

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA  
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**MONIQUE CRISTINA FERREIRA**

**ESTUDO DA COMBUSTÃO COM ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MOTOR A  
DIESEL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2017**



MONIQUE CRISTINA FERREIRA

**ESTUDO DA COMBUSTÃO COM ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MOTOR A  
DIESEL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Engenharia Mecânica do Departamento Acadêmico de Mecânica - DAMEC - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Me. Marcio Tadayuki Nakaura

PATO BRANCO

2017

## FOLHA DE APROVAÇÃO

### ESTUDO DA COMBUSTÃO COM ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MOTOR A DIESEL

Monique Cristina Ferreira

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado no dia 13/09/2017 como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheira Mecânica, do curso de Engenharia Mecânica do Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Pato Branco (UTFPR-PB). A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora julgou o trabalho **APROVADO**.

---

Prof. Dr. Fabiano Ostapiv  
(UTFPR - Depto. de Engenharia Mecânica)

---

Prof. Dr. Luiz Carlos Martinelli Júnior  
(UTFPR - Depto. de Engenharia Mecânica)

---

Prof. Me. Marcio Tadayuki Nakaura  
(UTFPR - Depto. de Engenharia Mecânica)  
Orientador

---

Prof. Dr. Bruno Bellini Medeiros  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Mecânica

*A minha mãe que, mesmo estando longe, se fez presente a todo momento, compartilhando todos os sentimentos, me protegendo, me guiando e me socorrendo sempre que necessário.*



## **AGRADECIMENTOS**

Pelo presente que me foi dado, em forma de proposta de trabalho de conclusão de curso, agradeço ao Prof. Me. Marcio Tadayuki Nakaura, que me inspirou e orientou, pacientemente, durante esse longo período de desenvolvimento e aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Fabiano Ostapiv e Prof. Dr. Luiz Carlos Martinelli Júnior, pela disposição e interesse em analisar o trabalho apresentado.

Aos professores que participaram de forma direta ou indiretamente na minha graduação por todo conhecimento transmitido, indispensável, não somente para realização deste trabalho, mas também para minha formação acadêmica e profissional.

Aos amigos e colegas pela torcida, animação e bons conselhos. Ao Douglas Fernando Nabinger da Cunha pelo riso fácil nas horas difíceis, ajuda e companheirismo.

Aos meus pais, Marta e Irineu, por todo sacrifício, altruísmo e amor genuíno. Os melhores textos já elaborados não seriam suficientes para demonstrar toda a minha gratidão a vocês.

A Deus.





*“A entropia de um sistema isolado (ou de um conjunto de sistemas) nunca diminui. Ou a entropia aumenta, até que o sistema atinja o equilíbrio, ou mantém-se inalterada, se o sistema inicia em equilíbrio.”*  
*(Randall D. Knight, 2009)*



## RESUMO

FERREIRA, Monique Cristina. Estudo da combustão com adição de hidrogênio em motor a diesel. 2017. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

O estudo teórico da combustão em um motor a combustão interna, alimentado com diesel em operação bicomustível, tendo como combustível secundário o hidrogênio, permite analisar o comportamento do hidrogênio na presença do hidrocarboneto líquido e a influência das suas propriedades no desempenho, combustão e emissões. A fim de realizar esse estudo foi desenvolvido uma rotina de cálculos que, a partir dos dados de entrada fornecido pelo usuário, retorna a razão ar-combustível em base mássica, razão de equivalência, entalpia de combustão, poder calorífico inferior e frações molares dos produtos da reação de combustão. No presente trabalho, os dados de saída da rotina de cálculos são provenientes da reação química de combustão estequiométrica de hidrocarboneto e hidrogênio, rica em hidrocarboneto e hidrogênio ( $\beta = 0,80$ ) e pobre em hidrocarboneto ( $\alpha = 1,10$ ) relacionadas com a carga, ou seja, quantidade de potência ou torque exigido de um motor. Por meio desses dados de saída conclui-se que a eficiência térmica teórica decresce para misturas estequiométrica de diesel e hidrogênio, e rica em diesel e hidrogênio, a medida em que se aumenta a coparticipação de energia do hidrogênio; e aumenta para mistura pobre em diesel e rica em hidrogênio. A emissão de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) diminui para as três misturas analisadas e a emissão de monóxido de carbono ( $CO$ ) aumenta para mistura rica em diesel e hidrogênio, à medida em que a coparticipação de energia do hidrogênio é aumentada.

**Palavras-chave:** Combustão, Motor a Diesel, Adição de Hidrogênio, Eficiência Térmica, Emissões.



## ABSTRACT

FERREIRA, Monique Cristina. Study of diesel engine combustion in dual fuel mode with hydrogen as secondary fuel. 2017. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

The theoretical study of internal engine combustion, diesel fueled in dual fuel mode, with hydrogen as secondary fuel, allows the behavior analysis of hydrogen with liquid hydrocarbon and hydrogen influence properties about performance, combustion and emission. In order to accomplish this study, a routine calculations was developed which, from the input data provided by the user, generates the air-fuel ratio on a mass basis, equivalence ratio, enthalpy of combustion, lower heating value and the mole fraction of the reaction products. In the present work, the routine calculations output data results of stoichiometric combustion reaction in diesel and hydrogen, rich combustion reaction in diesel and hydrogen ( $\beta = 0,80$ ) and lean combustion reaction in diesel ( $\alpha = 1,10$ ), both related with the load, in other words, the amount of power or torque required of an engine. By means of the routine calculations output data it is observed a decrease in theoretical thermal efficiency for stoichiometric mixture in diesel and rich mixture in diesel and hydrogen, as the energy sharing of hydrogen is increased, and an increase for a lean mixture in diesel and rich in hydrogen. The emission of carbon dioxide ( $CO_2$ ) decreases for the three mixtures analyzed and the emission of carbon monoxide ( $CO$ ) increases for a rich mixture in diesel and hydrogen as the energy sharing of hydrogen is increased.

**Keywords:** Combustion, Diesel Engine, Hydrogen Addition, Thermal Efficiency, Emissions.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama p-V no cilindro de um motor de ignição espontânea ou Diesel	27
Figura 2 – Tipos mais comuns de câmaras de injeção direta em motores Diesel: (a) câmara quiescente, de baixa turbulência com injetor multiorifícios (veículos comerciais), (b) câmara profunda de <i>swirl</i> elevado (automó- veis) e (c) câmara de <i>swirl</i> elevado com injetor de apenas um orifício (automóveis). . . . .	28
Figura 3 – Exemplos de pré-câmaras usadas em pequenos motores Diesel de injeção indireta: (a) pré-câmara de <i>swirl</i> e (b) pré-câmara turbulenta.	29
Figura 4 – Movimentos tipo <i>squish</i> . . . . .	29
Figura 5 – <i>Swirl</i> - movimento de corpo rígido do fluxo. . . . .	30
Figura 6 – Motor bicomustível em duas variações: (a) mistura de combustível gasoso e ar admitidos pelo coletor de admissão e (b) injeção de combustível gasoso diretamente no cilindro. . . . .	38
Figura 7 – Coeficientes para combustão estequiométrica completa do combus- tível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados através da rotina de cálculos. . . . .	49
Figura 8 – Coeficientes para combustão rica, $\beta = 0,80$ , completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados através da rotina de cálculos. . . . .	56
Figura 9 – Coeficientes para combustão pobre, $\alpha = 1,25$ , completa do combustí- vel metano com admissão de ar atmosférico encontrados através da rotina de cálculos. . . . .	56
Figura 10 – Poder calorífico da mistura estequiométrica do diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) <i>versus</i> temperatura. . . . .	56
Figura 11 – Poder calorífico da mistura rica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) <i>versus</i> temperatura. . . . .	57
Figura 12 – Poder calorífico da mistura pobre em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e rica em hidrogênio ( $H_2$ ) <i>versus</i> temperatura. . . . .	57
Figura 13 – Eficiência térmica teórica para diferentes misturas de diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) <i>versus</i> coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K. . . . .	59
Figura 14 – Fração molar teórica dos produtos para mistura estequiométrica de diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) <i>versus</i> coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K. . . . .	59
Figura 15 – Fração molar teórica dos produtos para mistura rica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) <i>versus</i> coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K. . . . .	60

Figura 16 – Fração molar teórica dos produtos para mistura pobre em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e rica em hidrogênio ( $H_2$ ) <i>versus</i> coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K. . . . .	60
Figura 17 – Rotina de cálculos da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura estequiométrica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ). . . . .	67
Figura 18 – Rotina de cálculos da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura rica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ). . . . .	68
Figura 19 – Rotina de cálculos da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura pobre em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e rica em hidrogênio ( $H_2$ ). . . . .	69
Figura 20 – Rotina de cálculos para balanceamento em nível atômico da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura estequiométrica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ). . . . .	70
Figura 21 – Rotina de cálculos para entalpia de combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura estequiométrica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ). . . . .	71



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das propriedades envolvidas no processo de combustão entre gasolina, gás natural e hidrogênio, quando utilizadas em um motor a combustão interna. . . . .	33
Tabela 2 – Comparação das emissões de motores movidos a gás natural e hidrogênio, em $g/kW - h$ . . . . .	37
Tabela 3 – Coeficientes para combustão estequiométrica completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados na literatura. . . . .	49
Tabela 4 – Coeficientes para combustão rica, $\beta = 0,80$ , completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados na literatura. . . . .	51
Tabela 5 – Análise de gás de combustão seco combustão pobre, $\alpha = 1,25$ , completa do combustível metano com admissão de ar atmosférico encontrados na literatura e através dos dados de saída da rotina de cálculos. . . . .	51



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AEAC	Álcool Etílico Anidro Carburante
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Carburante
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CFR	Cooperative Fuel Research
DPF	Diesel Particulate Filter (Filtro Particulado de Diesel)
SCR	Selective Catalytic Reduction (Redução Catalítica Seletiva)
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\phi$	Razão de equivalência de combustível e ar
$T$	Temperatura
$P$	Pressão
$V$	Volume
$v$	Volume específico
$R$	Constante dos gases para um determinado gás
$R_u$	Constante universal dos gases
$\rho$	Densidade
$u$	Energia interna específica
$h$	Entalpia específica
$c_v$	Calor específico a volume constante
$c_p$	Calor específico à pressão constante
$X_i$	Fração molar da espécie química $i$
$i$	Espécie química
$Y_i$	Fração mássica
$m$	Massa
$h_{fg}$	Calor latente ou entalpia de vaporização
$\lambda$	Relação inversa ar-combustível
$a$	Subíndice representando ar
$f$	Subíndice representando combustível
$C_xH_y$	Fórmula química genérica de hidrocarboneto
$h_f$	Entalpia de formação
$\Delta$	Varição
$h_s$	Entalpia sensível
$h_R$	Entalpia de reação ou entalpia de combustão
$h_c$	Calor de combustão ou poder calorífico



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>25</b>
1.1.1	Objetivo geral	25
1.1.2	Objetivos específicos	25
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>27</b>
<b>2.1</b>	<b>Motores a combustão interna movido a diesel</b>	<b>27</b>
<b>2.2</b>	<b>Óleo diesel</b>	<b>30</b>
<b>2.3</b>	<b>Motor a combustão interna movido a hidrogênio</b>	<b>31</b>
<b>2.4</b>	<b>Produção, armazenamento e transporte do hidrogênio</b>	<b>31</b>
<b>2.5</b>	<b>Propriedades do hidrogênio como combustível</b>	<b>33</b>
2.5.1	Inflamabilidade	33
2.5.2	Energia de ignição	34
2.5.3	Pré-ignição	34
2.5.4	Temperatura de autoignição	34
2.5.5	Distância de extinção	35
2.5.6	Difusividade	35
2.5.7	Densidade	36
2.5.8	Velocidade de chama	36
2.5.9	Retorno de chama ( <i>backfire/flashback</i> )	36
<b>2.6</b>	<b>Emissões</b>	<b>37</b>
<b>2.7</b>	<b>Hidrogênio em combinação com outros combustíveis</b>	<b>37</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Combustão e termoquímica</b>	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Estequiometria</b>	<b>43</b>
<b>3.3</b>	<b>Entalpia padrão e entalpia de formação</b>	<b>44</b>
<b>3.4</b>	<b>Entalpia de combustão e poderes caloríficos</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Balanceamento em nível atômico da reação de combustão</b>	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b>Cálculo da entalpia de combustão</b>	<b>51</b>
<b>4.3</b>	<b>Rotina de cálculos da combustão do diesel com adição de hidrogênio</b>	<b>53</b>
<b>4.4</b>	<b>Análise de dados da combustão obtidos com adição de hidrogênio em motor a diesel</b>	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E CONCLUSÕES</b>	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>63</b>

<b>APÊNDICES</b>	<b>65</b>
<b>APÊNDICE A – ESTRUTURAÇÃO DA ROTINA DE CÁLCULOS</b>	<b>67</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os motores à combustão interna, como os utilizados em automóveis, utilizam em geral hidrocarbonetos como a gasolina, álcool, gás natural, diesel, entre outros. Tais combustíveis possuem energia química, a qual pode ser liberada através de um processo de queima, ou seja, através de uma reação química de combustão, onde se tem a combinação do combustível com um comburente, mais comumente sendo o oxigênio presente no ar. No processo de queima, o combustível e comburente devem estar presentes numa proporção muito bem definida, dada pela estequiometria<sup>1</sup> (BRAGA, 2013); salvo em casos especiais de combustão, por exemplo, na decolagem de uma aeronave onde o motor trabalha com uma mistura rica em combustível.

Segundo Mendonça (2008), dentre os combustíveis automotivos, a gasolina (o mais usual) é um combustível de origem fóssil constituída basicamente por hidrocarbonetos, sendo sua composição exata variável de acordo com a matéria-prima e o processo de fabricação utilizados. No Brasil, é obrigatória a adição do álcool etílico anidro carburante na gasolina para fins automotivos. A adição de etanol anidro na composição da gasolina, variando entre 20 a 25% (em volume), aumenta a octanagem<sup>2</sup>, reduz o consumo de petróleo e realiza uma queima mais limpa. Os tipos de gasolina comercializados no Brasil são: gasolina A e gasolina C; dentro da categoria C, destinada ao consumidor final, tem-se a gasolina comum, aditivada e gasolinas de alta octanagem.

Além do álcool etílico anidro carburante (AEAC), utilizado na mistura da gasolina, também se tem como combustível automotivo o álcool etílico hidratado carburante (AEHC), comercializado para os veículos exclusivamente a álcool e para os bicombustíveis abastecidos tanto com gasolina quanto com álcool. O AEHC também é conhecido como E100, ou seja, 100% de etanol e, devido à alta concentração de oxigenados, a influência no desempenho, momento de força, partida a frio, desgastes e emissões são mais perceptíveis (FILHO, 2008).

De acordo com Braga (2013), o gás combustível tem seu processo de combustão semelhante ao da gasolina por ser uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias mais curtas, mais leves e, portanto, são encontrados no estado gasoso. Devido à necessidade em se ter uma maior velocidade da reação química de combustão, o combustível e o comburente (oxigênio) devem estar vaporizados.

Já em motores a combustão interna com ignição por compressão é utilizado o diesel de petróleo ou o biodiesel, biocombustível derivado de biomassa renovável;

---

<sup>1</sup> Estequiometria é o cálculo feito em química a fim de determinar as quantidades certas das substâncias que devem entrar numa determinada reação para que não sobre nada no fim da mesma (BRAGA, 2013).

<sup>2</sup> A octanagem é uma grandeza que representa a resistência da mistura do combustível com ar à autoignição (BRUNETTI, 2012a).

sendo utilizado em motores sem modificações em misturas de diesel de petróleo e até 20% de biodiesel (B20), acima de 20% até a utilização de biodiesel puro (B100) são necessárias algumas modificações nos motores (MENDONÇA, 2008).

Aos produtos da reação química de combustão considerados nocivos para o homem e o meio ambiente atribui-se o termo emissões. Considerando a reação de combustão completa estequiométrica para mistura combustível-ar, sendo o combustível gasolina ou etanol, tem-se como produto  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $N_2$ , onde a proporção desses gases depende do combustível utilizado, da condição de funcionamento do motor e da qualidade da mistura. Já na reação de combustão real, os produtos mencionados acima compõem cerca de 98% dos gases de escape, 1% é referente ao  $O_2$ ,  $H_2$  e gases inertes e o restante de gases nocivos (BRUNETTI, 2012b).

Ainda, segundo Brunetti (2012b), com base em modelos de previsão, tanto do crescimento de fontes de emissões, quanto das condições atmosféricas, são estabelecidos os limites de emissão dos principais poluentes devido à utilização de veículo com motores a combustão interna, sendo estes: monóxido de carbono, consequência da combustão incompleta de hidrocarbonetos; óxidos de nitrogênio, formado pela reação entre o nitrogênio presente no combustível e o oxigênio do ar ou pela oxidação do nitrogênio presente no ar ( $NO_x$  térmico e  $NO_x$  imediato); hidrocarbonetos não queimados, formam-se junto às paredes da câmara onde a temperatura não é suficiente para completar a reação, ou em regiões onde a mistura é excessivamente rica ou pobre; aldeídos, devido a temperaturas de combustão relativamente baixas; compostos de enxofre, formados pela reação de enxofre existente no combustível; partículas, sendo grande parte resultado da combustão incompleta; compostos de chumbo, consequência da adição de chumbo-tetraetila, no Brasil, com a substituição do chumbo pelo etanol anidro, elimina-se a emissão desses compostos; dióxido de carbono, um dos produtos primários de qualquer combustão de hidrocarbonetos.

A preocupação com a emissão de gases nocivos emitido pelos motores de veículos automotores não é recente e tem aumentado cada vez mais. Nos últimos anos, o interesse pelo uso de combustíveis como o hidrogênio nos motores de automóveis vem crescendo, devido ao fato das emissões dos motores de combustão interna movidos a hidrogênio estarem, teoricamente, limitadas aos óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), consequência da ausência de carbono no combustível e com emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e dióxido de carbono tendendo zero. O hidrogênio como combustível possui outros atrativos, por exemplo, a variedade de métodos de produção bem como a viabilidade a longo prazo de alguns desses métodos (a partir de combustíveis fósseis, energias renováveis: biomassa, eólica, solar, nuclear), diversos meios de se produzir energia a partir dele (motores a combustão interna, turbinas a gás, células de combustível) e a possibilidade em se atingir alta eficiência na sua utilização (SHERIF et al., 2014).

Entretanto, de acordo com Bortnikov (2007), como a utilização de hidrogênio puro requer modificações significativas do motor além do nível tecnológico atual, é preferível que seja empregado na forma de mistura, como aditivo. Devido à complexidade dos processos de combustão de hidrogênio, em especial das misturas realizadas com combustíveis de hidrocarbonetos, uma generalização das técnicas necessárias para desenvolvimento de projetos de engenharia tem sido dificultada. Desse modo, para cada caso particular são necessários estudos experimentais preliminares, inibindo a aplicação do hidrogênio como combustível alternativo.

Assim, pelas questões apresentadas, este trabalho visa o estudo teórico da combustão que ocorre em um motor diesel adicionando-se hidrogênio.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Propriedades do hidrogênio como combustível, em particular, os amplos limites de inflamabilidade, combinações do mesmo com outros combustíveis são realizadas para melhorar as propriedades da combustão, reduzindo emissões e aumentando a eficiência. Assim, este trabalho tem como objetivo fazer um estudo teórico da influência da adição do hidrogênio na combustão do diesel.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar os mecanismos da combustão;
- Implementar uma rotina de cálculos para análise da adição de hidrogênio nos hidrocarbonetos: diesel, gasolina, e metano;
- Investigar os resultados teóricos da combustão e comparar com os da literatura.



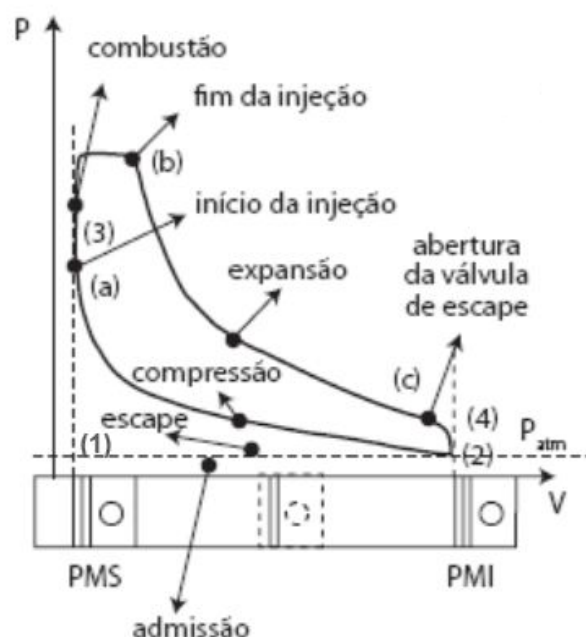
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA MOVIDO A DIESEL

A criação e desenvolvimento dos motores a combustão interna vem de longa data, com várias pesquisas científicas como, por exemplo, as de Nikolaus Otto que, em 1876 apresentou um motor de quatro cilindros com ignição por centelha, funcionamento baseado nos princípios estabelecidos por Alphonse Beau de Rochas em 1862, mais compacto e leve, com uma eficiência próxima a 14%; Rudolf Diesel que, em 1892 registrou a patente de um motor com ignição por compressão, conhecido até os dias atuais como motor a Diesel; e Felix Wankel com o desenvolvimento de um motor de combustão interna com pistão rotativo em 1957 (TILLMANN, 2013).

A combustão nos motores Diesel ocorre através da autoignição, a partir do contato do combustível líquido injetado por alta pressão na câmara e ligeiramente antes do tempo desejado para a combustão, com o ar aquecido pela compressão provocada pelo pistão, causando a vaporização do combustível, que entrará em combustão devido a temperatura e pressão do ar estarem acima do seu ponto de ignição. Fatores como a qualidade do combustível, temperatura e pressão do ar de admissão e turbulência na câmara influenciam diretamente no processo de autoignição no ciclo Diesel (BRUNETTI, 2012a).

Figura 1: Diagrama p-V no cilindro de um motor de ignição espontânea ou Diesel

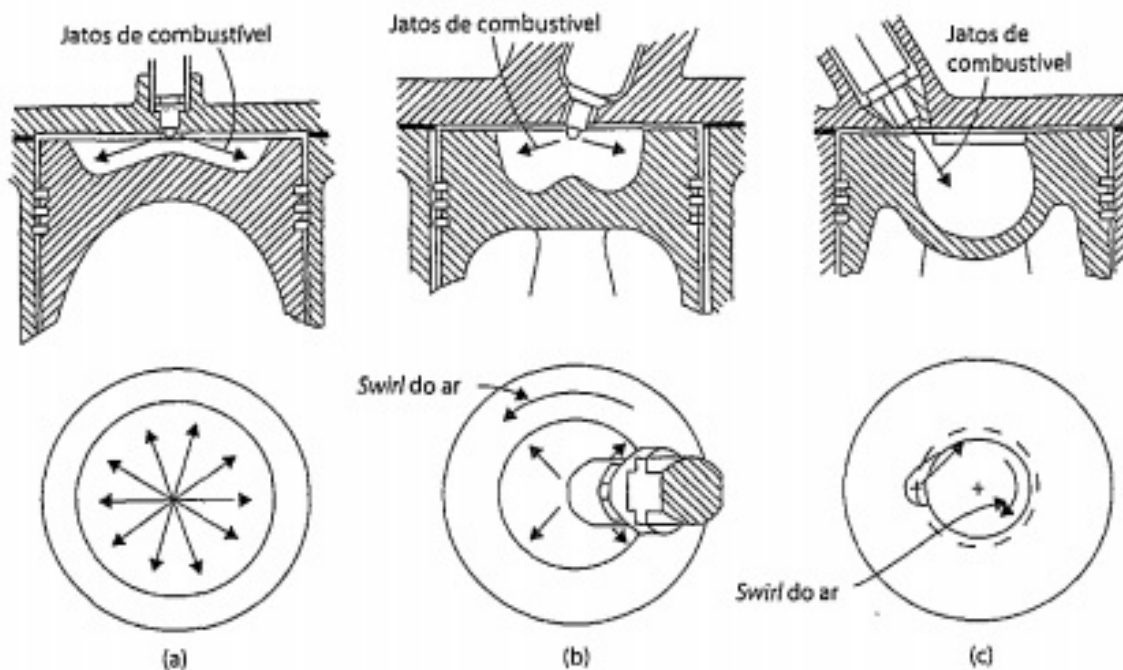


Fonte: Brunetti (2012a).

Segundo Brunetti (2012a), o ciclo Diesel (padrão a ar do ciclo do motor de ignição

espontânea) simula o ciclo real apresentado na Figura 1, já que a complexidade do fluido ativo, o qual tem composição variável durante os processos, atrelado com a complexidade dos processos em si dificulta a análise dos ciclos reais. A Figura 1 representa o esboço de um diagrama de variação da pressão em relação ao volume de um motor ciclo Diesel a quatro tempos, naturalmente aspirado, traçado com um indicador de pressões cujo tambor tem um movimento sincronizado com o movimento do pistão. Onde no trecho de (1) a (2) tem-se a admissão, (2) a (3) a compressão, (3) a (4) combustão e expansão e (4) a (1) escape.

Figura 2: Tipos mais comuns de câmaras de injeção direta em motores Diesel: (a) câmara quiescente, de baixa turbulência com injetor multiorifícios (veículos comerciais), (b) câmara profunda de *swirl* elevado (automóveis) e (c) câmara de *swirl* elevado com injetor de apenas um orifício (automóveis).



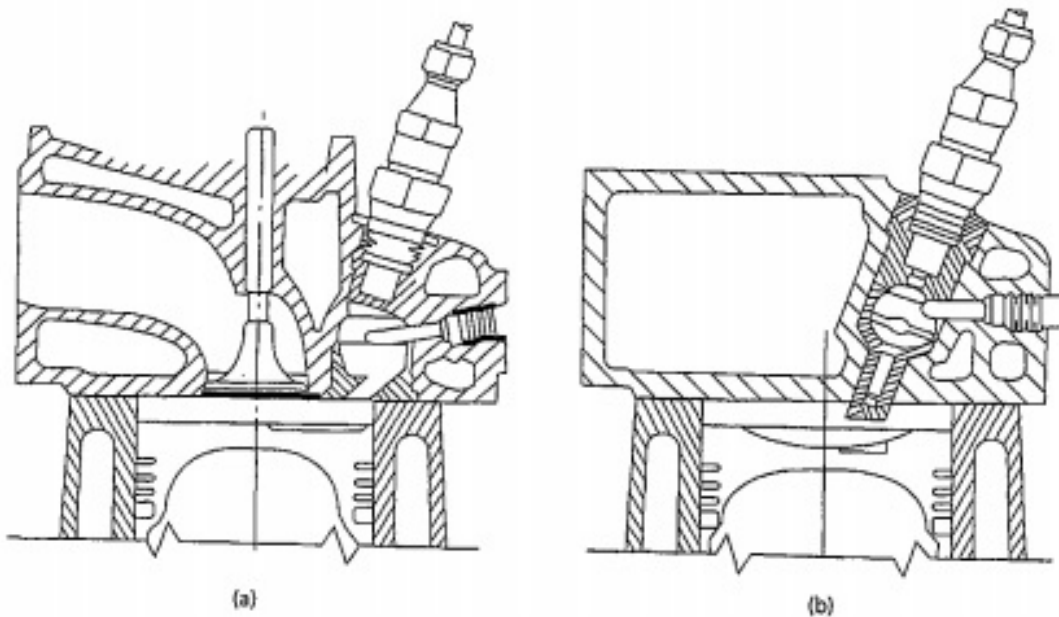
Fonte: Brunetti (2012a).

A reação de combustão ocorre dentro da câmara que, para os motores Diesel, são classificadas em: câmaras de injeção direta ou abertas e câmaras de injeção indireta ou divididas (BRUNETTI, 2012a).

As câmaras de injeção direta ou abertas, Figura 2, são construídas na coroa do pistão, utilizando os mecanismos *squish*, *swirl* e a quantidade de movimento do combustível injetado, a fim de produzir turbulência. Em geral, são rasas e centradas na coroa do pistão, funcionam com injetores, também centrados, de múltiplos orifícios dispostos radialmente na extremidade do injetor (BRUNETTI, 2012a).

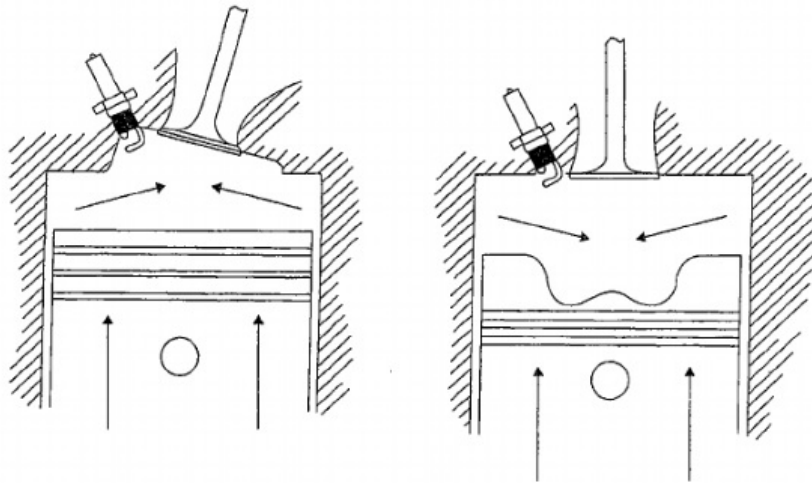
As câmaras de injeção indireta ou divididas são construídas no cabeçote a fim de produzir turbulências muito intensas, podendo ser divididas em pré-câmara turbulenta e pré-câmara de *swirl*, Figura 3 (BRUNETTI, 2012a).

Figura 3: Exemplos de pré-câmaras usadas em pequenos motores Diesel de injeção indireta: (a) pré-câmara de *swirl* e (b) pré-câmara turbulenta.



Fonte: Brunetti (2012a).

Figura 4: Movimentos tipo *squish*.

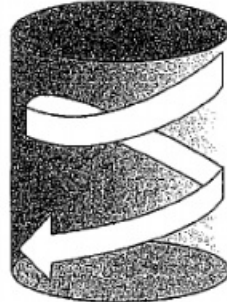


Fonte: Brunetti (2012a).

Os mecanismos *squish* e *swirl* são padrões de escoamento no interior do cilindro responsáveis por criar ou potencializar a turbulência, o qual deve ser em nível adequado a fim de se obter uma combustão rápida e eficiente. O movimento tipo *squish*, Figura 4, é caracterizado pelo esmagamento da mistura no fim da compressão, provocando um jato, normalmente direcionado para a vela, aumentando significativamente a intensidade da turbulência e acelerando a combustão. Já o movimento de corpo rígido do fluxo, ordenado, caracterizado por uma rotação ao longo do eixo do cilindro é denominado

*swirl*, Figura 5, e tende a aumentar a eficiência em carga parcial, bem como prevenir detonação em carga plena (BRUNETTI, 2012a).

Figura 5: *Swirl* - movimento de corpo rígido do fluxo.



Fonte: Brunetti (2012a).

## 2.2 ÓLEO DIESEL

Sua aplicação é diversificada, podendo ser empregado nos setores agrícola, ferroviário, marítimo, de geração de energia, aquecimento residencial e entre outros, além da aplicação automotiva, que será tratada nessa seção. No Brasil, devido à matriz de transporte ser predominantemente rodoviária, o óleo diesel é o combustível mais empregado, já que o mesmo detém acima de 80% da utilização no setor rodoviário em relação aos outros combustíveis, sendo comercializado com adição de biodiesel, desde 2010, devido a lei federal. A adição é regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo - ANP (BRUNETTI, 2012a).

De acordo com Brunetti (2012a), as propriedades do diesel como combustível são dependentes da sua composição, influenciando no desempenho do veículo diesel, sendo as principais o número de cetano e a volatilidade. O número de cetano tem influência direta na partida do motor, funcionamento sob carga e emissões, por ser uma medida da qualidade de ignição do óleo diesel, sendo a propriedade que descreve como um combustível entrará em autoignição. A volatilidade indica o perfil de vaporização do produto, para o óleo diesel é avaliada pelo ensaio de destilação e está diretamente relacionada com a distribuição de compostos leves e pesados no diesel, por exemplo, frações mais pesadas podem afetar a pulverização, aumentando o diâmetro médio das gotículas, resultando na qualidade inferior de combustão.

Além das propriedades citadas acima, tem-se a densidade que mostra a relação entre a massa e volume do produto a uma temperatura específica, sendo um indicador de presença de contaminantes, caso possuam valores fora da faixa especificada; a viscosidade cinemática, onde altas viscosidades são responsáveis por pouca atomização e alta penetração do jato, influenciando negativamente na potência do motor, já que a bomba injetora não será capaz de fornecer combustível suficiente para a câmara, e



nas emissões devido a tendência em formar mais fumaça e particulado pelo aumento do tamanho das gotículas, com baixas viscosidades a queima se processa muito perto do bico injetor provocando distorção dos orifícios dos bicos, consequência das temperaturas elevadas; pontos de turbidez, temperatura em que os compostos parafínicos de cadeia longa tendem a cristalizar; ponto de fluidez, temperatura em que os cristais de compostos parafínicos começam a crescer, organizando-se em redes que aprisionam o líquido ao redor, impedindo o escoamento do diesel; entre outras (BRUNETTI, 2012a).

### 2.3 MOTOR A COMBUSTÃO INTERNA MOVIDO A HIDROGÊNIO

A primeira tentativa do desenvolvimento de um motor de combustão interna movido a hidrogênio foi relatada pelo reverendo W. Cecil em 1820, que apresentou seu trabalho em um artigo intitulado: *“On the application of hydrogen gas to produce moving power in machinery”*. O motor operava com o princípio de vácuo, onde a pressão atmosférica conduz o pistão de volta contra o vácuo a fim de produzir energia. O vácuo é criado pela queima de uma mistura de ar e hidrogênio, permitindo que se tenha a expansão e, em seguida, arrefecimento. Embora o motor tenha funcionado satisfatoriamente, motores a vácuo nunca se tornaram práticos (RAMAKRISHNA et al., 2010).

Quarenta anos depois, durante um trabalho com motores a combustão entre 1860 e 1870, Nikolaus August Otto teria utilizado um gás contendo teor de hidrogênio superior a 50% como combustível. Entretanto, desde o desenvolvimento do carburador, a gasolina tem se sobressaído entre os combustíveis disponíveis para serem utilizados em motores a combustão interna, à medida que o hidrogênio tem predominado na escolha de combustíveis utilizados em motores de foguetes e lançadores de veículos espaciais. A predominância do hidrogênio na área espacial se deve, principalmente, ao fato do hidrogênio possuir a maior energia por unidade de massa entre todos os combustíveis (LÉON, 2008).

### 2.4 PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DO HIDROGÊNIO

Historicamente, a tendência em se optar pelo uso de combustíveis químicos com alta capacidade energética, em diversas aplicações tecnológicas, tem-se provado verdadeira, como a utilização de madeira, carvão, petróleo, gás natural, entre outros. Associada a capacidade energética desses combustíveis, existe a preocupação com a relação entre hidrogênio e carbono ( $H/C$ ) que costuma ser diretamente proporcional à capacidade energética, ou seja, quanto maior a capacidade energética, maior a relação  $H/C$ . O hidrogênio, combustível com maior capacidade energética, elemento mais abundante na Terra, e o produto da combustão torna-se água, suprimindo quase

que completamente a emissão de  $CO_2$  e particulados, e ainda, diminui a emissão de óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) (LÉON, 2008).

Hidrogênio pode ser produzido através de diversos modos, sendo as vertentes de maior interesse a produção sustentável (biomassa) ou renováveis (utilizando energia solar, eólica, geotérmica, hídrica, entre outras). A seleção do processo de produção adequado é baseada em alguns fatores como disponibilidade de matéria-prima e custo do processo, capacidade de produção, requisitos de pureza do produto, interesse ambiental, entre outros. Considerando disponibilidade de matéria-prima, várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas com o intuito de utilizar ao máximo a diversidade de materiais existentes, como gás natural, carvão, biomassa e água (GRASMAN, 2012).

Segundo Grasman (2012), os três principais processos de produção do hidrogênio são: transformação de gás natural (*steam methane reformation*), gaseificação do carvão e eletrólise da água. A transformação do vapor de gás natural e outros hidrocarbonetos ocorre quando o combustível reage com vapor a altas temperaturas, entre 973 K a 1373 K, produzindo hidrogênio e dióxido de carbono. No processo de gaseificação, o combustível reage com uma mistura controlada de oxidante, tendo como produto final uma combinação de hidrogênio e dióxido de carbono. A eletrólise realiza a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio através de uma reação eletroquímica, envolvendo ciclos termoquímicos de extração de hidrogênio da água às altas temperaturas. Ainda, a escolha de como o hidrogênio produzido em larga ou pequena escala será armazenado e transportado depende do tipo de aplicação em que será utilizado, a densidade energética necessária, a quantidade a ser armazenada, o período de armazenamento, investimento de capital e custos operacionais, recursos locais e segurança do método. Cada tecnologia de armazenamento e transporte pode ser classificada em pequena ou larga escala, química ou física, móvel ou estacionária.

Grasman (2012) diz que o armazenamento em larga escala, necessário para realizar a mediação entre as instalações de produção em larga escala com as instalações de produção e armazenamento em pequena escala, pode ser feito por meio de tanques criogênicos especialmente isolados, com capacidade de refrigeração, aquecimento e ventilação. Também pode ser armazenado em instalações subterrâneas como cavernas artificiais, aquíferos, reservas de gás natural esgotadas; podendo ser armazenado nos poros de rochas encontradas nessas reservas de gás natural e minas subterrâneas geologicamente adequadas. Já o armazenamento em pequena escala, caracterizado por envolver pequenas quantidades de hidrogênio armazenadas por curtos períodos de tempo, necessário para distribuição e utilização de hidrogênio em várias aplicações, pode ser realizado através da compressão do hidrogênio; tanques crio-comprimidos, os quais combinam o uso de pressões elevadas a temperaturas criogênicas; hidretos metálicos, compostos de um ou mais cátodos metálicos ( $M^+$ ) e um ou mais ânions de hidrogênio ( $H^-$ ), que quando pressurizados, ligam-se fortemente resultando em

hidretos metálicos estáveis, que podem ser utilizados para armazenamento de hidrogênio em veículos, armazenados em tanques a 1 *MPa* em pó ou na forma líquida; adsorção superficial, onde o hidrogênio é efetivamente retido nos poros de materiais como carbono ativado e nanotubos de carbono, em temperaturas criogênicas.

Existem três principais meios para o transporte de hidrogênio: caminhões, trens e barcaças transportando hidrogênio comprimido ou liquefeito; gasodutos transportando hidrogênio comprimido; transportadores químicos como hidrocarbonetos e hidretos que são reagidos no momento da utilização. Caminhões com reboque criogênico e com tubos para armazenamento gasoso desempenham um papel importante na distribuição de hidrogênio, apesar de não ser o método com melhor custo benefício e eficiência energética, tal condição fica ao encargo do transporte de hidrogênio através de gasodutos a longas distâncias e grandes quantidades (GRASMAN, 2012).

## 2.5 PROPRIEDADES DO HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

As propriedades do hidrogênio que desempenham um papel importante no processo de combustão, influenciando diretamente nas taxas de emissões, são: ampla gama de inflamabilidade, baixa energia de ignição, alta temperatura de auto-ignição, distância de extinção pequena, alta difusividade, baixa densidade e alta velocidade de chama. A Tabela 1 mostra a comparação dessas propriedades entre gasolina, gás natural e hidrogênio quando utilizado em um motor de combustão interna (LÉON, 2008).

Tabela 1: Comparação das propriedades envolvidas no processo de combustão entre gasolina, gás natural e hidrogênio, quando utilizadas em um motor a combustão interna.

Propriedade	Gasolina	Gás Natural	Hidrogênio
Limites de inflamabilidade	0,7-4	0,4-1,6	0,1-7,4
Velocidade de chama laminar [ <i>m/s</i> ]	0,37-0,43	0,38	1,85
Índice de octanagem	85-99	>130	>140
Temperatura de chama adiabática [ <i>°C</i> ]	2306,7	1967,8	2206,7
Temperatura de auto-ignição [ <i>°C</i> ]	276,7	449,4	584,4
Volume estequiométrico [%]	2	9,48	29,53
Energia mínima de ignição [ <i>mJ</i> ]	0,24	0,28	0,02
Distância de extinção [ <i>mm</i> ]	2	2,1	0,076

Fonte: Léon (2008).

### 2.5.1 Inflamabilidade

Hidrogênio pode ser queimado em ampla gama de inflamabilidade, já que é necessário baixo teor de hidrogênio para que se inicie a combustão da mistura combustível-ar, abrangendo taxas de misturas de combustível-ar (de 4 a 74%); onde misturas envol-

vendo baixo teor de hidrogênio são denominadas mistura pobre, permitindo que se tenha uma queima mais completa da mistura e economia de combustível. A mistura pobre pode reduzir também a temperatura de combustão e, conseqüentemente, produzir menos óxido nitroso; entretanto, pode-se resultar em uma significativa redução da potência, fazendo-se necessário o uso de um turbocompressor para aumentar a potência (LÉON, 2008).

### 2.5.2 Energia de ignição

O hidrogênio possui baixa energia de ignição, ou seja, pouca energia é requerida para que se tenha o início da ignição, cerca de uma ordem de grandeza menor do que a gasolina, ou seja, fontes quentes e pontos quentes no cilindro podem agir como fontes de ignição, que podem levar a pré-ignição (LÉON, 2008).

### 2.5.3 Pré-ignição

A pré-ignição é um evento aleatório, que tem como resultado uma combustão prematura durante o curso de compressão do motor, com válvulas de admissão fechadas, também conhecida como ignição anormal de superfície; que podem ser causadas por velas de ignição quentes, válvulas de exaustão quentes ou outros pontos quentes na câmara de combustão, gás residual ou partículas de óleo quente provenientes de eventos de combustão anteriores, bem como carga residual (SHERIF et al., 2014).

A fim de minimizar ou evitar a ocorrência desse fenômeno, fontes de pontos quentes devem ser eliminadas, desse modo, as medidas de prevenção incluem projeto adequado das velas de ignição, sistema de ignição com baixa carga residual, ventilação do cárter especificamente projetada, válvulas de escape ocas preenchidas com sódio, bem como projeto otimizado das passagens de arrefecimento. Outra medida para se reduzir efetivamente ou eliminar a ocorrência da pré-ignição é a utilização de injeção direta de hidrogênio na câmara de combustão (SHERIF et al., 2014).

### 2.5.4 Temperatura de autoignição

A menor temperatura em que uma substância, em uma atmosfera padrão e sem uma fonte externa de ignição como chama ou centelha, se inflama espontaneamente é denominada como temperatura de autoignição. A temperatura de autoignição é exigida para fornecer a energia de ativação necessária para combustão e é um importante fator na determinação da taxa de compressão; sendo que a alta temperatura de autoignição do hidrogênio conduz a altas taxas de compressão, quando comparada a combustíveis de hidrocarbonetos. Quanto maior a taxa de compressão, maior a eficiência térmica do

motor (LÉON, 2008).

A autoignição do gás remanescente durante a parte final da combustão, devido a condições finais de pressão, temperatura e tempo; com oscilações de alta pressão e ruído característico, é chamada de detonação no motor (*knock*), termo utilizado para motores com ignição por centelha. A amplitude das ondas de pressão de uma detonação muito forte pode causar danos no motor devido ao aumento de tensões mecânicas e térmicas; sendo a ocorrência desse fenômeno dependente do design do motor, bem como das propriedades da mistura combustível-ar (SHERIF et al., 2014).

A taxa de octanagem e um motor com combustíveis combinados (CFR) são utilizados para definir as características e o comportamento da detonação de um combustível líquido, respectivamente, comparando a resistência à detonação do motor CFR a uma mistura normal de heptano e iso-octano, através de testes padronizados. Ultimamente, resultados de pesquisas realizadas na tentativa de prever o comportamento da detonação em motores movidos a hidrogênio têm sido comparados, demonstrando uma boa concordância para variação da taxa de compressão, taxa equivalente de ar-combustível e temperatura de admissão do ar; sugerindo que o regime de operação de um motor a hidrogênio é fortemente limitado pela ocorrência da detonação na combustão (SHERIF et al., 2014).

#### 2.5.5 Distância de extinção

Hidrogênio tem uma distância de extinção pequena, menor que a gasolina, consequentemente, sua chama se mantém perto das paredes dos cilindros, antes de se extinguir. A distância de extinção pequena influencia na dificuldade de extinção da chama, podendo aumentar também a tendência de ocorrer uma detonação no curso de admissão do motor, já que a chama da mistura hidrogênio-ar passa mais facilmente pela válvula de admissão quase fechada, comparando-se com a chama da mistura hidrocarboneto-ar (LÉON, 2008).

#### 2.5.6 Difusividade

Hidrogênio possui alta difusividade, ou seja, maior facilidade em dispersar no ar que, quando comparada com a gasolina, é consideravelmente melhor e vantajosa devido a dois fatores: facilita a formação de uma mistura mais homogênea, uniforme, de combustível e ar; e, caso ocorra um vazamento, o hidrogênio irá se dispersar mais rapidamente, evitando ou minimizando situações de risco (LÉON, 2008).

### 2.5.7 Densidade

Hidrogênio tem baixa densidade, resultando em dois problemas quando utilizado em um motor à combustão interna: é necessário um grande volume para armazenar hidrogênio o suficiente para fornecer força motriz adequada ao veículo, influenciando diretamente no tamanho e peso dos tanques de combustíveis; a energia da densidade da mistura hidrogênio-ar e, conseqüentemente, a potência de saída, é reduzida (LÉON, 2008).

### 2.5.8 Velocidade de chama

A taxas estequiométricas, hidrogênio possui alta velocidade de chama, aproximadamente uma ordem de magnitude acima que a velocidade de chama da gasolina, ou seja, motor a hidrogênio pode ser melhor aproximado ao ciclo termodinâmico ideal. Quando se trabalha com misturas pobres, entretanto, a velocidade da chama diminui significativamente (LÉON, 2008).

### 2.5.9 Retorno de chama (*backfire/flashback*)

Descreve a combustão indesejada da carga de hidrogênio-ar durante o curso de admissão na câmara de combustão e/ou no coletor de admissão; com a abertura das válvulas de admissão e aspiração da carga de hidrogênio-ar, ocorre a ignição da mesma em pontos quentes da câmara de combustão, liberando gás residual ou partículas em elevadas temperaturas, dando origem a combustão indesejada no curso de admissão e aumento da pressão no coletor de admissão (SHERIF et al., 2014).

Apesar de não poder ser claramente ouvida, a combustão indesejada pode danificar ou destruir o sistema de admissão e, devido à baixa energia de ignição, a ocorrência dessa anomalia é mais provável quando as misturas se aproximam das taxas estequiométricas. Por conta da utilização de injeção direta na maioria das vezes, a injeção inicia após o fechamento das válvulas de admissão, e a ocorrência da combustão durante o curso de admissão é geralmente limitada ao conceito de formação de mistura externa (SHERIF et al., 2014).

Devido o fenômeno ser muito semelhante ao de pré-ignição, exceto pelo tempo em que cada anomalia ocorre e a posição das válvulas de admissão, qualquer medida a ser tomada a fim de se evitar a pré-ignição reduz o risco da ocorrência de retorno de chama, podendo relacionar-se a pré-ignição como um fenômeno antecessor à ocorrência de retorno de chama (SHERIF et al., 2014).

## 2.6 EMISSÕES

Como já dito anteriormente, as emissões dos motores de combustão interna movidos a hidrogênio estão, teoricamente, limitadas aos óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), devido à ausência de carbono no combustível (SHERIF et al., 2014). Pela Tabela 2 pode-se observar que as emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, bem como dióxido de carbono tendem a ser praticamente nulas.

Tabela 2: Comparação das emissões de motores movidos a gás natural e hidrogênio, em  $g/kW - h$ .

<b>Emissões de Subprodutos</b>	<b>Motores a Gás Natural</b>	<b>Motores a Hidrogênio</b>
Hidrocarbonetos ( $HC$ )	0,19	0,015
Monóxido de Carbono ( $CO$ )	0,86	0,000
Óxidos Nitrosos ( $NO_x$ )	0,42	0,068
Dióxido de Carbono ( $CO_2$ )	697,00	0,000
Metano ( $CH_4$ )	0,19	0,000

Fonte: Léon (2008).

Comparando-se as emissões de motores movidos a gás natural e hidrogênio, tem-se que um motor movido a gás natural produzindo  $50 kW$  emitiria cerca de  $34,85 kg$  de dióxido de carbono por hora, sendo o total de emissões igual a  $698,66 g/kW - h$ , enquanto o total de emissões do motor movido a hidrogênio igual  $0,083 g/kW - h$ , para uma razão de equivalência de combustível e ar de  $\phi = 0,4$ , confirmando o fato do hidrogênio ser considerado um combustível limpo. Lembrando que, quando comparado à gasolina, o gás natural é considerado um combustível mais limpo (LÉON, 2008).

A emissão de óxidos nitrosos pode ser controlada e/ou reduzida utilizando conversores catalíticos, projetados apenas para os óxidos nitrosos, já que não se tem a emissão de monóxido ou dióxido de carbono. Motores a hidrogênio que operam com misturas pobres tem a emissão de óxidos nitrosos abaixo de  $10 ppm$  sem conversor catalítico. Existindo a possibilidade de utilização de misturas estequiométricas ou ricas, a fim de se obter maior potência, combinadas com conversores catalíticos com capacidade de reduzir a emissão de  $NO_x$  para níveis aceitáveis (LÉON, 2008).

## 2.7 HIDROGÊNIO EM COMBINAÇÃO COM OUTROS COMBUSTÍVEIS

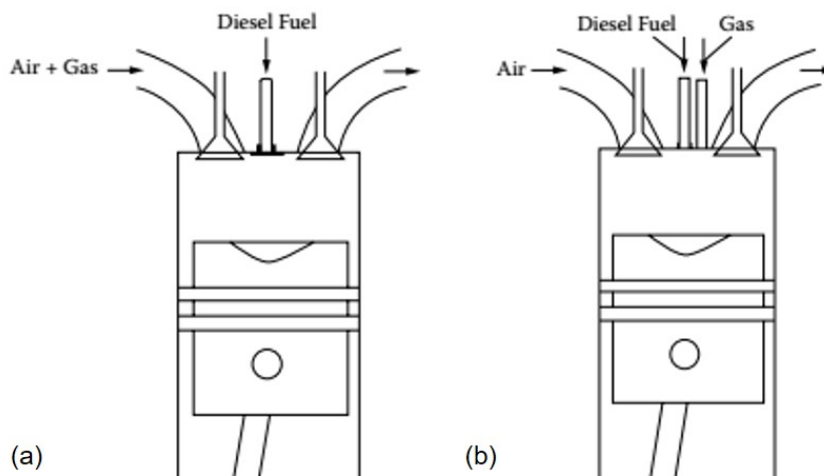
Motores bicompostíveis remontam a 1929 e 1930 quando o hidrogênio foi introduzido, como combustível suplementar, a motores movidos a diesel, por Cave e Helmore et. al.. Entretanto, devido a limitações como complexidade mecânica, alto custo de componentes, consideráveis perdas, comportamentos físicos de oscilações anormais na pressão do cilindro, conhecido popularmente como “batida de pino” (*knock*), motores bicompostíveis só se tornaram comercializáveis durante a Segunda Guerra Mundial,

consequência da falta de petróleo, onde muitos motores, principalmente para ciclos de trabalho pesado, trabalhavam com gás residual da indústria de petróleo ou gás proveniente das instalações de tratamento de esgoto (MANSOR; NURDIYANA, 2007).

Os motores de ignição por compressão, ou motores a Diesel, com operação bicombustível, atualmente com vários modelos produzidos por diferentes empresas como Cummins, Caterpillar, Wartsila e MAN Diesel, possuem a vantagem de se poder trabalhar sob o modo bicombustível (mistura de diesel com combustível gasoso: gás natural, hidrogênio e outros) ou, na ausência do combustível gasoso, com somente o combustível tradicional; além disso, os motores de ignição por compressão existentes podem ser convertidos em motores bicombustíveis com um sistema de injeção de gás adaptado (CHINTALA; SUBRAMANIAN, 2015).

Motor bicombustível prémisturado, Figura 6, basicamente é um motor convencional de ignição por compressão onde a injeção de um combustível líquido em pequena quantidade é utilizado como fonte de ignição, sendo a carga admitida no cilindro uma mistura pobre de combustível gasoso e ar. Outras variações são admitidas, como a injeção do combustível gasoso, a elevadas pressões, diretamente no cilindro do motor (KARIM, 2015).

Figura 6: Motor bicombustível em duas variações: (a) mistura de combustível gasoso e ar admitidos pelo coletor de admissão e (b) injeção de combustível gasoso diretamente no cilindro.



Fonte: Karim (2015).

Como já mencionado anteriormente, a combustão de motores movidos a combustíveis derivados do petróleo, tem como principal problema as emissões. No caso de motores a Diesel existem vários métodos destinados a reduzir as emissões, como o filtro particulado de diesel - DPF (*Diesel Particulate Filter*) e a redução catalítica seletiva - SCR (*Selective Catalytic Reduction*), entretanto, tais métodos utilizam metais preciosos como nos catalisadores, e os dispositivos são de difícil adaptação nos motores automotivos (ALRAZEN et al., 2016).



Uma alternativa a esses métodos, o hidrogênio tem sido considerado a melhor opção de aditivo ao diesel, satisfazendo as características exigidas pelo motor. Além da redução de emissões, a adição de hidrogênio tem sido sugerida por vários pesquisadores como um método para melhorar a performance de motores de combustão interna de ignição por compressão, os quais utilizam diesel como combustível convencional. Isso se deve ao aumento da relação entre hidrogênio e carbono ( $H/C$ ), que costuma ser diretamente proporcional à capacidade energética do combustível, e a diminuição da duração da combustão, tudo isso em consequência das propriedades do hidrogênio como combustível, já que o mesmo apresenta maior capacidade energética, bem como alta velocidade em termos de propagação da chama (ALRAZEN et al., 2016; LÉON, 2008).

A injeção de pequenas quantidades de hidrogênio também é capaz de reduzir a heterogeneidade do *spray* de diesel, melhorando a uniformidade da mistura combustível-ar e, conseqüentemente, de todo o processo de combustão. Além disso, a diminuição da duração do processo de combustão leva a um aumento na eficiência do motor (ALRAZEN et al., 2016).



### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 COMBUSTÃO E TERMOQUÍMICA

Iniciando com uma revisão das propriedades e relações termodinâmicas, temos a diferenciação das propriedades extensivas e intensivas, onde as propriedades extensivas são aquelas dependentes da quantidade da substância considerada (massa ou número de mols), sendo identificadas nesse trabalho através de símbolos em letra maiúscula; e as propriedades intensivas, as quais são expressas por unidade de massa ou por mols de substância, seu valor é independente da quantidade de substância presente e serão identificadas através de símbolos em letra minúscula, com exceção apenas da temperatura ( $T$ ) e a pressão ( $P$ ).

As formas equivalentes da equação de estado para um gás que possa ser modelado como se não houvesse forças intermoleculares e como se as moléculas não ocupassem volume (gás ideal) são apresentadas a seguir, fornecendo a relação entre a pressão ( $P$ ), a temperatura ( $T$ ) e o volume ( $V$ ), ou volume específico ( $v$ ).

$$PV = NR_uT \quad (3.1)$$

$$PV = mRT \quad (3.2)$$

$$Pv = RT \quad (3.3)$$

$$P = \rho RT \quad (3.4)$$

Sendo  $R$  a constante dos gases para um determinado gás, relacionada com a constante universal dos gases  $R_u$  e com a massa molar do gás;  $\rho$  representa a densidade, que é o inverso do volume específico. A utilização da hipótese de gás ideal é uma aproximação razoável, já que as altas temperaturas associadas com a combustão resultam em densidades suficientemente baixas (TURNS, 2013).

As equações de estado calóricas, que relacionam a energia interna ( $u$ ) ou entalpia ( $h$ ) com pressão e temperatura, onde a unidade caloria é utilizada para expressar a energia, são obtidas através da integração das Equações 3.5 e 3.6.

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (3.5)$$

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.6)$$

Os calores específicos a volume constante ( $c_v$ ) e à pressão constante ( $c_p$ ) são definidos pelas derivadas parciais em relação à temperatura:

$$c_v \equiv \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (3.7)$$

$$c_p \equiv \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (3.8)$$

Ainda utilizando a hipótese de gás ideal, temos as derivadas parciais em relação ao volume específico e à pressão, ambas iguais a zero, desse modo, as equações de estado calóricas para um gás ideal são obtidas através da integração das Equações 3.5 e 3.6 e substituindo as Equações 3.7 e 3.8 nos resultados das integrações:

$$u(T) - u_{ref} = \int_{T_{ref}}^T c_v dT \quad (3.9)$$

$$h(T) - h_{ref} = \int_{T_{ref}}^T c_p dT \quad (3.10)$$

Pelas Equações 3.9 e 3.10 pode-se observar a dependência dos calores específicos, a volume constante e à pressão constante, da temperatura, tal dependência é consequência da energia interna de uma molécula consistir em três componentes (translacional, vibracional e rotacional) e, à medida que se observa um aumento da temperatura, tem-se os modos rotacional e vibracional mais ativos (TURNS, 2013).

A fração molar ( $X_i$ ) da espécie química  $i$  é definida como a fração do número total de mols no sistema correspondente às moléculas da espécie química  $i$ .

$$X_i \equiv \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots} = \frac{N_i}{N_{total}} \quad (3.11)$$

A fração mássica ( $Y_i$ ) da espécie química  $i$  é definida como a relação entre a massa ( $m$ ) da espécie química  $i$  e a massa total da mistura.

$$Y_i \equiv \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i + \dots} = \frac{m_i}{m_{total}} \quad (3.12)$$

A fração molar e a fração mássica são conceitos úteis na caracterização da composição de uma mistura. A massa molar da mistura, pressão parcial da espécie química e outras muitas propriedades mássicas (ou molares) da mistura podem ser calculadas como a média ponderada pela fração mássica das respectivas propriedades específicas dos componentes (TURNS, 2013).

Devido a importância da mudança de fase líquido-vapor nos processos de combustão, o calor requerido para vaporizar completamente uma unidade de massa de líquido em uma temperatura específica e à uma pressão constante, conhecido como calor latente ( $h_{fg}$ ) ou entalpia de vaporização, é um dado importante a ser considerado e pode ser obtido através da Equação 3.13, onde a temperatura e pressão são as de saturação (TURNS, 2013).

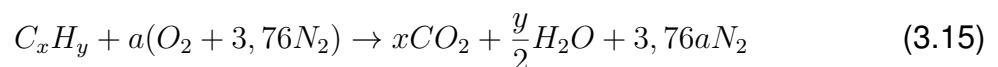
$$h_{fg}(T, P) = h_{vapor}(T, P) - h_{líquido}(T, P) \quad (3.13)$$

### 3.2 ESTEQUIOMETRIA

A relação combustível-ar ( $F/A$ ) é a relação entre a massa, ou vazão mássica, do combustível e do ar que formam a mistura. A relação inversa ar-combustível ( $A/F$ ) é representada por  $\lambda$  e é dada pela Equação 3.14, onde os subíndices  $a$  e  $f$  representam ar e combustível respectivamente (BRUNETTI, 2012a).

$$\lambda = \frac{m_a}{m_f} = \frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_f} \quad (3.14)$$

A relação estequiométrica ar-combustível (ou combustível-ar) é a relação supondo uma combustão completa, ou seja, a quantidade de oxidante (ar) é aquela necessária para queimar completamente certa quantidade de combustível. Através de um simples balanço atômico é possível determinar a razão estequiométrica, na Equação 3.15 tem-se a razão estequiométrica considerando um combustível hidrocarboneto, dado pela fórmula química genérica  $C_xH_y$ , e a composição simplificada para o ar, correspondente a 21% de  $O_2$  e 79% de  $N_2$  (por volume) (BRUNETTI, 2012a; TURNS, 2013).



onde,

$$a = x + \frac{y}{4} \quad (3.16)$$

Através da razão de equivalência ( $\phi$ ) é possível denominar se a mistura de combustível-ar é rica, pobre ou estequiométrica. Se  $\phi < 1$  a mistura será considerada pobre em combustível; se  $\phi = 1$  a mistura será considerada estequiométrica; e se  $\phi > 1$  a mistura será considerada rica em combustível. A razão de equivalência é dado por:

$$\phi = \frac{\left(\frac{A}{F}\right)_{esteq}}{\frac{A}{F}} = \frac{\frac{F}{A}}{\left(\frac{F}{A}\right)_{esteq}} \quad (3.17)$$

A relação combustível-ar também pode ser enxergada além do quociente entre massa de combustível e massa de ar admitidos no motor e da sua composição média, no ponto de vista da combustão, a homogeneização do vapor de combustível no ar também tem importante influência no comportamento da mistura, por exemplo, em condições em que  $\phi > 1$  a mistura apresenta comportamento de mistura pobre, por falta da homogeneização. Desse modo, tem-se o limite pobre, que caracteriza a mistura mais pobre possível em combustível, capaz de manter o motor estável e operando; e o limite rico, condição na qual o excesso de combustível dificulta a propagação da chama (BRUNETTI, 2012a).

Parâmetros equivalentes, como o percentual de ar estequiométrico, Equação 3.18, e o percentual de excesso de ar, Equação 3.19, também são utilizados para definir a estequiometria (TURNS, 2013).

$$\% \text{ ar estequiométrico} = \frac{100\%}{\phi} \quad (3.18)$$

$$\% \text{ excesso de ar} = \frac{(1 - \phi)}{\phi} 100\% \quad (3.19)$$

### 3.3 ENTALPIA PADRÃO E ENTALPIA DE FORMAÇÃO

A soma da entalpia de formação ( $h_f$ ), a qual quantifica a energia associada às ligações químicas; e de variação de entalpia sensível ( $\Delta h_s$ ), associada somente com a temperatura, resulta na entalpia molar padrão da espécie química  $i$ , sendo necessário definir um estado de referência padrão (TURNS, 2013).

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{ref}) + \Delta \bar{h}_{s,i}(T) \quad (3.20)$$

onde,

$\bar{h}_i(T)$  : entalpia padrão na temperatura  $T$ ;

$\bar{h}_{f,i}^0(T_{ref})$  : entalpia de formação no estado de referência padrão ( $T_{ref}, P^0$ );

$\Delta \bar{h}_{s,i}(T)$  : variação de entalpia sensível no processo de  $T_{ref}$  para  $T$ .

Utiliza-se a temperatura e pressão de estado padrão,  $T_{ref} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (298,15 K) e  $P_{ref} = P^0 = 1 \text{ atm}$ , respectivamente, e adota-se a convenção que as entalpias de formação são iguais a zero para o estado de ocorrência natural dos elementos a temperatura e pressão mencionados.

Segundo Turns (2013), as entalpias de formação são interpretadas fisicamente como a diferença líquida entre a entalpia associada com a quebra de ligações químicas do estado de ocorrência natural dos elementos e com a formação de novas ligações para criar a substância de interesse no estado padrão de referência.

### 3.4 ENTALPIA DE COMBUSTÃO E PODERES CALORÍFICOS

De acordo com Turns (2013), a entalpia de combustão,  $\Delta h_R$  (por massa de mistura), pode ser definida a partir das entalpias de misturas de reagentes e de produtos. Admitindo que a combustão é completa e aplicando a primeira lei da termodinâmica aos escoamentos em regime permanente, tem-se que:

$$\Delta h_R \equiv q_{vc} = h_{produto} - h_{reagente} \quad (3.21)$$

onde,  $q_{vc}$  denota calor por unidade de massa de mistura saindo de um volume de controle. Em termos de propriedades extensivas fica:

$$\Delta H_R = H_{produto} - H_{reagente} \quad (3.22)$$

Como as entalpias dos reagente e produtos variam com a temperatura, o valor de entalpia de combustão é dependente da temperatura escolhida para sua análise.

O calor de combustão ( $\Delta h_c$ ), ou poder calorífico, é numericamente igual à entalpia de combustão, com a variação do sinal matemático, que é o contrário da entalpia de combustão. O calor de combustão calculado supondo um cenário em que toda a água nos produtos foi condensada para líquido, é aquele que libera o máximo de energia e é denominado como poder calorífico superior (*PCS*). Já para um cenário onde toda a água permanece no estado vapor, é denominado como poder calorífico inferior (*PCI*) (TURNS, 2013).





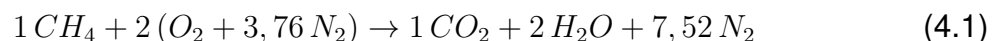
## 4 DESENVOLVIMENTO

Com a finalidade de realizar o estudo teórico da combustão que ocorre em um motor a diesel adicionando-se hidrogênio, foi desenvolvido uma rotina de cálculos que, a partir de dados de entrada fornecidos pelo usuário, resulta informações da reação de combustão, tornando possível a sua análise. A estruturação da rotina de cálculos é apresentada no Apêndice A e detalhada nas seções que seguem.

### 4.1 BALANCEAMENTO EM NÍVEL ATÔMICO DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO

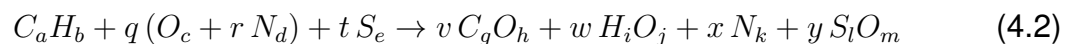
Considerando-se que uma reação química simples reagente-produto pode descrever o processo de combustão, onde se tem como reagente a mistura combustível e oxidante; e que a combustão é completa, ou seja, todo carbono no combustível é oxidado para dióxido de carbono ( $CO_2$ ), todo hidrogênio para água ( $H_2O$ ), todo enxofre para dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e todo nitrogênio presente na mistura resulte como nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) nos produtos.

Por meio do programa Microsoft Office Excel e o estudo da reação de combustão estequiométrica completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico, Equação 4.1, iniciou-se a estruturação da rotina de cálculos. Considerando a composição volumétrica do ar de aproximadamente 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, ou seja, 3,76 moléculas de nitrogênio ( $N_2$ ) para cada molécula de oxigênio ( $O_2$ ).



A Equação 4.1 é obtida utilizando a lei de conservação de massa, a fim de calcular a quantidade de oxidante necessária para combustão completa de uma quantidade de combustível por unidade de tempo.

Generalizando a reação de combustão estequiométrica completa de um hidrocarboneto, temos:

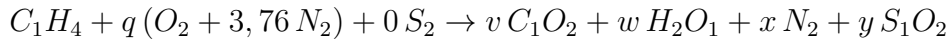


Assim, no caso do hidrocarboneto mais simples (metano), tem-se:

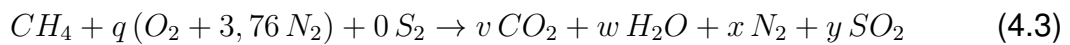
- $c, d, e, h, i, k$  e  $m$  são iguais a 2;
- $b$  igual a 4;
- $a, g, j$  e  $l$  iguais a 1;

- $r$  igual a 3,76, de acordo com composição volumétrica aproximada do ar;
- $t$  igual a 0.

Logo,



ou



Efetuando o balanço em nível atômico, ou seja, a mesma quantidade de átomos de uma espécie química presente nos reagentes deverá ser igual à quantidade de átomos presente nos produtos da reação, obtém-se um sistema linear homogêneo que, dentre vários métodos, pode ser resolvido através do escalonamento da matriz ampliada do sistema (ANTON; RORRES, 2012). Resultando em cinco equações, utilizadas na determinação dos coeficientes  $q$ ,  $v$ ,  $w$ ,  $x$  e  $y$ .

$$q = \frac{vh + wj + ym}{c} \quad (4.4)$$

$$v = \frac{a}{g} \quad (4.5)$$

$$w = \frac{b}{i} \quad (4.6)$$

$$x = \frac{qrd}{k} \quad (4.7)$$

$$y = \frac{te}{l} \quad (4.8)$$

Considerando a combustão estequiométrica completa do combustível metano com admissão de ar atmosférico, os resultados dos coeficientes dos produtos de combustão obtidos pela rotina de cálculos, Figura 7, está de acordo com os valores encontrados na literatura, Tabela 3.

Figura 7: Coeficientes para combustão estequiométrica completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados através da rotina de cálculos.

BALANCEAMENTO	COEFICIENTES	VALOR
	$q$	2,00
	$v$	1,00
	$w$	2,00
	$x$	7,52
	$y$	0,00

ENTRADA	ELEMENTOS	MASSA ATÔMICA [g/mol]	MOLS	MASSA [g]
	C	12,00	1,00	12,00
	H	1,00	4,00	4,00
	O	16,00	4,00	64,00
	N	14,00	15,04	210,56
	S	32,00	0,00	0,00

SAÍDA	ELEMENTOS	MOLS	MASSA [g]
	C	1,00	12,00
	H	4,00	4,00
	O	4,00	64,00
	N	15,04	210,56
	S	0,00	0,00

CONFERÊNCIA	ELEMENTOS	ENTRADA - SAÍDA
	C	0,00
	H	0,00
	O	0,00
	N	0,00
	S	0,00

Fonte: Autoria própria.

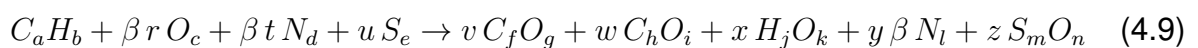
Tabela 3: Coeficientes para combustão estequiométrica completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados na literatura.

Coeficientes	Valores
$q$	2,00
$v$	1,00
$w$	2,00
$x$	7,52
$y$	0,00

Fonte: CARVALHO Jr e McQUAY (2001).

O mesmo procedimento da reação de combustão de um hidrocarboneto generalizado, foi realizado para mistura com deficiência de ar, ou seja, mistura rica em combustível e para mistura com excesso de ar, ou seja, mistura pobre em combustível.

Coeficientes de deficiência de ar ( $\beta$ ) e excesso de ar ( $\alpha$ ) foram introduzidos como sendo a relação entre a vazão real e a vazão estequiométrica de ar. Sendo  $\beta$  maior que 0,75 e menor 1, e  $\alpha$  maior que 1 (CARVALHO Jr; MCQUAY, 2001). Dessa forma a Equação 4.9 descreve a reação de combustão rica, os coeficientes  $v$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  e  $z$  podem ser obtidos pelo conjunto das equações a seguir:



onde:

$$v = \frac{a - wi}{g} \quad (4.10)$$

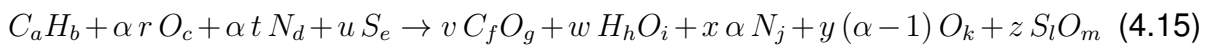
$$w = \frac{\beta qc - \frac{ah}{g} - xl - zp}{j - \frac{ih}{g}} \quad (4.11)$$

$$x = \frac{b}{k} \quad (4.12)$$

$$y = \frac{\beta qrd}{\beta m} \quad (4.13)$$

$$z = \frac{te}{n} \quad (4.14)$$

Já a Equação 4.15 descreve a reação de combustão pobre, os coeficientes  $v$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  e  $z$  podem ser obtidos pelo conjunto das equações a seguir:



onde:

$$v = \frac{a}{g} \quad (4.16)$$

$$w = \frac{b}{i} \quad (4.17)$$

$$x = \frac{\alpha qrd}{k} \quad (4.18)$$

$$y = \frac{\alpha qc - vh - wj - zn}{(\alpha - 1)m} \quad (4.19)$$

$$z = \frac{te}{m} \quad (4.20)$$

Ambas as Equações 4.9 e 4.15 levam-se em conta a admissão da mistura combustível-ar, considerando um hidrocarboneto, dado pela fórmula química genérica  $C_a H_b$ .

Tabela 4: Coeficientes para combustão rica,  $\beta = 0,80$ , completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados na literatura.

<b>Coeficientes</b>	<b>Valores</b>
$v$	0,20
$w$	0,80
$x$	2,00
$y$	7,52
$z$	0,00

Fonte: CARVALHO Jr e McQUAY (2001).

Utilizado um coeficiente de deficiência de ar  $\beta = 0,80$  e admissão de ar  $q = 2$ , na Equação 4.9, resulta nos coeficientes  $v$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  e  $z$  apresentados na Tabela 4. Os valores dos mesmos coeficientes obtidos com a utilização da rotina de cálculos podem ser observados na Figura 8.

Já para um coeficiente de excesso de ar  $\alpha = 1,25$  admissão de ar  $q = 2$ , Bizzo (2017) obteve valores, em uma análise de gás de combustão seco (isto é, sem considerar  $H_2O$  nos produtos de combustão), apresentada na Tabela 5. Os resultados obtidos por meio da rotina de cálculos são mostrados na Figura 9. Utilizando a Equação 3.11 para determinar a fração molar de cada espécie química, obtém-se uma aproximação aceitável da análise de gás de combustão seco, Tabela 5.

#### 4.2 CÁLCULO DA ENTALPIA DE COMBUSTÃO

Com a equação da reação química de combustão balanceada foi possível realizar o cálculo da razão ar-combustível em base mássica, a razão de equivalência, dada pela Equação 3.17, e a entalpia padrão dos reagentes e produtos. Como visto anteriormente, a entalpia molar padrão da espécie química  $i$  é a soma da entalpia de formação no estado de referência padrão e da variação de entalpia sensível no processo da

Tabela 5: Análise de gás de combustão seco combustão pobre,  $\alpha = 1,25$ , completa do combustível metano com admissão de ar atmosférico encontrados na literatura e através dos dados de saída da rotina de cálculos.

<b>Espécie Química <math>i</math></b>	<b>Fração Molar <math>X_i</math> - Bizzo (2017)</b>	<b>Fração Molar <math>X_i</math> - Calculada</b>
$CO_2$	0,0915	0,0917
$O_2$	0,0458	0,0459
$N_2$	0,8627	0,8624

Fonte: Autoria própria.

temperatura de referência para a temperatura em questão, Equação 3.20 (TURNS, 2013).

A entalpia de formação no estado de referência padrão e da variação de entalpia sensível no processo da temperatura de referência para a temperatura em questão foram obtidas por meio de tabelas disponibilizadas nos apêndices do livro referência Turns (2013) das seguintes espécies químicas: monóxido de carbono ( $CO$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), hidrogênio ( $H_2$ ), água no estado gasoso ( $H_2O$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), óxido nítrico ( $NO$ ), dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), metano ( $CH_4$ ), diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e gasolina ( $C_{8,26}H_{15,5}$ ). Para o enxofre ( $S_2$ ) e o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), foram utilizados as tabelas disponibilizadas *online* pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Por meio das Equações 4.21, 4.22 e 4.23, foram encontradas as entalpias padrão das misturas para reagentes e produtos das equações da reação química de combustão balanceada estequiométrica (Equação 4.2), rica (Equação 4.9), e pobre (Equação 4.15) (TURNS, 2013, p. 26).

$$h_{mistura} = \frac{\bar{h}_{mistura}}{MW_{mistura}} \quad (4.21)$$

onde:

$$\bar{h}_{mistura} = \sum_i X_i \bar{h}_i \quad (4.22)$$

$$MW_{mistura} = \sum_i X_i MW_i \quad (4.23)$$

Por meio da Equação 3.21, a entalpia de combustão pode ser definida a partir da subtração entre a entalpia padrão da mistura dos reagentes e a entalpia padrão da mistura dos produtos. Como o poder calorífico é numericamente igual à entalpia de combustão, com a variação do sinal matemático, seu valor também é conhecido (TURNS, 2013).

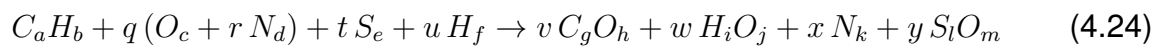
Como já mencionado, o poder calorífico pode ser apresentado de duas formas, no caso em que toda a água nos produtos for condensada para líquido, emprega-se o termo poder calorífico superior ( $PCS$ ). Já no caso de toda a água permanecer no estado vapor, utiliza-se o termo poder calorífico inferior ( $PCI$ ), essas situações são comuns aos problemas de combustão, conseqüentemente, é utilizada em cálculos envolvendo balanço de energia (TURNS, 2013; CARVALHO Jr; MCQUAY, 2001).

Segundo Turns (2013), para uma mistura estequiométrica ar-combustível, onde o combustível é o metano ( $CH_4$ ), a entalpia de combustão é igual a  $-2761,8 \text{ kJ/kg}_{mistura}$ . O valor encontrado por meio da rotina de cálculos é  $-2760,11 \text{ kJ/kg}$ .

### 4.3 ROTINA DE CÁLCULOS DA COMBUSTÃO DO DIESEL COM ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO

Segundo Martins e Ferreira (2010), adicionando-se hidrogênio nos reagentes da combustão tem-se a formação, além de outros gases, dos óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), que se refere à somatória de óxido nítrico ( $NO$ ) e dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ). O mecanismo de formação destes gases depende de temperatura, pressão, formação de chama e concentração dos reagentes. Neste trabalho não é considerado a formação de  $NO_x$  nos produtos de combustão. Observe que num trabalho de conclusão de curso de graduação, seria “proibitivo” tratar deste assunto em sua maior generalidade, isto é, levando em conta a formação de  $NO_x$  devido a complexidade do mecanismo de combustão.

Com a adição de hidrogênio na reação de combustão, faz-se necessário realizar novamente o balanceamento da reação de combustão. Para a combustão estequiométrica, Equação 4.24 obtém-se um sistema linear homogêneo que, após manipulações algébricas, resulta nas Equações 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29, utilizadas na determinação dos coeficientes  $q$ ,  $v$ ,  $w$ ,  $x$  e  $y$ .



onde:

$$q = \frac{vh + wj + ym}{c} \quad (4.25)$$

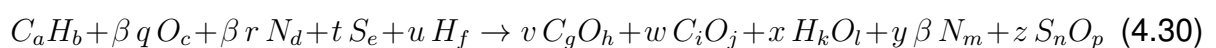
$$v = \frac{a}{g} \quad (4.26)$$

$$w = \frac{b + uf}{i} \quad (4.27)$$

$$x = \frac{qrd}{k} \quad (4.28)$$

$$y = \frac{te}{l} \quad (4.29)$$

Para combustão rica, Equação 4.30, obtém-se um sistema linear homogêneo que, após manipulações algébricas, resulta nas Equações 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 e 4.35, utilizadas na determinação dos coeficientes  $v$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  e  $z$ .



onde:

$$v = \frac{a - wi}{g} \quad (4.31)$$

$$w = \frac{\beta qc - \frac{ah}{g} - xl - zp}{j - \frac{ih}{g}} \quad (4.32)$$

$$x = \frac{b + uf}{k} \quad (4.33)$$

$$y = \frac{\beta rd}{\beta m} \quad (4.34)$$

$$z = \frac{te}{n} \quad (4.35)$$

Já para a combustão pobre, Equação 4.36, tem-se um sistema linear homogêneo distinto que, após manipulações algébricas, resulta nas Equações 4.37, 4.38, 4.39, 4.40 e 4.41, utilizadas na determinação dos coeficientes  $v$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

$$C_a H_b + \alpha q O_c + \alpha r N_d + t S_e + u H_f \rightarrow v C_g O_h + w H_i O_j + x \alpha N_k + y(\alpha - 1) O_l + z S_m O_n \quad (4.36)$$

onde:

$$v = \frac{a}{g} \quad (4.37)$$

$$w = \frac{b + uf}{i} \quad (4.38)$$

$$x = \frac{\alpha rd}{\alpha k} \quad (4.39)$$

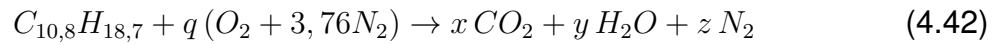
$$y = \frac{\alpha qc - vh - wj - zn}{l(\alpha - 1)} \quad (4.40)$$

$$z = \frac{te}{m} \quad (4.41)$$

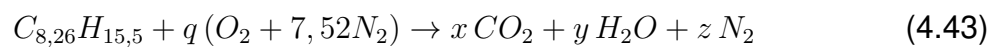
A composição do diesel utilizada neste trabalho segue a do livro referência Turns (2013), sendo  $C_{10,8}H_{18,7}$ . Para calcular a quantidade de oxidante necessária para



combustão completa do diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ), foi utilizado os princípios de conservação de massa a partir da Equação 4.42, obtendo-se  $q$  igual a 15,475.



A gasolina, também é admitida na rotina de cálculos, utilizando a composição química  $C_{8,26}H_{15,5}$ . Dada a Equação 4.43 e empregando a conservação de massa para determinar a quantidade de oxidante necessária para combustão completa da gasolina ( $C_{8,26}H_{15,5}$ ), obtém-se  $q$  igual a 12,135.



Para facilitar o estudo da combustão com adição de hidrogênio em motor a diesel foram adicionadas, como dados de saída, as frações molares dos produtos da reação.

#### 4.4 ANÁLISE DE DADOS DA COMBUSTÃO OBTIDOS COM ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MOTOR A DIESEL

A análise da combustão com adição de hidrogênio em motor a diesel foi realizada com auxílio de gráficos em função da coparticipação de energia do hidrogênio (%), de acordo com a Equação 4.44 (CHINTALA; SUBRAMANIAN, 2017).

$$\text{Coparticipação energia } H_2 \text{ (\%)} = \frac{\dot{m}_{\text{hidrogênio}} PC_{\text{hidrogênio}}}{\dot{m}_{\text{hidrogênio}} PC_{\text{hidrogênio}} + \dot{m}_{\text{diesel}} PC_{\text{diesel}}} 100 \quad (4.44)$$

onde,

- $\dot{m}$  é a vazão mássica [ $kg/s$ ];
- $PC$  é o poder calorífico do combustível [ $kJ/kg$ ].

Os dados de saída da rotina de cálculos são provenientes de três modos distintos: reação química de combustão estequiométrica em hidrocarboneto e hidrogênio, rica em hidrocarboneto e hidrogênio ( $\beta = 0,80$ ) e pobre em hidrocarboneto ( $\alpha = 1,10$ ). Onde para cada um dos modos foram analisados o poder calorífico da mistura admitida, a potência térmica teórica e a fração molar dos produtos.

A partir do poder calorífico inferior obteve-se a potência teórica utilizando-se a Equação 4.45, As Figuras 10, 11 e 12 mostram o comportamento com a coparticipação de energia do hidrogênio.

$$\text{Potência térmica teórica} = (\dot{m}_{\text{hidrogênio}} + \dot{m}_{\text{diesel}}) PCI \quad (4.45)$$

Figura 8: Coeficientes para combustão rica,  $\beta = 0,80$ , completa do combustível metano ( $CH_4$ ) com admissão de ar atmosférico encontrados através da rotina de cálculos.

BALANCEAMENTO		ENTRADA				SAÍDA			CONFERÊNCIA	
COEFICIENTES	VALOR	ELEMENTOS	MASSA ATÔMICA [g/mol]	MOLS	MASSA [g]	ELEMENTOS	MOLS	MASSA [g]	ELEMENTOS	ENTRADA - SAÍDA
v	0,20	C	12,00	1,00	12,00	C	1,00	12,00	C	0,00
w	0,80	H	1,00	4,00	4,00	H	4,00	4,00	H	0,00
x	2,00	O	16,00	3,20	51,20	O	3,20	51,20	O	0,00
y	7,52	N	14,00	12,03	168,45	N	12,03	168,45	N	0,00
z	0,00	S	32,00	0,00	0,00	S	0,00	0,00	S	0,00

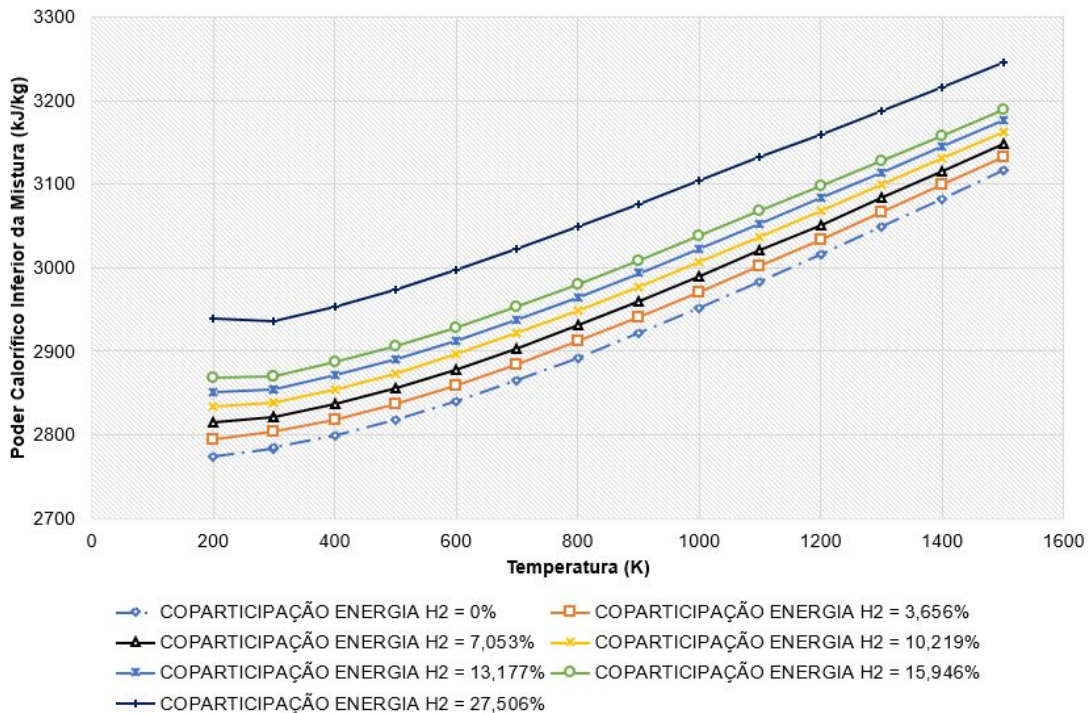
Fonte: Autoria própria.

Figura 9: Coeficientes para combustão pobre,  $\alpha = 1,25$ , completa do combustível metano com admissão de ar atmosférico encontrados através da rotina de cálculos.

BALANCEAMENTO		ENTRADA				SAÍDA			CONFERÊNCIA	
COEFICIENTES	VALOR	ELEMENTOS	MASSA ATÔMICA [g/mol]	MOLS	MASSA [g]	ELEMENTOS	MOLS	MASSA [g]	ELEMENTOS	ENTRADA - SAÍDA
v	1,00	C	12,00	1,00	12,00	C	1,00	12,00	C	0,00
w	2,00	H	1,00	4,00	4,00	H	4,00	4,00	H	0,00
x	7,52	O	16,00	5,00	80,00	O	5,00	80,00	O	0,00
y	2,00	N	14,00	18,80	263,20	N	18,80	263,20	N	0,00
z	0,00	S	32,00	0,00	0,00	S	0,00	0,00	S	0,00

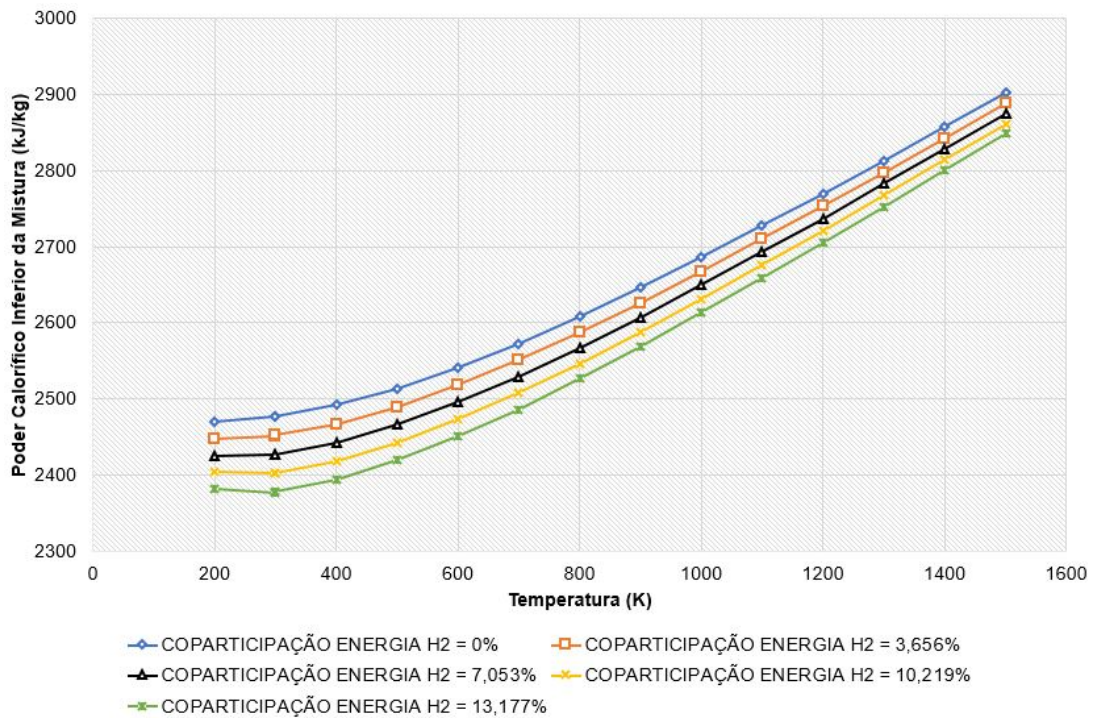
Fonte: Autoria própria.

Figura 10: Poder calorífico da mistura estequiométrica do diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) versus temperatura.



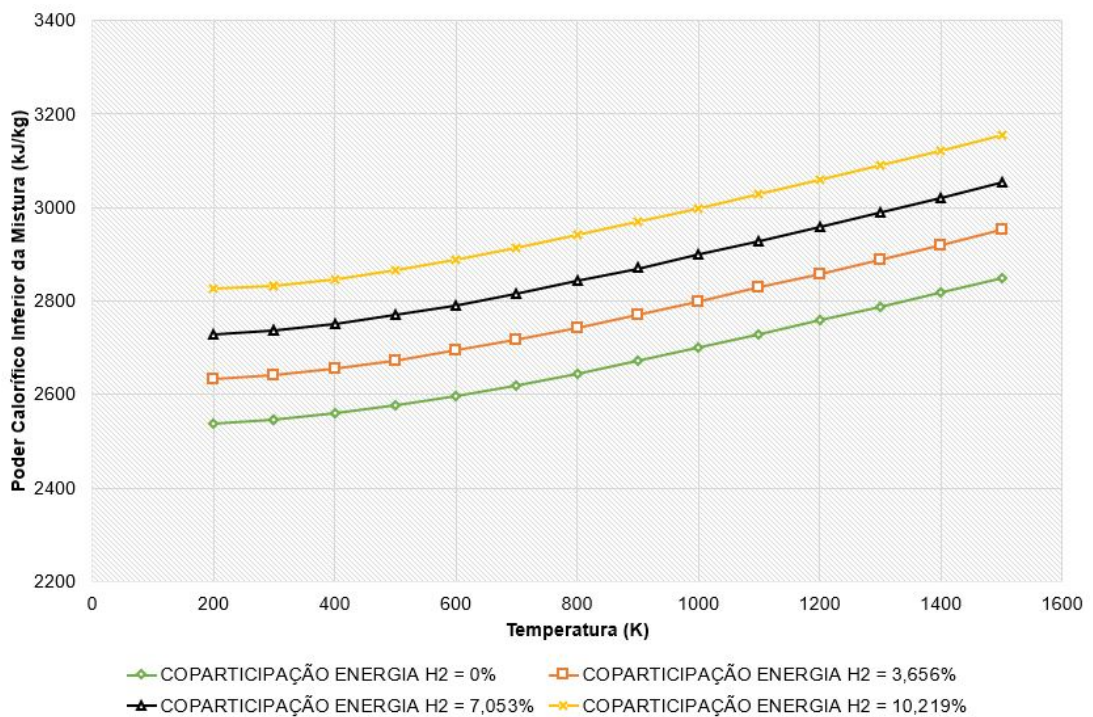
Fonte: Autoria própria.

Figura 11: Poder calorífico da mistura rica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) versus temperatura.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12: Poder calorífico da mistura pobre em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e rica em hidrogênio ( $H_2$ ) versus temperatura.



Fonte: Autoria própria.

Segundo Chintala e Subramanian (2017), por meio da Equação 4.46 é possível avaliar a eficiência térmica teórica, que decresce para mistura estequiométrica de diesel e hidrogênio e para mistura rica em diesel e hidrogênio, ao passo que aumenta para mistura pobre em diesel e rica em hidrogênio. Ainda, de acordo com Chintala e Subramanian (2017), vários estudos identificaram um aumento na eficiência térmica para altas cargas e moderadas, e decréscimo para baixas cargas, à medida em que se aumenta a quantidade de hidrogênio em um motor bicomcombustível, como mostra a Figura 13.

$$\text{Eficiência térmica teórica (\%)} = \frac{\text{Potência térmica teórica}}{\dot{m}_{\text{hidrogênio}} PC_{\text{hidrogênio}} + \dot{m}_{\text{diesel}} PC_{\text{diesel}}} 100 \quad (4.46)$$

A carga é relacionada a quantidade de potência ou torque exigido de um motor, sendo associada ao tipo de mistura ar-combustível admitida (LODETTI, 2017). Para condições de baixa carga, apesar de ser admitido pouco combustível de ignição (diesel), é admitido uma mistura pobre de combustíveis gasosos e ar (hidrogênio e ar), caracterizando uma mistura rica em diesel. Já para condições de alta carga é admitido uma mistura hidrogênio-ar razoavelmente rica, caracterizando uma mistura pobre em diesel (CHINTALA; SUBRAMANIAN, 2017).

Por fim, as Figuras 14, 15 e 16 mostram as emissões por meio da fração molar dos produtos de combustão. Para os três modos há um decréscimo na emissão de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) condizente com os resultados apresentados por Moraes et al. (2013) e Talibi, Hellier e Ladommatos (2017). A Figura 15 apresenta um aumento da emissão de monóxido de carbono ( $CO$ ) para mistura rica em diesel e hidrogênio. Segundo Lata, Misra e Medhekar (2012) a emissão de monóxido de carbono ( $CO$ ) aumenta para mistura rica.



Figura 13: Eficiência térmica teórica para diferentes misturas de diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) versus coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K.

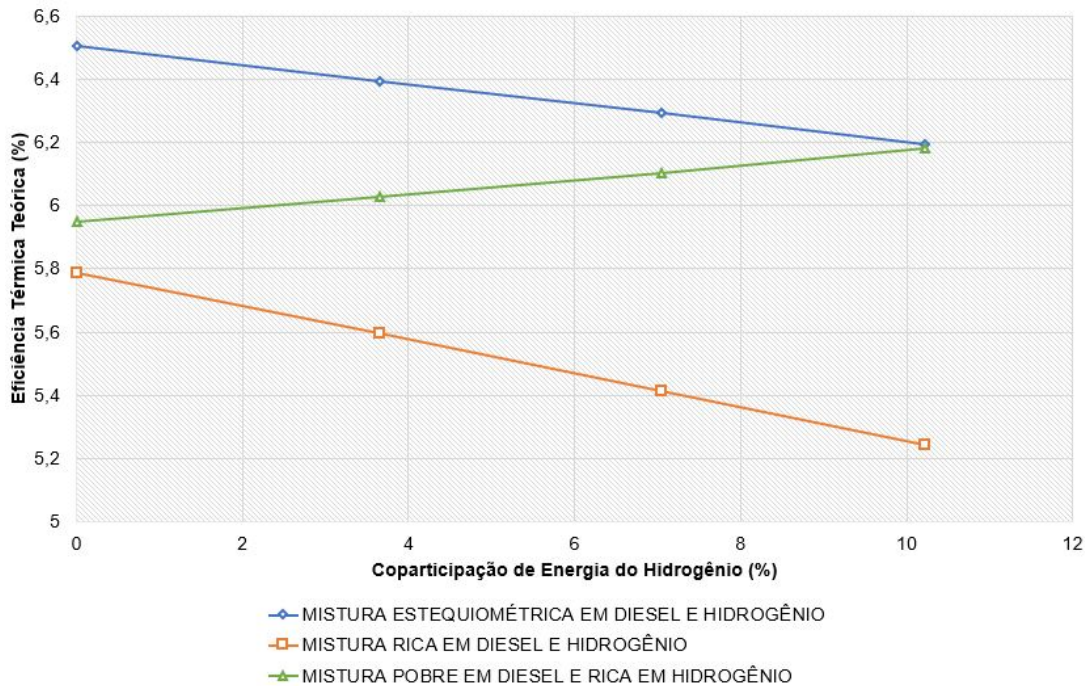


Figura 14: Fração molar teórica dos produtos para mistura estequiométrica de diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) versus coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K.

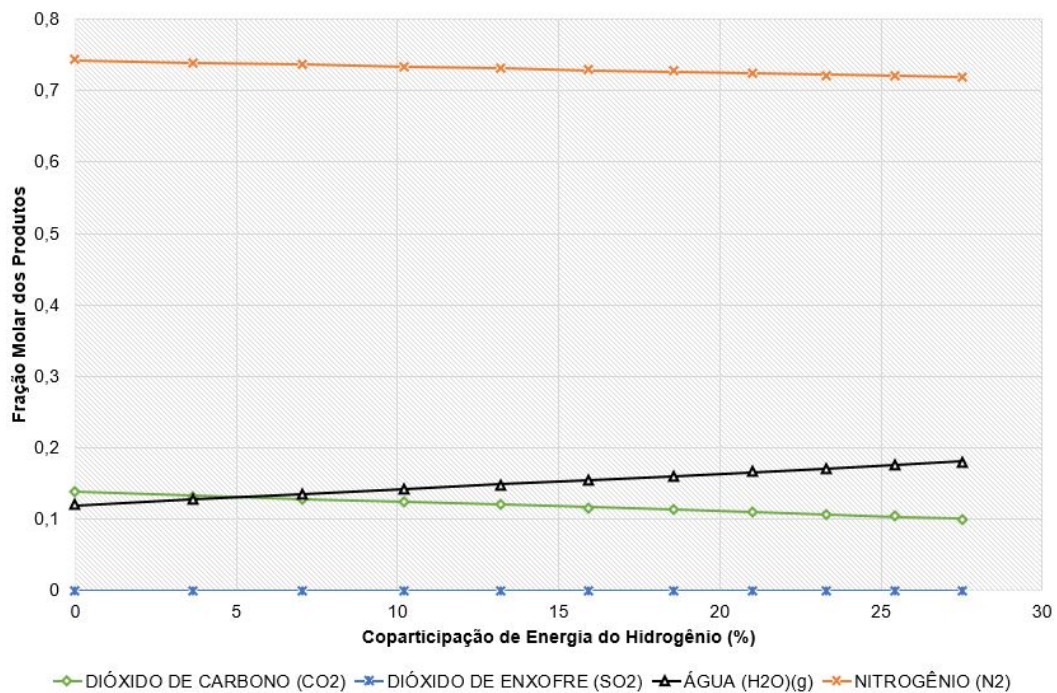
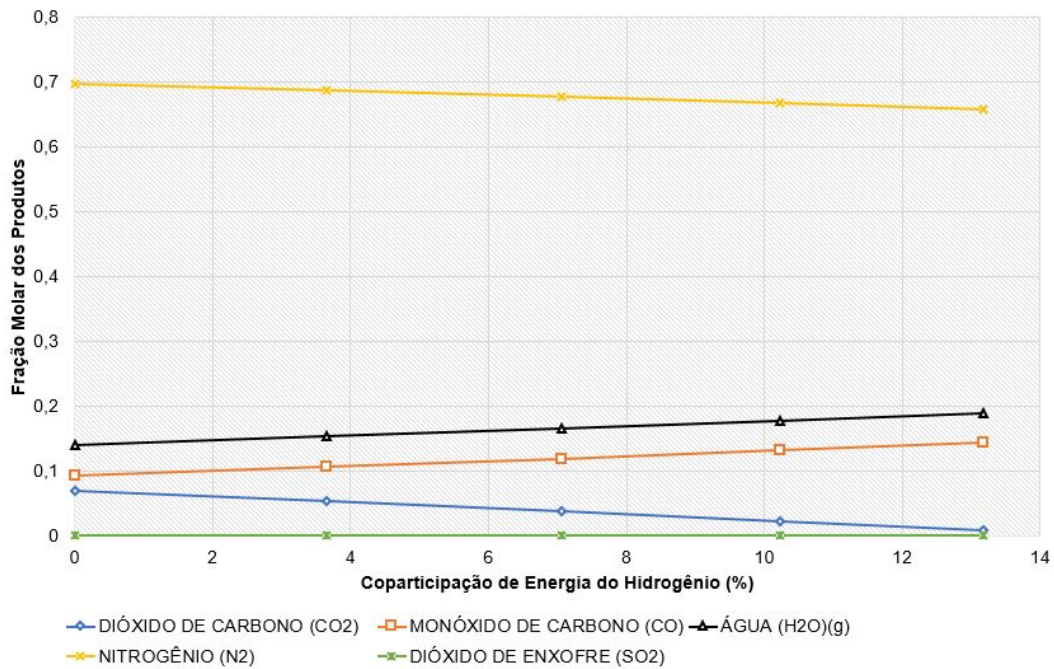
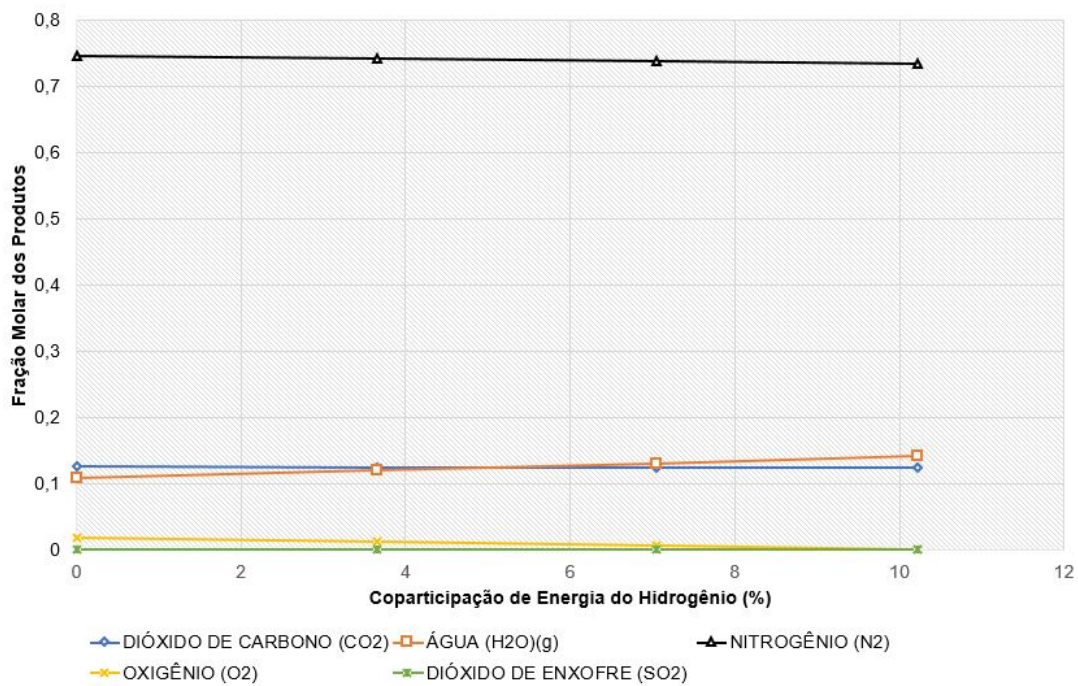


Figura 15: Fração molar teórica dos produtos para mistura rica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) versus coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16: Fração molar teórica dos produtos para mistura pobre em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e rica em hidrogênio ( $H_2$ ) versus coparticipação de energia do hidrogênio ( $H_2$ ), para temperatura de 298,15 K.



Fonte: Autoria própria.

## 5 RESULTADOS E CONCLUSÕES

A Figura 13 mostra a tendência das curvas da eficiência térmica teórica para cada razão de mistura admitida. Para mistura estequiométrica e rica em diesel e hidrogênio há um decréscimo da eficiência térmica teórica. Isto pode ser explicado analisando a Equação 4.46; a parcela do denominador,  $\dot{m}_{H_2} PCI_{H_2}$ , é maior que o numerador  $(\dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{diesel}) PCI$ . O gráfico obtido (Figura 13) coincide com os resultados experimentais obtidos na literatura, onde Chintala e Subramanian (2017) justificam que o comportamento pode ser causado pela quantidade de combustível de ignição (diesel), que é menor em baixas cargas, implicando em falha na ignição devido a formação de menos pontos de ignição, situação agravada pela adição de hidrogênio. A redução da eficiência térmica teórica também se deve as altas perdas por transferência de calor para as paredes adjacentes do cilindro, uma temperatura de carga menor no final do processo de compressão e baixa velocidade de chama da mistura pobre em hidrogênio-ar.

Já para a mistura pobre em diesel e rica em hidrogênio o  $PCI$ , da Equação 4.46, tem um aumento significativo em relação a parcela do denominador,  $\dot{m}_{H_2} PCI_{H_2}$ , aumentando assim a eficiência térmica teórica. Aqui também o comportamento do gráfico (Figura 13) coincide com os resultados experimentais de Lata, Misra e Medhekar (2012). Segundo Lata, Misra e Medhekar (2012), a admissão da mistura razoavelmente rica em hidrogênio-ar melhora a taxa de combustão, devido a alta difusividade e ampla gama de inflamabilidade do hidrogênio, aumentando a queima do diesel e reduzindo o atraso na ignição.

A emissão de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), Figuras 14, 15 e 16, diminui já que o diesel é substituído pelo hidrogênio, a medida em que se aumenta a coparticipação de energia do hidrogênio, que não contém o elemento carbono em sua molécula, concordando com Talibi, Hellier e Ladommatos (2017), Morais et al. (2013). A Figura 15 mostra também o aumento da emissão de monóxido de carbono ( $CO$ ), que é controlada principalmente pela taxa de ar-combustível da mistura na câmara de combustão e da temperatura no interior da câmara de combustão, promovida pela mistura rica em combustível, condizendo com Chintala e Subramanian (2017). Segundo Lata, Misra e Medhekar (2012), para altas cargas, assim que a ignição inicia, a combustão espontânea ocorre devido a alta porcentagem de hidrogênio na mistura, submetendo o diesel a alta temperatura de combustão em um ambiente com deficiência em oxigênio, tendo como consequência a queima do combustível diesel e produção de monóxido de carbono ( $CO$ ).





## REFERÊNCIAS

ALRAZEN, H. A. et al. A review of the effect of hydrogen addition on the performance and emissions of the compression–ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 54, p. 785–796, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.

ANTON, H.; RORRES, C. **Álgebra linear com aplicações**. 10. ed. [S.l.]: Bookman, 2012. Citado na página 48.

BIZZO, W. A. Geração, distribuição e utilização de vapor - capítulo 1. 2017. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP1.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2017. Citado na página 51.

BORTNIKOV, L. Combustion of a gasoline-hydrogen-air mixture in a reciprocating internal combustion engine cylinder and determining the optimum gasoline-hydrogen ratio. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, Springer, v. 43, n. 4, p. 378–383, 2007. Citado na página 25.

BRAGA, N. C. **Eletrônica automotiva**. 1. ed. [S.l.]: Instituto NCB, 2013. 578 p. Citado na página 23.

BRUNETTI, F. **Motores de combustão interna - Volume 1**. [S.l.]: Blucher, 2012. v. 1. Citado 8 vezes nas páginas 23, 27, 28, 29, 30, 31, 43 e 44.

BRUNETTI, F. **Motores de combustão interna - Volume 2**. [S.l.]: Blucher, 2012. v. 2. Citado na página 24.

CARVALHO Jr, J. A.; MCQUAY, M. Q. Princípios da combustão: Aplicações em processos de engenharia. **Apostila de Minicurso apresentado**, n. 9th, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 49, 51 e 52.

CHINTALA, V.; SUBRAMANIAN, K. An effort to enhance hydrogen energy share in a compression ignition engine under dual-fuel mode using low temperature combustion strategies. **Applied Energy**, Elsevier, v. 146, p. 174–183, 2015. Citado na página 38.

CHINTALA, V.; SUBRAMANIAN, K. A comprehensive review on utilization of hydrogen in a compression ignition engine under dual fuel mode. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 70, p. 472–491, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 55, 58 e 61.

FILHO, L. V. F. d. M. **Influência da adulteração de combustíveis no desempenho e na vida útil de motores de combustão interna de ignição por faísca de pequeno porte utilizados em motocicletas**. Tese (Doutorado), 2008. Citado na página 23.

GRASMAN, S. E. **Hydrogen Energy and Vehicle Systems**. [S.l.]: CRC Press, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.

KARIM, G. A. **Dual-fuel diesel engines**. [S.l.]: CRC Press, 2015. Citado na página 38.

LATA, D.; MISRA, A.; MEDHEKAR, S. Effect of hydrogen and lpg addition on the efficiency and emissions of a dual fuel diesel engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 37, n. 7, p. 6084–6096, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 61.

LÉON, A. **Hydrogen technology: mobile and portable applications**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008. Citado 8 vezes nas páginas 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 e 39.

LODETTI, J. Introdução motores - capítulo ii. 2017. Disponível em: <<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/motores/downloads>>. Acesso em: 24 ago. 2017. Citado na página 58.

MANSOR, W.; NURDIYANA, W. **Dual fuel engine combustion and emissions – an experimental investigation coupled with computer simulation**. Tese (Doutorado) — Colorado State University. Libraries, 2007. Citado na página 38.

MARTINS, C. A.; FERREIRA, M. A. Considerações sobre a formação de nox na combustão. In: **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande–PB**. [S.l.: s.n.], 2010. Citado na página 53.

MENDONÇA, L. G. D. **Micro-sensor capacitivo para avaliação da qualidade de combustíveis automotivos**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

MORAIS, A. M. de et al. Hydrogen impacts on performance and co 2 emissions from a diesel power generator. **international journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 38, n. 16, p. 6857–6864, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 61.

RAMAKRISHNA, S. et al. Hydrogen as an alternate fuel in i.c. engines. **Proceedings of the National Conference on Advances in Mechanical Engineering**, Allied Publishers, p. 290–294, 2010. Citado na página 31.

SHERIF, S. A. et al. **Handbook of hydrogen energy**. [S.l.]: CRC Press, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 24, 34, 35, 36 e 37.

TALIBI, M.; HELLIER, P.; LADOMMATOS, N. The effect of varying egr and intake air boost on hydrogen-diesel co-combustion in ci engines. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 42, n. 9, p. 6369–6383, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 61.

TILLMANN, C. A. d. C. **Motores de combustão interna e seus sistemas**. 1. ed. [S.l.]: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2013. 165 p. Citado na página 27.

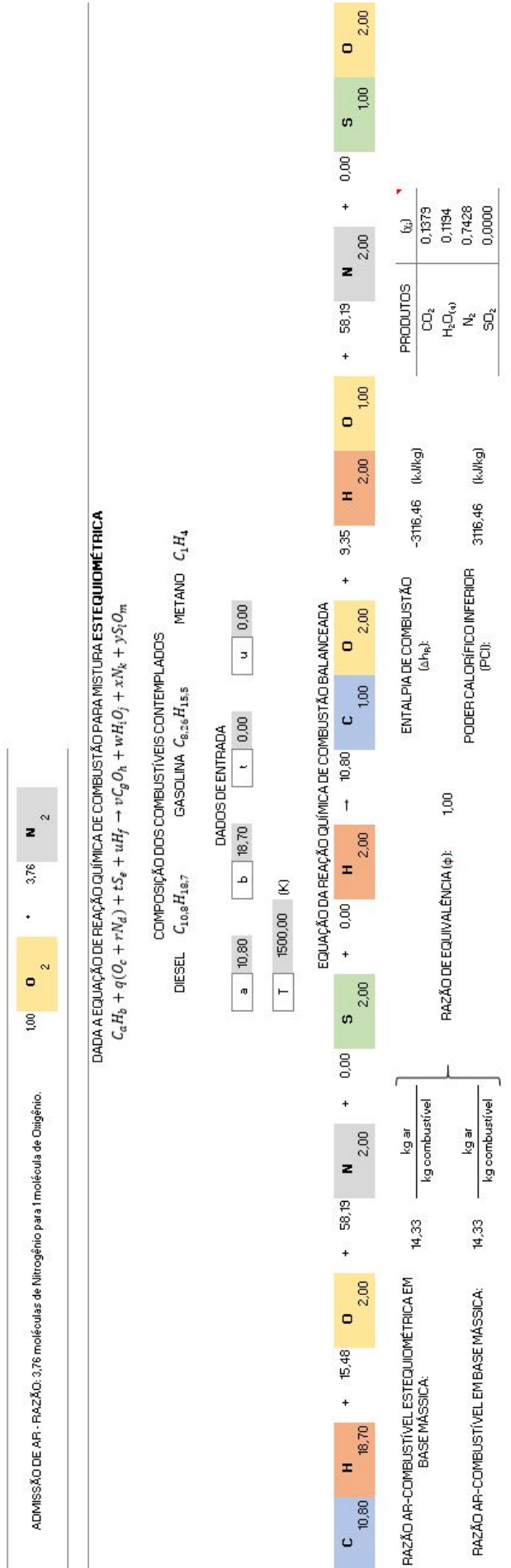
URNS, S. R. **Introdução à Combustão - Conceitos e Aplicações**. [S.l.]: AMGH Editora, 2013. Citado 7 vezes nas páginas 41, 42, 43, 44, 45, 52 e 54.

## **Apêndices**



## APÊNDICE A – ESTRUTURAÇÃO DA ROTINA DE CÁLCULOS

Figura 17: Rotina de cálculos da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura estequiométrica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ).



Fonte: Autoria própria.

Figura 18: Rotina de cálculos da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura rica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ).

DADA A EQUAÇÃO DE REAÇÃO QUÍMICA DE COMBUSTÃO PARA MISTURA RICA

$$C_{10}H_{18} + \beta q(O_2 + 3.76N_2) + \epsilon S_2 + uH_2 \rightarrow vC_gO_2 + wC_lO_2 + xH_2O + yN_2 + zSO_2$$

COMPOSIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS CONTEMPLADOS E ADMISSÃO DE AR

DIESEL  $C_{10,8}H_{18,7}q = 15,475$  GASOLINA  $C_{12,38}H_{24,76}q = 12,135$  METANO  $C_1H_{4,7}q = 2,000$

NOTA:  $0,75 \leq \beta < 1$

DADOS DE ENTRADA

$\beta$  0,80 a 10,80 b 18,70 q 15,48 t 0,00 u 0,00

T 298,15 (K)

EQUAÇÃO DA REAÇÃO QUÍMICA DE COMBUSTÃO BALANÇADA

RAZÃO AR-COMBUSTÍVEL ESTEQUIOMÉTRICA EM BASE MÁSSICA:  $14,33 \frac{kg\ ar}{kg\ combustível}$

RAZÃO AR-COMBUSTÍVEL EM BASE MÁSSICA:  $11,46 \frac{kg\ ar}{kg\ combustível}$

RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA ( $\phi$ ): 1,25

ENTALPIA DE COMBUSTÃO (kJ/kg)  $-2476,78$

PRODUTOS

$CO_2$	9,35	H	2,00	O	1,00	N	46,55	O	0,00	S	1,00	O	2,00
CO	0,0928												
$H_2O_{(v)}$	0,1402												
$N_2$	0,6379												
$SO_2$	0,0000												

PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI): 2476,78 (kJ/kg)

Fonte: Autoria própria.

Figura 19: Rotina de cálculos da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura pobre em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e rica em hidrogênio ( $H_2$ ).

DADA A EQUAÇÃO DE REAÇÃO QUÍMICA DE COMBUSTÃO PARA MISTURA **POBRE** EM HIDROCARBONETO:  
 $C_aH_b + \alpha q(O_2 + rN_d) + tS_e + uH_f \rightarrow vC_pO_m + wH_lO_j + xaN_k + y(\alpha - 1)O_i + zS_mO_n$

DIESEL  $C_{10,8}H_{18,7}$ ;  $q = 15,475$       GASOLINA  $C_{8,25}H_{15,5}$ ;  $q = 12,135$       METANO  $C_1H_4$ ;  $q = 2,000$

NOTA:  $\alpha > 1$

α: 1,25    a: 10,80    b: 18,70    c: 15,48    t: 0,00    u: 1,00

DADOS DE ENTRADA:

T: 298,15 (K)

RAZÃO AR-COMBUSTÍVEL ESTEQUIOMÉTRICA EM BASE MÁSSICA:  $\frac{10,80}{18,70} + 19,34 + 0,00 \cdot 0,00 + 72,73 \cdot 2,00 \cdot 2,00$

RAZÃO AR-COMBUSTÍVEL EM BASE MÁSSICA:  $\frac{14,59}{17,67} \cdot \frac{\text{kg ar}}{\text{kg combustível}} = 0,83$

RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA (φ): 0,83

EQUAÇÃO DA REAÇÃO QUÍMICA DE COMBUSTÃO BALANCEADA

ENTALPIA DE COMBUSTÃO (kJ/kg): -2341,42

PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI): 2341,42 (kJ/kg)

PRODUTOS (g):

CO <sub>2</sub>	0,111
H <sub>2</sub> O <sub>liq</sub>	0,064
N <sub>2</sub>	0,7479
O <sub>2</sub>	0,0346
SO <sub>2</sub>	0,0000

Fonte: Autoria própria.

Figura 20: Rotina de cálculos para balanceamento em nível atômico da combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura estequiométrica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ).

DADOS DE ENTRADA:																																	
a	10,80	b	18,70	t	0,00	u	0,00																										
T	298,15	(K)																															
<p>UTILIZANDO OS PRINCÍPIOS DE CONSERVAÇÃO DE MASSA</p> $q = \frac{vh + wf + ym}{c}$ $v = \frac{a}{b}$ $w = \frac{b + wf}{i}$																																	
<p>BALANCEAMENTO</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>COEFICIENTE</th> <th>VALOR</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>q</td> <td>15,48</td> </tr> <tr> <td>v</td> <td>10,80</td> </tr> <tr> <td>w</td> <td>9,35</td> </tr> <tr> <td>x</td> <td>58,19</td> </tr> <tr> <td>y</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>										COEFICIENTE	VALOR	q	15,48	v	10,80	w	9,35	x	58,19	y	0,00												
COEFICIENTE	VALOR																																
q	15,48																																
v	10,80																																
w	9,35																																
x	58,19																																
y	0,00																																
<p>SAÍDA</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENTOS</th> <th>MOLS</th> <th>MASSA [g]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>10,80</td> <td>123,60</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>18,70</td> <td>18,70</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>30,95</td> <td>495,20</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>116,37</td> <td>1623,21</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0,00</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>										ELEMENTOS	MOLS	MASSA [g]	C	10,80	123,60	H	18,70	18,70	O	30,95	495,20	N	116,37	1623,21	S	0,00	0,00						
ELEMENTOS	MOLS	MASSA [g]																															
C	10,80	123,60																															
H	18,70	18,70																															
O	30,95	495,20																															
N	116,37	1623,21																															
S	0,00	0,00																															
<p>CONFERÊNCIA</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENTOS</th> <th>ENTRADA</th> <th>SAÍDA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>10,80</td> <td>10,80</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>18,70</td> <td>18,70</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>30,95</td> <td>30,95</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>116,37</td> <td>116,37</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0,00</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>										ELEMENTOS	ENTRADA	SAÍDA	C	10,80	10,80	H	18,70	18,70	O	30,95	30,95	N	116,37	116,37	S	0,00	0,00						
ELEMENTOS	ENTRADA	SAÍDA																															
C	10,80	10,80																															
H	18,70	18,70																															
O	30,95	30,95																															
N	116,37	116,37																															
S	0,00	0,00																															
<p>ENTRADA</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENTOS</th> <th>MASSA ATÔMICA [g/mol]</th> <th>MOLS</th> <th>MASSA [g]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>12,00</td> <td>10,80</td> <td>123,60</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>1,00</td> <td>18,70</td> <td>18,70</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>16,00</td> <td>30,95</td> <td>495,20</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>14,00</td> <td>116,37</td> <td>1623,21</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>32,00</td> <td>0,00</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>										ELEMENTOS	MASSA ATÔMICA [g/mol]	MOLS	MASSA [g]	C	12,00	10,80	123,60	H	1,00	18,70	18,70	O	16,00	30,95	495,20	N	14,00	116,37	1623,21	S	32,00	0,00	0,00
ELEMENTOS	MASSA ATÔMICA [g/mol]	MOLS	MASSA [g]																														
C	12,00	10,80	123,60																														
H	1,00	18,70	18,70																														
O	16,00	30,95	495,20																														
N	14,00	116,37	1623,21																														
S	32,00	0,00	0,00																														
<p>SAÍDA</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENTOS</th> <th>MOLS</th> <th>MASSA [g]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>10,80</td> <td>123,60</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>18,70</td> <td>18,70</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>30,95</td> <td>495,20</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>116,37</td> <td>1623,21</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0,00</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>										ELEMENTOS	MOLS	MASSA [g]	C	10,80	123,60	H	18,70	18,70	O	30,95	495,20	N	116,37	1623,21	S	0,00	0,00						
ELEMENTOS	MOLS	MASSA [g]																															
C	10,80	123,60																															
H	18,70	18,70																															
O	30,95	495,20																															
N	116,37	1623,21																															
S	0,00	0,00																															
<p>CONFERÊNCIA</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENTOS</th> <th>ENTRADA</th> <th>SAÍDA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>10,80</td> <td>10,80</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>18,70</td> <td>18,70</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>30,95</td> <td>30,95</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>116,37</td> <td>116,37</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0,00</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>										ELEMENTOS	ENTRADA	SAÍDA	C	10,80	10,80	H	18,70	18,70	O	30,95	30,95	N	116,37	116,37	S	0,00	0,00						
ELEMENTOS	ENTRADA	SAÍDA																															
C	10,80	10,80																															
H	18,70	18,70																															
O	30,95	30,95																															
N	116,37	116,37																															
S	0,00	0,00																															
<p>ENTRADA - SAÍDA</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENTOS</th> <th>ENTRADA</th> <th>SAÍDA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>10,80</td> <td>10,80</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>18,70</td> <td>18,70</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>30,95</td> <td>30,95</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>116,37</td> <td>116,37</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0,00</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>										ELEMENTOS	ENTRADA	SAÍDA	C	10,80	10,80	H	18,70	18,70	O	30,95	30,95	N	116,37	116,37	S	0,00	0,00						
ELEMENTOS	ENTRADA	SAÍDA																															
C	10,80	10,80																															
H	18,70	18,70																															
O	30,95	30,95																															
N	116,37	116,37																															
S	0,00	0,00																															
<p>EQÜAÇÃO DA REAÇÃO QUÍMICA DE COMBUSTÃO BALANCEADA</p> $C_{10,8}H_{18,7} + 15,48 O_2 + 58,19 N_2 \rightarrow 10,80 CO_2 + 18,70 H_2O + 9,35 SO_2$																																	
<p>RAZÃO AR-COMBUSTÍVEL ESTEQUIOMÉTRICA EM BASE MÁSSICA:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>RAZÃO</th> <th>VALOR</th> <th>UNIDADE</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>14,33</td> <td>kg ar</td> <td>kg combustível</td> </tr> </tbody> </table>										RAZÃO	VALOR	UNIDADE	14,33	kg ar	kg combustível																		
RAZÃO	VALOR	UNIDADE																															
14,33	kg ar	kg combustível																															

Fonte: Autoria própria.



Figura 21: Rotina de cálculos para entalpia de combustão do diesel com adição de hidrogênio, para uma mistura estequiométrica em diesel ( $C_{10,8}H_{18,7}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ).

ENTALPIA PADRÃO E ENTALPIA DE FORMAÇÃO											
ESPECIE QUIMICA(i)	MW <sub>i</sub> (kg/kmol)	FRAÇÃO MOLAR (X <sub>i</sub> )	Δh <sub>f,i</sub> (T) (kJ/kmol)	h <sub>f,i</sub> (kJ/kmol)		h <sub>f,i</sub> (T) = ∑ X <sub>i</sub> h <sub>f,i</sub>	MW <sub>mix</sub> = ∑ X <sub>i</sub> MW <sub>i</sub>	X <sub>i</sub> = $\frac{N_i}{N_{total}}$	Δh <sub>f,i</sub> (T) (kJ/kmol)	ENTALPIA DE FORMAÇÃO h <sub>f,i</sub> (T) (kJ/kmol)	ENTALPIA PADRÃO h <sub>f,i</sub> (T) = h <sub>f,i</sub> <sup>0</sup> (T <sub>ref</sub> ) + Δh <sub>f,i</sub> (T)
				ENTALPIA DE FORMAÇÃO h <sub>f,i</sub> (T) (kJ/kmol)	ENTALPIA PADRÃO h <sub>f,i</sub> (T) (kJ/kmol)						
PRODUTOS											
CO <sub>2</sub>	44,01	0,14	0	-74870	-74870	-74870			-393546	-393546	
H <sub>2</sub> O <sub>liq</sub>	18,02	0,12	0	-80940	-80940	-80940			-241845	-241845	
N <sub>2</sub>	28,01	0,74	0	-112702	-112702	-112702			0	0	
SO <sub>2</sub>	64,07	0,00	0	0	0	0			-296842	-296842	
MW <sub>produt</sub>	29,03								h <sub>f,produt(T)</sub>	-83123,31 (kJ/kmol)	
									h <sub>f,produt(T)</sub>	-2863,81 (kJ/kg)	
ENTALPIA DE COMBUSTÃO E PODERES CALORÍFICOS											
Δh <sub>g</sub> ≡ q <sub>uc</sub> = h <sub>produto</sub> - h <sub>reagente</sub> Δh <sub>c</sub> = -Δh <sub>g</sub>											
ENTALPIA DE COMBUSTÃO (Δh <sub>h</sub> )      -2784,24 (kJ/kg)											
PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI)      2784,24 (kJ/kg)											

Fonte: Autoria própria.