura por sua alta volatilidade e por aumentar o grau de octanagem; a maior parte de parafinas tem em sua composição de 5 até 7 carbonos (C5 – C7). Em geral as principais n-parafinas e isoparafinas que se encontram são: n-butano, n-pentano, isopentano, metilpentanos (isohexanos) e isooctano. O isooctano (um combustível primário de referência, PRF) se encontra em baixos níveis na gasolina comum e pode estar presente em maiores porcentagens (5-15% por mol) nas gasolinas Premium.

Naftenos: isômeros de C6 – C7 prevalecem, os isômeros do ciclo pentano e o ciclo hexano.

Olefinas: espécies de C4 estão presentes em baixas concentrações, os isômeros de C5 – C7 são os principais constituintes. Os isômeros ramificados predominam sob os lineais (metilbuteno, metilpenteno).

Aromáticos: o grupo se encontra constituído principalmente de moléculas que contém acima de 6 carbonos, principalmente pela baixa estabilidade dos de C4 e C5. O tolueno é o mais representativo, em particular, é acrescentado para o combustível Premium e pode atingir níveis de 35 %. Substituintes de metilo no benzeno estão presentes também.

Compostos oxigenados: não se encontram presentes naturalmente no petróleo cru de origem, são acrescentados e misturados no processo final de obtenção da gasolina, o metil ter butilo éter não é o mais usado, o álcool pode se encaixar neste grupo (gasolinas do tipo C).

Pode-se fazer uma rápida comparação das principais propriedades a ser consideradas em processos posteriores de análise entre dois tipos de combustíveis convencionalmente utilizados: a gasolina (sem adição de compostos oxigenados) e o Diesel (não misturado com biodiesel) com a tabela que apresenta Tiegang et al (2004).

Tabela 3 – Comparação nas propriedades de combustíveis

Propriedade	Unidades	Gasolina	Diesel
Fórmula Química		C_xH_y	C_xH_y
Peso molecular	g/mol	95 – 120	190 – 220
Ponto de ebulição	°C	30 – 225	180 – 360
Pressão de vapor (Método Reid)	MPa	---*	---*
Densidade do Líquido	g/cm ³	0,72 – 0,78	0,84
Poder Calorífico Inferior	MJ/kg	48,5	42,5
Limite de explosão no ar	vol %	1,4 – 7,6	0,6 – 6,5
Temperatura de Ignição	°C	370	250
Número de Cetanagem	---*	<15	40 – 55
Razão Ar/Combustível estequiométrico	---*	14,7	14,6
Calor latente de vaporização	kJ/kg	310 – 320	290

* Não especificado.

2.4.1.

Fases da auto-ignição controlada

Segundo Thirouard & Cherel (2006), o processo de combustão CAI ou HCCI pode ser descrito como um mecanismo de cinco passos:

Primeiro: formação de precursores de auto ignição (decomposição térmica do combustível).

Segundo: ignição local da mistura fresca. A auto-ignição pode acontecer simultaneamente em vários pontos no interior do motor.

Terceiro: extensão rápida da combustão em toda a câmara, a qual é caracterizada por auto-ignições nas áreas ao redor das zonas de combustão inicial.

Quarto: fase de combustão em massa, onde as reações de oxidação acontecem simultaneamente em todo o volume.

Quinto: finalização da combustão, caracterizado por zonas de reação isoladas, localizadas principalmente perto das paredes do cilindro (em uma configuração NVO).

Yao, M et al (2009) e Dubreuil, A et al (2007) descrevem a combustão em função da razão do calor liberado (HRR) para misturas de combustíveis que incluem cadeias lineares de carbono, um exemplo é o n-heptano:

Taxa de calor liberado a baixa temperatura (LTHR): é, portanto, definido como o atraso de ignição que representa a primeira fase de oxidação a baixa temperatura. Para combustíveis de gasolina (alto número de octanagem alto) o calor liberado a baixa temperatura é menor ao ser comparado com os valores obtidos para diesel, nas mesmas condições de operação.

Taxa de calor liberado a alta temperatura (HTHR) corresponde a um segundo atraso da fase de auto-ignição, na qual se libera a maior quantidade de calor.

Etapa do coeficiente de temperatura negativo (NTC), se encontra localizado no meio das duas anteriores fases. Aqui a velocidade global da reação diminui, mantendo o incremento da temperatura no cilindro.

2.5. Cinética da combustão em um HCCI

A quantidade de energia liberada durante a combustão de um HCCI depende não só da liberação de calor, produto das reações químicas nesta fase, já que se têm muitas outras variáveis que a afetam diretamente e indiretamente, como as condições térmicas que a mistura tem durante cada um dos períodos do processo de compressão. Nesta seção vai se considerar o estudo da cinética química de oxidação de combustíveis de hidrocarbonetos em relação à combustão em motores HCCI, seguindo a metodologia que descreve Zhao et al (2003).

2.5.1. Química de Oxidação de Hidrocarbonetos na Gasolina

Oxidação de parafinas a baixas temperaturas: a primeira etapa é a produção de radicais pela abstração de um átomo de hidrogênio pelo oxigênio, resultando em uma ampla variedade de alquilo radicais que governam as subseqüentes reações e radicais de hidroperóxido.



Os radicais produzidos são consumidos por dois caminhos paralelamente, gerando uma olefina e um radical alquil peróxido.

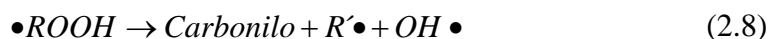


A velocidade de consumo de combustível diminui com a velocidade de geração de olefina aumenta a temperaturas maiores de 700K, já que o sentido invertido da equação 2.6 é favorável. A competição entre estas duas reações define a transição entre os regimes a baixa e intermediária temperatura.

O alquil peróxido pode sofrer isomerização gerando hidroperoxialquilo

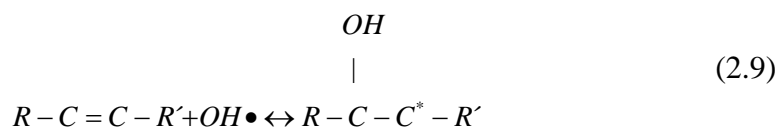


Este produto pode ser descomposto por dois caminhos básicos, e gerar radicais carbonilos (equação 2.8)

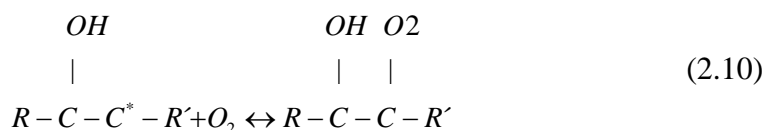


O segundo caminho que pode seguir o radical ROOH é sofrer uma segunda adição de oxigênio para formar um radical hidroperoxialquilaperoxil (-OOROOH) seguido de uma abstração interna de um átomo de carbono para produzir um alquilhidroperóxido (HOOROOH), reações que geram maiores quantidades de radical hidroxila.

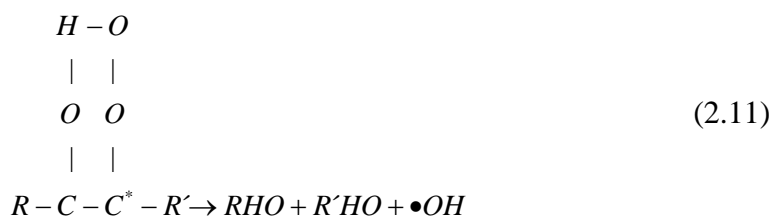
Oxidação de olefinas a baixas temperaturas: a química de auto - ignição de parafinas envolve também a oxidação química de olefinas. Os radicais de OH se adicionam ao duplo enlace e formam um grupo hidroxila. Geram um enlace com um átomo de carbono e deixam um elétron livre no outro átomo.



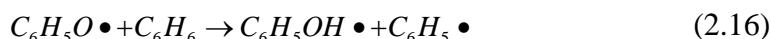
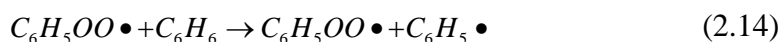
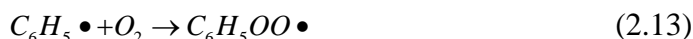
Tem-se dois possíveis caminhos para o radical, o primeiro é decompor-se em um radical carbonil e aquilo. A outra opção é ser estabilizado por colisão com outra molécula. Depois que o radical é estabilizado pode adicionar uma molécula de oxigênio.



Em condições de alta pressão domina o mecanismo de Waddington, neste mecanismo se forma um anelo de transição de seis membros.



Oxidação de aromáticos a baixas temperaturas: os aromáticos têm alto índice de octanagem (IO) e encontram misturados na gasolina em ordem de aumentar IO. Devido à alta estabilidade do anelo aromático, os mecanismos de oxidação em baixas temperaturas são diferentes dos já revisados. A oxidação do benzeno a baixas temperaturas toma lugar através de uma série de reações análogas e envolve a formação de espécies do tipo peróxido. O esquema apresentado por Zhao et al. (2003) é:



A remoção de um átomo de H do benzeno pelo oxigênio é lenta. O átomo de H pode ser abstraído por radicais como H, O e OH. O radical produzido C_6H_5OH (equação 2.16) reage através de seqüências de reações que adicionam grupos OH no anelo aromático, para produzir HOC_6H_4OH , o qual diminui a estabilidade do anel aromático pela adição de dois grupos hidroxila. Assim, o anelo se decompõe para formar ácido málico ($C_4H_4O_4$) ou oxálico ($C_2H_2O_4$) e acetileno (C_2H_2). Os compostos aromáticos presentes na gasolina têm grandes cadeias ramificadas de parafinas, pelo qual o início das reações pode acontecer, segundo o primeiro tipo de reações de oxidação de parafinas. Como resultado os alquil-bencenos apresentam NTC.

Oxidação de parafinas a temperatura intermediária: quando a temperatura é incrementada, a reação (2.6) produz maior quantidade de olefinas e radicais hidroperoxi. A produção de peróxido de hidrogênio chega a ser significativa pela abstração de átomos de hidrogênio do combustível.

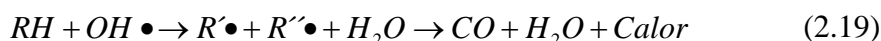


Com o aumento da temperatura há uma acumulação de peróxido de hidrogênio no sistema que eventualmente se descompõe para produzir duas radicais hidroxilas.



Neste momento a velocidade de reação começa a incrementar-se, leva um tempo para que a concentração de H_2O_2 seja suficiente para que a velocidade de reação aumente. Funcionalmente, no regime de temperatura intermediária o radical HO_2 substitui ao radical RO_2 do regime de baixa temperatura e o H_2O_2 substitui ao $HOOROOH$.

Oxidação de parafinas e olefinas a altas temperaturas: pode ser descrito por três etapas: (1) Depois do início o combustível é convertido em hidrocarbonetos de baixo peso molecular e água com ligeira liberação de calor (2) As espécies de hidrocarbonetos são convertidos para produzir CO e água (3) O CO é oxidado em CO_2 e uma quantidade grande de energia é liberada do processo de combustão. A sequência pode ser conceituada como:



Em altas temperaturas as reações iniciam pela decomposição térmica do combustível produzindo radicais, e os radicais gerados através de uma excisão beta produzem olefinas. As olefinas reagem através de reações de adição. Os radicais continuam abstraindo átomos de H de hidrocarbonetos intermediários e tem-se grande quantidade de radicais alquilo de baixo peso molecular, formaldeído (CH_2O), radicais formilo e CO. A reação final em todo sistema de combustão é a oxidação de CO para CO_2 . Devido a que os radicais principalmente reagem com hidrocarbonetos presentes na mistura, a oxidação de CO é retardada até que a maior parte de hidrocarbonetos seja consumida.

Os principais condutores das reações em altas temperaturas são os radicais OH, H e O. Eles são muito reativos e, conseqüentemente, a velocidade de oxidação é extremadamente alta. As reações importantes de cadeia ramificada neste regime a pressão atmosférica são:



Em altas pressões apresentadas em motores as reações de recombinação são importantes. A reação de recombinação de maior importância é:

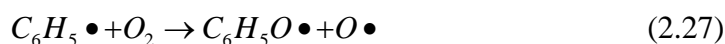


Onde M representa um terceiro corpo de colisão. A etapa de maior liberação de energia (45 – 50%) acontece na oxidação do CO. As principais reações que consomem o CO são:



Em condições de alta temperatura (maiores a 1500 K) o CO é consumido principalmente pelos radicais hidroxilas (equação 2,24). A oxidação de CO é inibida pela presença de hidrocarbonetos.

Oxidação de aromáticos a altas temperaturas: a adição de radicais OH ao anelo não acontece. A abstração de um átomo de H por ataque do O₂ ou por pirólise térmica é muito lenta pela estabilidade por ressonância do anelo. Quando se tem uma alta quantidade de radicais no sistema, um radical pode diretamente atacar a molécula de benzeno, produzindo o radical fenilo. A reação chave para a fragmentação do anelo se dá pela adição de O₂ segundo:



O anelo aromático é fraturado quando o fenoxi radical (C₆H₅O) gera um CO e produz um radical ciclopentadienilo (C₅H₅)



A oxidação dos alquilaromáticos pode ser resumida na oxidação da cadeia do anelo seguido de uma oxidação dos radicais fenilo ou benzeno.