

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS**

DINARTE SANTOS

**UMA CONTRIBUIÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE OCTANO DE
MISTURAS DE HIDROCARBONETOS**

TESE

**CURITIBA
2018**

DINARTE SANTOS

**UMA CONTRIBUIÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE
OCTANO DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia – Área de Concentração: Engenharia Térmica

Orientador:

Prof. Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre

Co-orientador:

Prof. Dr. Claudio Roberto Ávila da Silva Júnior

**CURITIBA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S237c Santos, Dinarte
2018 Uma contribuição para a avaliação do número de octano
de misturas de hidrocarbonetos / Dinarte Santos.-- 2018.
184 p.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal
do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2018.

1. Hidrocarbonetos. 2. Cinética química. 3. Combustíveis.
4. Automóveis - Ignição. 5. Gasolina - Mistura antidetonante
6. Motores a gasolina. 7. Engenharia térmica. 8. Engenharia
mecânica - Dissertações. I. Velásquez Alegre, José Antônio
Andrés, orient. II. Silva Júnior, Cláudio Roberto Ávila da,
coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de
Materiais, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº 17

A Tese de Doutorado intitulada: **UMA CONTRIBUIÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE OCTANO DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS**, defendida em sessão pública pelo Candidato **Dinarte Santos**, no dia 18 de maio de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração: Engenharia Térmica, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre- Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses - UFRGS

Prof. Dr. Waldir Pedro Martignoni - FURB

Prof. Dr. Irionson Antonio Bassani - PUCPR

Prof. Dr. Hilbeth Parente Azikri de Deus - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, _____ de _____ de 20____.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

À memória de minha mãe, Rosita Jany Vargas Santos, a maior incentivadora deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS, por me haver permitido utilizar parte de meu tempo na confecção deste trabalho.

À minha gerente, Marcia Beatriz Ruiz del Frari, por me haver sugerido o tema e me incentivado ao longo de sua confecção.

Ao Prof. Dr. José Antonio Velásquez, pela dedicação e orientação deste trabalho.

Aos professores da banca examinadora, pela atenção e contribuição dedicadas a este trabalho.

À minha família, pelo apoio e compreensão.

RESUMO

SANTOS, Dinarte. Uma contribuição para a avaliação do número de octano de misturas de hidrocarbonetos. 2018. Tese de Doutorado em Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

Neste trabalho apresenta-se uma nova metodologia para estimar a octanagem de gasolinas comerciais e de correntes intermediárias do processo de refino de petróleo, a partir tanto da composição química como das propriedades físico-químicas e da octanagem dos hidrocarbonetos que as constituem. Esta metodologia foi desenvolvida considerando-se um mecanismo simplificado para a cinética da pré-oxidação dos hidrocarbonetos, o qual permite avaliar a formação de peróxido de hidrogênio na câmara de combustão do motor utilizado nos ensaios de octanagem (motor CFR). Além disso, utilizou-se um modelo termodinâmico de duas zonas para descrever o processo de combustão que ocorre neste motor. A metodologia aqui apresentada foi utilizada para estimar a octanagem de misturas de hidrocarbonetos contendo parafinas lineares, parafinas ramificadas, componentes aromáticos, olefinas e cicloparafinas. Estes valores estimados foram comparados com valores experimentais, verificando-se que o desvio médio quadrático observado foi de 0,54 unidades de octanagem para o caso de misturas de parafinas, e 1,0 para o caso de misturas de parafinas e aromáticos.

Palavra-chave: Octanagem de misturas de hidrocarbonetos. Cinética de reações de pré-oxidação de hidrocarbonetos. Detonação em motores de ignição por centelha. Modelo de mistura de octanagem.

ABSTRACT

SANTOS, Dinarte. A contribution to the octane number evaluation of hydrocarbon blends. 2018. PhD Thesis – Graduate Course in Mechanical and Material Engineering, Federal University of Technology, Parana, Curitiba.

A new methodology for estimating the octane number of commercial gasolines and intermediate oil refinery streams is presented in this work. Chemical composition as well as physicochemical properties and octane numbers of the constituent hydrocarbons are taken as input parameters in this calculation. The proposed methodology was developed considering a simplified mechanism of the hydrocarbon pre-oxidation kinetics, which allows evaluating the production rate of hydrogen peroxide in the combustion chamber of the engine used in standard octane number evaluation tests (CFR engine). Furthermore, a thermodynamic two-zone model was used to describe the combustion process that takes place in this engine. This methodology was used to estimate the octane number of hydrocarbon blends containing linear paraffins, branched paraffins, aromatic, olefinic and cycloparaffinic components. These estimated values were compared with experimental data and it was found that the mean quadratic deviation was 0.54 octane units in the case of paraffinic blends, and 1,0 in the case of paraffinic and aromatic blends.

Keywords: Octane number, Knock, Hydrocarbon blends. Chemical kinetics, Hydrocarbon pre-oxidation rate, Spark ignition engines, Blending model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Sir Harry Ricardo	4
Figura 1-2: Sir Harry Ricardo na década de 1920.....	4
Figura 1-3: Motor de pesquisa Ricardo E35	5
Figura 1-4: Evolução da quantidade de veículos registrados nos EUA entre 1918 e 1928	6
Figura 1-5: Cabeçote de Ford Modelo T fabricado pela Waukesha.....	9
Figura 1-6: Octanagens em função dos teores de isoctano, n-heptano e chumbo tetraetila.....	11
Figura 1-7: Taxa crítica de compressão e suas derivadas, em função da octanagem RON.....	12
Figura 1-8: Pino saltador (bouncing pin) e circuito da bureta de gás do medidor de detonação.....	13
Figura 1-9: Medidor de detonação (knockmeter) modificado.....	14
Figura 1-10: Teste de subida de montanha nas proximidades de Uniontown	15
Figura 1-11: Correlação de 1932 entre a octanagem de laboratório e a de estrada	16
Figura 1-12: Correlação entre as octanagens de estrada e de laboratório após as modificações no motor CFR e no procedimento de ensaio	17
Figura 1-13: Vista geral do painel de instrumentos do motor CFR	21
Figura 2-1: Octanagem RON de misturas de etanol com diferentes gasolinas embase volumétrica.....	31
Figura 2-2: Octanagem RON de misturas de diversas gasolinas com etanol, em função da fração molar de etanol.	32
Figura 2-3: Desvios dos dados experimentais de RON em relação ao modelo de mistura linear em base molar.	33
Figura 2-4: Dados experimentais de RON de Anderson (2012) ajustados pela regra de mistura de Ghosh (2006).	34
Figura 2-5: Efeito do parâmetro β sobre a linearidade da mistura de octanagem	35
Figura 2-6: Relação entre taxa de compressão crítica e octanagem MON.....	37
Figura 2-7: Relação entre taxa de compressão crítica e octanagem RON.....	37
Figura 2-8: Ajuste dos dados experimentais de RON de Anderson (2012) pela regra de mistura de Sanders (1943).....	39
Figura 2-9: Parâmetros β da regra de mistura de Sanders, em função das octanagens RON	40
Figura 2-10: Parâmetros β da regra de mistura de Ghosh, em função das octanagens RON	40
Figura 2-11: Parâmetros β das regras de Sanders e Ghosh em função da octanagem dos componentes cuja característica de mistura com o isoctano é linear.....	41
Figura 3-1: Diagrama p V real do motor CFR	53
Figura 3-2: Processos simplificados do fluido de trabalho	55
Figura 3-3: Volume de controle para análise da combustão (modelo de uma zona de combustão).....	55
Figura 3-4: Razão entre as densidades da mistura fresca e a dos gases de combustão para diversos hidrocarbonetos (valores relativos ao isoctano).....	57
Figura 3-5: Compressão da mistura fresca durante a combustão.....	58
Figura 3-6: A integral Φ em função da taxa de compressão	60
Figura 3-7: A integral Φ em função da razão $E_a/R T_1$	61
Figura 3-8: A integral Φ em função de r_c e da razão $E_a/R T_1$, sendo x_b uma função linear de t	62
Figura 3-9: A integral Φ em função de r_c e da razão $E_a/R T_1$, sendo x_b uma função de vida de t.....	63
Figura 3-10: Ajuste dos dados experimentais de Swarts (2004) pela função de vida	63
Figura 3-11: A integral Φ em função de r_c e da razão $E_a/R T_1$, sendo x_b uma função de Wiebe	64
Figura 3-12: Ajuste dos dados experimentais de fração de massa queimada pela função de Wiebe	64
Figura 3-13: Aproximação da inversa da variável auxiliar z por uma função linear da razão estequiométrica molar (w).....	73
Figura 3-14: Fluxograma da regra de mistura cinética.....	83
Figura 4-1: O motor CFR	85
Figura 4-2: Localização do micrômetro indicador de altura do cilindro no motor CFR	86
Figura 4-3: Diagrama esquemático do carburador do motor CFR	87
Figura 4-4: Carburadores, válvula seletora e válvulas de dreno do motor CFR.....	87
Figura 4-5: Visores de nível das cubas dos carburadores do motor CFR.....	88
Figura 4-6: Componentes do sistema medidor de detonação.....	89
Figura 4-7: Diagrama de blocos do medidor de detonação.....	90
Figura 4-8: Painel frontal do medidor de detonação.....	90
Figura 4-9: Vista frontal do indicador de ponteiro (knockmeter)	91

Figura 4-10: Vista do painel frontal do amplificador mostrando seus botões de ajuste	92
Figura 4-11: Desvio padrão da reprodutibilidade do método D-2699 em função da octanagem RON	93
Figura 4-12: Desvio padrão da reprodutibilidade do método D-2700 em função da octanagem MON	94
Figura 5-1: Contador digital	97
Figura 5-2: Ajuste da altura do cilindro pela pressão de compressão no ensaio RON	99
Figura 5-3: Ajuste da altura do cilindro pela pressão de compressão no ensaio MON	100
Figura 5-4: Ajuste das Tabelas Guia da ASTM D-2699 pela regra de mistura cinética.....	103
Figura 5-5: Ajuste das Tabelas Guia da ASTM D-2700 pela regra de mistura cinética.....	103
Figura 5-6: Leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2699 em função da octanagem RON	104
Figura 5-7: Leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2700 em função da octanagem MON	104
Figura 5-8: Octanagem RON em função das leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2699.....	105
Figura 5-9: Octanagem MON em função das leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2700.....	105
Figura 5-10: Ajuste da velocidade de propagação de chama (v).....	108
Figura 5-11: Octanagem de misturas de hidrocarbonetos olefínicos	111
Figura 5-12: Octanagem de misturas de n-heptano com etilbenzeno	112
Figura 5-13: Octanagem de misturas de n-heptano com ciclopentano	112
Figura 5-14: Cromatograma de um alquilado	117
Figura 5-15 Cromatograma de um isomerizado.....	118
Figura 5-16: Cromatograma de uma nafta de destilação direta.....	119
Figura 6-1: Taxa de compressão crítica de PRFs em função da octanagem, método MON ASTM D-357	123
Figura 6-2: Taxas de compressão crítica previstas pela regra de mistura cinética em função de dados experimentais.....	123
Figura 6-3: Taxas de compressão críticas dos combustíveis de referência primários em função de sua fração molar de isoctano.....	124
Figura 6-4: Taxas de compressão críticas dos combustíveis de referência primários em função de sua octanagem MON.....	125
Figura 6-5: Curvas de octanagem das misturas de n-heptano e isoctano com outros hidrocarbonetos parafínicos puros	127
Figura 6-6: Curvas de octanagem de misturas de hidrocarbonetos parafínicos lineares e ramificados	128
Figura 6-7: Comparação entre os dados experimentais de octanagem de Smittenberg et al. e do API-45.....	132
Figura 6-8: Ajuste dos dados experimentais de MON de Smittenberg et al. pela regra de mistura cinética	133
Figura 6-9: Comparação entre dados experimentais de octanagem MON das misturas de n-heptano com hidrocarbonetos parafínicos e os valores previstos pela regra de mistura cinética.....	134
Figura 6-10: Comparação entre os dados experimentais de MON e os valores previstos pela regra de mistura cinética	135
Figura 6-11: Comparação entre os parâmetros λ estimados a partir da estrutura molecular com os obtidos a partir de análise de regressão dos dados experimentais de Smittenberg et al (1940)	137
Figura 6-12: Dados experimentais de octanagem de misturas de benzeno e tolueno com n-heptano	138
Figura 6-13: Octanagem MON de misturas de aromáticos com n-heptano (Smittenberg et al., 1940).....	139
Figura 6-14: Comparação dos dados experimentais (Smittenberg et al., 1940) de MON com os valores previstos pela regra de mistura cinética para misturas de n-heptano com benzeno e tolueno	140
Figura 6-15: Comparação entre as taxas de compressão críticas calculadas a partir dos dados experimentais de Brooks (1942) e os valores previstos pela regra de mistura cinética para o método RON.....	142
Figura 6-16: Relação entre a taxa de compressão crítica, expoente termodinâmico e fração molar de isoctano num combustível de referência primário	143
Figura 6-17: Relação entre a taxa de compressão crítica, expoente termodinâmico e octanagem	144
Figura 6-18: Comparação entre os valores previstos e experimentais de taxas críticas de compressão das misturas de GLP de Morganti (2013).....	147
Figura 6-19: Comparação entre os valores previstos e experimentais de octanagem RON das misturas de GLP de Morganti (2013).....	147
Figura 6-20: Comparação entre os valores previstos e experimentais (conjunto primário) de taxas de compressão crítica de misturas de GLP avaliadas pelo método RON	148
Figura 6-21: Comparação entre os valores previstos e experimentais (conjunto primário) de taxas de compressão crítica de misturas de GLP avaliadas pelo método MON	148
Figura 6-22: Comparação entre os valores previstos e experimentais de octanagem RON do conjunto primário de misturas de GLP	149
Figura 6-23: Comparação entre os valores previstos e experimentais de octanagem MON do conjunto primário de misturas de GLP.....	149
Figura 6-24: Octanagem RON das misturas ternárias de Knop et al	151

Figura 6-25: Dados experimentais de octanagem MON ajustados pela regra de mistura cinética.....	153
Figura 6-26: Taxas de compressão crítica de misturas ternárias calculadas a partir de sua composição, em função das taxas de compressão críticas calculadas a partir de sua octanagem MON.....	154
Figura 6-27: Comparação entre os valores das taxas de compressão críticas previstas pela regra de mistura cinética e as calculadas a partir dos dados experimentais de octanagem MON.....	155
Figura 6-28: Dados experimentais de octanagem RON ajustados pela regra de mistura cinética.....	156
Figura 6-29: Comparação entre os valores das taxas de compressão críticas previstas pela regra com as calculadas a partir dos dados experimentais de octanagem de TRFs e das tabelas guia da ASTM D-2699.....	157
Figura 6-30: Taxas de compressão crítica de misturas ternárias calculadas a partir de sua composição, em função das calculadas a partir de sua octanagem RON.....	157
Figura 6-31: Comparação entre os valores de octanagem de misturas de n-heptano com hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e cicloolefínicos previstos pela regra de mistura cinética com os determinados experimentalmente pelo autor.....	159
Figura 6-32: Octanagem e taxa de compressão crítica de um alquilado, em função do porcentual mássico de componentes considerados no seu cálculo.....	160
Figura 6-33: Octanagem e taxa de compressão crítica de um isomerizado, em função do porcentual mássico de componentes considerados no seu cálculo.....	161
Figura 6-34: Octanagem e taxa de compressão crítica de uma nafta de destilação direta, em função do porcentual mássico de componentes considerados no seu cálculo.....	161
Figura 10-1: Corte transversal do indicador de taxa de variação de pressão eletromagnético.....	174
Figura 10-2: Resposta em frequência do conjunto do amplificador e oscilógrafo.....	175
Figura 10-3: Componentes do sistema medidor de detonação.....	176
Figura 10-4: Sinais de variação de pressão, medidos na saída do captador de detonação (a) e após o circuito de filtro do medidor de detonação modelo 501.....	177
Figura 10-5: Diagrama de blocos do medidor de detonação.....	177
Figura 10-6: Painel frontal do medidor de detonação.....	178
Figura 10-7: Descrição idealizada do pino saltador e do diafragma do instrumento medidor de detonação de Midgley.....	179
Figura 10-8: Deslocamento do diafragma e do pino saltador em função da posição angular do virabrequim, quando sujeito a pressões típicas de condições detonantes.....	180
Figura 10-9: Elevação de pressão inicial (P_i) e flutuações de pressão (P_f) durante a operação do motor CFR em condições detonantes.....	181
Figura 10-10: Vista frontal do knockmeter.....	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Parâmetros da regra de mistura de Ghosh correspondentes aos dados experimentais de Anderson (2012)	34
Tabela 2-2: Parâmetros da regra de mistura de Sanders correspondentes aos dados experimentais de Anderson (2012)	39
Tabela 3-1: Parâmetros de ajuste do modelo para a função Φ (Equação 3.22).....	65
Tabela 3-2: Propriedades do isooctano (iC8) e do n-heptano (nC7)	77
Tabela 3-3: Valores de r_{cci} e a para isooctano (iC8) e n-heptano (nC7)	77
Tabela 3-4: Coeficientes dos polinômios ajustados às Tabelas Guia da ASTM	80
Tabela 4-1: Partes do motor CFR	85
Tabela 4-2: Limites de reprodutibilidade do método RON acima de 100 octanas.....	93
Tabela 5-1: Taxas de compressão críticas e alturas do cilindro em função da octanagem.....	97
Tabela 5-2: Resumo das Tabelas Guia das normas ASTM D-2699 e D-2700.....	101
Tabela 5-3: Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos por análise regressional das Tabelas Guia das normas ASTM D-2699 (RON) e D-2700 (MON)	102
Tabela 5-4: Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos a partir dos dados experimentais de Brooks (1942)	102
Tabela 5-5: Valores da leitura do micrômetro em função da octanagem MON.....	106
Tabela 5-6: Valores da leitura do micrômetro em função da octanagem RON.....	106
Tabela 5-7: Dados experimentais de tempos de propagação de chama no motor CFR.....	107
Tabela 5-8: Dados do experimento de Knop et al. (2014)	109
Tabela 5-9: Octanagem de hidrocarbonetos puros e misturas binárias	110
Tabela 5-10: Valores experimentais de RON e MON para o conjunto de dados primário. As frações molares das misturas foram arredondadas para uma casa decimal	113
Tabela 5-11: Valores experimentais de RON e MON para o conjunto de dados de verificação. As frações molares das misturas foram arredondadas para uma casa decimal	114
Tabela 5-12: Valores experimentais de RON e MON para o conjunto de dados de misturas quaternárias. As frações molares das misturas foram arredondadas para uma casa decimal	115
Tabela 5-13: Valores experimentais de RON, leitura do micrômetro DIR e coeficiente de excesso de ar λ para diversas misturas de GLP	116
Tabela 6-1: Altura do cilindro H em função da octanagem MON de combustíveis de referência primários.....	121
Tabela 6-2: Parâmetros da regra de mistura cinética determinados a partir dos dados experimentais de taxas de compressão crítica de PRFs (Smittenberg, 1940)	122
Tabela 6-3: Parâmetros da regra de mistura cinética ajustados aos dados experimentais de Smittenberg et al (1940)	129
Tabela 6-4: Velocidades laminares de chama [m/s] de vários alcanos à temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.	130
Tabela 6-5: Valores de octanagem MON e da fração estequiométrica molar w em função da composição volumétrica de misturas de hidrocarbonetos parafínicos	131
Tabela 6-6: Parâmetros da regra de mistura cinética para octanagem MON de misturas de n-heptano e parafinas	134
Tabela 6-7: Parâmetros α , β , γ obtidos por análise de regressão dos dados experimentais de Smittenberg et al.	136
Tabela 6-8: Comparação entre dados experimentais de octanagem de misturas de benzeno e tolueno com n-heptano e os previstos pela regra de mistura cinética	138
Tabela 6-9: Parâmetros da regra de mistura cinética para misturas de n-heptano com benzeno e tolueno	139
Tabela 6-10: Valores da taxa de compressão crítica em função da octanagem RON calculados a partir dos dados experimentais de Brooks (1942).....	141
Tabela 6-11: Valores da taxa de compressão crítica em função da octanagem MON calculados a partir dos dados experimentais de Brooks (1942).....	141
Tabela 6-12 Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos a partir dos dados experimentais de Brooks (1942)	141
Tabela 6-13: Comparação entre as taxas de compressão crítica calculadas a partir dos dados experimentais de Brooks (1942) e os valores previstos pela regra de mistura cinética.....	142
Tabela 6-14: Parâmetros da regra de mistura cinética para a octanagem RON de misturas de GLP	144
Tabela 6-15: Parâmetros da regra de mistura cinética para as octanagens das misturas de GLP	145
Tabela 6-16: Incertezas na determinação dos valores de octanagem do GLP	146

Tabela 6-17: Comparação entre os coeficientes de determinação R^2 e os erros quadráticos médios de octanagem da regra de mistura cinética aplicada aos conjuntos de dados experimentais primário de Morganti et al. (2013) e de Morganti (2013).....	150
Tabela 6-18: Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos por análise de regressão dos dados experimentais de Knop et al.....	152
Tabela 6-19: Parâmetros da regra de mistura cinética para os dados experimentais de octanagem MON do autor	158

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>ASTM International</i> , originalmente conhecida como <i>American Society for Testing and Materials</i>
CCR	<i>Critical Compression Ratio</i> , ou taxa de compressão crítica
CFR	<i>Cooperative Fuel Research</i>
DCR	<i>Digital Counter Reading</i> , ou leitura do contador digital
DIR	<i>Dial Indicator Reading</i> , ou leitura do indicador de ponteiro
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EOS	<i>Equation of State</i> , ou Equação de Estado
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
MON	<i>Motor Octane Number</i> , ou octanagem MON
NIR	<i>Near Infra Red</i>
ON	<i>Octane Number</i> , ou octanagem
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
PMS	Ponto Morto Superior
PRF	<i>Primary Reference Fuel</i> , ou combustível de referência primário
PVI	Problema de Valor Inicial
RON	<i>Research Octane Number</i> , ou octanagem RON
TEL	<i>Tetra Ethyl Lead</i> , ou chumbo tetraetila

LISTA DE ABREVIATURAS

eqm	erro quadrático médio
rcc	taxa de compressão crítica
rmc	regra de mistura cinética
rpm	rotações por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	PANORAMA HISTÓRICO	2
1.1.1	O desenvolvimento do motor CFR.....	7
1.1.2	A escala de octanagem	9
1.1.3	O instrumento de medição da intensidade de detonação	12
1.1.4	Os métodos de ensaio MON e RON	14
1.1.	A MEDIÇÃO DA OCTANAGEM NAS REFINARIAS	17
1.2.	OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO.....	22
1.3.	ESTRUTURA DO DOCUMENTO DE TESE	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	DETONAÇÃO	25
2.2	DADOS DE OCTANAGEM DE HIDROCARBONETOS PUROS E DE MISTURAS.....	26
2.3	MODELOS DE CINÉTICA DE COMBUSTÃO E DETONAÇÃO	28
2.4	DESCRIÇÃO DOS MODELOS DE COMBUSTÃO E DETONAÇÃO ADOTADOS NESTE TRABALHO	29
2.5	REGRAS DE MISTURA PARA OCTANAGEM	30
2.6	CONCLUSÃO	41
3	DESENVOLVIMENTO DO MODELO CINÉTICO DE MISTURA.....	44
3.1	ABORDAGEM METODOLÓGICA	45
3.2	HIPÓTESES	46
3.2.1	Hipóteses de Sanders.....	47
3.2.2	Hipóteses de Heywood e Westbrook.....	48
3.2.3	Hipóteses dos modelos termodinâmicos de combustão nos motores	51
3.3	DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE CINÉTICA QUÍMICA DA DETONAÇÃO	52
3.3.1	A taxa de formação do agente detonante.....	52
3.3.2	Pressão e temperatura da mistura fresca durante a combustão	53
3.3.3	Integração da equação de taxa de formação do agente detonante.....	59
3.3.4	A quantidade gerada de agente detonante como função da taxa de compressão	66
3.3.5	Regra de mistura para a taxa de compressão crítica	69
3.3.6	Regra de mistura para a taxa de combustão S	70
3.3.7	Relação entre a octanagem e a taxa de compressão crítica da mistura	76
3.4	UTILIZAÇÃO DO MODELO CINÉTICO DE MISTURA DE OCTANAGEM.....	81
4	APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	83
4.1	DESCRIÇÃO DO MOTOR CFR	83

4.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	89
4.1.1	Determinação da octanagem de um combustível	89
4.1.2	Precisão das avaliações e fatores que a afetam.....	92
5	DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM, TAXA DE COMPRESSÃO CRÍTICA E TEMPO DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA	95
5.1	DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE HIDROCARBONETOS PUROS E DE SUAS MISTURAS BINÁRIAS	95
5.2	DADOS DE TAXA DE COMPRESSÃO CRÍTICA EM FUNÇÃO DA OCTANAGEM DE PRFs96	
5.3	DADOS EXPERIMENTAIS DE TEMPOS DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA	107
5.4	DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE MISTURAS TERNÁRIAS.....	108
5.5	DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE MISTURAS BINÁRIAS.....	109
5.6	DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE MISTURAS BINÁRIAS, TERCIÁRIAS E QUATERNÁRIAS.....	112
5.7	CROMATOGRAMAS.....	117
6	RESULTADOS.....	121
6.1	COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE SMITTENBERG <i>et al.</i> (1940).....	121
6.2	COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE BROOKS (1942).....	140
6.3	COMPARAÇÃO COM OS DADOS DO EXPERIMENTO DE MORGANTI <i>et al.</i> (2013).....	144
6.4	COMPARAÇÃO COM OS DADOS DE KNOP <i>et al.</i> (2014).....	151
6.5	COMPARAÇÃO COM OS DADOS DOS EXPERIMENTOS EFETUADOS NESTE TRABALHO 158	
6.6	COMPARAÇÃO COM OS CROMATOGRAMAS	160
7	CONCLUSÕES	163
8	SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE	165
9	REFERÊNCIAS	166
10	APÊNDICE I.....	173
10.1	DESCRIÇÃO DO CAPTADOR DE DETONAÇÃO ELETROMAGNÉTICO.....	173
11	ANEXO I	184
11.1	ARTIGOS PRODUZIDOS COM BASE NESTA TESE.....	184

1 INTRODUÇÃO

A octanagem é um parâmetro empírico do combustível, seja este uma substância pura ou uma mistura de hidrocarbonetos, usado para avaliar a propensão do mesmo a produzir uma combustão detonante nos motores de ignição por centelha. Esta característica tem impacto direto no preço do combustível, já que as correntes de refinaria utilizadas para produzir gasolina (naftas) que exibem maior octanagem, têm também maior valor econômico. A gasolina comercial é produzida no Brasil a partir da mistura de etanol com naftas de diversas origens (destilação direta, craqueamento catalítico, alquilação e reforma) e deve atender às especificações impostas pelo órgão regulamentador e, em particular, à especificação de octanagem mínima. Assim, pode-se dizer que a octanagem representa uma restrição a ser levada em conta durante a mistura de correntes de refinaria.

Como se sabe, a octanagem não é uma propriedade fundamental física ou química do combustível, mas um parâmetro puramente empírico, resultante de ensaios padronizados inicialmente propostos pelo Comitê Cooperativo de Investigação de Combustível dos Estados Unidos (Cooperative Fuel Research - CFR). Assim, a avaliação da octanagem de um combustível segue rigorosos procedimentos experimentais definidos pelas normas ASTM D-2699 e D-2700.

A presente Tese de Doutorado focaliza na busca de uma regra de mistura que seja capaz de substituir com vantagens a tarefa de determinar experimentalmente a octanagem de gasolinas. Esta tarefa faz parte da rotina de uma refinaria e é intensiva tanto em tempo como em mão de obra, demandando a utilização de equipamentos especiais de custo elevado, bem como a participação de técnicos químicos* altamente especializados.

Para melhor entender o propósito deste trabalho e adequadamente justificar os seus objetivos, será apresentado neste capítulo introdutório um panorama histórico sobre a evolução dos conceitos relacionados à octanagem de combustíveis e sobre os procedimentos experimentais utilizados. Em seguida, serão discutidas as razões que motivam este trabalho, será apresentada a abordagem que se pretende utilizar para alcançar os objetivos e a forma como esta abordagem se reflete na estrutura do presente documento. Os artigos produzidos até o momento com base nesta Tese estão reproduzidos no Anexo I.

* Na Petrobras, a operação dos motores CFR é feita por funcionários cujo cargo é o de técnico químico, dos quais é exigido na admissão o diploma de técnico emitido por uma escola de química em

nível de segundo grau. Estes funcionários recebem treinamento específico para a operação dos motores.

1.1 PANORAMA HISTÓRICO

A preocupação dos projetistas de motores com a detonação é antiga. Desde o início da produção dos motores de ignição por centelha sabia-se pela experiência com as máquinas a vapor que o aumento da taxa de compressão tornaria os motores mais eficientes, porém, nos primórdios do automobilismo, este aumento ficou limitado pela capacidade humana de acionamento da manivela de partida (MIDGLEY, 1922).

Em 1912, foi comercializado pela primeira vez um automóvel com motor de partida elétrico e com ignição por bateria, o que permitiu o aumento da taxa de compressão. Entretanto, ao fazê-lo percebeu-se que esta passava a ser limitada pelo aparecimento da detonação em condições de plena carga. O problema tornou-se mais evidente durante a Primeira Guerra Mundial, quando surgiu a necessidade de construir motores mais potentes e mais leves para usá-los em aviões militares (KETTERING, 1944, 2).

No início de 1919, Sir Harry Ricardo (Figura 1-1 e Figura 1-2) completou o seu motor E35 de taxa de compressão variável (Figura 1-3) e com a ajuda de Henry Tizard e David Pye e o apoio técnico e financeiro da Asiatic Petroleum Company (Shell Company), começou a investigar o desempenho antidetonante de vários combustíveis, desenvolvendo para isto dois métodos de avaliação. No primeiro, a taxa de compressão era aumentada até ocorrer detonação audível, enquanto as condições de funcionamento do motor eram mantidas em valores padronizados. A taxa de compressão a que se chegava por este procedimento era denominada de taxa de compressão útil mais alta (HUCR, do inglês *Highest Useful Compression Ratio*) daquele combustível. Com um pouco de prática, era possível determinar a HUCR com incerteza de 0,05 unidades de taxa de compressão, possibilitando distinguir diferenças entre os combustíveis, mesmo que elas fossem muito pequenas (RICARDO, 1955). Entretanto, a HUCR variava de acordo com as condições de operação do motor: temperatura do ar de admissão, pressão atmosférica, temperatura do óleo e da água de arrefecimento, e outras variáveis influenciavam a taxa em que a detonação audível iniciava (LOVELL *et al.*, 1934).

No segundo método, Ricardo desenvolveu uma escala (denominada de escala de número de tolueno), baseada na comparação da amostra com misturas de referência de tolueno e gasolina de baixa qualidade. Esta escala não foi bem-sucedida, pois a característica de detonação das referências não era consistente (MARSHALL, 2011).

Em 1921 Ricardo publicou os resultados de seus estudos, que mostraram que a resistência à detonação dos hidrocarbonetos puros aumentava seguindo a ordem: parafinas, naftênicos e aromáticos. Esta generalização, entretanto, desconsiderava o excelente desempenho das isoparafinas.

O trabalho de Ricardo reforçou a tendência britânica de associar a qualidade dos combustíveis, principalmente, ao seu teor de hidrocarbonetos aromáticos, relegando a volatilidade a uma posição secundária. Já nos Estados Unidos, com algumas poucas exceções, a qualidade do combustível costumava ser avaliada em função da volatilidade, enquanto a resistência à detonação recebia atenção secundária (MARSHALL, 2011).

Durante a I Guerra Mundial, Kettering e Midgley tinham trabalhado nas propriedades antidetonantes da gasolina de aviação numa tentativa de operar os motores aeronáuticos Liberty a taxas de compressão maiores do que a original (que era de 5,4:1, limitando a potência específica do motor a 14,8 HP/litro) (KETTERING, 1944). Estes motores foram projetados de forma modular em versões de 4 e 6 cilindros em linha ou 8 e 12 cilindros em V, sendo que o V-12 era capaz de produzir 400 HP, mas pesava demais (544 kg com fluidos e acessórios) para ser instalado na maioria dos aviões da época (DEMPSEY, 2018).

Para permitir taxas de compressão maiores e melhorar a potência específica, Midgley desenvolveu um combustível de benzol e ciclohexano (20/80, em volume) que apresentou desempenho excepcional (MIDGLEY, 1920). Este primeiro combustível sintético não foi uma proposta comercial naquela época, pois atrasos nos cronogramas de fabricação e problemas mecânicos devidos ao projeto apressado impediram o emprego dos motores Liberty em quantidades significativas durante o conflito, e os resultados do trabalho de Midgley foram desconsiderados por muitos anos.



Figura 1-1: Sir Harry Ricardo

Fonte: <http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/ricardo/page01.htm>



Figura 1-2: Sir Harry Ricardo na década de 1920

Fonte: <https://www.newcomen.com/wp-content/uploads/2012/12/Chapter-8-Morrison.pdf>

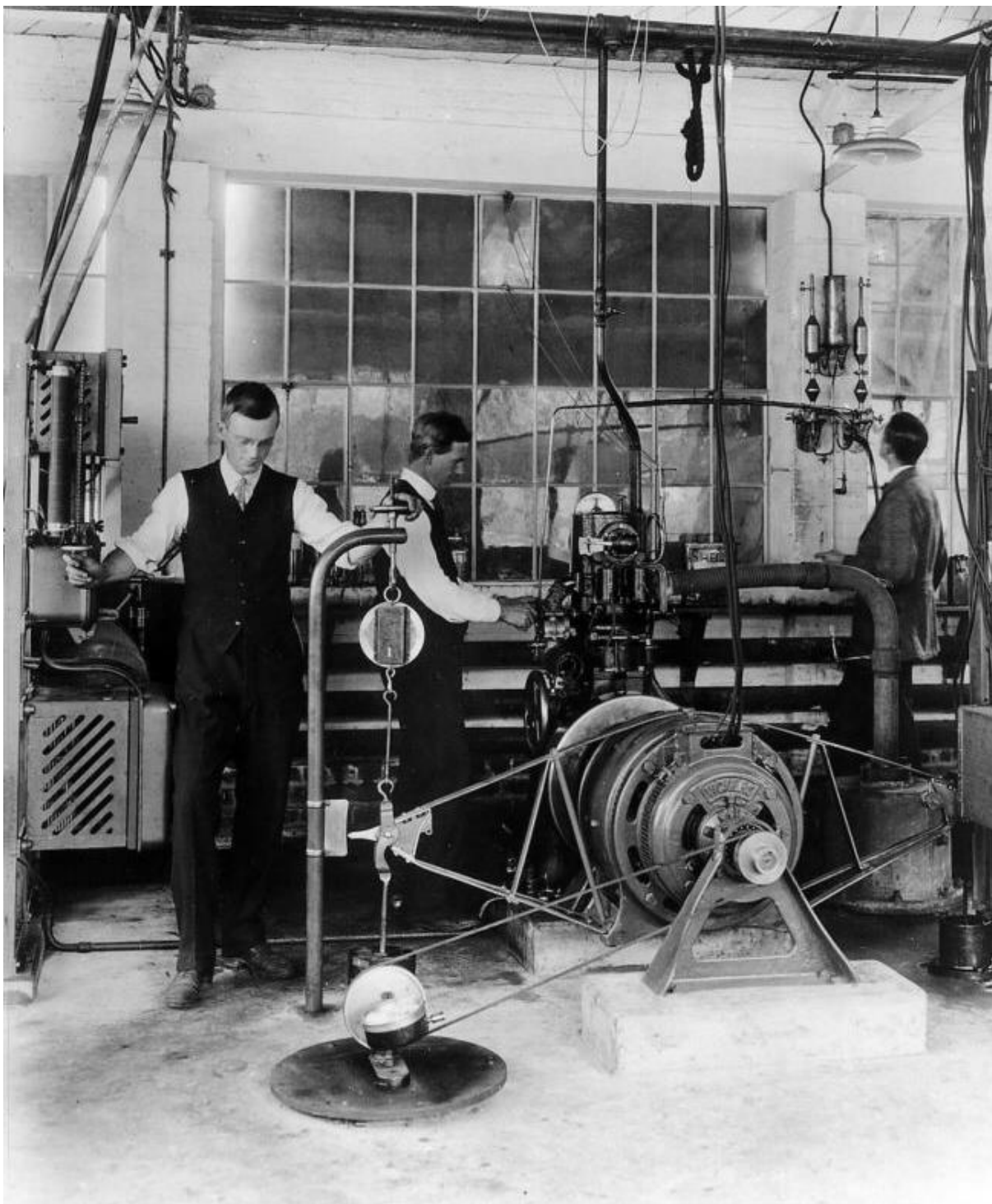


Figura 1-3: Motor de pesquisa Ricardo E35.

Fonte: Departamento de Engenharia da Universidade de Cambridge
<http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/ricardo/page34.htm>

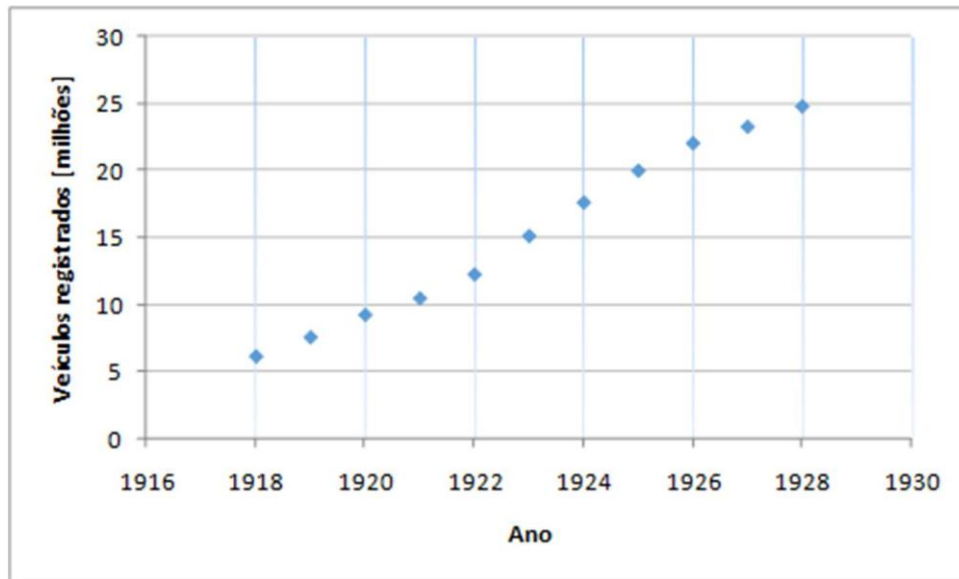


Figura 1-4: Evolução da quantidade de veículos registrados nos EUA entre 1918 e 1928
 Fonte: Marshall (2011).

A produção americana de veículos estava crescendo em ritmo acelerado (Figura 1-4) e no início da década de 1920 os EUA estavam produzindo 6,6 litros de combustível por automóvel por dia. Os produtores de gasolina estavam com dificuldades para atender essa demanda e temia-se a escassez de combustíveis. Para evitar a falta, os refinadores aumentaram o ponto final da faixa de ebulição da gasolina e começaram a empregar processos de craqueamento, aumentando assim a quantidade de gasolina produzida a partir do mesmo volume de petróleo bruto. Os fabricantes de automóveis reagiram ao aumento no ponto final da faixa de ebulição da gasolina, descontentes com a redução na volatilidade e sugerindo a imposição de uma norma de qualidade sobre os refinadores. A indústria petrolífera, por sua vez, acusou os fabricantes de automóveis de não se esforçarem para melhorar a economia dos veículos, e este atrito entre as duas indústrias se tornou conhecido como o problema do combustível (*the fuel problem*). A animosidade cresceu entre as indústrias, cada uma acusando a outra de não fazer nada para resolver o problema.

Foi então que o American Petroleum Institute (API) iniciou uma discussão para tratar o "Problema do combustível" e o Comitê Cooperativo de Investigação de Combustível (*Cooperative Fuel Research - CFR*) foi criado em 1920 para conciliar os interesses de refinadores e fabricantes de motores, e para supervisionar o desenvolvimento de um método que permita caracterizar as propriedades antidetonantes das gasolinas. A Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE) também teve um papel importante, e o *American Bureau of*

Standards foi escolhido como organização de pesquisa imparcial para realizar alguns dos estudos necessários.

Em abril de 1926, o Comitê Diretor do CFR solicitou ao *American Bureau of Standards* que fizesse um levantamento de todos os métodos publicados para medir a qualidade antidetonante dos combustíveis para motores e os resultados foram apresentados no ano seguinte (CUMMINGS, 1927).

O Bureau revisou apenas dados publicados, e concluiu que:

1. Os métodos em uso se baseavam em ensaios em motores ou dependiam destes ensaios para a sua interpretação;
2. A intensidade da detonação era medida de várias formas e com diferentes graus de precisão;
3. O valor antidetonante de um combustível era expresso numa variedade de escalas, de acordo com o método de ensaio utilizado;
4. A avaliação dos combustíveis pela maioria dos métodos existentes dependia das condições de ensaio.

Na reunião de fevereiro de 1928 do Comitê Diretor do CFR, sugeriu-se que algo deveria ser feito para estabelecer um método universal de medir a detonação e um Subcomitê foi nomeado com a missão de desenvolver um método que permita classificar os combustíveis pela sua tendência a produzir detonação, e que fosse de aplicação e utilidade universais (BOYD, 1929).

1.1.1 O desenvolvimento do motor CFR

Em 1928, o Comitê Diretor do CFR decidiu que como um primeiro passo no desenvolvimento de um método de avaliação e ensaio da detonação da gasolina seria necessário usar um motor monocilíndrico padronizado. No início de dezembro de 1928 iniciou-se o projeto desse motor e 45 dias depois a sua construção foi concluída, ficando ele pronto para ser apresentado na reunião de janeiro de 1929 da SAE.

As pessoas envolvidas no início do projeto eram funcionários da Waukesha: Arthur W. Pope, Engenheiro Chefe de Pesquisa, James B. Fisher, Engenheiro Chefe, e Howard M. Wiles, Engenheiro do Laboratório Experimental. Wiles tinha participado de um projeto de tese de graduação na Universidade Estadual de Iowa (ROORDA *et al.*, 1928) envolvendo a construção de um motor monocilíndrico de taxa de compressão variável e depois de formado foi trabalhar

na Waukesha, em 1928, trazendo com ele esta experiência. O projeto básico do motor CFR é fruto de uma combinação das ideias de Horning, Pope e Wiles, e a fabricação de várias das peças e a montagem foi feita por Pope e Wiles em longas jornadas de trabalho no laboratório experimental da Waukesha (MARSHALL, 2011).

Em janeiro de 1929 o Subcomitê registrou que tinha atingido seu primeiro objetivo - o de projetar e construir um motor adequado para servir como equipamento de teste de detonação. O motor foi projetado de tal forma que todos os métodos de ensaio em uso corrente poderiam ser realizados nele, tanto na versão de taxa de compressão fixa como na de taxa variável. Em seguida, um pequeno número destes motores CFR foi construído e distribuído aos membros do Subcomitê, que realizaram testes de avaliação iniciais. O projeto do motor foi depois modificado para incluir as mudanças necessárias evidenciadas pelos testes de avaliação, e a versão de taxa de compressão variável foi escolhida para ser o motor utilizado em todos os ensaios futuros de detonação do CFR.

Não seria de surpreender se as dimensões do motor do Ford T tivessem servido de inspiração no projeto do motor CFR, já que nessa época este motor era o mais comum nos Estados Unidos, sendo conhecido por sua simplicidade, confiabilidade e economia, o que possibilitou que permanecesse em produção de 1908 a 1941. O diâmetro dos cilindros do motor do Ford T era 3,75 polegadas (95,25 mm) e o curso do pistão 4 polegadas (101,6 mm), resultando em um volume deslocado de 177 polegadas cúbicas (2,9 litros ou 0,725 litros/cilindro). A taxa de compressão de 4.5:1 é considerada baixa para os padrões modernos, mas era típica da época, tornando o motor tolerante a combustíveis de má qualidade e compatível com o esforço exigido pela manivela durante a partida. As válvulas e velas eram laterais, devido à construção em “L” (*L-head*). A potência máxima ficava entre 20 e 22 HP a 1600 rpm, o torque era de 113 N·m a 900 rpm, a rotação de marcha lenta ficava na faixa 500 - 600 rpm, e o veículo percorria de 5,6 a 9,1 km por litro de gasolina.

A taxa de compressão do motor CFR é ajustável de 4:1 (um pouco menor que a do modelo T) até 18:1 (um pouco maior do que a de um motor diesel), o diâmetro do cilindro é 3,25 polegadas, o curso 4,5 polegadas, para um volume de 0,612 litros. A rotação do motor é de 600 rpm no ensaio RON (similar à marcha lenta do modelo T) e de 900 rpm (similar à de torque máximo do modelo T) no ensaio MON.

Harry Levan Horning, fundador da Waukesha, visitou Harry Ricardo na Inglaterra na década de 1920, quando eles se tornaram amigos. Antes de conhecer Horning, Ricardo tentou patentear sua câmara de combustão nos Estados Unidos, mas teve a patente recusada pelo

Escritório de Patentes. Vários fabricantes americanos de automóveis adaptaram então seu projeto, sem licença para fazê-lo. Em 1921, Ricardo permitiu que Horning patenteasse sua invenção, e recebeu uma parte dos lucros. A patente US1474003A foi concedida em 1923. Em troca, Horning pôde usar gratuitamente a invenção de Ricardo e anunciou as “Waukesha Ricardo Head Engines”. A empresa até desenvolveu um kit que podia ser usado para substituir o cabeçote de motores existentes pelo de Ricardo (WAUKESHA, 2014). A Figura 1-5 mostra um destes kits para o Ford Modelo T, ilustrando a relação existente entre este automóvel, a Waukesha e Sir Harry Ricardo.



Figura 1-5: Cabeçote de Ford Modelo T fabricado pela Waukesha
 Fonte: Ford T model fórum (2018)

1.1.2 A escala de octanagem

O Subcomitê analisou os diversos procedimentos de ensaio que tinham sido listados no levantamento do *American Bureau of Standards* (ANON, 1929) e optou pelo método de escala numérica proposto em 1919 por Ricardo (RICARDO, 1955). Este método comparava, sob as mesmas condições de operação do motor, o nível de detonação da amostra com o de uma mistura de dois combustíveis de referência. No entanto, os combustíveis de referência escolhidos pelo Subcomitê não foram os que Ricardo usou (que eram tolueno e uma gasolina de destilação direta).

Edgar (1927) tinha apontado os problemas de escolher dois combustíveis de referência contra os quais a gasolina poderia ser avaliada; escrevendo: “A composição da gasolina é tão complexa e as características de detonação de seus diferentes constituintes são tão variadas, que a tarefa de estabelecer qualquer material como um padrão reproduzível parece impossível.

Idealmente, a mistura padrão deve ser composta por um ou mais hidrocarbonetos, cuja pureza possa ser definitivamente estabelecida por ensaio e, portanto, absolutamente reproduzível”. Ele propôs uma escala de medida de resistência à detonação que é usada até hoje. Para definir esta escala, o comportamento do combustível ensaiado é comparado com o de uma mistura padrão de dois combustíveis, o normal-heptano e o isooctano, aos quais foram atribuídos arbitrariamente os valores de 0 e 100. Estes dois padrões foram escolhidos por Edgar por serem de fácil obtenção nos volumes necessários ao ensaio e por apresentarem comportamentos bem diferentes. O normal heptano, que era preparado a partir de óleo de pinheiro de Jeffrey num estado de pureza absoluta, tinha tendência à detonação muito mais pronunciada do que qualquer outro combustível automotivo de uso corrente na época. Já o isooctano (2,2,4-trimetilpentano) era preparado sinteticamente a partir do álcool butílico terciário e, embora parafínico como o n-heptano, tinha um desempenho antidetonante muito maior. Os valores intermediários da escala refletem o conteúdo volumétrico de isooctano na mistura dos padrões.

O Subcomitê, além de estabelecer que os ensaios utilizassem o motor CFR, decidiu seguir a recomendação de Edgar adotando o n-heptano e o isooctano como combustíveis de referência. Adicionalmente, o Subcomitê definiu as condições de operação do motor CFR para o ensaio com os seguintes parâmetros: velocidade de rotação 600 rpm, avanço da ignição de 13°, temperatura do ar na admissão de 125°F (49°C). O Subcomitê também descreveu o instrumento que deveria ser usado para medir a intensidade de detonação e estabeleceu que o resultado do ensaio passasse a ser denominado de octanagem (*octane number*), assim definida: “A octanagem de qualquer gasolina é a percentagem volumétrica de isooctano na mistura de isooctano e n-heptano que equivale à qualidade antidetonante da gasolina, conforme determinada no instrumento descrito e de acordo com o procedimento especificado”. Desta forma, a octanagem do isooctano é 100 e a do n-heptano zero, por definição.

Naquela época o Comitê CFR não imaginava que combustíveis com desempenho antidetonante melhor do que o do isooctano fossem algum dia necessários, assim uma escala teve de ser inventada quando esta necessidade surgiu.

Para combustíveis com octanagem superior a 100, a referência era obtida adicionando-se chumbo tetraetila (TEL) ao isooctano e a octanagem era expressa como "100 + x", indicando que o combustível tinha um desempenho antidetonante igual ao do isooctano aditivado com x ml de chumbo tetraetila por galão americano (*ml TEL/US Gallon*). Mais tarde tais valores foram convertidos em "pseudo" números de octano, usando a definição dada pela Equação (1.1) e mostrada na Figura 1-6. Esta curva corresponde à taxa de compressão que produz uma

intensidade de detonação padronizada no motor CFR (50% do fundo de escala), em função da octanagem do combustível. A natureza empírica desta definição é responsável pelo formato peculiar que a curva da Figura 1-7 exhibe em torno do valor de octanagem igual a 100, em que a função (1.1) e sua primeira derivada são contínuas, mas a segunda derivada apresenta uma descontinuidade. Isto caracteriza um ponto de inflexão, cujo significado físico é o efeito da mudança de definição da escala de octanagem em torno do valor 100, em que as linhas que descrevem os teores dos componentes se apresentam quebradas, caracterizando derivadas descontínuas. A escala de octanagem estendida para valores acima de 100 foi definida pela norma ASTM D-2699 em função do volume de chumbo tetraetila adicionado ao isooctano puro, através da seguinte equação

$$ON = \frac{29,28T}{1 + 0,736T + \sqrt{1 + 1,472T - 0,035216T^2}} \quad (1.1)$$

Nesta equação, T é o volume de chumbo tetraetila (TEL) em mililitros, dissolvido em um galão norte-americano de isooctano.

A Figura 1-6 mostra a composição dos padrões de referência da escala de octanagem da ASTM.

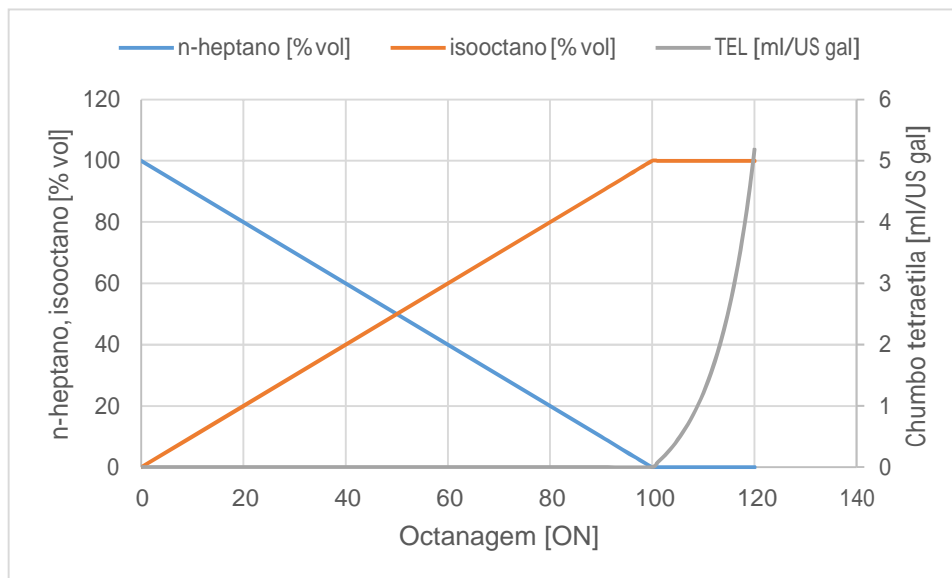


Figura 1-6: Octanagens em função dos teores de isooctano, n-heptano e chumbo tetraetila.
Fontes: ASTM D-2699 e D-2700.

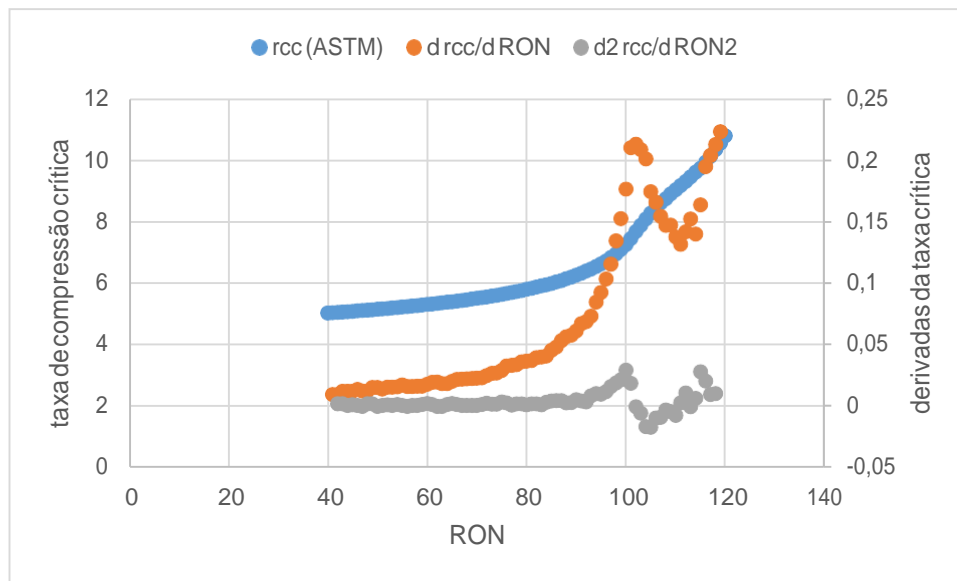


Figura 1-7: Taxa crítica de compressão e suas derivadas, em função da octanagem RON.

Fonte: Swarts (2004), modificado pelo autor

A taxa de compressão crítica foi calculada a partir dos valores de DIR das tabelas guia da ASTM D-2699, considerando o *offset* k igual a 0,300 polegadas. As derivadas da taxa crítica em relação à octanagem foram calculadas por fórmulas numéricas. Nota-se que existe uma descontinuidade na segunda derivada, em torno do ponto de octanagem igual a 100.

1.1.3 O instrumento de medição da intensidade de detonação.

MIDGLEY e BOYD (1922) realizaram uma investigação sobre os vários instrumentos usados à época para detectar detonação, concluindo que o pino saltador era o que fornecia os melhores resultados. Esta conclusão serviu de justificativa para que o Subcomitê CFR decidisse adotar este instrumento para o seu método.

Conforme ilustrado na Figura 1-8, o pino é uma barra de aço cuja extremidade inferior repousa num diafragma feito de aço de liga de 0,015 polegadas de espessura (0,38 mm) cuja tensão de escoamento é muito alta. A extremidade superior do pino é feita de um material eletricamente isolante. Logo acima do pino estão duas molas de lâmina, a inferior descansando levemente sobre o topo do pino, e cada uma tendo em sua extremidade interna platinados com folga ajustável de 0,007 a 0,009 polegadas (0,18 a 0,23 mm).

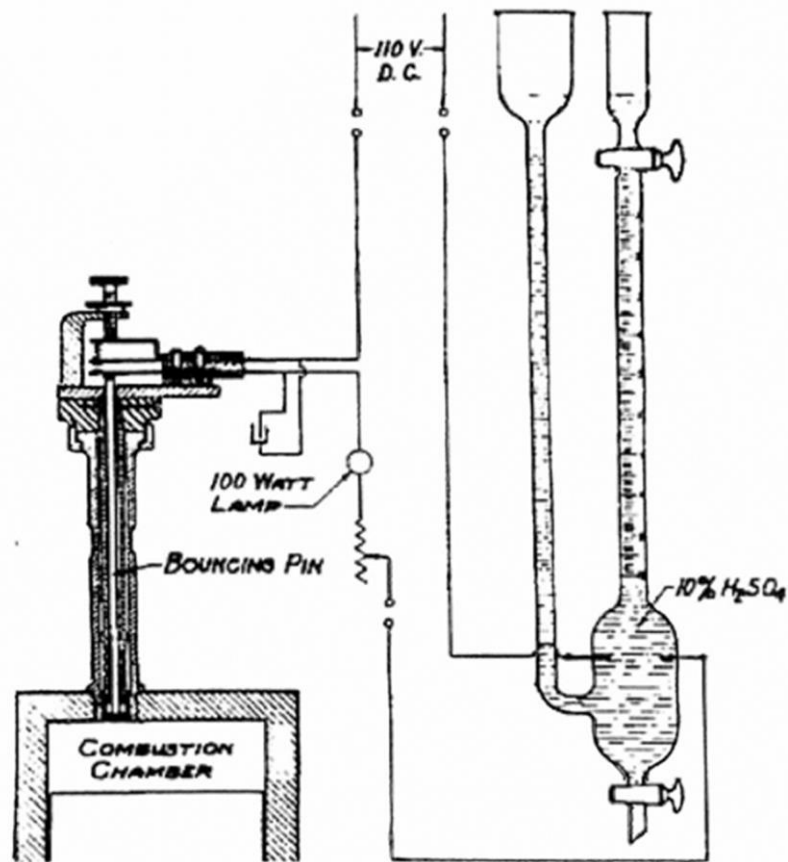


Figura 1-8: Pino saltador (bouncing pin) e circuito da bureta de gás do medidor de detonação.
 Fonte: Midgley e Boyd (1922).

Os platinados são conectados a um circuito elétrico que inclui uma bureta de evolução de gás encheida com uma solução de 10% de ácido sulfúrico em água destilada. O pino saltador é parafusado na câmara de combustão do motor. Quando ocorre a detonação o pino é projetado para cima, fechando o circuito elétrico e produzindo gás na bureta, que se acumula no braço graduado do tubo em U. O volume de gás coletado num dado intervalo de tempo depende do número e intensidade dos impulsos dados ao pino saltador durante esse tempo.

Em 1929, a *Ethyl Gasoline Corporation* e a *Weston Electrical Instrument Company* desenvolveram um dispositivo medidor de detonação (*knockmeter*) para integrar a corrente que flui no circuito do pino saltador em decorrência da detonação (RUNYARD, 2007). Esta corrente flui através de um fio resistivo fino que envolve um termopar, aquecendo-o da maneira mais uniforme possível. A tensão produzida por este termopar é indicada pelo ponteiro na escala do medidor de detonação, conforme mostra a Figura 1-9.

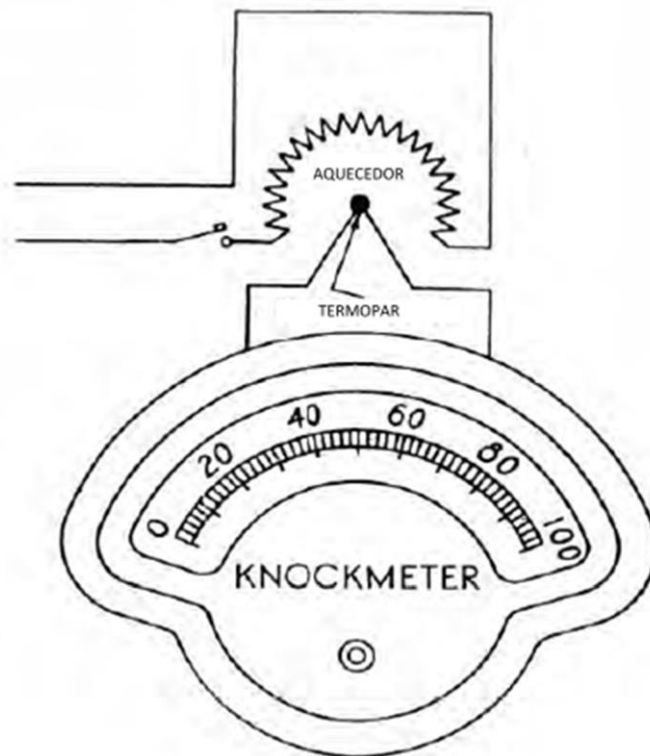


Figura 1-9: Medidor de detonação (knockmeter) modificado.
 Fonte: Boyd (1931).

Em 1953 foi adotado um dispositivo baseado num captador eletromagnético associado a um amplificador eletrônico (API, 1958), descrito no Apêndice I, que emula a característica do pino saltador com as vantagens de permitir o ajuste mais fácil e rápido da sensibilidade e o ajuste da constante de tempo que era fixa no sistema de pino saltador com aquecedor e termopar. Este captador permanece em uso até hoje, enquanto o amplificador foi revisado algumas vezes para incorporar eletrônica de estado sólido e aperfeiçoamentos nos filtros (SWARTS, 2005).

1.1.4 Os métodos de ensaio MON e RON.

Apesar do ensaio de octanagem no motor CFR exibir repetibilidade e ser capaz de classificar os combustíveis de maneira consistente, ele não reproduzia adequadamente as condições de serviço, conforme percebidas pela indústria automotiva. Assim, o Comitê Diretor do CFR reconheceu que a percepção de detonação pelo usuário do combustível era um critério importante do ponto de vista comercial, e aprovou um plano de ação para desenvolver um ensaio que melhor representasse as condições reais de uso do combustível no automóvel:

1. Primeiro, seria desenvolvido um procedimento de teste em estrada para avaliar combustíveis em condições de serviço;
2. Usando este procedimento, seriam avaliados diversos combustíveis numa grande variedade de veículos e os resultados seriam comparados com aqueles dos ensaios em laboratório no motor CFR;
3. Se ocorressem diferenças significativas, o procedimento de ensaio em laboratório seria modificado para melhor corresponder aos testes na estrada.

Em janeiro de 1932 foi formado um Subcomitê Especial de Correlação de Teste na Estrada, para executar este plano de ação. Este Subcomitê, que tinha entre seus membros representantes de quatorze laboratórios tanto da indústria de petróleo como da automobilística, escolheu realizar o teste de estrada em uma subida de morro com 4 km de extensão, no National Turnpike nas proximidades de Uniontown, Pensilvânia (Figura 1-10). Vinte e três operadores experientes reuniram-se ali no dia 3 de agosto de 1932, para testar 15 tipos de gasolinas em 17 automóveis. Dentre elas, 11 eram gasolinas comerciais e 4 craqueadas. As avaliações de octanagem na estrada ficaram entre 0 e 10 unidades (média de 4,0) abaixo das avaliações no motor CFR ao se considerar todos os combustíveis, e entre 0 e 6 (média de 3,3) ao se considerar apenas as misturas comerciais (Figura 1-11).



Figura 1-10: Teste de subida de montanha nas proximidades de Uniontown.

Fonte: Leonelli (2003).

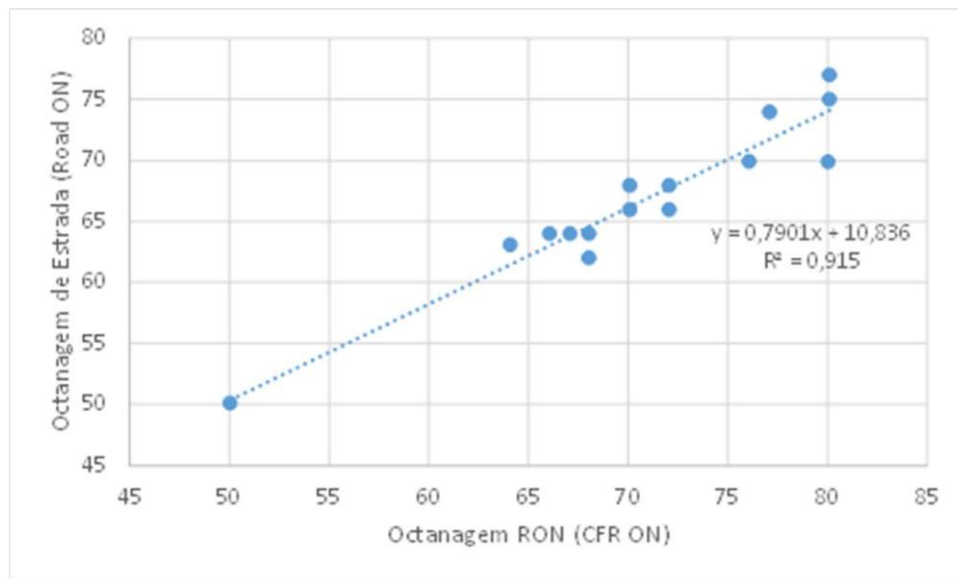


Figura 1-11: Correlação de 1932 entre a octanagem de laboratório e a de estrada.

Fonte: Marshall (2011).

Como a octanagem de estrada era mais baixa do que aquela medida no teste de laboratório, decidiu-se revisar o procedimento de ensaio para alinhar os resultados das medições no motor CFR aos das medições em estrada. Para isto, os mesmos combustíveis dos testes na estrada foram avaliados nos laboratórios da Waukesha, em 68 variações do procedimento padrão do ensaio no motor CFR. Como resultado desse trabalho, foram adotadas as seguintes modificações no motor CFR:

1. A válvula de admissão foi substituída por outra com um anteparo que evitava a incidência direta do escoamento de admissão sobre a vela de ignição;
2. Foi introduzido um aquecedor elétrico entre o carburador e o duto de admissão.

Além disso, o procedimento de ensaio foi modificado da seguinte forma:

1. A velocidade de rotação do motor foi aumentada de 600 para 900 rpm;
2. Foi introduzido avanço de ignição variável, em função da altura do cabeçote;
3. Com o novo aquecedor a temperatura da mistura de admissão foi alterada para 300°F (149°C).

Essas mudanças resultaram em valores de octanagem mais próximos das medições do teste de estrada efetuadas em 1932, conforme mostra a Figura 1-12. O novo procedimento foi denominado Método CFR Motor por se correlacionar melhor com a octanagem percebida nos motores de automóvel, e o seu resultado é a octanagem Motor (*Motor Octane Number* – o

MON). Este procedimento foi oficialmente aprovado pelo Comitê Cooperativo de Investigação de Combustíveis em 12 de setembro de 1932. Ao mesmo tempo, o método anterior foi denominado Método CFR Research, lembrando que era útil para finalidades de pesquisa, e seu resultado é a octanagem *Research* (*Research Octane Number* – RON).

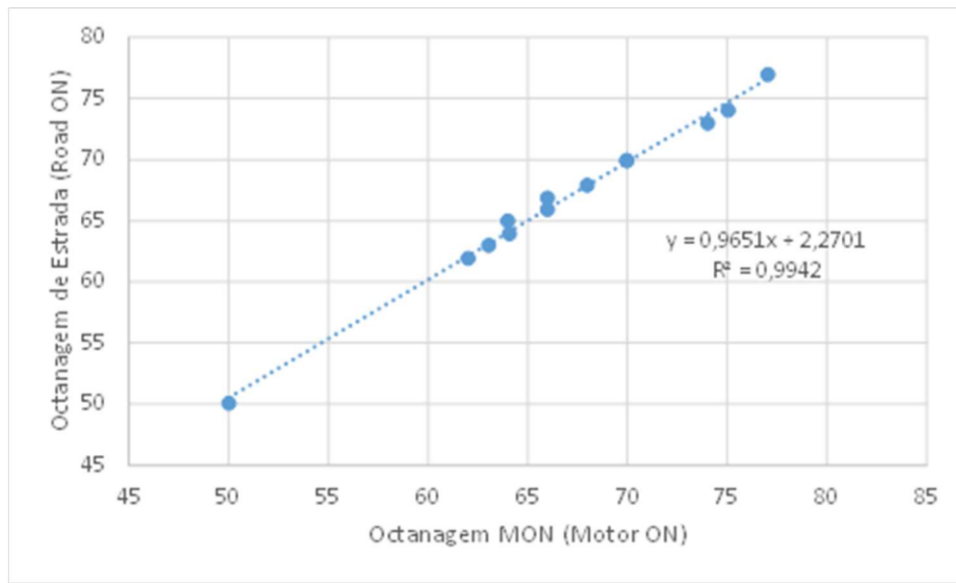


Figura 1-12: Correlação entre as octanagens de estrada e de laboratório após as modificações no motor CFR e no procedimento de ensaio.

Fonte: Marshall (2011).

1.1. A MEDIÇÃO DA OCTANAGEM NAS REFINARIAS

A determinação de octanagem da gasolina nas refinarias é feita de forma rotineira, nos seguintes casos:

1. Para fins de controle de processo, por exemplo, quando um tanque está recebendo correntes de natureza diferente ou para o acompanhamento da eficiência das unidades de craqueamento catalítico (FCC) e de hidrodessulfurização (HDS);
2. Quando ocorre transferência de custódia, ou seja, quando um tanque de gasolina é fechado para venda ou quando uma carga de gasolina comprada de um fornecedor é recebida.

No segundo caso o ensaio de octanagem em motor CFR é mandatório pelas normas do órgão regulador, no Brasil a ANP.

No primeiro caso o acompanhamento de octanagem de correntes intermediárias apresenta dificuldades, tanto pela natureza diferente da gasolina comercial que os técnicos de laboratório estão acostumados a medir, como pela instabilidade de algumas correntes que

tendem a formar depósitos de carbono nas superfícies do pistão e da câmara. Os depósitos alteram o coeficiente de transmissão de calor dos gases de combustão para as paredes do cilindro, e com isto modifica-se também o formato da curva de intensidade de detonação versus taxa de compressão, a qual serve de base para os ensaios de octanagem. Para remover estes depósitos, o procedimento é:

1. Primeiro operar o motor com mistura pobre de combustível parafínico.
2. Se não for suficiente, deixar o motor funcionar com cascas de nozes no interior do cilindro para promover a limpeza interna por jateamento.
3. Se nem isto resolver o problema, desmontar o motor e efetuar a limpeza manualmente.

Para evitar a necessidade destes procedimentos de limpeza trabalhosos e demorados durante os quais o motor fica indisponível para as aferições de octanagem mandatórias para certificação de tanques de gasolina para venda, o acompanhamento das correntes intermediárias costuma ser feito por cromatografia ou espectrometria de infravermelho próximo (NIR), e a octanagem da amostra é estimada por alguma correlação fornecida pelo fabricante do cromatógrafo ou espectrômetro, ou desenvolvida localmente.

A região do infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético contém informações das bandas harmônicas e combinadas do C-H, O-H e fundamentais do N-H, que são grupos funcionais presentes nos hidrocarbonetos que constituem a gasolina. Esta informação está relacionada com a composição química e pode ser usada tanto para análise quantitativa e qualitativa (BURNS, 1992). Como a octanagem é função da estrutura molecular e esta pode ser descrita por grupos funcionais, existe uma relação entre o espectro de NIR e a octanagem da gasolina (KELLY *et al.*, 1989).

No caso do NIR, as correlações entre octanagem e picos são desenvolvidas através da técnica de PCA (Principal Component Analysis), em que são inicialmente identificados os coeficientes de várias funções lineares da intensidade dos picos do espectro pelo critério da máxima correlação com a octanagem e autocorrelação nula, que são os componentes principais, e depois são encontrados os coeficientes de uma função linear destes componentes, que minimizam as diferenças quadráticas entre esta função e os dados experimentais de octanagem correspondentes. Para encontrar os coeficientes dos componentes principais e da função que representa a octanagem, é necessário um banco de dados de espectros e de octanagens correspondentes, o que exige a determinação experimental de octanagem das correntes

intermediárias instáveis que podem gerar depósitos no motor. A função que descreve a octanagem é linear em relação aos componentes principais e à intensidade dos picos do espectro, sendo válida apenas no intervalo de composição abrangido pelos dados experimentais.

Uma estratégia alternativa para a determinação de octanagem é baseada na relação entre estrutura química e octanagem. A octanagem dos hidrocarbonetos de cadeia linear é baixa, enquanto a dos ramificados é maior, e a dos aromáticos geralmente é alta. Dadas as octanagens e as quantidades dos componentes da gasolina, poderia se desenvolver uma relação aditiva para prever a sua octanagem. Essa abordagem foi empregada em 1971 por WALSH *et al.* (1971), que utilizaram cromatografia gasosa para identificar e quantificar os componentes e, em seguida, aplicaram estatísticas lineares multivariadas para prever a octanagem da gasolina. Esta técnica foi capaz de prever bem a octanagem, mas era muito demorada na época para fins de análise em linha ou até mesmo de rotina em laboratório, e ainda continuava a sê-lo ao final da década de 1980 (KELLY *et al.*, 1989).

Estas correlações entre octanagem e os picos do cromatograma ou do espectro de NIR são de natureza empírica (KELLY *et al.*, 1989) e costumam ser fontes de dúvidas e preocupações, tornando necessária a verificação periódica de sua validade por ensaios das correntes intermediárias no próprio motor CFR, mesmo com os inconvenientes citados acima.

Os procedimentos de medição da octanagem são especificados pelas normas ASTM D-2699 e D-2700, que regulamentam a determinação dos valores de RON e MON, respectivamente, podendo ser resumidos da seguinte forma:

1. Preparar três padrões de combustível, o primeiro com octanagem semelhante ao combustível a ser medido, o segundo com octanagem um pouco inferior e o terceiro com octanagem um pouco superior. O primeiro e o terceiro padrões são misturas de isooctano e normal-heptano, e suas octanagens são por definição iguais à proporção volumétrica de isooctano na mistura. O segundo padrão é uma mistura de isooctano, normal-heptano e tolueno, cuja octanagem é definida pelas normas ASTM em função da proporção volumétrica de cada componente;
2. Ajustar a taxa de compressão do motor para o valor recomendado pela ASTM, conforme a octanagem do segundo padrão;
3. Selecionar a cuba com o primeiro padrão de combustível, ligar a ignição e ajustar o zero do amplificador de detonação de modo que o ponteiro do medidor vá para a metade da escala. Ajustar a altura da cuba para a máxima detonação, e repetir o ajuste do zero;

4. Selecionar a cuba com o segundo padrão, e ajustar o ganho do amplificador de modo que o ponteiro vá para 1/5 da escala. Ajustar a altura da cuba para a máxima detonação, e repetir o ajuste do ganho;
5. Selecionar a cuba com o terceiro padrão, e ajustar o ganho do amplificador de modo que o ponteiro vá para 4/5 da escala. Ajustar a altura da cuba para a máxima detonação, e repetir o ajuste do ganho;
6. Repetir as etapas 3, 4 e 5 tantas vezes quanto necessárias para que o ponteiro vá para as posições da escala correspondentes a cada padrão de combustível;
7. Selecionar a cuba com a amostra de combustível a ser testado, aguardar a estabilização do ponteiro, e efetuar a leitura da intensidade de detonação;
8. Caso a posição do ponteiro fique entre 1/5 e 4/5 da escala, portanto entre as leituras correspondentes aos padrões alto e baixo de octanagem, calcular a octanagem do combustível da amostra a partir da interpolação linear das leituras do ponteiro. Repetir as etapas 3, 4, 5, 6 e 7 duas vezes, e calcular a média dos três valores de octanagem obtidos;
9. Caso a leitura do item 7 fique fora da faixa entre 1/5 e 4/5 da escala, preparar outros padrões e recomeçar da etapa 1.

Os principais instrumentos de leitura utilizados nestes ensaios são um micrômetro que indica a altura do cabeçote e permite calcular a taxa de compressão do motor, e um galvanômetro cujo ponteiro indica a intensidade de detonação. Estes instrumentos com os quais um técnico da década de 1940 estaria perfeitamente familiarizado destoam fortemente dos utilizados num laboratório moderno, a maior parte dos quais é automatizada e ligada a um computador que efetua a aquisição dos dados e os cálculos necessários para fornecer o resultado dos ensaios.

A Figura 1-13 mostra uma vista geral do painel de instrumentos do motor CFR. O galvanômetro ou knockmeter (1) está ao centro, na parte superior da figura. Logo à sua direita, está o indicador digital da altura do cabeçote (2). Abaixo do indicador está uma alavanca (3) que controla um servomotor cuja função é elevar ou baixar o cilindro, alterando a taxa de compressão. O painel de controle do aquecedor de mistura (4) está abaixo da alavanca de controle da taxa de compressão. O amplificador de detonação (5) está à esquerda e abaixo do galvanômetro.

des



Figura 1-13: Vista geral do painel de instrumentos do motor CFR

Fonte: O autor

De acordo com a descrição apresentada acima, o executante dos ensaios deve dar a partida no motor, esperar o aquecimento, alimentar o reservatório e ajustar a altura da cuba dos carburadores quando necessário, ajustar a altura do cabeçote, o ganho e o zero do amplificador até obter a intensidade da detonação especificada pelo método, verificar constantemente a temperatura do ar de admissão, da água de refrigeração e do óleo do cárter, alternar entre os

combustíveis de referência e de teste, anotar as intensidades de detonação numa planilha e calcular os resultados do ensaio. Esta sequência de operações exige dedicação e atenção constantes do operador, para que seja atingida a reprodutibilidade do método.

Vários outros aspectos do procedimento de ensaio podem contribuir para tornar ainda mais demorada a tarefa do operador. Por exemplo, para obter a intensidade de detonação requerida pelo método é preciso ajustar a altura das cubas para alterar o enriquecimento da mistura ar-combustível, e o nível destas é indicado por um visor de vidro de difícil leitura. Em alguns casos, pode ser necessário também, trocar os giclês do carburador.

Além disso, quando uma cuba de combustível é selecionada o ponteiro do medidor de detonação não se desloca imediatamente para sua nova posição de repouso, havendo um atraso na sua resposta devido tanto ao tempo necessário para consumir o combustível presente na mangueira que liga a cuba ao carburador, como também devido ao atraso na resposta do próprio amplificador, introduzido com o objetivo de reduzir as oscilações na leitura do ponteiro. Assim, o tempo despendido nos ensaios resulta muito maior do que seria se o equipamento fosse automatizado. Cumpre ressaltar que a falta de automatização torna necessária a presença física do executante durante todo o ensaio, em uma sala que em geral é quente, ruidosa e, portanto, desconfortável.

Outro aspecto a ser levado em conta diz respeito à incerteza do ensaio, a qual é função da linearidade do amplificador de detonação e das características do motor e do combustível. Os métodos ASTM assumem que a intensidade de detonação é função linear da octanagem do combustível, o que é tanto mais próximo da realidade quanto menor for a diferença de octanagem entre os padrões alto e baixo. Esta necessidade de aproximar os padrões torna mais trabalhosa a realização do ensaio, exigindo que várias tentativas sejam feitas até que a leitura da amostra esteja no intervalo estabelecido. A indicação do ponteiro do medidor de detonação também costuma oscilar em torno de um valor médio que tem de ser estimado pelo operador, cuja capacidade de avaliação também afeta a incerteza do ensaio.

1.2. OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

As considerações apresentadas na seção anterior evidenciam a necessidade de implementar ações que levem a melhorias no processo de determinação da octanagem da gasolina nas refinarias. Tendo em mente esta necessidade, definiu-se como objetivo do presente

trabalho, o desenvolvimento de uma regra de mistura que permita prever a octanagem de uma mistura de hidrocarbonetos, a partir das octanagens, propriedades físico-químicas e frações molares de cada um de seus componentes.

Levando em conta que a utilização do método experimental descrito nas normas ASTM é mandatória, a intenção ao estabelecer tal objetivo foi que esta regra possa ser útil no processo de avaliação de octanagem, melhorando a estimativa da octanagem de correntes intermediárias de refinaria destinadas ao “pool” de gasolina por cromatografia e guiando a escolha dos padrões a serem utilizados na determinação experimental da octanagem da gasolina pelas normas ASTM, evitando assim retrabalhos e tornando-a mais rápida e menos dispendiosa.

Além disso, o desenvolvimento desta regra de mistura deverá levar a ganhos de conhecimento que poderão ser usados para otimizar a dosagem das correntes de refinaria na produção de gasolinas, com vistas a reduzir os custos ou aumentar o volume de produção; e também para estimar a octanagem de misturas de hidrocarbonetos puros utilizados na produção de gasolinas “*surrogate*”, ou de combustíveis especiais.

Para alcançar o objetivo almejado, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

1. Revisar os conceitos relacionados com o fenômeno da detonação nos motores de ignição por centelha, as reações de pré-oxidação na combustão de hidrocarbonetos e a modelagem termodinâmica da combustão nos motores com o auxílio de modelos de duas zonas;
2. Fazer uma revisão crítica dos principais modelos reportados na literatura para a estimativa da octanagem da gasolina;
3. Desenvolver uma regra de mistura baseada na cinética química das reações de pré-oxidação e no modelamento termodinâmico dos processos que ocorrem no motor CFR operando nas condições correspondentes aos ensaios padronizados; e
4. Verificar o desempenho do modelo em termos de sua aderência aos dados experimentais.

1.3. ESTRUTURA DO DOCUMENTO DE TESE

A estrutura deste documento de tese segue a sequência dos objetivos específicos definidos na Seção 1.2. Neste primeiro capítulo, apresentou-se o panorama histórico do desenvolvimento dos métodos experimentais para determinação da octanagem dos combustíveis, enfatizando-se o fato de que apesar do tempo que se passou desde a concepção desses métodos e da evolução da tecnologia durante esse intervalo de tempo, os procedimentos de ensaio definidos pelas normas ASTM permaneceram praticamente inalterados e não foram modernizados. A justificativa para a escolha do tema estudado neste trabalho e a definição dos objetivos a serem atingidos foram também apresentados neste capítulo. No segundo capítulo são apresentados os fundamentos teóricos para o desenvolvimento do modelo de mistura de octanagens proposto neste trabalho, juntamente com uma revisão dos modelos reportados na literatura. No terceiro capítulo apresenta-se o desenvolvimento do modelo proposto. No quarto capítulo descreve-se a parte experimental deste trabalho. No quinto capítulo apresenta-se uma comparação entre os resultados obtidos com o modelo proposto e os valores experimentais reportados na literatura. No sexto capítulo são registradas as conclusões do trabalho e sugestões para a sua continuidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são revisados os principais conceitos que formam a base teórica para o desenvolvimento da metodologia de predição do número de octano de misturas de hidrocarbonetos que será apresentada no Capítulo 3 e que é o objetivo principal deste trabalho de tese. Além disso, apresenta-se uma revisão das regras de mistura já reportadas na literatura para o cálculo da octanagem e, com base nesta revisão, expõem-se os motivos que justificam a necessidade de uma nova proposta.

2.1 DETONAÇÃO

A detonação é uma forma anômala da combustão no motor de ignição por centelha. Ela provoca uma rápida elevação da pressão no interior do cilindro, produzindo um efeito sonoro que se propaga pelo bloco do motor e pelo ar à sua volta, sendo percebido pelo ouvido humano como uma pancada metálica – daí o fenômeno ser popularmente conhecido como “batida de pino” ou *knock*, em inglês.

Estudos efetuados por Kettering e Midgley na General Motors Company a partir de 1916 (KETTERING, 1944-2) mostraram que a detonação é causada por uma queima muito rápida que ocorre após a frente de chama ter iniciado sua propagação a partir do espaço entre os eletrodos da vela de ignição, e quando a porção de mistura não queimada que se encontra à jusante desta frente de chama sofre autoignição. Kettering e Midgley também mostraram que a estrutura molecular do combustível (e não apenas a densidade, como se acreditava anteriormente) estava relacionada com a sua tendência a provocar detonação (KETTERING, 1944). A relação entre a estrutura molecular dos hidrocarbonetos e os valores de octanagem foi descrita em detalhes por Hawthorne e Scott (1958) depois de compilar e analisar os valores de octanagem de hidrocarbonetos puros disponíveis até então. Esses autores reconheceram que a detonação decorre de uma reação em cadeia provocada pelo acúmulo de radicais ativos, e que a estrutura molecular influencia a ocorrência desta reação pela energia necessária para a ruptura da molécula, bem como pela acessibilidade das ligações C-H.

Benson *et al.* (1975) mostraram que a detonação num motor de ignição por centelha pode ser modelada pela expansão de uma frente de chama muito fina que divide o cilindro em duas zonas: à montante da frente de chama fica a zona queimada (ou zona quente) contendo gases de combustão e, à jusante – a zona não queimada (ou zona fria), contendo a mistura ar - combustível. Heywood (1988) e Chun (1989) destacam que a detonação pode ser modelada

como uma reação em cadeia que ocorre na zona fria do cilindro. Esta reação em cadeia é precedida por reações de pré-oxidação causadas pelas elevadas pressões e temperaturas a que a zona fria está submetida em decorrência tanto da combustão na zona quente como do movimento do pistão. As reações de pré-oxidação acontecem a temperaturas bem mais baixas do que as existentes na zona queimada. Além disso, a detonação só ocorrerá se o tempo necessário para a propagação da frente de chama até as paredes do cilindro for superior ao tempo de indução da reação em cadeia. Este, por sua vez, é função da natureza química do combustível e do histórico de pressão e temperatura na zona não queimada. A cinética química das reações em cadeia que levam à detonação foi descrita em detalhes por Westbrook (2000).

2.2 DADOS DE OCTANAGEM DE HIDROCARBONETOS PUROS E DE MISTURAS

A octanagem dos hidrocarbonetos puros depende principalmente de sua estrutura molecular (MIDGLEY, 1920; KETTERING, 1944; ASTM, 1958). Isômeros com características físico-químicas semelhantes podem apresentar resistências muito diferentes à detonação. Isto é bem exemplificado pela diferença entre as octanagens do isooctano (padrão de octanagem igual a 100) e do normal-octano, cuja octanagem MON é -19 (SMITTENBERG *et al.*, 1940).

As octanagens de um grande número de hidrocarbonetos puros foram reportadas na literatura ao longo do tempo. O valor prático dessas bases de dados, no entanto, permaneceu limitado durante muito tempo, principalmente pelo fato de que os combustíveis comerciais usados nos motores de ignição por centelha são, na sua maioria, misturas de muitos hidrocarbonetos com alguns compostos oxigenados, e o limiar de detonação destas misturas não era, em geral, obtido a partir dos limiares de detonação dos seus componentes puros (LOVELL *et al.*, 1938; SANDERS, 1943). A disponibilidade de modelos matemáticos que pudessem ser usados para estimar com razoável precisão a octanagem de uma mistura de hidrocarbonetos a partir de sua composição química e das octanagens dos seus constituintes só se tornaria uma realidade mais tarde, mas já se sabia que este cálculo seria dificultado pela não linearidade das contribuições dos componentes para a octanagem da mistura, o que se deve principalmente à natureza arbitrária da escala inventada por Graham para avaliar a octanagem (KNOP *et al.*, 2014).

A ASTM (1958) publicou os resultados do API (*American Petroleum Institute*) Research Project 45, um estudo que se estendeu de 1938 a 1957, abrangendo o ensaio de 384 hidrocarbonetos puros e mais de 7500 dados individuais de octanagem. Quase 2000 litros de hidrocarbonetos com a pureza molar média de 98% e custo médio de 370 dólares de 1958 por litro foram queimados com o objetivo de gerar dados para desenvolver correlações entre a estrutura molecular e o desempenho antidetonante dos hidrocarbonetos (ASTM, 1958). Em valores atuais, o valor dos reagentes seria 3140 dólares por litro, totalizando um custo de reagentes de 6,28 milhões de dólares.

Ao tempo de sua publicação, os dados do API-45 eram os mais completos e mais precisos sobre as características de detonação dos hidrocarbonetos, o que ainda hoje continua sendo verdadeiro. A incerteza dos dados experimentais de octanagem foi considerada difícil de descrever por causa de várias fontes de erro: a pureza dos componentes, incerteza das medições no motor, conteúdo de peróxidos e halogênios nos reagentes, e peculiaridades da combustão dos hidrocarbonetos aromáticos. Todavia, a principal fonte de erro foi atribuída às medições no motor, uma vez que a maior parte foi baseada em determinações únicas devido ao custo elevado de síntese dos hidrocarbonetos puros. Durante os anos em que os dados estavam sendo coletados, os métodos de avaliação foram se desenvolvendo e mudando, o que acrescenta uma fonte adicional de incerteza aos resultados, além daquela decorrente de eventuais variações nos combustíveis de referência e nos motores de ensaio utilizados. Contudo, determinações das características de um mesmo hidrocarboneto feitas em épocas diferentes e em amostras diferentes, resultaram em diferenças inferiores a 2 unidades de octanagem para combustíveis cuja octanagem estava na faixa das 80 octanas (ASTM, 1958).

Após 19 anos de duração, chegou-se à conclusão de que estudos adicionais de hidrocarbonetos puros não trariam maiores recompensas e o projeto foi descontinuado. Um estudo das características de detonação de misturas de hidrocarbonetos foi então iniciado, esperando estabelecer os princípios fundamentais e os meios para prever as octanagens destas misturas. Assim, dados de octanagem de misturas de hidrocarbonetos puros à proporção de 20% em volume, com misturas de referência primária de octanagem 60 foram reportados pelo projeto API-45 (ASTM, 1958). Ainda no que concerne a misturas de hidrocarbonetos, Smittenberg *et al.* (1940) publicaram, na forma de gráficos, dados de octanagem MON de 60 misturas de 10 hidrocarbonetos parafínicos. Mais recentemente, KNOP *et al.* (2014) publicaram dados de octanagem de misturas ternárias de tolueno, isooctano e n-heptano. Em um estudo patrocinado pelo governo australiano, Foong *et al.* (2014) analisaram o efeito da adição de etanol, em

proporções volumétricas que variavam entre 0 e 100%, sobre as octanagens RON e MON de 160 misturas de isooctano, normal-heptano e tolueno. Não encontramos, na literatura que estava ao nosso alcance, dados de octanagens de misturas de olefinas ou cicloparafinas com parafinas.

Smittenberg *et al.* (1940) também publicaram dados de taxas de compressão críticas de combustíveis de referência primária, medidas pelo método ASTM D-357 (MON). Posteriormente, Brooks (1942) publicou dados de taxas de compressão críticas de combustíveis de referência primária para diversos valores de pressão atmosférica, medidas pelos métodos ASTM D-357 (MON) e ASTM D-908 (RON). Cumpre ressaltar que as normas ASTM-D-2699 (RON) e ASTM D-2700 (MON) apresentam tabelas guia de alturas do cabeçote do motor CFR em função da octanagem, a partir das quais as taxas críticas de compressão correspondentes podem ser calculadas.

2.3 MODELOS DE CINÉTICA DE COMBUSTÃO E DETONAÇÃO

Vários modelos de cinética das reações de combustão de hidrocarbonetos puros presentes na gasolina (hidrocarbonetos com 5 a 9 átomos de carbono por molécula, também denominados de hidrocarbonetos C5 a C9) foram desenvolvidos nas últimas décadas. Uma revisão do estado da arte tanto de modelos de cinética detalhada para a oxidação, ignição e combustão de hidrocarbonetos puros, como dos experimentos usados para validá-los foi apresentada por Simmie (2003). Esta revisão abrangeu modelos para alcanos lineares e cíclicos, para olefinas e para hidrocarbonetos aromáticos. Já para o caso de misturas substitutas de gasolinas (*surrogate gasolines*), alguns modelos foram reportados na literatura (PITZ *et al.*, 2007), embora estejam disponíveis apenas para um número limitado de misturas.

Liu e Chen (2009) usaram um modelo zero-dimensional de três zonas acoplado a um modelo de cinética química reduzida para simular a detonação de um motor de combustão interna de ciclo Otto operando com uma mistura de isooctano e normal-heptano. O modelo reduzido utilizado foi o de Tanaka, cujos parâmetros foram ajustados para reproduzir resultados experimentais.

Trijselaar (2012) mostrou que é possível simular com adequada precisão a pressão no interior do cilindro de um motor de ignição por centelha movido a gás natural, utilizando um modelo zero dimensional de duas zonas, juntamente com um modelo de cinética química detalhada. O modelo de cinética química de Trijselaar descrevia a combustão de

hidrocarbonetos até o C3 e foi usado para simular o ciclo de trabalho de um motor alimentado com gás natural.

Uma ampla compilação dos principais mecanismos de reação que descrevem a formação de alguns agentes poluentes como alcenos, dienos, aromáticos e nano partículas de fuligem, pode ser encontrada no trabalho de Leclerc *et al.* (2013).

2.4 DESCRIÇÃO DOS MODELOS DE COMBUSTÃO E DETONAÇÃO ADOTADOS NESTE TRABALHO

O modelo de combustão usado neste trabalho é o de duas zonas, o qual foi desenvolvido tendo como base a descrição apresentada por Benson *et al.* (1975). Neste modelo admite-se que o fluido de trabalho apresenta duas regiões: uma contendo apenas produtos de combustão (chamada de zona quente) e outra contendo a mistura não queimada (chamada de zona fria). Os dados de entrada deste modelo são a composição do combustível, a taxa de compressão, a geometria do mecanismo biela manivela, a temperatura no coletor de admissão e o perfil temporal da fração de massa queimada no interior do cilindro. Já os dados de saída são os perfis de temperatura e pressão.

O modelo de detonação considera que as reações de pré-oxidação que ocorrem na zona fria do fluido de trabalho provocam o acúmulo de agente detonante (peróxido de hidrogênio), o qual ao atingir uma concentração crítica irá dar origem à detonação. O mecanismo cinético das reações de pré-oxidação deve ser tão simplificado quanto possível e, portanto, deve conter o número mínimo de passos de reação. Todavia, ele deve também permitir avaliar a taxa de formação de agente detonante com a precisão requerida.

Na metodologia de previsão da detonação que será apresentada no Capítulo 3 considera-se que, para descrever a interação entre o combustível e o oxigênio do ar durante as reações de pré-oxidação que ocorrem na zona fria do fluido de trabalho, apenas esta etapa de reação deve ser suficiente. Para isto, os parâmetros da equação que descreve a cinética química desta reação devem ser ajustados de forma a prever adequadamente a detonação de misturas de combustíveis de referência primários, cuja octanagem é conhecida. Os dados de entrada do modelo de cinética de pré-oxidação são os perfis de temperatura e pressão e a concentração de espécies na zona não queimada do cilindro. Como resultado, o modelo fornece a taxa de formação de agente detonante, cuja integral determina a ocorrência ou não de detonação.

Tendo em vista que tanto o avanço de ignição como a taxa de compressão crítica são definidos pelas normas ASTM D-2699 e D-2700 (métodos RON e MON, respectivamente), é possível usar esses valores para simular o funcionamento do motor CFR alimentado com misturas de isooctano e n-heptano (combustíveis de referência), cujas octanagens são conhecidas a priori, pois são iguais à fração volumétrica de isooctano. Dessa maneira pode-se obter os perfis temporais de pressão e temperatura no cilindro, bem como a concentração instantânea de agente detonante. A partir daí a octanagem de qualquer outro combustível pode ser estimada, pela comparação da cinética de suas reações de pré-oxidação com a dos combustíveis que têm octanagem conhecida.

Com as considerações acima apresentadas, na metodologia proposta neste trabalho, a combustão e as reações de pré-oxidação dos hidrocarbonetos são descritas por um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) de primeira ordem. Este sistema é simplificado de forma a permitir a sua solução analítica, dispensando o uso de métodos numéricos. Isto é possível porque a taxa de formação de agente detonante é descrita por uma equação diferencial ordinária de 1ª ordem que admite uma solução analítica. Contudo esta solução exata é bastante complexa, e por isso é aproximada por uma função mais simples, usando técnicas de análise de regressão, na metodologia de cálculo proposta neste trabalho.

2.5 REGRAS DE MISTURA PARA OCTANAGEM

Considerando-se a definição da escala de octanagem inventada por Graham, uma regra de mistura baseada na ponderação das octanagens dos componentes pela fração volumétrica dos constituintes líquidos, conforme descrito pelo modelo linear de mistura representado na Equação 2.1, é válida para misturas de hidrocarbonetos primários de referência (isooctano e n-heptano):

$$ON = \sum_{i=1}^n v_i ON_i \quad (2.1)$$

onde ON é a octanagem da mistura, ON_i é a octanagem de um componente da mistura, v_i é a fração volumétrica do componente na mistura líquida, e n o número total de componentes na mistura (no caso de uma mistura de padrões primários de referência, $n = 2$). Entretanto, a mesma regra não é válida para misturas formadas por outros componentes, já que a octanagem não é

uma propriedade aditiva (KNOP, 2014). A Figura 2-1 ilustra este fato, usando o exemplo de misturas de etanol com gasolinas de diversas origens. Se a regra descrita pela Equação 2.1 fosse válida para esta mistura, a octanagem iria variar linearmente com a fração volumétrica de etanol líquido. Entretanto, os valores experimentais de octanagem medidos por dois diferentes laboratórios e reproduzidos nesta figura mostram que esta dependência não é linear.

Anderson *et al.* (2012) observaram que enquanto uma regra de mistura que utiliza a fração volumétrica do componente líquido como fator de ponderação apresenta forte não linearidade, a substituição desse fator de ponderação pela fração molar do componente (Equação 2.2) diminui consideravelmente esta não linearidade, conforme mostrado na Figura 2-2 para o caso de misturas de gasolinas com etanol. Isto se deve a que os combustíveis reagem

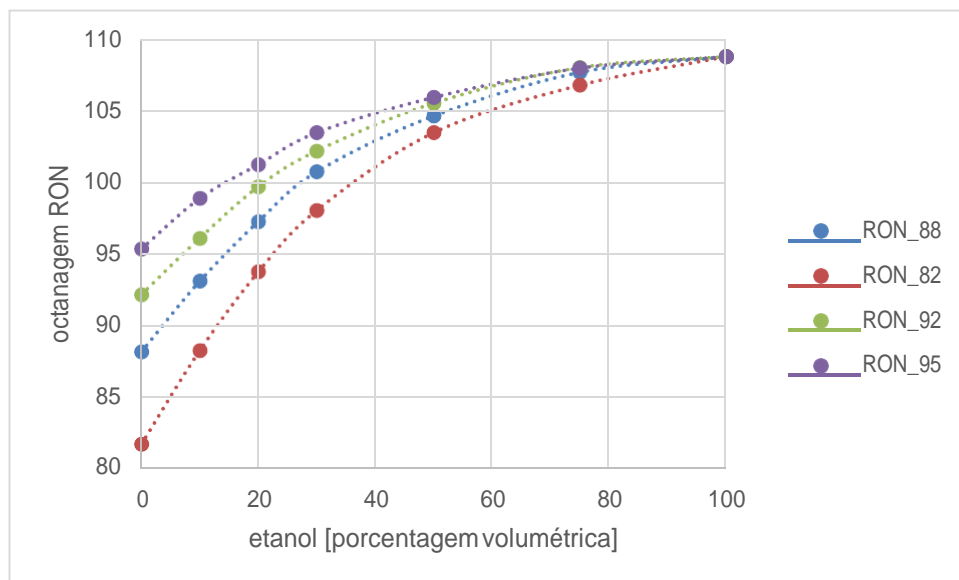


Figura 2-1: Octanagem RON de misturas de etanol com diferentes gasolinas em base volumétrica
Fonte: Anderson (2012)

com o oxigênio do ar na fase gasosa e não na fase líquida e, por isso, o seu comportamento é mais bem descrito pelas concentrações gasosas do que pelas frações volumétricas dos componentes líquidos (KNOP, 2014).

$$ON = \sum_{i=1}^n x_i ON_i \quad (2.2)$$

onde x_i é a fração molar da i ésima espécie.

A Figura 2-3 mostra o desvio existente entre os valores experimentais de octanagem RON e aqueles previstos pelo modelo linear que usa ponderação pela fração molar.

Devido ao fato que as regras de mistura lineares não conseguem reproduzir o comportamento real das curvas de octanagem, gerando erros que são tanto maiores quanto mais diferentes forem os componentes na sua natureza química, surge a necessidade de utilizar regras empíricas não lineares que incluam parâmetros de ajuste, sendo que, em geral, para obter modelos mais precisos, maior deve ser o número desses parâmetros.

Alguns poucos modelos empíricos que permitem estimar a octanagem de uma mistura a partir de sua composição e das octanagens de seus componentes foram reportados na literatura. Dentre eles, o mais completo é aquele proposto por Ghosh *et al.* (2006), que analisaram cromatogramas de 1.471 gasolinas diferentes e identificaram a contribuição de 57

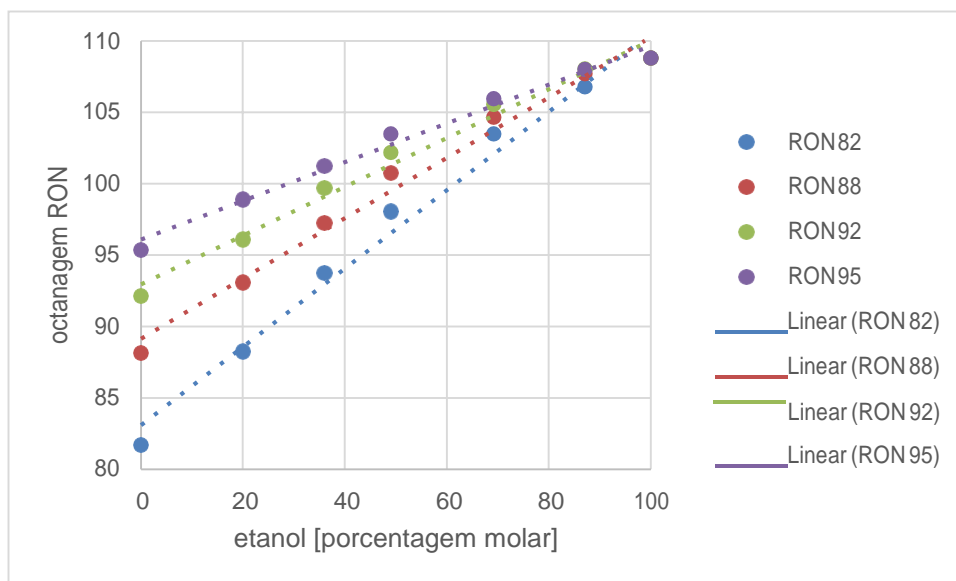


Figura 2-2: Octanagem RON de misturas de diversas gasolinas com etanol, em função da fração molar de etanol.

Fonte: Anderson (2012).

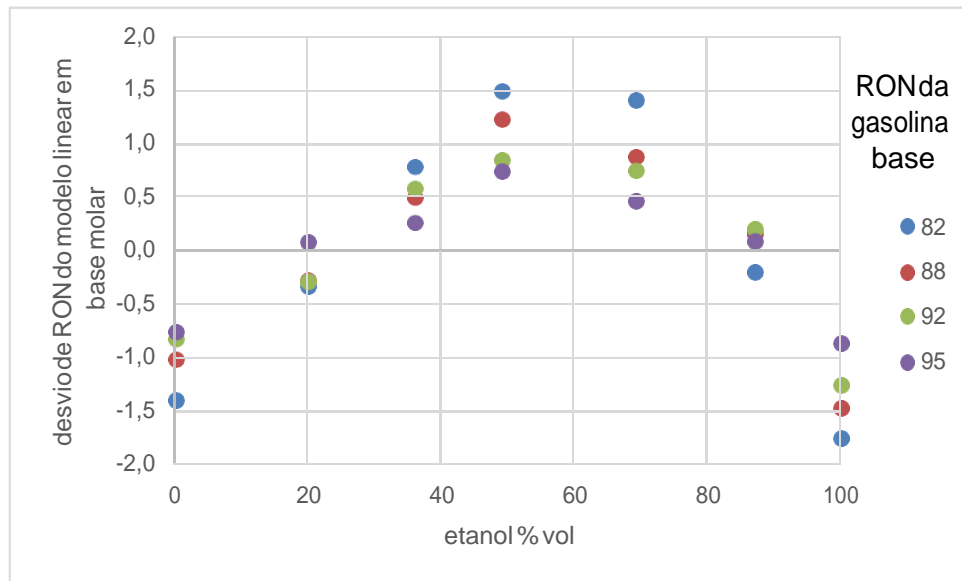


Figura 2-3: Desvios dos dados experimentais de RON em relação ao modelo de mistura linear em base molar.

Fonte: Anderson (2012)

grupos de hidrocarbonetos, bem como as interações entre dois pares de famílias de hidrocarbonetos: parafínicos e naftênicos, e parafínicos e olefínicos. A regra não linear de mistura proposta por esses autores é uma função racional de primeiro grau das octanagens dos componentes líquidos, ponderadas por suas frações volumétricas e parâmetros de ajuste, sendo descrita pela seguinte equação:

$$ON = \frac{\sum_{i=1}^n v_i \beta_i ON_i}{\sum_{i=1}^n v_i \beta_i} \quad (2.3)$$

onde β_i representa o parâmetro de ajuste do componente i .

Para verificar a precisão da regra de mistura dada pela Equação 2.3, ela foi usada aqui para ajustar os dados experimentais reportados por Anderson (2012). Para isto, o etanol foi caracterizado com um parâmetro de ajuste unitário e octanagem RON de 108,8. Já para as gasolinas, tanto os parâmetros β_i como as octanagens RON foram determinados por análise de regressão. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 2-4 e na Tabela 2-1. Note-se que a regra de mistura de Ghosh (2006) foi capaz de descrever adequadamente a não linearidade das curvas de octanagem da mistura (Figura 2-4) e que as octanagens das gasolinas, calculadas por regressão se aproximaram bastante dos valores experimentais correspondentes (Tabela 2-1). Entretanto, apesar de fornecer resultados bastante precisos, esta regra é baseada somente em

considerações empíricas e os valores dos parâmetros β foram publicados apenas parcialmente, sob a alegação de preservação de direitos de propriedade intelectual.

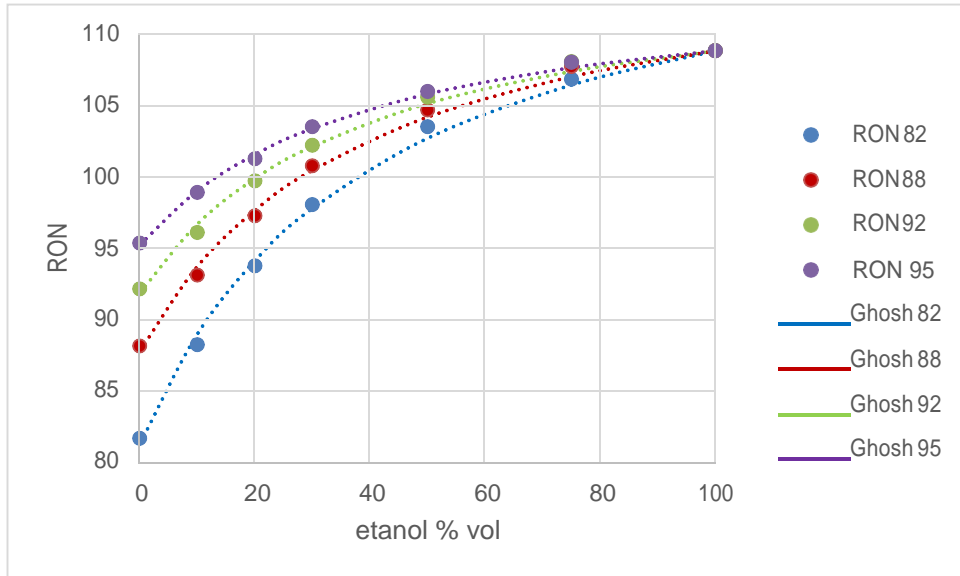


Figura 2-4: Dados experimentais de RON de Anderson (2012) ajustados pela regra de mistura de Ghosh (2006).

Fonte: o autor

Tabela 2-1: Parâmetros da regra de mistura de Ghosh correspondentes aos dados experimentais de Anderson (2012).

Parâmetro	Combustível				
	RON 82	RON 88	RON 92	RON 95	Etanol
RON Ghosh	81,3	87,8	91,9	95,2	108,8
β	0,287	0,284	0,280	0,288	1,000

Fonte: O autor

O limite da regra de Ghosh quando todos os parâmetros β tendem à unidade é a regra de mistura linear em base volumétrica de Edgar (1927) (Equação 2.1). Desta forma, a não linearidade da característica de mistura de um componente é representada pelo afastamento do seu parâmetro β da unidade. Quanto maior o parâmetro β , mais o componente influencia a octanagem da mistura em relação ao que seria previsto por uma regra linear em base volumétrica. A Figura 2-5 mostra o efeito do parâmetro β de um componente de octanagem 100 sobre a octanagem de sua mistura binária com n-heptano, cujo parâmetro β é 1 e cuja octanagem é zero, pela definição da escala de Edgar.

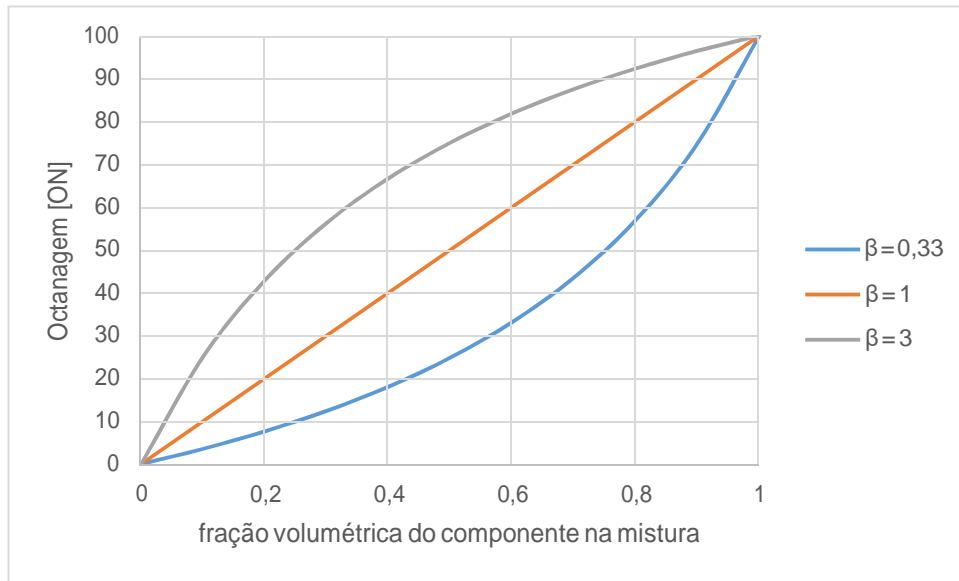


Figura 2-5: Efeito do parâmetro β sobre a linearidade da mistura de octanagem

Fonte: o autor

SANDERS (1943) propôs uma regra não linear para o cálculo da taxa de compressão crítica r_{cc} de uma mistura de combustíveis. A regra de mistura proposta por ele é uma função racional de primeiro grau das taxas de compressão críticas dos componentes líquidos, ponderadas por suas frações mássicas e parâmetros de ajuste:

$$r_{cc} = \frac{\sum x_i \beta_i r_{cci}}{\sum x_i \beta_i} \quad (2.4)$$

Nesta equação x_i , r_{cci} e β_i representam, respectivamente, a fração mássica, a taxa de compressão crítica e o parâmetro de ajuste do componente i .

Baseando-se nos dados experimentais reportados por Smittenberg *et al.* (1940), Sanders propôs a seguinte função para descrever a relação entre a taxa de compressão crítica e a octanagem MON:

$$r_{cc} = \frac{123}{125 - MON} + 3.3 \quad (2.5)$$

Esta equação corresponde a uma hipérbole equilátera, assintótica a $r_{cc} = 3,3$ e $MON = 125$, e foi obtida pela resolução do seguinte sistema de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} MON = \frac{1.369 - H}{1.954 - H} 178 \\ r_{cc} = \frac{4.5 + H}{H} \end{array} \right\} \quad (2.6)$$

A primeira equação do sistema (2.6) é empírica, proposta por Smittenberg *et al.* para ajustar os dados experimentais de altura crítica do cilindro H (polegadas) em função da octanagem MON, enquanto a segunda é uma relação geométrica que expressa a taxa de compressão do motor CFR em função da altura do cilindro.

Baseado nos dados experimentais de Brooks (1942), Sanders (1943) também propôs uma função para descrever a relação entre a taxa de compressão crítica e a octanagem RON.

$$r_{cc} = \frac{78.3}{120 - RON} + 4.2 \quad (2.7)$$

sendo que as assíntotas da hipérbole representada por esta equação são 4,2 e 120. Sanders concluiu que as assíntotas da hipérbole que descreve a relação entre a taxa de compressão crítica e a octanagem da mistura dependem das condições de operação do motor CFR. As funções inversas das equações (2.5) e (2.7) são, respectivamente:

$$MON = 125 - \frac{123}{r_{cc} - 3.3} \quad (2.8)$$

$$RON = 120 + \frac{783}{4.2 - r_{cc}} \quad (2.9)$$

A Figura 2-6 e a Figura 2-7 mostram as relações existentes entre as octanagens RON, MON e a taxa de compressão crítica.

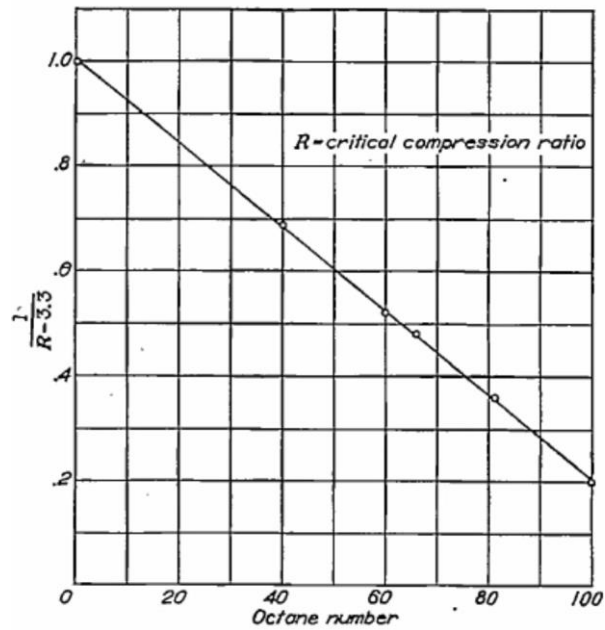


Figura 2-6: Relação entre taxa de compressão crítica e octanagem MON
 Fonte: Sanders (1943)

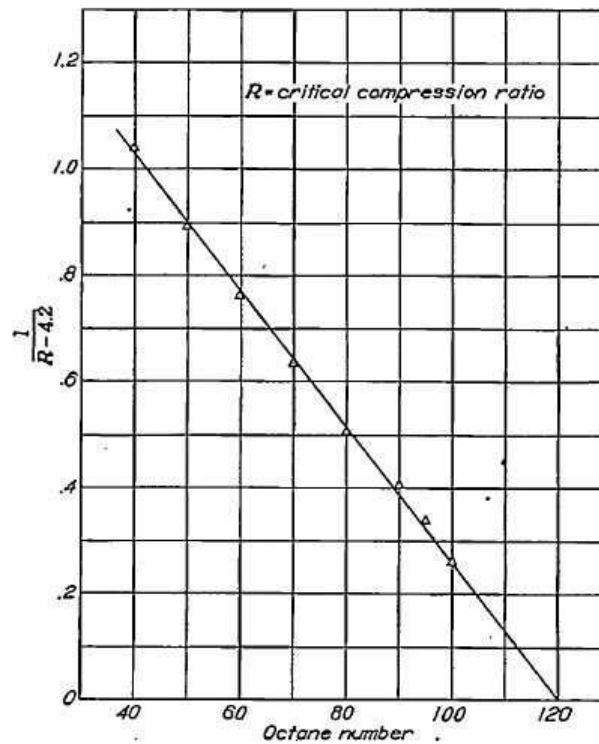


Figura 2-7: Relação entre taxa de compressão crítica e octanagem RON
 Fonte: Sanders (1943)

Embora a equação proposta por Sanders se ajuste bem aos dados experimentais de Brooks no intervalo de octanagem compreendido entre 40 e 100, ela não leva em consideração

as tabelas guia da ASTM que correlacionam os valores de octanagem acima de 100 com as alturas do cilindro e as taxas de compressão crítica correspondentes.

Conforme pode ser visto na Equação 5, Sanders escolheu a fração mássica como grandeza fundamental de seu modelo de mistura de octanagem, mas se tivesse escolhido a fração volumétrica ou molar a estrutura da equação permaneceria a mesma, mudando apenas o valor dos coeficientes β_i . Isto ocorre porque as frações molares podem ser expressas em função das frações mássicas ou volumétricas, pelas equações

$$y_i = \frac{\frac{x_i}{mw_i}}{\sum \frac{x_i}{mw_i}} \quad (2.10)$$

$$v_i = \frac{\frac{d_i}{mw_i}}{\sum \frac{d_i}{mw_i}} \quad (2.11)$$

onde y_i é a fração molar, d_i é a densidade, mw_i é a massa molecular e x_i, v_i são respectivamente a fração mássica e a fração volumétrica do i ésimo componente na mistura.

Da mesma forma como foi feito com o modelo de Ghosh, a precisão do modelo de Sanders foi avaliada neste trabalho ajustando-se os dados experimentais reportados por Anderson. Para isto, atribuiu-se valor unitário ao parâmetro β do etanol, enquanto os parâmetros β das gasolinas foram determinados por análise de regressão. Além disso, a octanagem RON do etanol foi considerada igual a 108,8, enquanto as octanagens das gasolinas foram determinadas por análise de regressão. A Figura 2-8 e a Tabela 2-2 mostram os resultados deste ajuste. Note-se que a regra de mistura de Sanders descreve corretamente tanto as taxas de compressão críticas dos compostos ou correntes puras (valores r_{cc} da Tabela 2-2) como também a não linearidade das curvas (Figura 2-8).

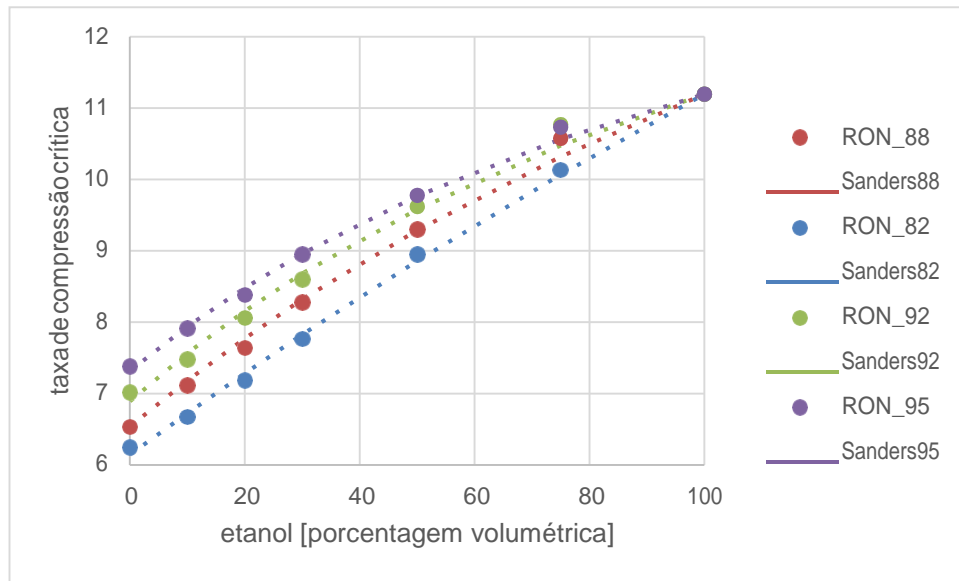


Figura 2-8: Ajuste dos dados experimentais de RON de Anderson (2012) pela regra de mistura de Sanders (1943)

Fonte: O autor

Tabela 2-2: Parâmetros da regra de mistura de Sanders correspondentes aos dados experimentais de Anderson (2012)

Parâmetro	Combustível				Etanol
	RON 82	RON 88	RON 92	RON 95	
r_{cc}	6,143	6,535	6,890	7,315	11,19
β	0,861	0,693	0,601	0,583	1,000

Fonte: O autor

Nota-se também que a relação existente entre a taxa de compressão crítica e a fração volumétrica de etanol (Figura 2-8) é mais próxima da linearidade do que a relação entre a octanagem e a fração volumétrica de etanol na mistura líquida (Figura 2-4), o que é evidenciado também pelos parâmetros β mais próximos de 1 na Tabela 2-2 (em comparação com os parâmetros β da Tabela 2-1).

A Figura 2-9 e a Figura 2-10 mostram que os parâmetros β do modelo de Sanders são funções da octanagem RON e da natureza química dos combustíveis, enquanto os parâmetros β do modelo de Ghosh diferem significativamente da unidade, mas são funções apenas da natureza química dos combustíveis.

O ajuste de dados experimentais pela regra de mistura proposta por Sanders resulta em parâmetros β_i que dependem da octanagem de componentes de mesma natureza química porque, contrariando uma das hipóteses adotadas por Sanders no desenvolvimento desta regra,

a quantidade de agente detonante gerada pelas reações de pré-oxidação do combustível não varia linearmente com a sua taxa de compressão crítica.

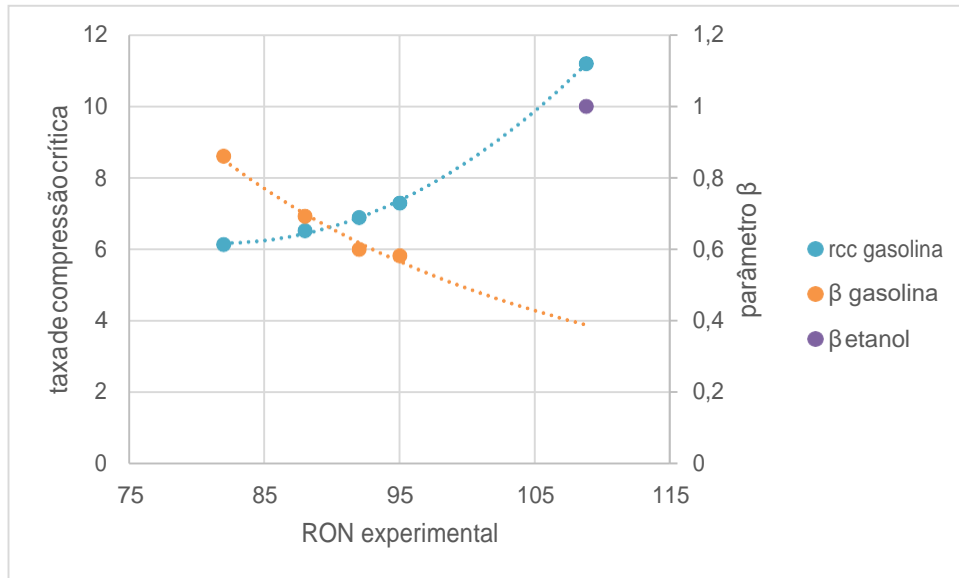


Figura 2-9: Parâmetros β da regra de mistura de Sanders, em função das octanagens RON.
Fonte: O autor

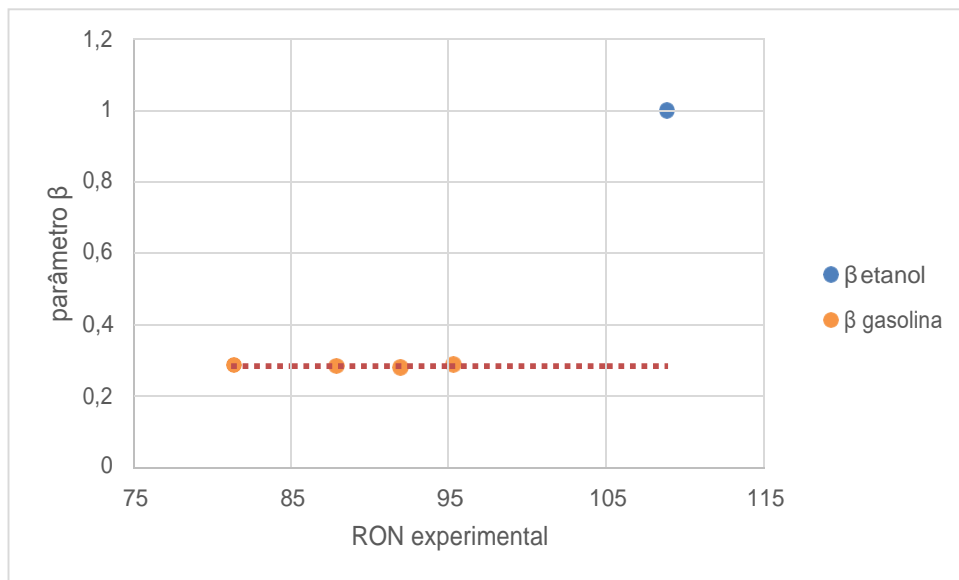


Figura 2-10: Parâmetros β da regra de mistura de Ghosh, em função das octanagens RON.
Fonte: o autor

A Figura 2-11 mostra os valores dos parâmetros β das regras de Sanders e Ghosh, para componentes com característica linear de mistura em função da octanagem. O valor unitário foi atribuído arbitrariamente ao parâmetro β do componente cuja octanagem é 100. Nota-se que o

parâmetro β de Ghosh é uma função constante, enquanto o parâmetro β de Sanders é uma função linear da octanagem, para componentes cuja característica de mistura com o isooctano é linear.

As duas regras são capazes de representar de forma exata a octanagem de um combustível de referência primário, mas, enquanto na regra de Ghosh os parâmetros β do n- heptano e do isooctano são iguais e unitários, na regra de Sanders o parâmetro β do isooctano é 1 e o β do n-heptano é 5 (MON) ou 6 (RON).

A independência entre os parâmetros β e a octanagem dos componentes torna a aplicação da regra de Ghosh mais prática do que a de Sanders, embora esta se baseie nas grandezas físicas que influenciam a detonação enquanto aquela é de natureza empírica.

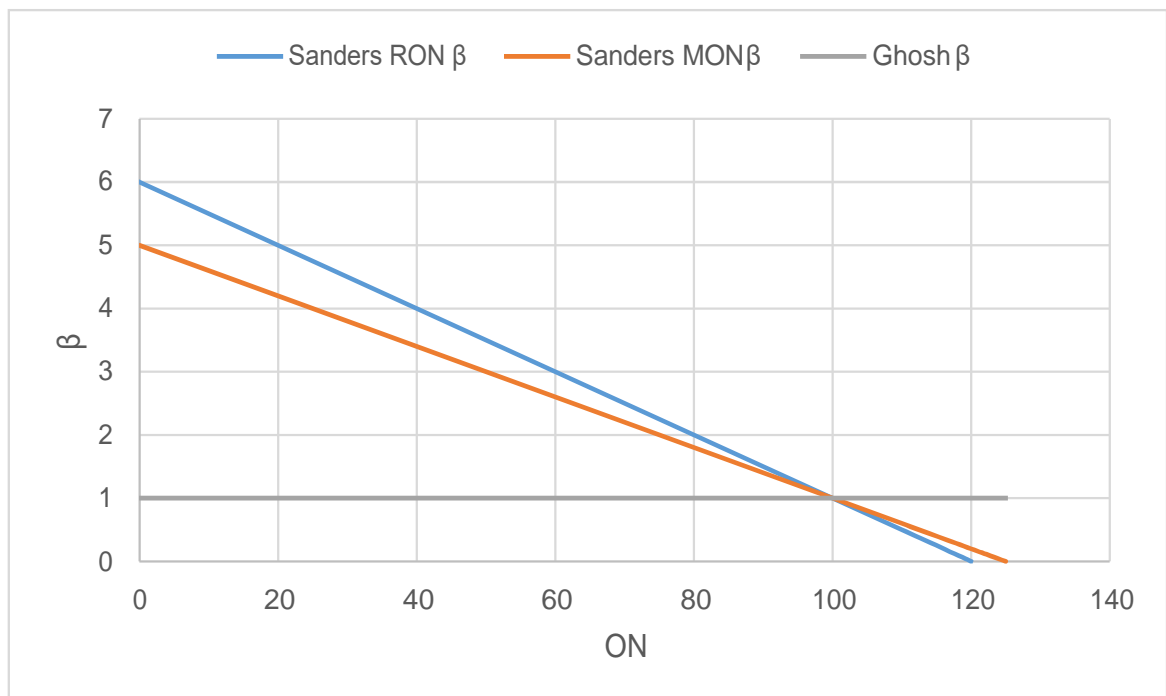


Figura 2-11: Parâmetros β das regras de Sanders e Ghosh em função da octanagem dos componentes cuja característica de mistura com o isooctano é linear.

Fonte: o autor

2.6 CONCLUSÃO

As Figuras de 2.1 a 2.4 mostram que para calcular a octanagem de uma mistura, não é possível usar uma função linear das octanagens dos componentes, ponderada apenas pelas suas frações volumétricas ou molares.

Uma função racional de primeiro grau das octanagens dos componentes ponderada por suas frações volumétricas e parâmetros de ajuste, como proposta por Ghosh (Equação 2.3) é capaz de se ajustar aos dados experimentais de forma precisa, pois seu valor de saída tem a propriedade intrínseca de tender à octanagem de cada componente puro da mistura quando sua fração volumétrica tende a 1. A cada componente correspondem dois parâmetros: um é sua octanagem ON_i , outro é o parâmetro β_i , que quantifica a influência deste componente sobre a octanagem da mistura em relação a um componente tomado como padrão. Quanto maior o afastamento da unidade do parâmetro β de um componente, maior a contribuição desse componente para o comportamento não linear da octanagem das misturas. Os valores de β das gasolinas próximos a 0,28 obtidos no exemplo apresentado na Tabela 2-1 da seção 2.5 indicam que o comportamento da octanagem das misturas de gasolina e etanol está longe de ser linear em base volumétrica, e que a precisão dos resultados é muito sensível ao valor dos parâmetros β . Cumpre enfatizar que os parâmetros β do modelo de Ghosh foram determinados de forma puramente empírica e publicados apenas parcialmente, o que dificulta em muito a utilização deste modelo, pois exige sua determinação prévia a partir do ajuste de dados experimentais.

Uma regra de mistura semelhante à proposta por Sanders (1943), descrevendo a taxa de compressão crítica ao invés da octanagem da mistura como uma função racional de primeiro grau das taxas de compressão críticas de seus componentes ponderadas por suas frações volumétricas e parâmetros de ajuste, também é capaz de se ajustar aos dados experimentais e resulta em valores de β mais próximos de 1 do que a regra proposta por Ghosh. Isto mostra que o comportamento da taxa de compressão crítica da mistura é mais bem descrito por uma função linear das frações volumétricas dos componentes, do que o comportamento da octanagem.

Entretanto, os parâmetros β da regra de Sanders variam com a octanagem dos componentes e a contribuição dos componentes com octanagens acima de 100 para a taxa de compressão crítica da mistura não é corretamente descrita, pois os dados experimentais utilizados por ele para ajustar os parâmetros da função que relaciona a taxa de compressão crítica à octanagem estavam limitados ao intervalo $[0, 100]$ correspondente aos padrões de referência primários. Os valores de octanagem maiores do que 100 foram definidos posteriormente pela ASTM, em função do teor de chumbo tetraetila acrescentado ao padrão de isoctano.

As deficiências dos modelos de Ghosh e Sanders acima apontadas constituem a justificativa para a procura de uma regra de mistura que atenda às seguintes características:

- Que seja mais linear e, portanto, menos sensível aos parâmetros de ajuste;
- Que a determinação dos parâmetros de ajuste esteja guiada por considerações teóricas fundamentais;
- Que seja aplicável a misturas com octanagens superiores a 100;
- Que permita estimar a octanagem de misturas contendo hidrocarbonetos das mais variadas famílias.

3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO CINÉTICO DE MISTURA

Uma regra de mistura de octanagem é uma necessidade prática para diversas finalidades, como, por exemplo, para a mistura de correntes de refinaria durante a formulação de gasolinas, o projeto de gasolinas de referência ou de combustíveis especiais (YUNUSA *et al.*, 2014). Entretanto, as normas ASTM D-2699 e D-2700, que definem o procedimento de avaliação da octanagem do combustível, não incluem uma regra que possibilite o cálculo da octanagem de misturas de hidrocarbonetos a partir das octanagens dos seus componentes puros. As octanagens são determinadas por meio de experimentos em que se compara o comportamento do combustível de interesse com o de misturas de referência primárias (isooctano e n-heptano), cujas octanagens são definidas pela Equação (2.1). Entretanto, a regra de mistura baseada na ponderação das octanagens dos componentes pelas correspondentes frações volumétricas na mistura líquida só é válida para o caso de misturas de referência primárias (KNOP, 2014).

Existem na literatura algumas regras de cálculo de octanagem baseadas nas octanagens dos componentes individuais da mistura. Elas são, em geral, modelos empíricos já que não são obtidos através de deduções que envolvam leis fundamentais; e fornecem bons resultados apenas para uma limitada faixa de composições. Tais regras empíricas incluem tantos parâmetros de ajuste como componentes puros há na mistura, e a determinação desses parâmetros é feita através de análise regressional. Para isto, faz-se necessário conhecer ao menos a octanagem de cada componente e, além disso, as octanagens de um número de misturas igual ou maior do que o número de componentes. Assim, como os hidrocarbonetos presentes na gasolina são muitos – podem chegar às centenas – torna-se necessário dispor de uma grande base de dados experimentais para que seja possível determinar todos os parâmetros de ajuste.

Neste capítulo apresenta-se uma alternativa a esta metodologia, a qual visa a obter o modelo de octanagem de misturas a partir de conceitos fundamentais da Física e da Química. Se realizado criteriosamente, tal procedimento deverá ser capaz de representar adequadamente o comportamento real do combustível e gerar resultados em um domínio mais amplo que o dos modelos empíricos, cuja validade sempre estará restrita ao conjunto de dados experimentais usados para determinar os parâmetros de ajuste.

3.1 ABORDAGEM METODOLÓGICA

Durante o desenvolvimento do modelo aqui apresentado procurou-se atender às recomendações reportadas por Stiesch (2006), de forma a conferir a este modelo as seguintes características:

1. Ser formalmente correto, ou seja, livre de inconsistências físicas e matemáticas;
2. Descrever o fenômeno de forma tão fidedigna quanto possível;
3. Ser passível de solução matemática;
4. Ter custo computacional razoável para o contexto em que será utilizado. Isto implica em que o modelo deva ser tão simples quanto possível e, ao mesmo tempo, não mais complexo do que o necessário. No caso específico deste trabalho, o modelo de mistura deve permitir sua utilização numa planilha de cálculo, para que seja útil no ambiente de trabalho de uma refinaria.

Tendo em mente estas recomendações, apresenta-se neste capítulo o desenvolvimento de um modelo de mistura na forma de um sistema de equações matemáticas o qual foi concebido a partir de conceitos fundamentais que são tipicamente usados tanto no estudo da cinética das reações químicas como na análise termodinâmica de sistemas de engenharia. O modelo destina-se a avaliar a octanagem do combustível de interesse, a partir de sua composição química e das octanagens de cada um de seus componentes. Para elaborar o modelo e utilizar nele parâmetros e tendências que reflitam a realidade de forma confiável, foi preciso simular o comportamento do fluido de trabalho que se encontra no cilindro do motor CFR, a fim de levar em conta os seguintes fatores:

1. A resistência à oxidação dos componentes da mistura combustível, representada por suas octanagens;
2. A taxa de compressão do motor;
3. A taxa de queima do combustível;
4. Os processos termodinâmicos realizados pela mistura fresca ar - combustível, os quais serão aqui representados como processos politrópicos.

As seguintes etapas foram vencidas durante a concepção do modelo:

1. Identificação das grandezas físico-químicas que influenciam a detonação;
2. Modelamento matemático dos fenômenos envolvidos na detonação, a partir de leis fundamentais da Física e da Química;

3. Simplificação do modelo matemático;
4. Solução das equações que formam o modelo matemático;
5. Obtenção da regra de mistura de octanagem;
6. Validação desta regra pela comparação dos resultados por ela previstos e os correspondentes valores experimentais.

3.2 HIPÓTESES

Os fenômenos envolvidos no processo de combustão que ocorre nos motores de combustão interna são extremamente complexos. Esta complexidade está associada principalmente ao fato que a combustão ocorre em uma cavidade confinada entre paredes móveis e de geometrias complicadas, onde as propriedades termodinâmicas e hidrodinâmicas do fluido de trabalho variam intensamente no tempo e no espaço e, em alguns casos, caoticamente, dado o alto grau de turbulência. Diante de tal complexidade, torna-se absolutamente necessário recorrer ao auxílio de hipóteses simplificadoras, capazes de tornar viável a modelagem desses fenômenos. No caso do presente trabalho, cujo objetivo reside na elaboração de uma regra de mistura que permita avaliar as características antidetonantes do combustível, tal como elas são percebidas durante os ensaios padronizados no motor CFR, a abordagem não poderia ser diferente. Ainda mais quando se pretende que o modelo demande reduzido esforço computacional, de forma que possa ser utilizado no ambiente de trabalho de uma refinaria.

Na presente seção serão apresentadas as hipóteses formuladas e adotadas por outros autores que trabalharam no desenvolvimento de regras de mistura de octanagem ou no estudo da cinética química das reações associadas à detonação. Além disso, como a simulação do processo de combustão no motor CFR é instrumental para o desenvolvimento da regra de mistura de octanagem, serão também apresentadas aqui as hipóteses inerentes aos modelos que serão utilizados para este fim.

3.2.1 Hipóteses de Sanders

A regra de mistura de SANDERS (1943) é uma das mais antigas reportadas na literatura. Ela permite estimar a taxa de compressão crítica para uma mistura de hidrocarbonetos e, a partir deste valor, é possível obter as octanagens RON e MON da mistura. Ao deduzir esta regra de mistura, Sanders postulou as seguintes premissas:

- 1 A detonação ocorre quando algum produto intermediário da combustão (chamado de agente detonante) entra em reação. O agente detonante e as reações das quais ele participa são as mesmas para qualquer hidrocarboneto puro ou mistura de hidrocarbonetos;
- 2 A detonação ocorre quando a concentração deste agente detonante atinge um valor determinado (concentração crítica);
- 3 A contribuição de cada componente da mistura combustível para a produção total de agente detonante é diretamente proporcional à fração mássica que o componente tem na mistura combustível (x_i);
- 4 A concentração de agente detonante depende da estrutura molecular do combustível;
- 5 Durante os ensaios de octanagem, para uma mesma taxa de compressão, a queima de qualquer hidrocarboneto puro ou mistura de hidrocarbonetos produzirá a mesma variação de temperatura dos gases que se encontram no cilindro do motor;
- 6 O fator de proporcionalidade mencionado no item 3 depende da taxa de compressão do motor (r_c), e esta dependência é linear. Assim, a concentração de agente detonante produzida por um único componente (ρ_i), resulta

$$\rho_i = (\alpha_i + \beta_i r_c) x_i$$
 onde α_i, β_i são constantes características do componente i da mistura combustível, e seus valores dependem das condições de operação do motor;
- 7 A concentração total de agente detonante é obtida somando-se as contribuições de todos os componentes da mistura combustível.

Cumpramos ressaltar que as sentenças 3 e 4 são uma maneira de afirmar que a formação de agente detonante obedece às leis da cinética química (GARDINER, 1969; TURNS, 2000). Entretanto, a dependência funcional mencionada no item 6 foi escolhida arbitrariamente e sem apresentar um formalismo mais fundamental. Como justificativa para esta escolha Sanders

alegou que ela possibilita o desenvolvimento de uma equação de mistura simples e suficientemente precisa. A seguinte equação expressa a regra de mistura de Sanders:

$$r_{cr} = \frac{\sum p_i \cdot r_{i,cr} \cdot s_i}{\sum p_i \cdot s_i} \quad (3.1)$$

Nesta equação r_{cr} é a taxa de compressão crítica da mistura combustível, enquanto $r_{i,cr}$ é a taxa de compressão crítica do componente i , a qual é determinada ensaiando-se este componente individualmente (puro) no motor CFR. A taxa crítica de compressão está relacionada com as octanagens MON e RON através das seguintes equações (SANDERS, 1943):

$$(r_{cr} - 3,3)(125 - \text{MON}) = 123 \quad (3.2)$$

$$(r_{cr} - 4,2)(120 - \text{RON}) = 78,3 \quad (3.3)$$

3.2.2 Hipóteses de Heywood e Westbrook

Misturas de hidrocarbonetos e oxigênio reagem muito lentamente a temperaturas abaixo de 200°C; à medida que a temperatura aumenta, uma variedade de compostos oxigenados começa a se formar. À medida que a temperatura aumenta, CO e H₂O começam a predominar nos produtos e H₂O₂ (peróxido de hidrogênio), CH₂O (formaldeído), CO₂ e outros compostos começam a aparecer. Entre 300°C e 400°C surge uma luz fraca, seguida por uma ou mais chamas azuladas que atravessam o reator. Estas emissões de luz são as chamas frias, que podem dar origem a uma explosão (GLASSMANN, 2008).

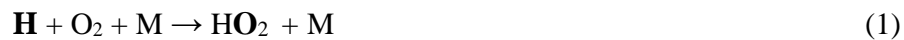
Heywood (1988) e Westbrook (2000) identificaram o agente detonante proposto por Sanders como sendo o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), e descreveram as reações das que este composto participa como precursor da detonação nos motores. Eles também demonstraram que a velocidade da reação que controla a formação do peróxido de hidrogênio é uma função da estrutura molecular do combustível.

Levando em conta que a taxa de produção de uma substância formada durante uma reação química é dada pelo produto das concentrações dos reagentes elevadas a uma potência, vezes o coeficiente de taxa de reação, o qual é expresso pela correlação exponencial de Arrhenius, resulta que esta taxa de produção será, em geral, uma função não linear da temperatura e da pressão. Em particular, este raciocínio permanece válido também para a

formação de agente detonante na mistura de combustível e ar não queimada que se encontra no cilindro do motor CFR. Além disso, admitindo-se que a compressão desta mistura não queimada seja descrita por um processo politrópico, resulta evidente que tanto a temperatura como a pressão serão funções não lineares da taxa de compressão. Com isso, a taxa de formação do agente detonante resulta ser uma função não linear da taxa de compressão. Esta conclusão é diferente da premissa 6 postulada por Sanders.

As seguintes são as hipóteses adotadas por Heywood e Westbrook:

1. A detonação se caracteriza pelo acúmulo de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) até que seja desencadeado um processo em que este composto seja consumido rapidamente. Assim, o H_2O_2 é o agente detonante.
2. O mecanismo cinético que descreve a detonação tem como elemento principal uma sequência de reações elementares que leva ao aumento do número de radicais ativos (passos de ramificação de cadeia). Segundo Westbrook (2000), uma forma simples de representar estes passos é a seguinte:



onde RH representa um alceno; \mathbf{R} , um radical alquil e M representa qualquer outra molécula presente na mistura reativa que possa atuar como terceiro corpo em uma colisão entre três moléculas. No conjunto das reações 1, 2 e 3 dois radicais \mathbf{OH} são produzidos enquanto apenas um radical \mathbf{H} é consumido.

3. Quando a temperatura se encontra abaixo de 900 K a taxa de produção de peróxido de hidrogênio através da reação 2 é maior que a de sua decomposição pela reação 3, o que provoca o acúmulo de H_2O_2 . Quando a temperatura se aproxima de 900 – 1000 K, a reação 3 acelera e o H_2O_2 acumulado é consumido rapidamente aumentando com isso a concentração de radicais \mathbf{OH} . Elevadas concentrações de radicais \mathbf{OH} fazem com que o combustível remanescente seja consumido rapidamente numa combustão detonante. Assim, a temperatura crítica para o surgimento da detonação se encontra na faixa entre 900 e 1000 K. Tudo que acelere o alcance desta temperatura irá antecipar o surgimento da detonação. Por exemplo, a liberação de calor em baixas

temperaturas, como é característico dos hidrocarbonetos cuja ignição ocorre em dois estágios, contribui para que a temperatura crítica seja atingida mais rapidamente e, dessa forma, contribui para o surgimento da detonação. Já retardar a chegada à temperatura crítica significa postergar o surgimento da detonação, que será evitada se a mistura fresca de ar e combustível for consumida pela frente de chama, antes que sua temperatura atinja o valor crítico. Cumpre ressaltar que, enquanto Sanders postulou a existência de uma concentração crítica do agente detonante, Westbrook defendeu que o fator crítico é a temperatura.

Já Heywood (1988) descreve a detonação usando o mecanismo proposto por Semenov para a oxidação de hidrocarbonetos, no qual os principais produtos intermediários formados durante as etapas de propagação de cadeia são o H_2O_2 e os peróxidos orgânicos (ROOH). Entretanto, Heywood enfatiza que a partir de 500°C o H_2O_2 assume papel preponderante sobre os peróxidos orgânicos. O mecanismo proposto por Semenov (GLASSMANN, 2008, pg. 106) é o seguinte:

1. $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \mathbf{R}$ início da cadeia
2. $\mathbf{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$ propagação
3. $\mathbf{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{olefina} + \text{HO}_2$
4. $\text{RH} + \text{RO}_2 \rightarrow \mathbf{R} + \text{ROOH}$
5. $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CHO} + \text{R}''\text{O}$
6. $\text{RH} + \text{HO}_2 \rightarrow \mathbf{R} + \text{H}_2\text{O}_2$
7. $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} + \text{OH}$ ramificação degenerada
8. $\text{R}'\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CO} + \text{HO}_2$
9. $\text{RO}_2 \rightarrow \text{destruição}$ término da cadeia

O caractere em negrito denota um radical ativo; cada apóstrofo denota o número de ligações livres no radical orgânico \mathbf{R} .

A etapa mais lenta do mecanismo de formação de peróxido de hidrogênio é a que determina a taxa de formação e acúmulo deste agente detonante. Esta etapa corresponde à reação R1 que, por ser a mais lenta e sensível à estrutura molecular do hidrocarboneto RH (HEYWOOD, 1988, pág. 467), explica o período de indução na combustão de hidrocarbonetos.

As reações em cadeia levam à detonação, sem produzir aquecimento apreciável (GLASSMANN, 2008, pág. 104).

. R2 é rápida e sua energia de ativação é quase nula. R3 leva a olefinas que aparecem na oxidação de hidrocarbonetos saturados. R4 e R5 produzem os principais intermediários. A ramificação degenerada surge do atraso na decomposição das espécies reativas em R7 e R8. Como um radical é gasto para formar os reagentes em R7 e R8, os radicais múltiplos não aparecem até que estes reagentes se decomponham.

4. Para uma taxa de compressão especificada e relação ar-combustível estequiométrica, a temperatura dos gases no instante em que o pistão do motor CFR se encontra no ponto morto superior (PMS) é praticamente a mesma para qualquer combustível. Combustíveis distintos, mesmo que com diferenças consideráveis de octanagem, produzem apenas uns poucos graus de diferença de temperatura dos gases no cilindro quando o pistão está no PMS, embora a diferença no tempo de ignição seja considerável. Esta hipótese corresponde à hipótese 5 de Sanders.

3.2.3 Hipóteses dos modelos termodinâmicos de combustão nos motores

Os processos internos ao cilindro do motor de ignição por centelha são frequentemente representados com ajuda dos modelos termodinâmicos de uma ou de duas zonas de combustão, os quais foram descritos, respectivamente, por Krieger e Borman (1976) e por Benson *et al.* (1975). Estas abordagens serão utilizadas no presente trabalho para analisar a combustão no motor CFR.

Admite-se no modelo de uma zona de combustão que a mistura de gases contida no cilindro é homogênea, comporta-se como uma mistura de gases ideais em equilíbrio termodinâmico e é composta por ar, vapores de combustível e produtos de combustão. Como consequência destas hipóteses pode-se inferir que fenômenos tais como gradientes de temperatura e de pressão e composição em não-equilíbrio, devem ser ignorados.

No caso do modelo de duas zonas, as seguintes hipóteses são consideradas:

1. O fluido de trabalho apresenta duas regiões: a zona fria, onde está a mistura não queimada, e a zona quente, formada por gases de combustão. Essas zonas estão separadas pela frente de chama e cada uma exhibe composição homogênea e temperatura uniforme;

2. A pressão é uniforme em todo o volume do cilindro a qualquer tempo;
3. O volume ocupado pela zona de reação da chama é desprezível;
4. Não ocorre troca de calor entre a zona queimada e a não queimada;

Estas hipóteses implicam em que o combustível esteja no estado gasoso e bem misturado ao ar contido no cilindro do motor, e que as reações de pré-oxidação do combustível ocorram somente na zona fria. Além disso, durante a combustão a mistura fresca irá perder massa na medida em que for sendo consumida pela frente de chama e será comprimida tanto pelo movimento do pistão como pelo aumento da fração de volume do cilindro que os gases de combustão ocupam.

3.3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE CINÉTICA QUÍMICA DA DETONAÇÃO

3.3.1 A taxa de formação do agente detonante

No desenvolvimento do modelo será utilizada a hipótese de SANDERS (1943) que postula que a detonação ocorrerá quando a concentração de agente detonante atinja o valor crítico. Além disso, será admitida a hipótese de WESTBROOK (2000), que atribui ao peróxido de hidrogênio o papel de agente detonante.

O peróxido de hidrogênio que atua como precursor da detonação é formado na mistura fresca por uma reação global de pré-oxidação, na qual o combustível e o oxigênio do ar são os reagentes e o peróxido de hidrogênio é o produto. A taxa de formação de H_2O_2 (q') pode ser determinada através da seguinte equação (TURNS, 2000):

$$q' = A \cdot y_{RK} \cdot y_{O_2} \cdot \left(\frac{p}{\bar{R}T_u} \right)^{1/2} \cdot T_u \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{\bar{R}T_u} \right) \quad (3.4)$$

onde A é o fator pré-exponencial; E_a é a energia de ativação da reação; y_{RK} e y_{O_2} são as frações molares de combustível e oxigênio na mistura fresca; \bar{R} é a constante universal dos gases; e p e T_u são os valores instantâneos de pressão e temperatura da mistura fresca ar-combustível.

A quantidade total de peróxido de hidrogênio formado até um instante τ qualquer pode ser determinada integrando-se a Equação (3.4) no tempo. Para isto, é necessário que a pressão

p e a temperatura T_u da mistura fresca sejam expressas em função do tempo t , ou seja, é preciso conhecer o histórico da pressão e da temperatura desta mistura fresca.

Cumprе enfatizar que a taxa de formação de peróxido de hidrogênio (Equação 3.4) depende fortemente da temperatura, e que nos instantes anteriores à combustão a temperatura no cilindro não é alta o suficiente para que se observe uma formação significativa deste agente detonante. Por este motivo, será admitido que a quantidade total de peróxido acumulado até o instante τ pode ser avaliada com boa precisão usando-se como limite inferior de integração o instante em que a combustão é deflagrada.

3.3.2 Pressão e temperatura da mistura fresca durante a combustão

A Figura 3-1 mostra o diagrama p - V real do motor CFR, para uma taxa de compressão igual a 6, obtida pela instalação de um sensor de pressão na câmara do motor e a aquisição de seus dados por um osciloscópio de armazenamento digital (SANTOS, 2010).

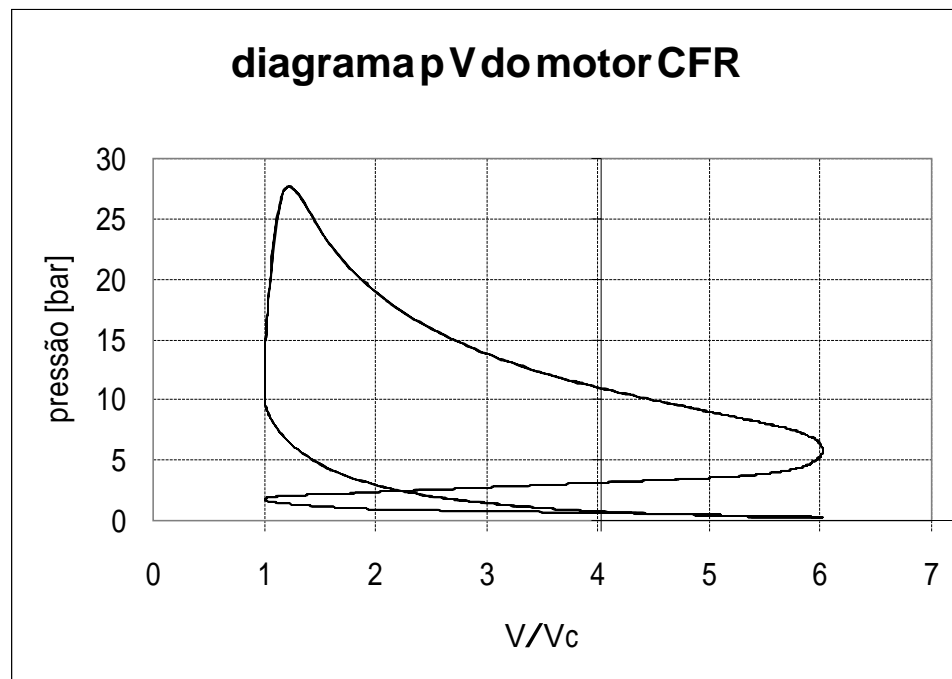


Figura 3-1: Diagrama p V real do motor CFR
Fonte: Santos (2010)

Após o fechamento das válvulas, a mistura fresca que se encontra no cilindro do motor é inicialmente comprimida pelo pistão que se movimenta na direção do PMS e posteriormente, quando a combustão está em curso, a mistura fresca continua a ser comprimida, desta vez pelo efeito combinado do deslocamento do pistão e do avanço da frente de chama.

A Figura 3-2 mostra parte do ciclo Otto, salientando os processos simplificados do fluido de trabalho que serão utilizados para avaliar a evolução da pressão e da temperatura da mistura fresca. Neste ciclo, o pistão não se move durante a combustão e não é necessário considerar os efeitos do avanço de ignição sobre os processos que ocorrem entre os pontos 2 e 3. Antes do início da combustão, entre os pontos 1 e 2, o fluido de trabalho consiste apenas de mistura fresca, portanto o avanço de ignição não tem efeito sobre a compressão, que pode ser descrita de forma simplificada como um processo termodinâmico politrópico ($p \cdot V^n = \text{const}$). A centelha ocorre no ponto 2, quando o pistão chega ao PMS.

Já durante a combustão, o volume de trabalho se divide entre uma zona fria e uma zona quente, e o fluido de trabalho entre a mistura fresca contida na zona fria e os gases de combustão na zona quente. Além disso, no ciclo real o pistão se encontra perto do PMS e a sua velocidade está próxima de zero. Levando em conta que a frente de chama varre o volume do cilindro muito rapidamente, é possível admitir num modelo simplificado que as variações do volume ocupado pelo fluido de trabalho durante a combustão sejam desprezíveis e esta possa ser considerada um processo isovolumétrico, como é característico do ciclo Otto padrão.

No caso dos ensaios de octanagem esta hipótese pode ser justificada, também, pelas baixas velocidades de rotação do eixo do motor (600 e 900 rpm, respectivamente para os ensaios MON e RON). Entretanto, cumpre enfatizar que no motor real os fenômenos envolvidos durante a combustão são muito mais complexos do que a presente análise sugere.

Para deduzir equações que permitam conhecer a evolução da pressão e da temperatura da mistura fresca durante a combustão, será inicialmente analisado o volume de controle mostrado na Figura 3-3, o qual contém a massa total de fluido de trabalho. Para uma análise simplificada, será admitido que tanto o volume do cilindro como os calores específicos do fluido de trabalho (a volume constante C_v e a pressão constante C_p) são constantes, e que a combustão pode ser tratada como uma transferência de calor a partir de uma fonte externa, com a taxa de transferência de calor \dot{Q} dada pela seguinte expressão:

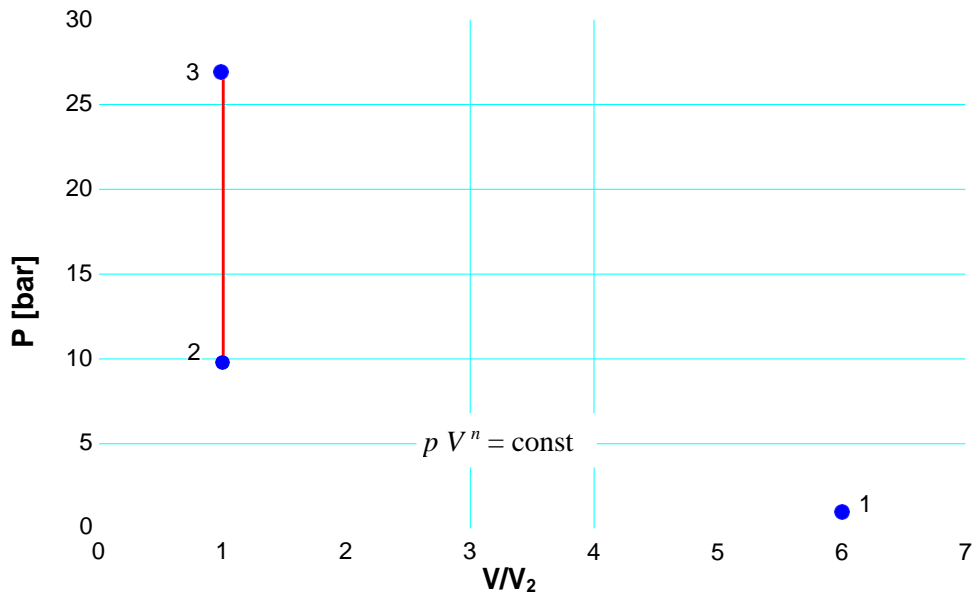


Figura 3-2: Processos simplificados do fluido de trabalho.

Fonte: O autor

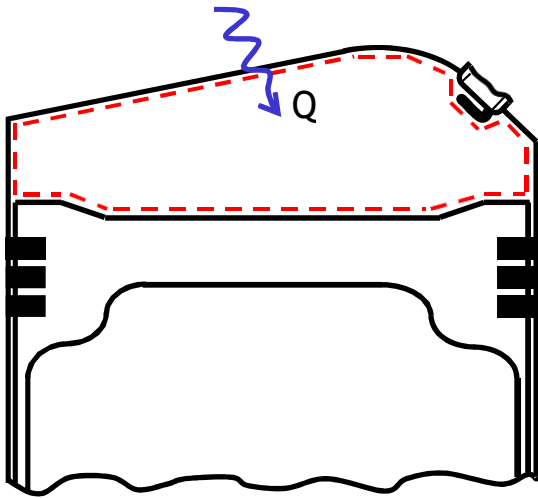


Figura 3-3: Volume de controle para análise da combustão (modelo de uma zona de combustão).

Fonte: O autor

$$\dot{Q} = Q_{hv} \frac{dm_{f,b}}{dt} = Q_{hv} \cdot m_f \cdot \frac{ds_b}{dt} \quad (3.5)$$

onde Q_{hv} é a entalpia de combustão ou poder calorífico inferior do combustível em base mássica, $m_{f,b}$ é a massa de combustível queimada até o instante corrente, m_f é a massa total de combustível introduzida no cilindro; e x_b é a fração oxidada da massa total de combustível. Esta é definida em literatura em língua inglesa como *mass fraction burned*, cujo acrônimo é *mfb* e cuja tradução literal é fração de massa queimada (MENDERA, 2002).

Com as simplificações acima, a equação de balanço de energia resulta em:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W \\ \delta W &= p \cdot dV = 0 \\ (m_f + m_a) \cdot c_v \cdot dT &= Q_{hv} \cdot m_f \cdot dx_b \end{aligned} \quad (3.6)$$

sendo U a energia interna do fluido de trabalho; W a energia retirada do volume de controle através de interações de trabalho; m_a a massa de ar introduzida no cilindro; e T a temperatura média (instantânea) do fluido de trabalho.

Integrando a Equação 3.6 é possível obter uma expressão para a temperatura média do fluido de trabalho em um estado qualquer entre os pontos 2 e 3 do gráfico da Figura 3-2:

$$T = \frac{Q_{hv}}{c_v} \cdot \frac{m_f}{m_f + m_a} \cdot x_b + T_2 \quad (3.7)$$

A pressão correspondente pode ser determinada a partir da equação de estado dos gases ideais, escrita para o estado 2 e para o estado de interesse. Desprezando a variação da massa molar entre esses estados resulta:

$$p = \frac{p_2}{T_2} \cdot T \quad (3.8)$$

$$p = \frac{p_2}{T_2} \cdot \frac{Q_{hv}}{c_v} \cdot \frac{m_f}{m_f + m_a} \cdot x_b + p_2 \quad (3.9)$$

Admitindo-se agora a hipótese do modelo de duas zonas (BENSON *et al.*, 1975), que estabelece que o fluido de trabalho apresente duas regiões: a zona fria (que contém a massa de mistura fresca que ainda não queimou, m_u) e a zona quente (formada pelos gases de combustão cuja massa é m_b); e levando-se em conta que a energia interna é uma propriedade extensiva, tem-se:

$$\begin{aligned} U &= U_u + U_b \\ (m_u + m_b) \cdot u &= m_u \cdot u_u + m_b \cdot u_b \end{aligned}$$

Onde U é a energia interna, u é a energia interna específica em base mássica, m é a massa, e os sufixos b, u referem-se, respectivamente, à mistura fresca e aos gases de combustão.

Segundo HEYWOOD (1988, pg. 392) na maior parte dos regimes de operação dos motores de ignição por centelha a densidade dos gases que se encontram na zona quente é cerca de 4 vezes menor que a da mistura fresca que ocupa a zona fria. Adotar esta razão de densidade

constante, é uma forma simplificada de considerar os efeitos da entalpia de combustão e das trocas de calor com as paredes do cilindro sobre a temperatura dos gases de combustão. Usando esta aproximação, é possível obter uma expressão para a temperatura da mistura fresca (T_u) em função da temperatura média do fluido de trabalho (T). Para isto, será admitido que a pressão (p) seja a mesma em ambas as zonas. Além disso, será considerado que o calor específico dos fluidos na zona quente e na zona fria seja igual e que a variação da massa molar entre as duas zonas possa ser desprezada. Com estas simplificações, resulta:

$$\begin{aligned} T_b &= 4 \cdot T_u \\ T_u &= T / (3x_b + 1) \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde x_b representa a fração de massa queimada $m_b / (m_u + m_b)$.

Com a intenção de reforçar a hipótese aqui adotada, de que o quociente entre a densidade dos gases de combustão e a da mistura fresca seja constante e aproximadamente igual a $1/4$, efetuou-se o cálculo deste quociente para os vários hidrocarbonetos parafínicos ensaiados por Smittenberg *et al.* (1940), e também, para o ciclopentano. Os quocientes calculados foram divididos pelo quociente correspondente ao isooctano, obtendo-se os resultados mostrados na Figura 3-4. Pode-se constatar nesta figura que

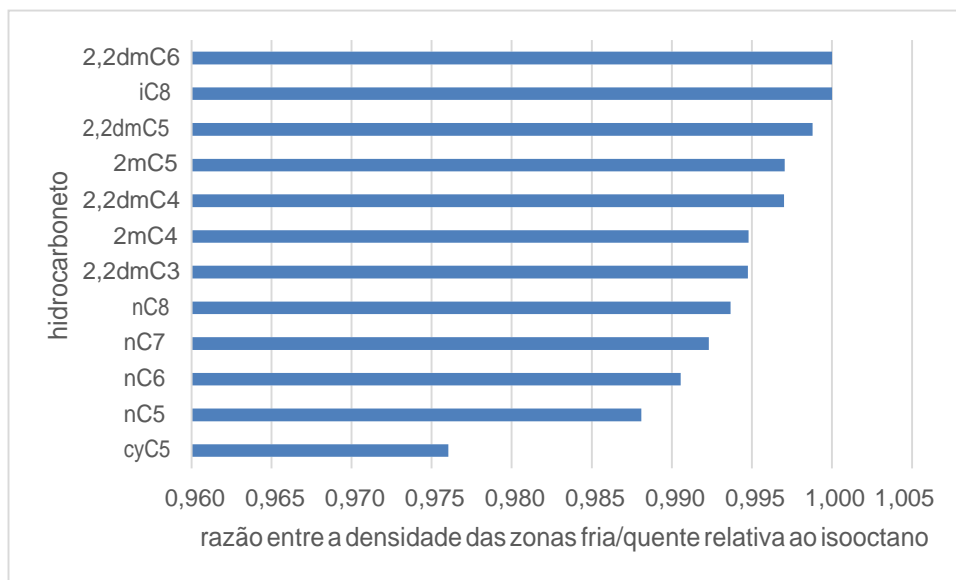


Figura 3-4: Razão entre as densidades da mistura fresca e a dos gases de combustão para diversos hidrocarbonetos (valores relativos ao isooctano).

Fonte: O autor

a variação de um hidrocarboneto para outro é realmente pequena, cabendo a aproximação de considerar constante este quociente.

A partir das Equações 3.8 e 3.10, obtém-se

$$T_u = \frac{p}{p_2} \cdot \frac{T_2}{(3\chi_b + 1)} \quad (3.11)$$

Levando em conta que o processo 1-2 da Figura 3-2 é politrópico, pode-se escrever:

$$p_2 = p_1 \cdot r_c^n \quad (3.12)$$

$$T_2 = T_1 \cdot r_c^{n-1} \quad (3.13)$$

onde r_c é a taxa de compressão do motor (V_1/V_2). Combinando as Equações (3.11), (3.12) e (3.13), resulta:

$$T_u = \frac{p}{p_1} \cdot \frac{1}{r_c} \cdot \frac{T_1}{(3\chi_b + 1)} \quad (3.14)$$

Considere-se agora uma mesma massa de mistura fresca em dois instantes diferentes: quando a combustão se inicia (estado 2 da Figura 3-2) e em um instante intermediário durante a combustão. A Figura 3-5 mostra esta massa nos dois instantes considerados.

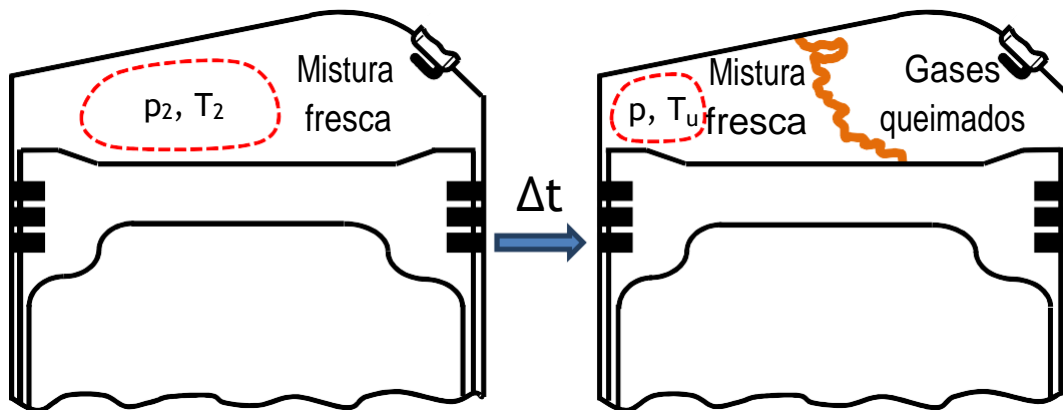


Figura 3-5: Compressão da mistura fresca durante a combustão.

Fonte: O autor

De acordo com o modelo de duas zonas, a partir do estado 2 (Figura 3-2), a mistura fresca é comprimida pelo efeito combinado do movimento do pistão e pelo deslocamento da frente de chama. Admitindo-se ainda que esta compressão seja politrópica e que o expoente seja o mesmo da compressão entre os estados 1 e 2, pode-se escrever:

$$T_u = T_2 \cdot \left(\frac{p}{p_2} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.15)$$

Combinando as Equações (3.12), (3.13), (3.14) e (3.15), resulta:

$$p = p_1 \cdot r_c^n \cdot (1 + 3x_b)^n \quad (3.16)$$

$$T_u = T_1 \cdot r_c^{n-1} \cdot (1 + 3x_b)^{n-1} \quad (3.17)$$

3.3.3 Integração da equação de taxa de formação do agente detonante

As equações (3.16) e (3.17) expressam p e T_u em função da taxa de compressão r_c e da fração de massa queimada x_b , a qual por sua vez depende do tempo t . Uma vez que a determinação da quantidade de agente detonante produzida durante a combustão exige que a Equação (3.4) seja integrada no tempo entre os instantes inicial e final da combustão, conclui-se que é necessário conhecer a relação existente entre a fração de massa queimada e o tempo. A partir do conhecimento de tal relação, tornar-se-ia possível também a alternativa de usar x_b como variável de integração, tendo como limites de integração, nesse caso, os valores 0 e 1, que correspondem ao início e ao fim da combustão.

Considerando que a função $x_b(t)$ pode variar com a natureza do combustível e, ainda, levando em conta que esta função não é conhecida neste momento, decidiu-se analisar várias alternativas de funções com a intenção de avaliar a sensibilidade que a quantidade produzida de agente detonante durante a combustão apresenta em relação a esta função. Assim, foram considerados os casos de função linear, função vida (*life function*) e função exponencial (esta última, correspondendo ao modelo de Wiebe (OPPENHEIM, 2004)).

No caso da função linear, as seguintes expressões foram consideradas:

$$x_b(t) = S \cdot t \quad \frac{dx_b}{dt} = S \quad dt = dx_b/S$$

Então, com as Equações (3.16) e (3.17), a quantidade total de agente detonante produzida durante a combustão (q) será dada pela seguinte integral:

$$q = \frac{A}{S} \left(\frac{p_1}{RT_1} \right)^2 Y_{RK} Y_{O_2} T_1^{\frac{1-n}{2}} r_c^{\frac{1-n}{2}} \int_0^1 (1 + 3x_b)^{\frac{n-3}{2}} \exp \left(-\frac{E_a}{RT_1} [r_c \cdot (1 + 3x_b)]^{1-n} \right) dx_b \quad (3.18)$$

Durante a compressão da mistura fresca pelo movimento ascendente do pistão, o expoente politrópico n num motor de ignição por centelha é aproximadamente 4/3 (HEYWOOD, 1988). Com este valor, a Equação (3.18) resulta:

$$q = \frac{A}{S} \left(\frac{p_1}{RT_1} \right)^2 y_{RK} y_{O_2} T_1^{1/2} r_c^{13} f(1 + 3x_b)^{-6} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1} [r_c \cdot (1 + 3x_b)]^3\right) dx_b \quad (3.19)$$

A solução da integral definida Φ (Equação 3.20) foi obtida com o auxílio do programa comercial *Mathematica*. Esta solução é mostrada aqui como Equação (3.21)

$$\Phi = \int_0^1 f(1 + 3x_b)^{-6} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1} [r_c \cdot (1 + 3x_b)]^3\right) dx_b \quad (3.20)$$

$$\left(\frac{\Phi}{\Delta t_{dur}} \right)_{lin} = \frac{1}{19!!} \left\{ 1024 \sqrt{\pi} \left[\frac{E_a / (\bar{R} T_1)}{r_{cr}^{1/3}} \right]^{\frac{19}{2}} \operatorname{Erf} \left(\sqrt{\frac{E_a / (\bar{R} T_1)}{2^{\frac{2}{3}} x_b r_{cr}^{1/3}}} \right) + \exp\left(\frac{E_a / (\bar{R} T_1)}{2^{\frac{2}{3}} x_b \cdot r_{cr}^{1/3}}\right) \cdot \sum_{i=0}^9 \left[(-2)^{i+1} \cdot (17 - 2i)!! \cdot 2^{\frac{19-2i}{3} \cdot x_b} \cdot \left(\frac{E_a / (\bar{R} T_1)}{r_{cr}^{1/3}} \right)^i \right] \right\} \Bigg|_{x_b=0}^{x_b=1} \quad (3.21)$$

onde !! é o fatorial duplo, definido como $n!! = n(n-2)(n-4) \dots$

A Figura 3-6 mostra os valores de Φ como uma função da taxa de compressão r_c , para valores da razão $E_a/\bar{R}T_1$ entre 16 e 20. Já a Figura 3-7 mostra Φ como uma função da razão

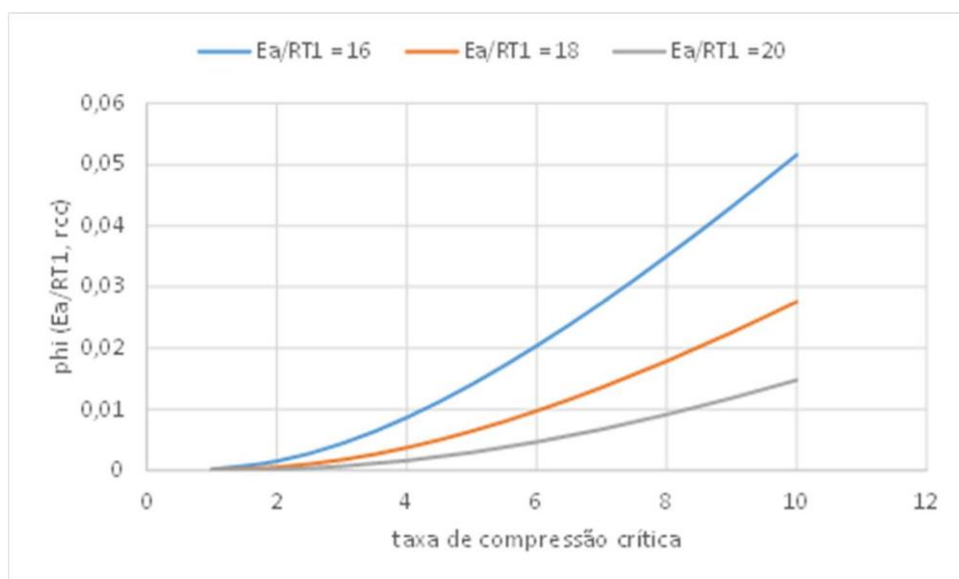


Figura 3-6: A integral Φ em função da taxa de compressão.

Fonte: O autor

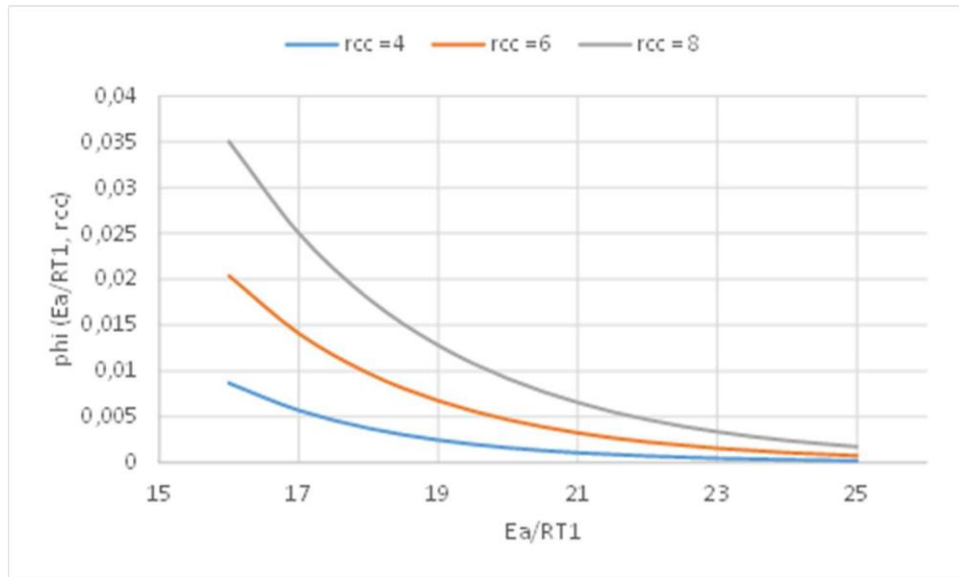


Figura 3-7: A integral Φ em função da razão E_a/RT_1

Fonte: O autor

E_a/RT_1 para taxas de compressão r_c variando entre 4 e 8. Observa-se nestas figuras que a quantidade acumulada de peróxido de hidrogênio durante a combustão aumenta com o acréscimo da taxa de compressão seguindo um formato semelhante à função potência, e diminui com o acréscimo da energia de ativação de acordo com uma função do tipo da lei de Arrhenius.

A Figura 3-8 mostra a superfície tridimensional e as curvas de nível da função Φ no intervalo [$2 < r_c < 10$, $15 < E_a/RT_1 < 25$]. As curvas de nível neste gráfico representam iguais concentrações de peróxido na mistura fresca, ao final da combustão. O intervalo de taxas de compressão de 4 a 8 corresponde aproximadamente ao intervalo de variação de octanagem de 0 a 100 para valores de E_a/RT_1 entre 15 e 18,5.

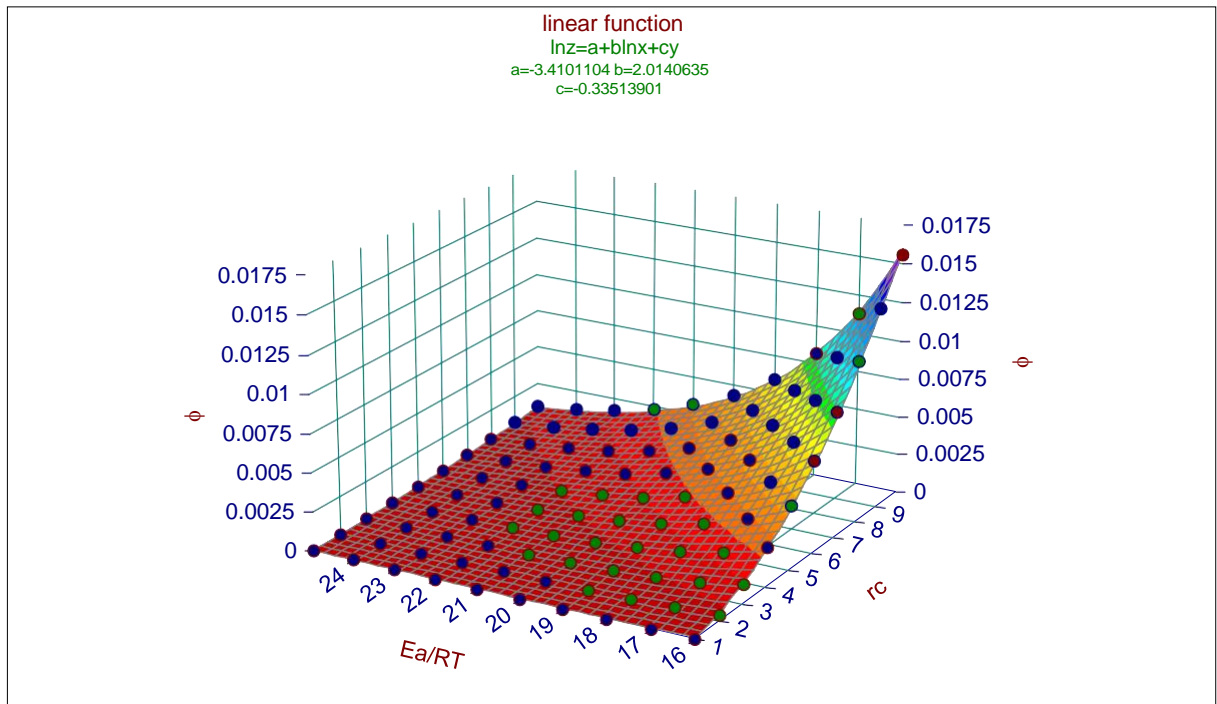


Figura 3-8: A integral Φ em função de r_c e da razão E_a/RT_1 , sendo x_b uma função linear de t .
Fonte: O autor

A Figura 3-9 mostra a superfície tridimensional e as curvas de nível da função Φ no mesmo intervalo da Figura 3.8 ($2 < r_c < 10$, $15 < E_a/RT_1 < 25$), desta vez para um perfil de combustão em que a fração de massa queimada é uma função de vida (*life function*) do tempo, a qual é definida da seguinte forma:

$$x_b = \frac{\exp[-c_1 \cdot (1-t)^{c_2}] - \exp(-c_1)}{1 - \exp(-c_1)} \quad (3.21.a)$$

Vale mencionar que a superfície da Figura 3-9 foi obtida usando $c_1 = 3,882$ e $c_2 = 0,8363$. Estes valores foram determinados por regressão ao ajustar os dados experimentais referentes a um combustível de referência primário (PRF) com octanagem 90, conforme reportado por SWARTS *et al.* (2004). A Figura 3-10 mostra o ajuste desses dados.

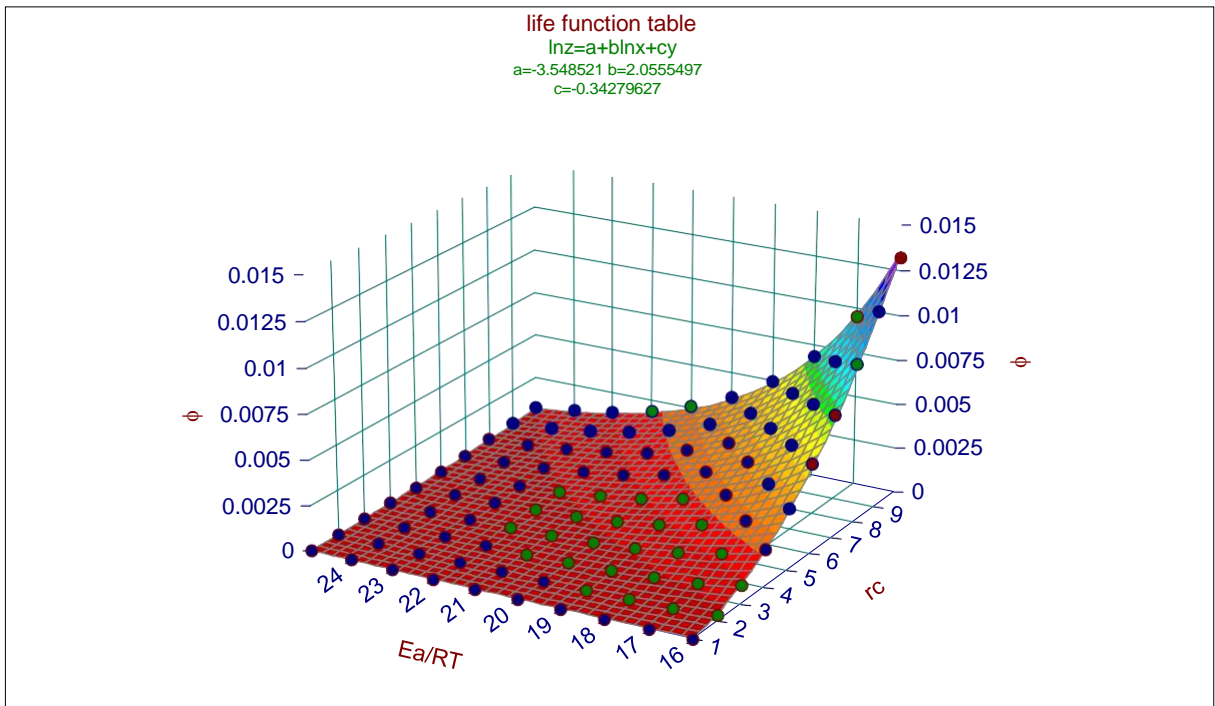


Figura 3-9: A integral Φ em função de rc e da razão E_a/RT_1 , sendo x_b uma função de vida de t .
 Fonte: O autor

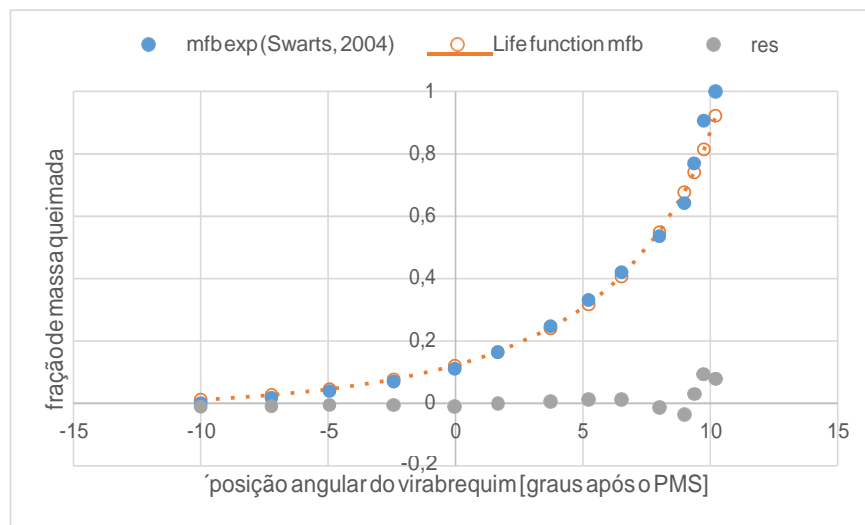


Figura 3-10: Ajuste dos dados experimentais de Swarts (2004) pela função de vida.
 Fonte: O autor

A Figura 3-11 mostra a superfície tridimensional e as curvas de nível da função Φ no mesmo intervalo da Figura 3-8 ($2 < r_c < 10$, $15 < E_a/RT_1 < 25$), desta vez para um perfil de combustão em que a fração de massa queimada é uma função de Wiebe, definida como

$$x_b = 1 - \exp(-c_1 \cdot Z^{c_2}) \quad (3.21.b)$$

onde $Z = (8 - \theta_0)/\Delta\theta$; θ é a posição angular corrente do virabrequim e θ_0 é a posição angular do virabrequim no momento da ignição. No caso da Figura 3-11, foram usados os parâmetros $c_1 = 1,5033$ e $c_2 = 3,8155$, os quais foram encontrados por regressão ao ajustar os dados experimentais de SWARTS *et al.* (2004) para o combustível de referência primário (PRF) de octanagem igual a 90. A Figura 3-12 mostra o ajuste desses dados.

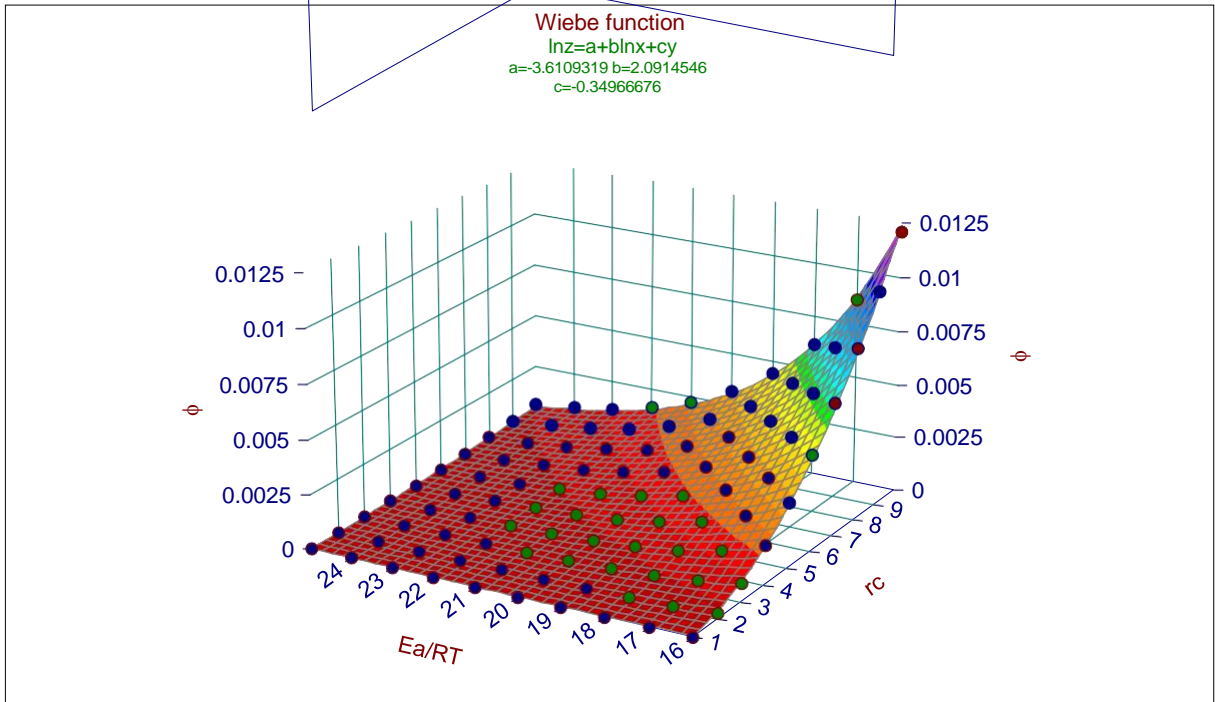


Figura 3-11: A integral Φ em função de r_c e da razão E_a/RT_1 , sendo x_b uma função de Wiebe.

Fonte: O autor

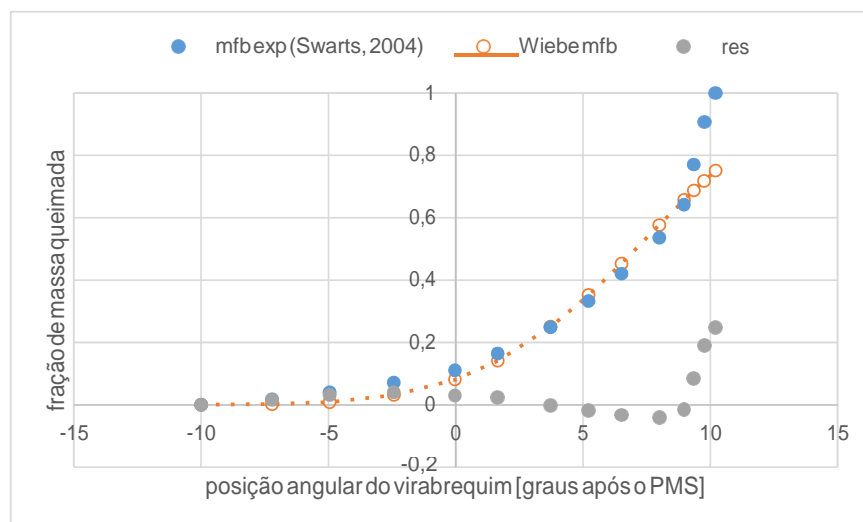


Figura 3-12: Ajuste dos dados experimentais de fração de massa queimada pela função de Wiebe.

Fonte: O autor

Os resultados apresentados nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.11 mostram que para as funções $x_b(t)$ investigadas, os valores da integral Φ aumentam com o acréscimo da taxa de compressão de acordo com uma função semelhante à função potência, e diminuem com o acréscimo da energia de ativação de acordo com uma função do tipo da lei de Arrhenius. Tais resultados, somados à conveniência de se simplificar a expressão matemática apresentada na Equação (3.21), serviram de base para propor a seguinte aproximação para Φ :

$$\phi = r_c^\beta \exp\left(\alpha + \gamma \frac{E}{RT_1}\right) \quad (3.22)$$

Fazendo uma análise de regressão para ajustar esta expressão aos valores dos pontos representados nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.11, os quais foram obtidos pela Equação (3.21) para o perfil linear de combustão e pela integração numérica da Equação (3.20) para os perfis de “*life function*” e Wiebe, foram encontrados os valores para as constantes de ajuste mostrados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Parâmetros de ajuste do modelo para a função Φ (Equação 3.22).

Parâmetro	Perfil de combustão		
	Life	Wiebe	Linear
α	-3,549	-3,611	-2,238
β	2,056	2,091	1,969
γ	-0,343	-0,350	-0,327

Fonte: O autor

Nota-se nesta tabela que o valor das constantes de ajuste não varia muito com o perfil de combustão considerado, o que será usado como justificativa para o uso do perfil linear, escolhido pela sua simplicidade.

Substituindo a Equação (3.22) em (3.19), obtém-se

$$q = \frac{A}{S} \left(\frac{P}{RT_1} \right)^2 y_{RH} y_{O_2} T_1 / \gamma_c^{\beta+1} \exp\left(\alpha + \gamma \frac{E}{RT_1}\right) \quad (3.23)$$

Observa-se nesta equação que o expoente ao que a taxa de compressão r_c é elevada depende do expoente politrópico do processo 1-2 da Figura 3-2, o qual, por sua vez, depende da composição da mistura fresca e da taxa de transferência de calor para as paredes do cilindro. Esta última é função da temperatura do ar na admissão e da velocidade de rotação do eixo de manivelas do motor, que são valores especificados pelas normas ASTM que definem os ensaios de octanagem.

3.3.4 A quantidade gerada de agente detonante como função da taxa de compressão

3.3.5.1 Frações molares de combustível e de oxigênio na mistura fresca

Durante os ensaios de octanagem padronizados pelas Normas ASTM D-2699 e D-2700 a razão de ar/combustível é ajustada de forma a provocar a maior intensidade de detonação, que ocorre próximo à condição estequiométrica (HUBER, 2013).

Para uma mistura de hidrocarbonetos, a razão estequiométrica molar oxigênio / combustível (w) é dada por

$$w = \sum x_i w_i \quad (3.24)$$

onde x_i é a fração molar do i ésimo componente na mistura de hidrocarbonetos, e w_i é a razão estequiométrica molar oxigênio/combustível para esse componente. No caso de um componente cuja fórmula empírica seja $C_cH_hO_o$, a razão estequiométrica molar oxigênio/combustível é (HEYWOOD, 1988):

$$w = c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2} \quad (3.25)$$

No caso de uma mistura estequiométrica ar-combustível, as frações molares de combustível e oxigênio resultam:

$$y_{RH} = \frac{1}{1 + (1 + \psi)w} \quad (3.26)$$

$$y_{O_2} = \frac{w}{1 + (1 + \psi)w} \quad (3.27)$$

No caso de uma mistura não estequiométrica ar-combustível, a razão molar entre O_2 e combustível é $\lambda \cdot w$, onde λ é o coeficiente de excesso de ar, e as frações molares de combustível e oxigênio são:

$$y_{RH} = \frac{1}{1 + (1 + \psi)\lambda w} \quad (3.28)$$

$$y_{O_2} = \frac{\lambda w}{1 + (1 + \psi)\lambda w} \quad (3.29)$$

onde ψ é a razão molar N_2/O_2 no ar atmosférico. Para facilitar os cálculos seguintes, define-se a variável auxiliar z como o produto das frações molares de combustível e oxigênio na mistura fresca:

$$z = \frac{\lambda w}{(1 + (1 + \psi)\lambda w)^2} \quad (3.30)$$

Com esta definição, a quantidade total de agente detonante gerada pelo combustível (q), resulta:

$$q(S, r_c) = \frac{z \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\beta + 13}}{S \left(\frac{RT_1}{RT_0} \right)} \sum_i x_{ii} A_i \exp \left(-\frac{E_a}{RT_1} \right) \quad (3.31)$$

Quando a quantidade total de agente detonante gerada é suficiente para provocar a detonação, r_{cc} passa a ser a taxa de compressão crítica característica da mistura de hidrocarbonetos que forma o combustível, e S será a taxa de combustão característica da mistura de hidrocarbonetos, correspondente à taxa de compressão crítica. Nesse caso, a partir da Equação (3.31) pode-se concluir que a quantidade total de agente detonante suficiente para provocar a detonação é uma função potência da taxa de compressão crítica, e não uma função linear desta como Sanders tinha admitido.

3.3.5.2 A quantidade de agente detonante gerada por um componente do combustível

A partir da Equação (3.23) tem-se a quantidade de agente detonante gerada individualmente pelo hidrocarboneto i que compõe o combustível:

$$q_i(S, r_c) = \frac{A_i \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\beta + 13}}{S \left(\frac{RT_1}{RT_0} \right)} \exp \left(-\frac{E_a}{RT_1} \right) \quad (3.32)$$

Nesta equação, S é a taxa de combustão característica da mistura de hidrocarbonetos, no motor CFR operando com a taxa de compressão crítica r_c característica dessa mistura.

Além disso, a fração molar na mistura fresca do hidrocarboneto i é dada por:

$$y_i = \frac{x_i}{1 + (1 + \psi)\lambda w} \quad (3.32)$$

onde x_i é a fração molar do hidrocarboneto i no combustível líquido e y_i é a fração molar do hidrocarboneto i na mistura fresca de ar e combustível vaporizado.

Quando o combustível consistir apenas do hidrocarboneto i , o valor de x_i é 1 e o valor de x_j é 0, para qualquer j diferente de i . Nesse caso, a quantidade de agente detonante gerado pelo hidrocarboneto puro (q_i) resulta:

$$q_i(S, r) = \frac{1}{S_i} \left(\frac{p_1}{R T_1} \right)^{\beta + \frac{13}{6}} \frac{z_i A_i \exp\left\{ \alpha + \gamma \frac{E_{ai}}{R T_1} \right\}}{T_1^{1/2} r_{ci}^{\beta + \frac{13}{6}} z_i} \quad (3.34)$$

Nesta equação, S_i é a taxa de combustão característica do hidrocarboneto i , quando usado puro no motor CFR operando com a taxa de compressão crítica característica desse hidrocarboneto puro (r_{ci}). Além disso, o parâmetro z_i que aparece na Equação (3.34) é definido pela seguinte expressão:

$$z_i = \frac{\lambda_i w_i}{(1 + (1 + \psi)\lambda w_i)^2} \quad (3.35)$$

3.3.5.3 As constantes de Arrhenius para os componentes do combustível

A Equação (3.34) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$A_i \exp\left\{ \alpha + \gamma \frac{E_{ai}}{R T_1} \right\} = \frac{q_i S_i q_i(S, r)}{\left(\frac{p_1}{R T_1} \right)^{\beta + \frac{13}{6}} T_1^{1/2} r_{ci}^{\beta + \frac{13}{6}} z_i} \quad (3.36)$$

onde as constantes A_i e E_{ai} , que descrevem a taxa de formação de peróxido pela pré-oxidação do iésimo componente do combustível, estão expressas em função do parâmetro z_i e da taxa de compressão crítica característica desse componente r_{ci} , os quais podem ser determinados, respectivamente, a partir da fórmula química do componente e das tabelas de octanagem do Relatório API-45 (ASTM, 1958).

Vale mencionar que a Equação (3.36) descreve as grandezas microscópicas do combustível em função da sua composição química, bem como das grandezas macroscópicas (pressão, temperatura, taxa de combustão e taxa de compressão crítica). Com isso, a Equação (3.36) permite que as equações da cinética química venham a ser incorporadas no modelo aqui desenvolvido, porém sem exigir o conhecimento das constantes das reações de pré-oxidação do combustível. Alternativamente, se a energia de ativação E_{ai} e os demais parâmetros que

aparecem na Equação (3.36) forem conhecidos, esta equação poderia ser utilizada para calcular o fator pré-exponencial A_i a partir da taxa de compressão crítica r_{ci} .

3.3.5.4 A quantidade gerada de agente detonante como função da taxa de compressão

A taxa de compressão crítica de um componente pode ser calculada a partir de sua octanagem. Valores experimentais de octanagem estão disponíveis no Relatório do Projeto API-45 (ASTM, 1958). Além disso, a razão estequiométrica oxigênio/combustível pode ser avaliada pela Equação (3.25) a partir da fórmula química do componente.

Substituindo a Equação (3.36) na (3.31) resulta:

$$q(S, r) = \frac{z \left(\frac{p_1}{R T_1} \right)^2}{S \left(\frac{p_1}{R T_1} \right)^2} \frac{1}{r_c^{\beta+6}} \sum_i \frac{x_i S_i}{\left(\frac{p_1}{R T_1} \right)^2 T_1^2 r_{ci}^{\beta+6} z_i} \quad (3.37)$$

sendo que o termo $(p_1/\bar{R}T_1)^2 \cdot T_1^{1/2}$, que aparece no numerador e no denominador da Equação (3.37), pode ser cortado desta expressão, resultando:

$$q(S, r_c) = \frac{z r_c^{\beta+13}}{S} \sum_i \frac{x_i S_i}{r_{ci}^{\beta+13} z_i} \quad (3.38)$$

Admitindo-se que as taxas de combustão S_i sejam conhecidas, pode-se escrever:

$$q(r_c) = \frac{z r_c^{\beta+13}}{S} \sum_i \frac{x_i S_i}{r_{ci}^{\beta+13} z_i} \quad (3.39)$$

3.3.5 Regra de mistura para a taxa de compressão crítica

De acordo com a segunda hipótese de Sanders (1943), a detonação ocorrerá quando a concentração de agente detonante atinja um valor determinado (concentração crítica). Isto significa que $q(r_c) = q_i(r_{ci})$. Então, admitindo-se esta hipótese, da Equação (3.39) resulta:

$$1 = \frac{z r_{cc}^{\beta+13}}{S} \sum_i \frac{x_i S_i}{r_{cci}^{\beta+13} z_i} \quad (3.40)$$

onde r_{cc} é a taxa de compressão crítica da mistura combustível e r_{cci} a taxa de compressão crítica do i ésimo componente da mistura combustível. Para simplificar as equações seguintes, o expoente termodinâmico a é definido pela seguinte expressão:

$$a = \beta + \frac{13}{6} \quad (3.41)$$

Com isto, a Equação (3.40) adquire a seguinte forma:

$$1 = \frac{r_{cc}^a}{S} \sum_i \frac{x_i S_i}{r_{cci}^a z_i} \quad (3.42)$$

Explicitando a taxa de compressão crítica r_{cc} , obtém-se:

$$r_{cc} = \left(\frac{x_i S_i}{z_i \sum_i \frac{x_i S_i}{r_{cci}^a z_i}} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.43)$$

A Equação (3.43) define uma regra de mistura para a taxa de compressão crítica baseada em princípios termodinâmicos e da cinética das reações químicas. Para aplicar esta regra é necessário encontrar também uma regra que permita calcular a taxa de combustão S da mistura em função das frações molares dos componentes do combustível x_i e das taxas de combustão S_i destes. Isto é feito na seção seguinte.

3.3.6 Regra de mistura para a taxa de combustão S

Benson *et al.* (1975) demonstraram que a velocidade de combustão num motor de ignição por centelha é uma função da velocidade de chama laminar do combustível. Sileghem *et al.* (2012) fizeram uma revisão das regras de mistura para a velocidade de chama laminar reportadas na literatura, encontrando regras simples aditivas em base mássica, molar ou energética e outras mais complexas, como aquela baseada na regra de Le Chatelier, de autoria de Sileghem *et al.* (2012) e outra proposta por Hirasawa *et al.* (2002). Eles concluíram que regras de mistura simples que levam em conta apenas a composição química da mistura combustível são precisas o suficiente para prever a velocidade de chama laminar de misturas

de etanol com hidrocarbonetos. Em base molar ou mássica, as regras aditivas podem ser expressas na forma:

$$S = \sum x_i S_i \quad (3.44)$$

onde x_i é a fração molar ou mássica do i ésimo componente do combustível.

Dalavia *et al.* (2010) mediram o tempo de propagação de chama desde a vela de ignição até a extremidade oposta do cilindro em um motor CFR, variando a taxa de compressão e o enriquecimento da mistura. Os resultados experimentais que esses autores obtiveram foram bem ajustados pela seguinte função

$$S(r_c) = S_0 \left| \frac{r_c}{r_{c0}} \right|^\alpha \quad (3.45)$$

onde S é a velocidade da propagação de chama laminar à taxa de compressão r_c , S_0 é a velocidade de propagação de chama laminar à taxa de compressão r_{c0} , e α é um parâmetro de ajuste. Com isto, a velocidade de queima do i ésimo componente à taxa de compressão r_{ci} , resulta:

$$S(r_{ci}) = S_{0i} \left| \frac{r_{ci}}{r_{ci0}} \right|^\alpha \quad (3.46)$$

e a velocidade de queima da mistura à taxa de compressão r_c é encontrada substituindo-se a Equação (3.46) na (3.45). Assim:

$$S(r_c) = \sum x_i S_i(r_c) = \sum x_i S_{0i} \left| \frac{r_c}{r_{ci0}} \right|^\alpha \quad (3.47)$$

$$S(r_c) = \sum x_i S_{0i} \left| \frac{r_c}{r_{ci0}} \right|^\alpha \left| \frac{r_{ci}}{r_{ci}} \right|^\alpha = \sum x_i S_{0i} \left| \frac{r_c}{r_{ci0}} \right|^\alpha \quad (3.48)$$

A razão entre a velocidade de queima do i ésimo componente à taxa r_{ci} e a velocidade de queima da mistura à taxa r_c é dada por:

$$\frac{S_i(r_{ci})}{S(r_c)} = \frac{S_{0i} \left| \frac{r_{ci}}{r_{ci0}} \right|^\alpha}{\sum x_j S_{0j} \left| \frac{r_c}{r_{ci0}} \right|^\alpha} = \frac{S_{0i} r_{ci}^\alpha}{\sum x_j S_{0j} r_c^\alpha} \quad (3.49)$$

$$\frac{S_i(r_{ci})}{S(r_c)} = \left| \frac{r_{ci}}{r_c} \right|^\alpha \frac{S_{0i}}{\sum x_j S_{0j}} \quad (3.50)$$

Substituindo as Equações (3.46) e (3.48) em (3.43), resulta:

$$c_f = \left(\frac{\sum x_i S_{0i}}{x \sum \frac{i}{z_i} \cdot r^{a-\alpha} \cdot S_{0i}} \right)^{\frac{1}{a-\alpha}} \quad (3.51)$$

Esta equação é semelhante à (3.43), com o expoente a substituído por $a-\alpha$.

3.3.7.1 Relação entre r_{cc} e x_{iC8} para um combustível de referência primário

A taxa de compressão crítica r_{cc} de um combustível qualquer é dada pela Equação (3.43), a qual é válida também para um combustível de referência primário. Quando escrita para o caso do combustível de referência primário que é equivalente à mistura combustível original, a Equação (3.43) adquire a seguinte forma:

$$r_{cc} = \left(\frac{\frac{z_{iC8}}{x} \left(\frac{S}{z_{iC8} r_{cc_{iC8}} + \frac{z_{nC7}}{x} \right)}{z_{nC7} r_{cc_{nC7}}} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.52)$$

Além disso,

$$x_{nC7} = 1 - x_{iC8} \quad (3.53)$$

Substituindo (3.53) em (3.52), resulta

$$r_{cc} = \left(\frac{\frac{z_{iC8}}{x} \left(\frac{S}{z_{iC8} r_{cc_{iC8}} + \frac{z_{nC7}}{x} \right)}{z_{nC7} r_{cc_{nC7}}} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.54)$$

Esta equação pode ser escrita na forma adimensional:

$$\frac{r_{cc}}{r_{cc_{nC7}}} = \left(\frac{\frac{z_{nC7}}{S_{nC7} z_{iC8}} \left(\frac{S}{z_{iC8} r_{cc_{iC8}} + \frac{z_{nC7}}{x} \right)}{z_{nC7} r_{cc_{nC7}}} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.55)$$

No intervalo $w > 3$, que abrange o etanol e todos os hidrocarbonetos presentes na gasolina, a função $1/z(w)$ pode ser aproximada pela expressão (3.57), conforme pode ser constatado na Figura 3-13. Por ser uma função linear de w , a expressão (3.57) permite simplificar os cálculos, pois a função $1/z$ pode ser aproximada por:

$$\frac{1}{z} = \sum \frac{x_i}{z_i} \quad (3.56)$$

e:

$$\frac{1}{z}(w) \cong 22.635w + 9.8503 \quad (3.57)$$

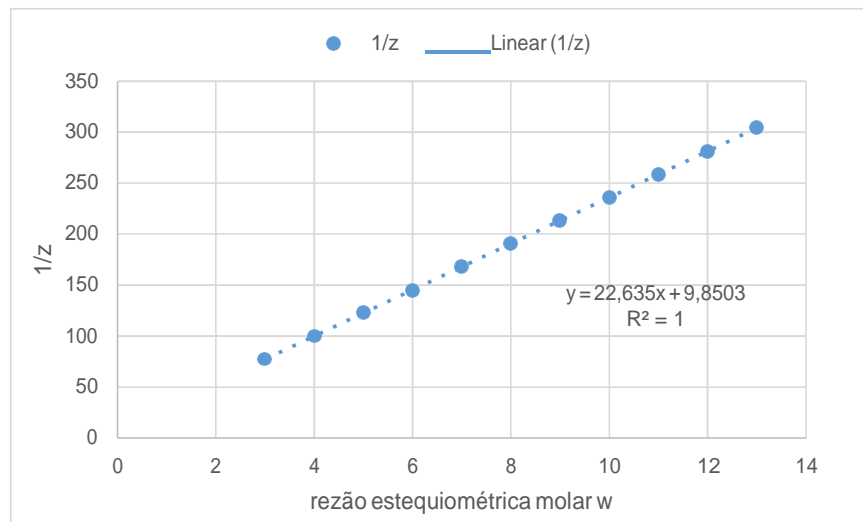


Figura 3-13: Aproximação da inversa da variável auxiliar z por uma função linear da razão estequiométrica molar (w)

Fonte: o autor

Substituindo a aproximação linear de $1/z$ na Equação (3.55), resulta:

$$\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} = \left(\frac{\frac{z}{nC7} \cdot \left(\sum x_{ii} S \right) \cdot \left(\sum \frac{x_i}{z_i} \right)}{\left(\frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} \cdot S_{iC8} \cdot \left(\frac{r_{cc_nC7}}{r_{cc_iC8}} \right)^a \right)} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.58)$$

Expandindo os somatórios que aparecem no numerador da Equação (3.58) pode-se obter o valor da taxa de combustão da mistura S e o do inverso do produto das frações molares de combustível e oxigênio ($1/z$) em função das propriedades e frações molares de isooctano e n-heptano na mistura. As linhas seguintes mostram os passos da expansão destes somatórios:

$$\begin{aligned} \sum x_i S_i &= x_{nC7} S_{nC7} + x_{iC8} S_8 = (1 - x_{iC8}) S_{nC7} + x_{iC8} S_{iC8} = x_{iC8} (S_{iC8} - S_{nC7}) + S_{nC7} \\ \sum_{nC7} x_i S_i &= \frac{(x_{iC8} S_{iC8} - x_{iC8} S_{nC7}) + S_{nC7}}{S_{nC7}} = x_{iC8} \left(\frac{S_{iC8} - S_{nC7}}{S_{nC7}} \right) + 1 \\ \sum \frac{x_i}{z_i} &= x_{nC7} \frac{1}{z_{nC7}} + x_{iC8} \frac{1}{z_{iC8}} = (1 - x_{iC8}) \frac{1}{z_{nC7}} + x_{iC8} \frac{1}{z_{iC8}} = x_{iC8} \left(\frac{1}{z_{iC8}} - \frac{1}{z_{nC7}} \right) + \frac{1}{z_{nC7}} \\ z^{nC7} \sum \frac{x_i}{z_i} &= z^{nC7} \left(x_{iC8} \left(\frac{1}{z_{iC8}} - \frac{1}{z_{nC7}} \right) + \frac{1}{z_{nC7}} \right) = x_{iC8} \left(\frac{z^{nC7} - 1}{z_{iC8}} \right) + 1 \end{aligned}$$

Substituindo, agora, na Equação (3.58):

$$\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} = \left[\frac{\left(x_{iC8} \left(\frac{S_{iC8} - S_{nC7}}{S_{nC7}} \right) + 1 \right) \cdot \left(x_{nC7} \left(\frac{z_{nC7} - 1}{z_{iC8}} \right) + 1 \right)}{\left(x_{iC8} \left(\frac{z^{nC7} - 1}{z_{iC8}} \right) + 1 \right)} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (3.59)$$

Assim, a taxa de compressão crítica de uma mistura combustível de referência primária é uma função racional de segundo grau de sua fração molar de isoctano elevada ao inverso do expoente termodinâmico a . A Equação (3.59) pode ser simplificada ainda mais se admitindo que as taxas de combustão dos combustíveis de referência sejam iguais ($S_{iC8} = S_{nC7} = S$). Nesse caso, obtém-se a seguinte função racional de primeiro grau:

$$\frac{r}{r_{cc_nC7}} = \left[\frac{\left(x_{iC8} \left(\frac{z^{nC7} - 1}{z_{iC8}} \right) + 1 \right)}{\left(x_{iC8} \left(\frac{z^{nC7} - 1}{z_{iC8}} \right) + 1 \right)} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (3.60)$$

3.3.7.2 Relação entre x_{iC8} e r_{cc} para um combustível de referência primário

A partir da Equação (3.59), pode-se colocar x_{iC8} em evidência e, dessa forma, expressar a fração molar de isoctano num combustível de referência primário em função da taxa de compressão crítica r_{cc} . Para isto, é preciso escrever a Equação (3.59) na seguinte forma:

$$\left(\frac{r}{r_{cc}} \right)^a \left(x_{iC8} \left(\frac{z}{n_{C7}} \mathcal{S} \left(\frac{r}{r_{cc-n_{C7}}} \right)^a - 1 \right) + 1 \right) = \left(x_{iC8} \left(\frac{\mathcal{S}}{i_{C8}} - 1 \right) + 1 \right) \left(x_{iC8} \left(\frac{z}{n_{C7}} - 1 \right) + 1 \right)$$

Efetuada as multiplicações e rearranjando esta equação é possível obter o seguinte polinômio de segundo grau em x_{iC8} :

$$x_{iC8}^2 \left(\frac{S_{iC8}}{S_{nC7}} - 1 \right) \left(\frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} - 1 \right) - x_{iC8} \left(\left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a \left(\frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} \frac{S_{iC8}}{S_{nC7}} \left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a - 1 \right) + 1 - \frac{S_{iC8}}{S_{nC7}} + 1 - \frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} \right) + 1 - \left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a = 0 \quad (3.61)$$

As raízes deste polinômio podem ser encontradas pela fórmula de Baskhara, sendo que uma delas carecerá de significado físico, enquanto a outra corresponderá à fração molar de isooctano no combustível de referência. Estas raízes são:

$$x_{iC8} = -\frac{B}{2A} \pm \sqrt{\left(\frac{B}{2A}\right)^2 - \frac{C}{A}} \quad (3.62)$$

onde

$$A = \left(\frac{S_{iC8}}{S_{nC7}} - 1 \right) \left(\frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} - 1 \right)$$

$$B = - \left(\left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a \left(\frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} \frac{S_{iC8}}{S_{nC7}} \left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a - 1 \right) + 1 - \frac{S_{iC8}}{S_{nC7}} + 1 - \frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} \right)$$

$$C = 1 - \left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a \quad (3.63)$$

Se as taxas de combustão S_{iC8} e S_{nC7} forem admitidas iguais entre si, resulta

$$x_{iC8} = \frac{1 - \left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a}{\left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a \left(\frac{z_{nC7}}{z_{iC8}} \left(\frac{r_{cc}}{r_{cc_nC7}} \right)^a - 1 \right) + 1 - \frac{z_{nC7}}{z_{iC8}}} \quad (3.64)$$

3.3.7 Relação entre a octanagem e a taxa de compressão crítica da mistura

Por definição, a octanagem ON de qualquer combustível é igual à porcentagem volumétrica de isooctano em uma mistura binária de isooctano e n-heptano que apresente taxa de compressão crítica igual à deste combustível. Considerando esta definição, a Equação (3.43) pode ser usada para o caso de uma mistura binária de isooctano e n-heptano, que seja equivalente ao combustível de interesse nas suas características antidetonantes. Fazendo isto, é possível obter uma relação entre a taxa de compressão crítica (r_{cc}) e a octanagem do combustível

(ON). A Tabela 3-2 lista as propriedades físico-químicas do isooctano (*iC8*) e do n-heptano (*nC7*) que irão aparecer nas equações subsequentes.

Tabela 3-2: Propriedades do isooctano (*iC8*) e do n-heptano (*nC7*).

Parâmetro	Símbolo	Hidrocarboneto	
		<i>iC8</i>	<i>nC7</i>
Razão estequiométrica molar	<i>w</i>	12,5	11
Densidade, kg/dm ³	<i>d</i>	0,692	0,680
Massa molecular	<i>mw</i>	114,23	100,203

Fonte: O autor

Os parâmetros r_{cc_iC8} , r_{cc_nC7} e a que aparecem na Equação (3.64) podem ser determinados por análise de regressão a partir de dados experimentais, conforme será mostrado nas Seções 4.3.2, 5.1, e 5.2, onde serão analisados, respectivamente, os dados experimentais reportados nas Tabelas Guia da ASTM e por Smittenberg *et al.* (1940), por Brooks (1942). Os valores obtidos nessas análises são mostrados na Tabela 3-3.

Tabela 3-3: Valores de r_{cci} e a para isooctano (*iC8*) e n-heptano (*nC7*).

	Origem dos dados experimentais				
	Smittenberg <i>et al.</i>		Brooks		ASTM
	MON	MON	RON	MON	RON
r_{cc_nC7}	4,270	4,121	4,798	4,169	4,728
r_{cc_iC8}	8,260	8,263	8,273	8,440	7,553
a	3,964	3,484	5,647	3,247	5,961

Fonte: O autor

Cumpramos ressaltar que as diferenças nos valores dos parâmetros que resultam ao utilizar diferentes conjuntos de dados experimentais podem ser atribuídas ao fato de esses dados terem sido obtidos em diferentes motores CFR. Entretanto, quando se trata de prever a octanagem de uma mistura combustível devem-se utilizar os parâmetros obtidos a partir das Tabelas Guia da ASTM, uma vez que estas incluem dados de alturas do cilindro correspondentes à escala de octanagem estendida para valores de ON acima de 100.

3.3.7.1 Relação entre x_{iC8} e ON para um combustível de referência primário

Por definição, a fração volumétrica de isooctano (v_{iC8}) em um combustível de referência primário é:

$$v_{iC8} = \frac{ON}{100} \quad (3.65)$$

As frações molares x_i dos componentes de uma mistura estão relacionadas com as frações volumétricas correspondentes v_i através da seguinte expressão:

$$x_i = \frac{\frac{d_i}{mw} v_i}{\sum \frac{d_i}{mw_i} v_i} \quad (3.66)$$

Assim, no caso de um combustível de referência primário, a fração molar de isooctano, resulta:

$$x_{iC8} = \frac{\frac{d_{iC8}}{mw} v_{iC8}}{\frac{d_{iC8}}{mw_{iC8}} v_{iC8} + \frac{d_{nC7}}{mw_{nC7}} v_{nC7}} \quad (3.67)$$

No combustível de referência primário a fração volumétrica de n-heptano é:

$$v_{nC7} = 1 - v_{iC8} \quad (3.68)$$

Assim, inserindo a Equação (3.68) em (3.67) e levando em conta a Equação (3.65) resulta a seguinte expressão, que relaciona a fração molar de isooctano e a octanagem em um combustível de referência primário:

$$x_{iC8} = \frac{\left(\frac{d_{iC8}}{d_{nC7}} \frac{mw_{nC7}}{mw_{iC8}} \right) \frac{ON}{100}}{\left(\frac{d_{iC8}}{d_{nC7}} \frac{mw_{nC7}}{mw_{iC8}} - 1 \right) \frac{ON}{100} + 1} \quad (3.69)$$

A forma inversa desta expressão é:

$$ON = \frac{100 x_{iC8}}{\frac{d}{d_{nC7}} \frac{mw}{mw_{iC8}} + \left(1 - \frac{iC8}{d_{nC7}} \frac{mw}{mw_{iC8}} \right) x_{iC8}} \quad (3.70)$$

3.3.7.2 Relação entre ON e r_{cc}

A expressão (3.70) foi obtida admitindo-se $S_{iC8} = S_{nC7}$. Usando agora a Equação (3.67) para eliminar x_{iC8} de (3.70), obtém-se a regra de mistura cinética em base volumétrica:

$$\left(\frac{r_{cc}}{r_{cc-nC7}} \right)^a = \frac{v_{iC8} \left(\frac{d}{d_{iC8}} \frac{mw}{mw_{iC8}} \frac{z}{z_{iC8}} \left(\frac{r_{cc}}{r_{cc-iC8}} \right) - 1 \right) + 1}{v_{nC7} \left(\frac{d}{d_{nC7}} \frac{mw}{mw_{nC7}} \frac{z}{z_{nC7}} - 1 \right) + 1} \quad (3.71)$$

O termo $\frac{d_{iC8} mw_{nC7} z_{nC7}}{d_{nC7} mw_{iC8} z_{iC8}}$ aparece duas vezes na Equação (3.71). Para escrevê-la numa

forma mais compacta, como o valor numérico deste termo é uma função das propriedades do isoocetano e do n-heptano, definimos a constante ξ :

$$\xi = \frac{d_{iC8} mw_{nC7} z_{nC7}}{d_{nC7} mw_{iC8} z_{iC8}} \quad (3.72)$$

Assim, resulta:

$$\left(\frac{r_{cc}}{r_{cc-nC7}} \right)^a = \frac{v_{iC8} \left(\xi \left(\frac{r_{cc}}{r_{iC8}} \right) - 1 \right) + 1}{v_{nC7} \left(\left(\frac{r_{nC7}}{r_{nC7}} \right)^a - 1 \right) + 1} \quad (3.73)$$

A Equação (3.73) é uma função racional de primeiro grau da fração volumétrica de isoocetano, pois ξ é uma constante e o termo $\left(\frac{r_{nC7}}{r_{iC8}} \right)^a$ depende das condições de operação do

motor, portanto a taxa de compressão crítica de uma mistura de referência primária elevada ao expoente termodinâmico a é uma função racional de primeiro grau de sua octanagem.

Explicitando a fração volumétrica de isoocetano v_{iC8} na Equação (3.73) e levando em conta a Equação (3.65) obtém-se uma função que permite determinar a octanagem do combustível a partir de sua taxa de compressão crítica:

$$ON = \frac{100}{1 + \xi \frac{\left(\frac{r}{r_{cc}} \right)^a - 1}{\left(\frac{r}{r_{cc-nC7}} \right)^a - 1}} \quad (3.74)$$

Vale mencionar que ao inserir os valores numéricos das propriedades do isoctano e do n-heptano na Equação (3.72), obtém-se $\xi = 1,00986$, valor este que é bastante próximo da unidade.

Outra consideração a ser levada em conta é que a Equação (3.74) só terá validade para combustíveis cuja octanagem se encontre no intervalo entre 0 e 100, que é o intervalo de validade da Equação (3.65), que foi utilizada na dedução da Equação (3.74). Quando a octanagem do combustível for maior que 100, a relação entre ON e a taxa de compressão crítica deve ser obtida a partir das Tabelas Guia da ASTM. Para facilitar o cálculo, os valores das Tabelas Guia foram ajustados com as expressões polinomiais DIR(RON), DIR(MON), RON(DIR) e MON(DIR), cujos coeficientes são mostrados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4: Coeficientes dos polinômios ajustados às Tabelas Guia da ASTM

$$y(x) = \frac{\sum_{i=0}^j a_i x^i}{\sum_{n=0}^m b_n x^n}$$

y	MON	RON	DIR	DIR
x	DIR	DIR	MON/100	RON/100
a_0	152,920	702,344	517,831	-689,410
a_1	-1094,174	-5335,352	-2350,506	3044,525
a_2	3216,135	15622,733	4279,732	-5327,491
a_3	-2099,227	-12295,244	-3901,982	4621,167
a_4	0	0	1780,430	-1987,215
a_5	0	0	-325,163	338,775
b_0	1,248	5,581	1	1
b_1	-9,236	-40,444	0	0
b_2	27,525	114,701	0	0
b_3	-14,991	-76,298	0	0

Fonte: O autor

3.4 UTILIZAÇÃO DO MODELO CINÉTICO DE MISTURA DE OCTANAGEM

Os dados de entrada do modelo cinético são a composição da mistura combustível expressa pelas frações molares de seus componentes (x_i). Além disso, é preciso conhecer as octanagens dos componentes (ON_i), as razões estequiométricas molares O_2/RH (w_i), os coeficientes de excesso de ar λ_i , as taxas de combustão de cada componente S_i , bem como o expoente termodinâmico a . Já os dados de saída são a taxa de compressão crítica r_{cc} e a octanagem da mistura ON . O fluxograma da Figura 3-14 mostra a sequência do cálculo:

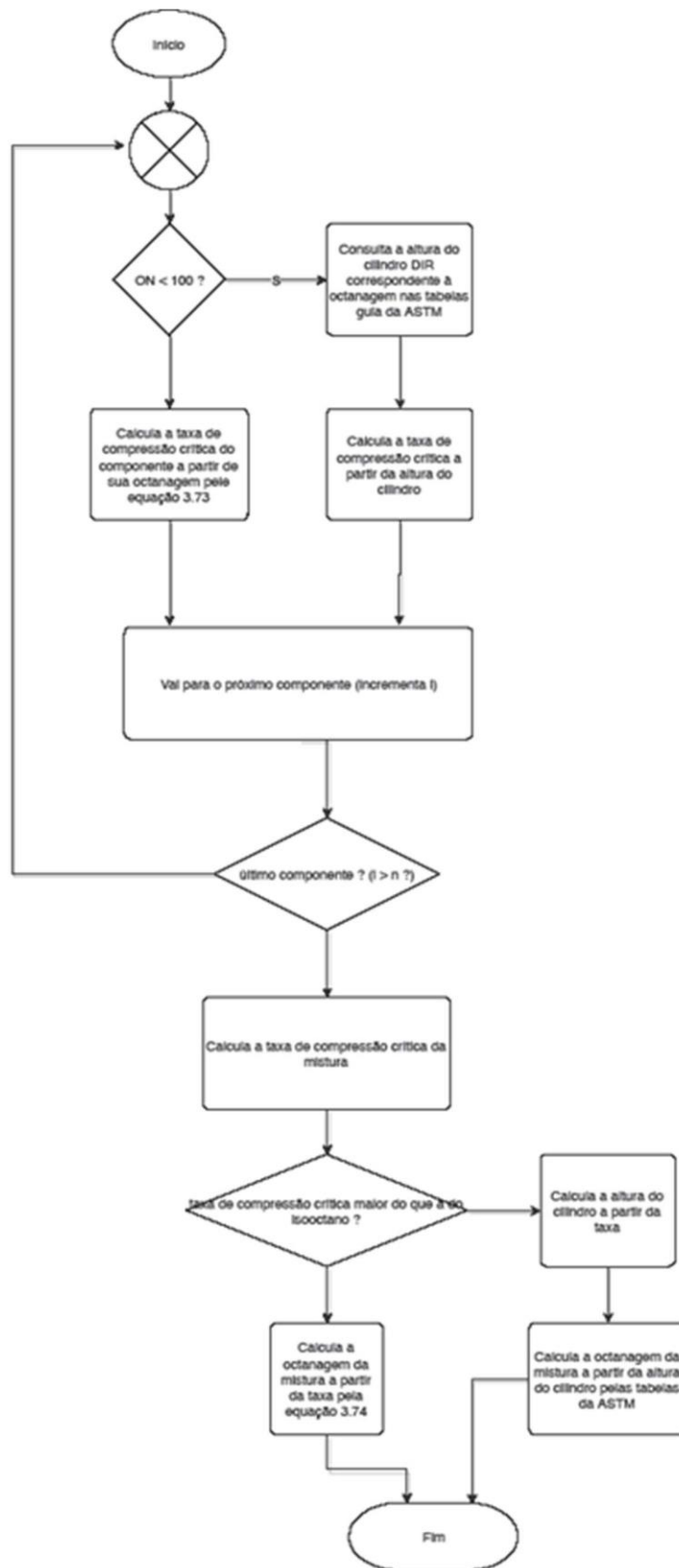
1. Para cada componente determina-se a taxa de compressão crítica r_{cci} . Caso a octanagem do componente seja menor que 100, utiliza-se para isto a Equação 3.73. Se a octanagem for maior que 100 calcula-se inicialmente o valor DIR(MON) ou DIR(ROn), dependendo do parâmetro de octanagem que estiver sendo calculado (MON ou RON). Com o valor DIR, calcula-se então a taxa de compressão crítica usando a seguinte equação

$$r_{cc} = \frac{4.5 + DIR + k}{DIR + k} \quad (3.75)$$

2. Com os valores r_{cci} determina-se a taxa de compressão crítica da mistura r_{cc} usando a Equação 3.43.
3. Com a taxa de compressão crítica da mistura determina-se a octanagem seguindo um dos seguintes caminhos: Se esta taxa de compressão crítica for menor que a do isooctano (r_{cc_iC8}) a octanagem deve ser calculada usando a Equação 5.6. Caso r_{cc} seja maior que r_{cc_iC8} , determina-se inicialmente o valor DIR usando a seguinte equação:

$$DIR = \frac{9}{2(r_{cc} - 1)} - k \quad (3.76)$$

Com o valor DIR, utiliza-se o polinômio RON(DIR) ou MON(DIR) para obter o valor de ON.



Text

Figura 3-14: Fluxograma da regra de mistura cinética

Fonte: O autor

4 APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O aparato experimental é composto por um motor CFR, juntamente com a instrumentação a ele associada. Os métodos experimentais que serão usados são aqueles descritos nas normas ASTM D-357 ou ASTM D-2700 para o ensaio MON, e ASTM D-908 ou ASTM D-2699 e para o ensaio RON.

4.1 DESCRIÇÃO DO MOTOR CFR

O CFR é um motor monocilíndrico de 4 tempos, com ignição por centelha e taxa de compressão variável. Esta última característica é conferida ao motor por um mecanismo que permite levantar ou abaixar o cilindro em relação ao virabrequim. Um motor gerador síncrono acoplado por correias de borracha ao motor mantém a velocidade de rotação constante durante seu funcionamento. A Figura 4-1 e a Tabela 4-1 mostram os componentes principais do motor CFR.

Um micrômetro posicionado entre o bloco e o cabeçote indica a altura do cilindro (Figura 4-2), a partir da qual se calcula o volume do cilindro correspondente à posição do pistão no PMS, também chamado de volume morto v_c (*clearance volume*). A altura do cilindro é ajustada pelo movimento de uma manivela. A um incremento de altura do cilindro, corresponde um incremento de volume da câmara. De acordo com a fórmula do volume do cilindro:

$$V = \pi R^2 H \quad (4.1)$$

onde R é o raio e H a altura.

A um incremento de altura dH corresponde um incremento de volume dV dado por:

$$dV = \pi R^2 dH \quad (4.2)$$

Como a câmara de combustão não é perfeitamente cilíndrica, seu volume total V é calculado a partir do volume morto mínimo, quando o cilindro está na posição mais baixa, e da altura do cilindro nesta mesma condição.

$$v_{c \min} = \frac{\pi B^2}{4} (DIR_{\min} + k) \quad (4.3)$$

onde B é o diâmetro do pistão, DIR (*Dial Indicator Reading*) é a leitura do indicador da altura do cilindro, e k uma constante calculada a partir do volume mínimo da câmara pela equação:

$$k = \frac{4 v_{c \min}}{\pi B^2} - DIR_{\min} \quad (4.4)$$

A Figura 4.2 mostra a localização do micrômetro no motor CFR.

As normas ASTM D-908 e D-357 previam o ajuste do micrômetro para indicar 0,5 polegadas, quando o volume de líquido contido na câmara de combustão desde o topo do pistão no PMS até a face superior do orifício do sensor de detonação fosse $140 \pm 0,5$ ml. Isto correspondia a uma taxa de compressão de 5,5 (ASTM D-357, 1943).

As normas vigentes, ASTM D-2699 e D-2700, preveem a estimativa do volume morto da câmara a partir da indicação de um medidor de compressão do cilindro.

A taxa de compressão r_c é calculada pela seguinte expressão:

$$r_c = \frac{DIR + 4.5 + k}{DIR + k} \quad (4.5)$$

onde DIR é a leitura do micrômetro em polegadas; 4.5 é o curso do motor CFR, em polegadas; e k é o *offset* da altura do cilindro, em polegadas. A Equação (4.1) também permite calcular o valor da constante k a partir da taxa de compressão e da leitura do micrômetro DIR , se ambas forem conhecidas:

$$k = \frac{9}{2(r_c - 1)} - DIR \quad (4.6)$$

A Equação (4.4) é útil para calibrar o *offset* de altura do cilindro do motor a partir da medida física do seu volume morto, enquanto a Equação (4.6) é útil para estabelecer uma relação entre a altura do cilindro e a taxa de compressão crítica.

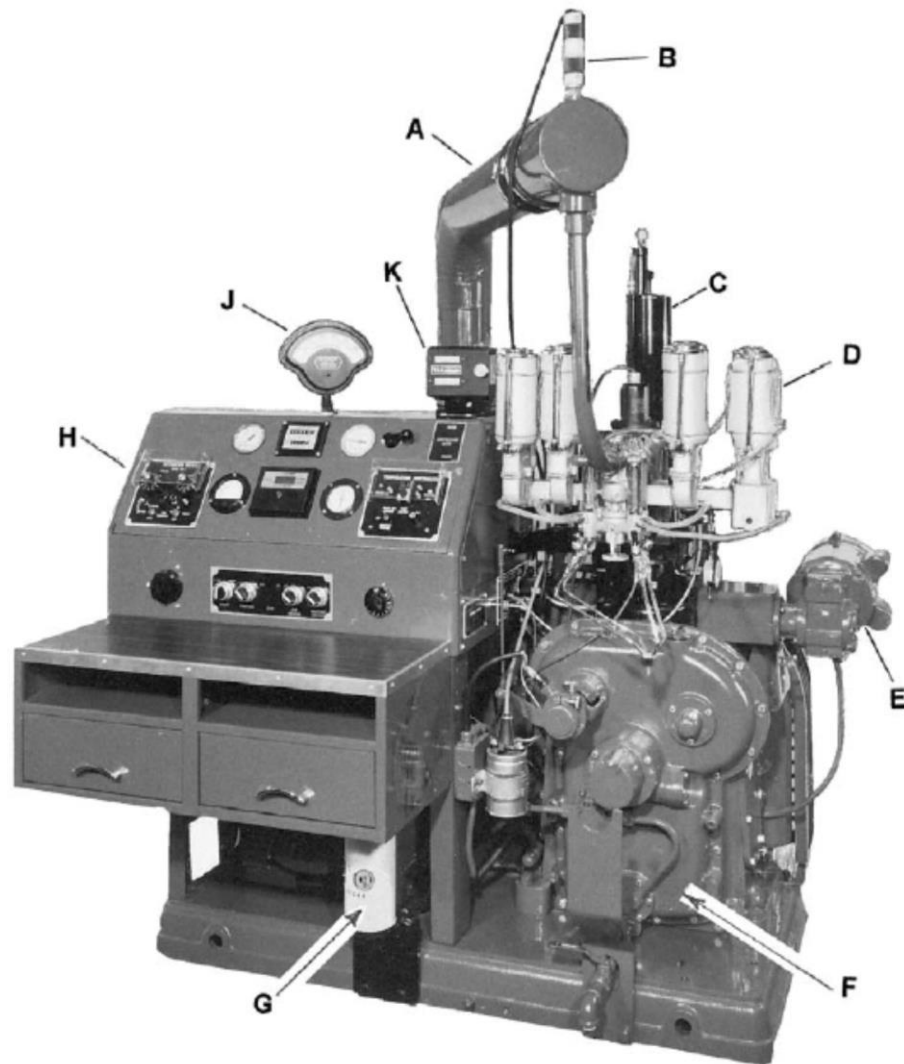


Figura 4-1: O motor CFR
 Fonte: ASTM D-2700

Tabela 4-1: Partes do motor CFR

A	tubo umidificador de ar	F	carter CFR-48
B	aquecedor do ar na admissão	G	filtro de óleo
C	Condensador do líquido de arrefecimento	H	medidor de detonação
D	carburador de quatro cubas	J	medidor de detonação analógico
E	motor de taxa de compressão variável	K	contador digital

Fonte: ASTM D-2700

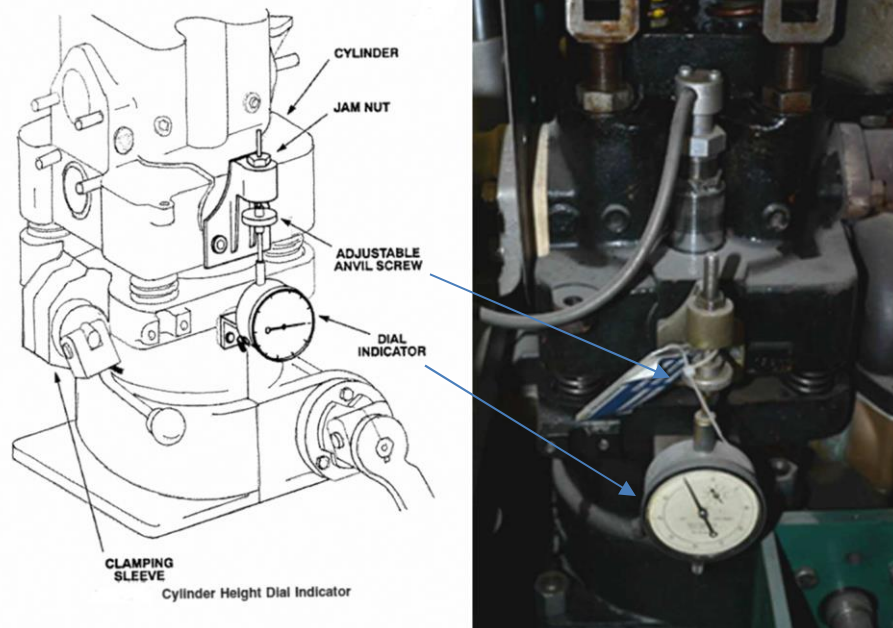


Figura 4-2: Localização do micrômetro indicador de altura do cilindro no motor CFR

Fontes: ASTM D-2700, o autor

Durante sua operação, o motor CFR é alimentado por um carburador com várias cubas, cada uma contendo um combustível diferente, que são selecionadas pelo operador por meio de uma válvula seletora. Ao término dos ensaios, o combustível restante nas cubas é esvaziado pela abertura de válvulas de dreno. A Figura 4-3 e a Figura 4-4 mostram o conjunto dos carburadores e válvulas.

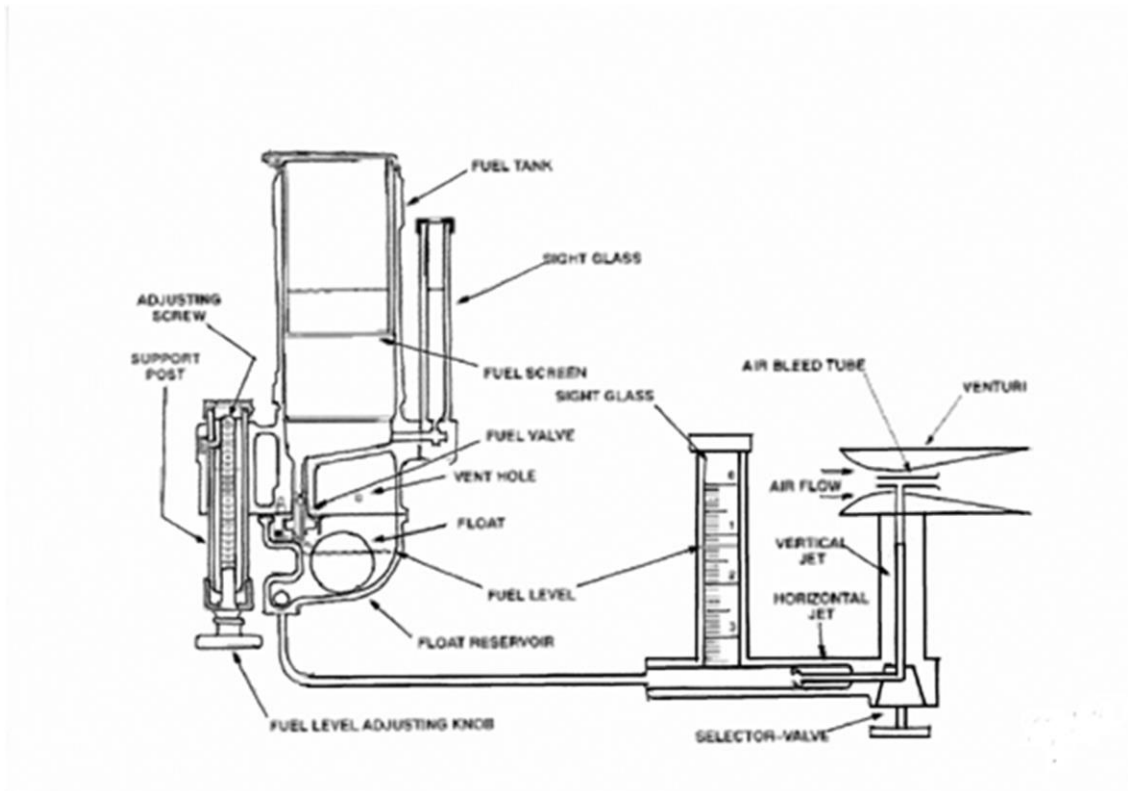


Figura 4-3: Diagrama esquemático do carburador do motor CFR

Fonte: ASTM D-2700



Figura 4-4: Carburadores, válvula seletora e válvulas de dreno do motor CFR

Fonte: O autor

Durante os ensaios de octanagem, o enriquecimento da mistura é ajustado pelo operador para obter a máxima intensidade de detonação, pelo ajuste da altura da cuba do combustível correspondente à posição da válvula seletora. O nível do combustível na cuba é indicado por visores de vidro, conforme mostra a Figura 4-4.

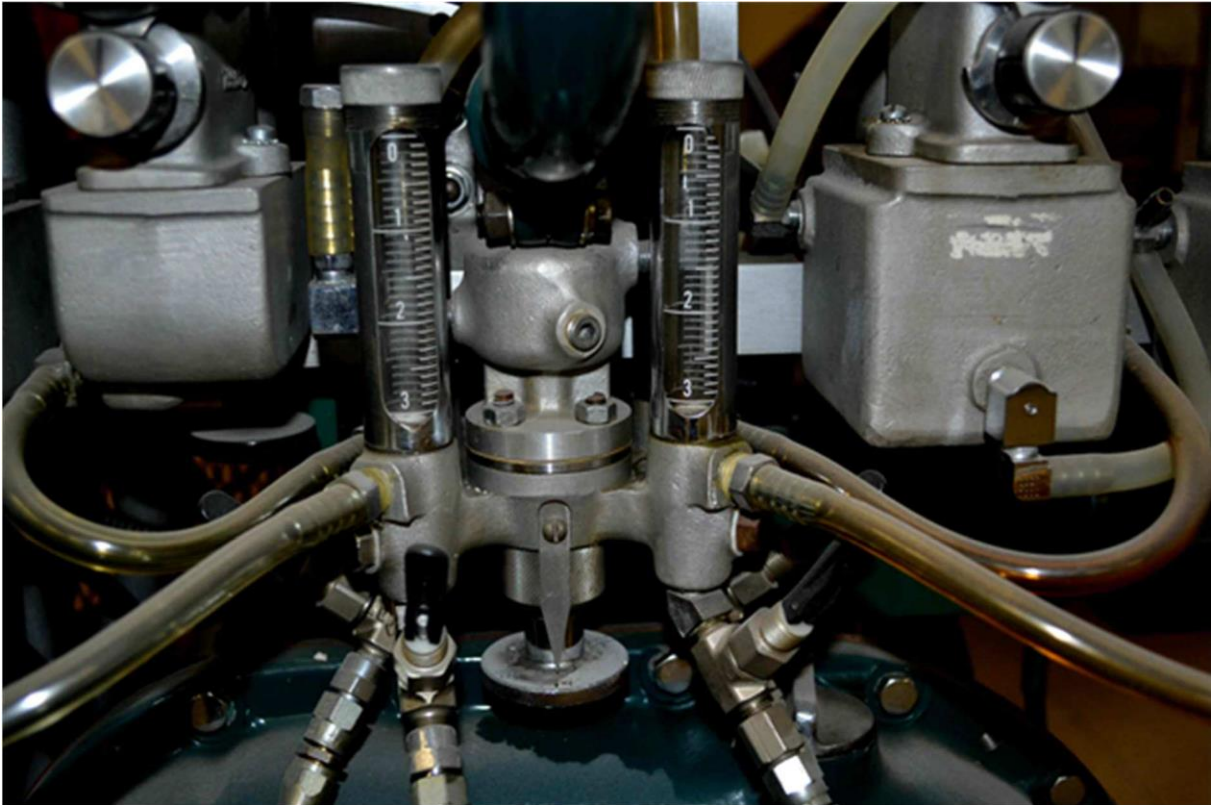


Figura 4-5: Visores de nível das cubas dos carburadores do motor CFR

Fonte: O autor

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Determinação da octanagem de um combustível

A octanagem é determinada de acordo com os métodos descritos nas Normas ASTM, utilizando n-heptano e isoctano como combustíveis de referência.

No caso da determinação do número de octano pelo método *Motor* (ASTM D-2700), a velocidade de rotação do motor é fixada em 900 rpm; a temperatura da mistura na admissão é de 300 °F (148,9 °C) e o avanço da ignição varia automaticamente, de acordo com a taxa de compressão. Já no o método *Research* (ASTM D-2699) requer velocidade de rotação do motor de 600 rpm, temperatura do ar na admissão de 125 °F (51,7 °C), e avanço de ignição fixo em 13 graus APMS. Em ambos os métodos, a relação ar/combustível é ajustada pelo operador durante os ensaios para produzir a maior intensidade de detonação, o que ocorre próximo à condição estequiométrica.

A intensidade de detonação é indicada por um medidor de detonação (*knockmeter*) que consiste de um captador magnético, um amplificador de ganho variável, um filtro passa-baixas ajustável (Figura 4-6, Figura 4-7 e Figura 4-8), e um indicador de ponteiro (Figura 4-9). Swarts (2005) descreveu em detalhes o funcionamento desse sistema.

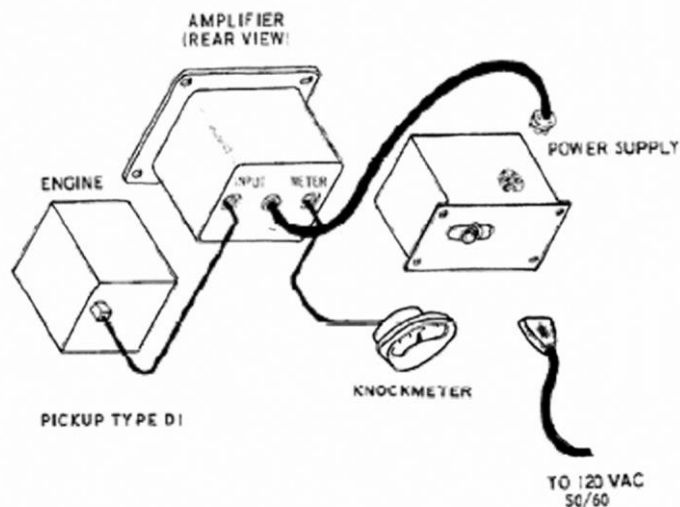


Figura 4-6: Componentes do sistema medidor de detonação
Fonte: Swarts (2005)

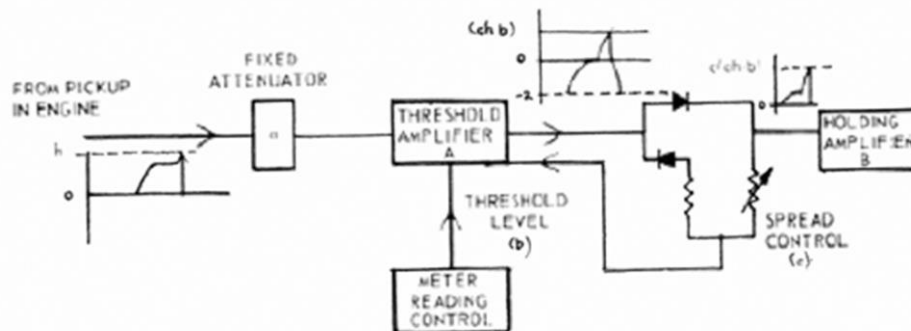


Figura 4-7: Diagrama de blocos do medidor de detonação
 Fonte: Swarts (2005).

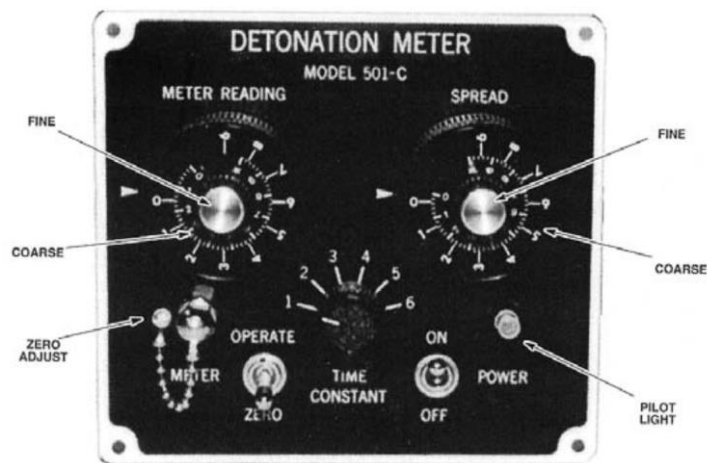


Figura 4-8: Painel frontal do medidor de detonação
 Fonte: ASTM D-2699

No motor CFR utilizado nos ensaios realizados durante este trabalho, foi acrescentado um medidor de razão de equivalência ar/combustível digital. Além de facilitar a determinação da relação ar/combustível correspondente à máxima detonação durante os ensaios de octanagem, isto permitiu avaliar os valores do coeficiente de excesso de ar (λ) correspondentes à máxima detonação de cada combustível, que constam das equações do modelo.

Como a avaliação da octanagem dos combustíveis é afetada pela intensidade de detonação, esta deve ser padronizada. Os ajustes do amplificador (*meter* e *spread*, Fig. 4.8) são variados até aparecer a leitura padronizada de 50 unidades correspondente à posição central do ponteiro no medidor de detonação (*knockmeter*, Figura 4-9), quando o motor estiver operando à taxa de compressão especificada pela norma ASTM para a octanagem do combustível de referência.



Figura 4-9: Vista frontal do indicador de ponteiro (*knockmeter*)

Fonte: O autor

O ajuste de *meter* corresponde ao do zero, e o de *spread* ao do ganho do amplificador. A intensidade de detonação padronizada é tal que uma redução de 1 unidade na taxa de compressão reduziria esta intensidade a zero. (BEST, 1948) A Figura 4-10 mostra o painel do amplificador e seus botões de ajuste.



Figura 4-10: Vista do painel frontal do amplificador mostrando seus botões de ajuste

Fonte: O autor

A uma pressão atmosférica de 1,013 bar, a intensidade de detonação padronizada pelo método *Motor* ASTM D-357 foi definida como aquela produzida pelo uso de um combustível padrão de 65 octanas à taxa de compressão de 5,3 e de 90 de octanas à taxa de 7,1. No caso do método *CFR Research* ASTM D-908, os valores correspondentes foram de 70 octanas à taxa de compressão de 5,75 e 90 de octanas à taxa de 6,7. (BROOKS, 1942). Os padrões atuais (ASTM D-2699 e D-2700) definem a intensidade de detonação padronizada de uma forma diferente, baseada em tabelas de guia. Estas normas obsoletas são citadas aqui por serem os padrões vigentes quando as medições do Projeto API-45 foram efetuadas, e porque suas definições são úteis para converter as leituras do indicador de altura do cilindro em taxas de compressão.

Durante os ensaios, ajusta-se a taxa de compressão do motor de modo que o combustível em teste gere uma detonação de intensidade padronizada, conforme indicada pelo medidor de detonação. Determina-se então a percentagem de isoctano na mistura de combustível de referência primário (PRF, do inglês *primary reference fuel*) que gera uma leitura do medidor de detonação igual à do combustível da amostra, e por definição a octanagem do combustível ensaiado é igual à percentagem de isoctano no PRF.

4.1.2 Precisão das avaliações e fatores que a afetam

Em 1938, o erro provável de avaliação de octanagem foi estabelecido pelo NBS (National Bureau of Standards) como sendo 0,465 unidades de octanagem (BEST, 1948). Além do erro experimental, estes erros foram atribuídos a vários fatores, como pressão atmosférica, umidade do ar, incerteza na medida de intensidade de detonação e acúmulo de resíduos de carbono na câmara de combustão do motor CFR.

As normas vigentes definem o desvio padrão da reprodutibilidade como o erro provável de avaliação, e apresentam seus valores em forma de gráfico para o intervalo de octanagem de 80 a 105, apresentando também alguns valores numéricos para a faixa de ON > 100, conforme mostram a Tabela 4-2, a Figura 4-11 e a Figura 4-12. O limite de reprodutibilidade é definido como 2,772 vezes o desvio padrão. Para valores de octanagem abaixo de 80 ou acima de 108, o desvio padrão não é apresentado sob alegações de falta de dados suficientes.

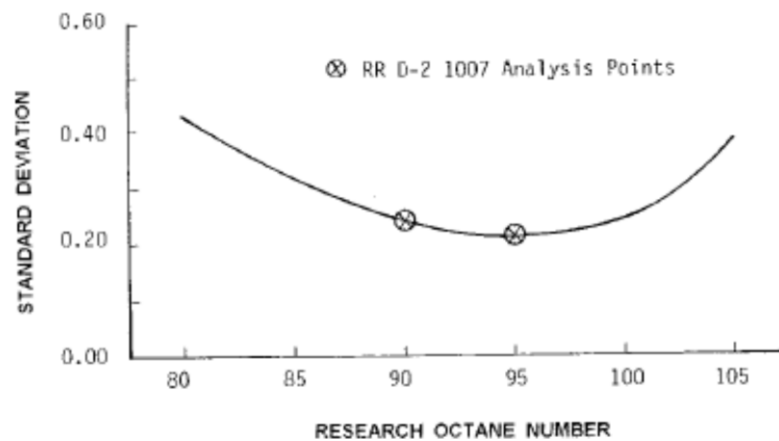


Figura 4-11: Desvio padrão da reprodutibilidade do método D-2699 em função da octanagem RON
Fonte: ASTM D-2699

Tabela 4-2: Limites de reprodutibilidade do método RON acima de 100 octanas

RON	Limite de reprodutibilidade (octanas)
101,0	1,0
102,0	1,4
103,0	1,7
104,0	2,0
104,0 a 108,0	3,5

Fonte: ASTM D-2699.

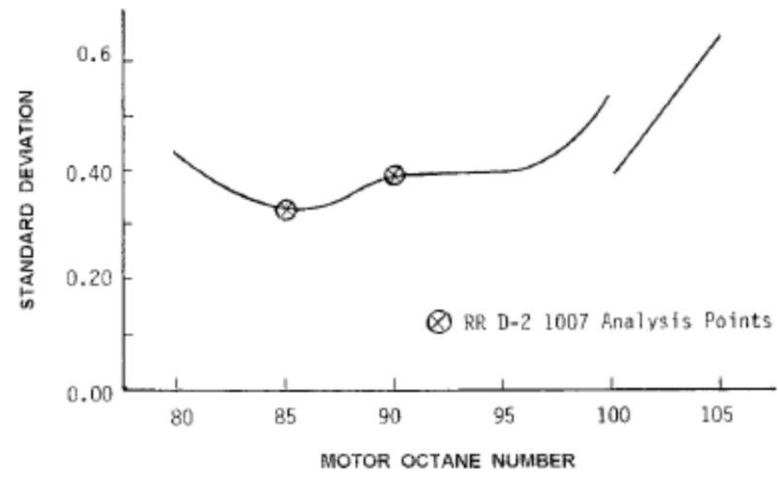


Figura 4-12: Desvio padrão da reprodutibilidade do método D-2700 em função da octanagem MON
Fonte: ASTM D-2700

5 DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM, TAXA DE COMPRESSÃO CRÍTICA E TEMPO DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA

As características antidetonantes de um número significativo de hidrocarbonetos (puros ou em misturas) foram determinadas por vários pesquisadores ao longo do tempo. Talvez a base de dados mais importante seja aquela que foi criada durante o projeto API-45, entretanto, trabalhos experimentais mais recentes também têm contribuído sobremaneira para ampliar a disponibilidade de dados. Nesta seção são compilados alguns dados experimentais reportados na literatura e outros levantados como parte deste trabalho de tese, os quais serão usados no próximo capítulo para validar o modelo proposto neste trabalho. Para fazer referência aos hidrocarbonetos puros reportados nesta seção, serão utilizadas as seguintes formas abreviadas: nC7 para o n-heptano; iC8 para o isooctano; 2,3dm1C4= para o 2,3-dimetil-1-butenos; 1-C6= para o 1-hexeno; cyC5 para o ciclopentano; cyC5= para o ciclopenteno.

5.1 DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE HIDROCARBONETOS PUROS E DE SUAS MISTURAS BINÁRIAS

Smittenberg *et al.* (1940) determinaram pelo método MON então vigente (ASTM D-357) as octanagens de vários hidrocarbonetos puros e de diversas misturas binárias de hidrocarbonetos, para verificar o método de extrapolação aplicado para a escala de octanagem e obter alguma informação sobre as octanagens de mistura de diversos hidrocarbonetos. Os resultados foram publicados na forma de gráficos. Smittenberg *et al.* também mediram as alturas da câmara de compressão do motor CFR (equivalentes a $DIR + k$ na Equação (4.4)) correspondentes a diversas misturas de referência primária no intervalo de 0 a 100, e propuseram uma fórmula empírica para descrever a relação existente entre a octanagem e a altura da câmara de compressão. Pela extrapolação desta curva é possível estimar as alturas da câmara correspondentes a octanagens acima de 100, e também a octanagens negativas.

Para extrapolar a escala de octanagem, Smittenberg *et al.* aplicaram o seguinte método: usando um combustível de referência primária de 65 octanas e o ajuste padrão do medidor de detonação, a indicação do micrômetro foi lida à intensidade padronizada de detonação correspondente à marca de 50% no indicador de detonação. O mesmo foi feito para os combustíveis de referência primários de 0, 40, 60, 80, e 100 octanas. As alturas do cilindro

foram plotadas em função da octanagem do combustível. Os pontos experimentais foram ajustados pela fórmula empírica:

$$ON = 178 \cdot \frac{1,369-K}{1,954-K} \quad (4.7)$$

onde ON é a octanagem do combustível; H é a altura da câmara de compressão em polegadas.

5.2 DADOS DE TAXA DE COMPRESSÃO CRÍTICA EM FUNÇÃO DA OCTANAGEM DE PRFs

Smittenberg *et al.* (1940) e Brooks (1942) publicaram valores da altura da câmara de compressão do motor CFR em função da octanagem para combustíveis de referência primária (PRFs), a partir dos quais as taxas de compressão críticas podem ser calculadas pela Equação (4.5).

As normas ASTM D-2699 e D-2700, atualmente vigentes, incluem tabelas-guia em que estão listados os valores das leituras do contador digital DCR (*digital counter reading*) (Figura 5-1) correspondentes à intensidade de detonação padronizada, no intervalo de valores de octanagem de 40 a 120. Os valores de octanagem de 0 a 100 são os definidos pela percentagem volumétrica de isooctano no combustível de referência primário conforme a escala de Edgar, enquanto os valores de 100 a 120 são definidos pelo teor de chumbo tetraetila no isooctano na escala estendida da ASTM, e não os correspondentes à extrapolação proposta por Smittenberg *et al.* Os valores da leitura do micrômetro DIR (*Dial Indicator Reading*) podem ser calculados em função dos valores de DCR pela seguinte expressão:

$$DIR = 1.012 - \frac{DCR}{1410} \quad (4.8)$$

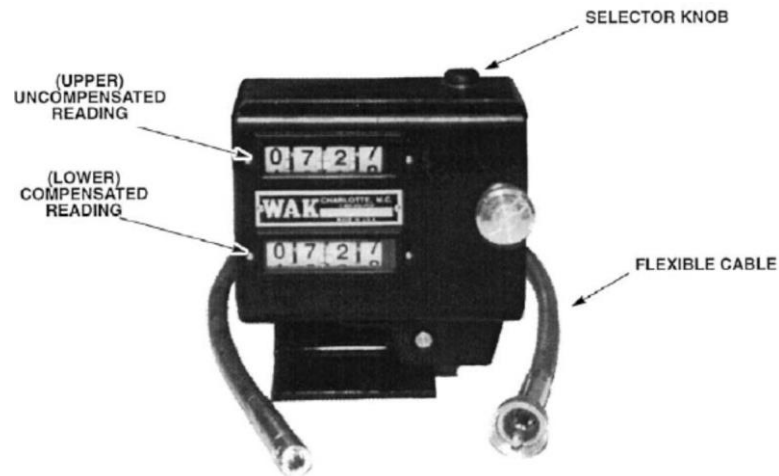


Figura 5-1: Contador digital

Fonte: ASTM D-2700

As tabelas guia das normas ASTM D-2699 e D-2700 especificam o ajuste físico da altura do cilindro, e, portanto, do valor da constante de calibração k , em função da pressão de compressão do motor. Esta é medida por um manômetro com válvula de retenção, semelhante aos utilizados para medir a compressão de motores de automóvel (Figura 5-2 e Figura 5-3). Já as normas antigas (ASTM D-357 e D-908) especificavam duas taxas de compressão correspondentes a dois valores de octanagem. A partir dos pares de taxas de compressão e octanagem especificados pelas normas D-908 e D-357 e das alturas de cilindro correspondentes às mesmas octanagens nas tabelas guia das normas D-2699 e D-2700, é possível calcular o valor do offset k pela Equação (4.6). Como este é um sistema formado por duas equações correspondentes a dois valores de octanagem e existe apenas uma incógnita k , a determinação desta deve ser feita pela minimização das diferenças quadráticas entre as taxas de compressão calculadas e as especificadas para que sua resolução não seja impossível. A Tabela 5-1 lista os valores das taxas de compressão críticas e alturas do cilindro correspondentes às octanagens de 65, 70 e 90, e os valores do *offset* k obtidos a partir delas.

Tabela 5-1: Taxas de compressão críticas e alturas do cilindro em função da octanagem.

k	Ensaio	ASTM		ON		
				65	70	90
0,297	RON	908	rcc		5,75	6,7
		2699	DIR		0,641	0,497
0,257	MON	357	rcc	5,3		7,1

		2700	DIR	0,754		0,481
--	--	------	-----	-------	--	-------

Fontes: normas ASTM D-357, D-908, D-2699, D-2700

As tabelas guia da ASTM listam os valores das leituras do contador digital DCR (Digital Counter Readings) em função da octanagem no intervalo de 40 a 120, com intervalos de 0,1 octanas, As leituras do micrômetro (*Digital Indicator Readings*) podem ser calculadas a partir das leituras do contador digital pela Equação (4.8).

A Equação (4.5) torna possível calcular a taxa de compressão crítica r_{cc} em função da octanagem de um combustível, desde que o valor da constante k seja conhecido ou possa ser estimado por análise regressional.

Neste trabalho, isto também foi feito minimizando o produto do somatório das diferenças quadráticas entre as taxas de compressão críticas calculadas a partir das tabelas da ASTM e as taxas calculadas pela regra de mistura cinética no intervalo de octanagem de 40 a 100, pelo somatório das diferenças quadráticas entre as taxas de compressão críticas calculadas a partir das tabelas da ASTM D-2700 e D-2699 e as especificadas pelas normas ASTM D-357 e D-908. Como taxa de compressão é uma função contínua da altura do cilindro e as suas derivadas também variam continuamente, independentemente de qual for o combustível usado, a taxa de compressão crítica r_{cc} representa uma escolha melhor do que a octanagem para ser o parâmetro principal de medição das características antidetonantes do combustível (YATES, 2003).

A Tabela 5-2 mostra um resumo dos valores das leituras do contador digital listadas pelas normas ASTM e das alturas do cilindro DIR calculadas a partir delas em função da octanagem, com intervalos de 1 octana. As linhas salientadas em vermelho correspondem aos valores de octanagem para os quais a taxa de compressão crítica era especificada pelas normas ASTM D-357 e D-908.

As normas vigentes (ASTM D-2699 e D-2700) especificam a constante de calibração em função da pressão de compressão do cilindro, que é medida num ensaio de compressão por um manômetro com válvula de retenção. Esta especificação é útil para calibrar o motor CFR, mas não para ajustar os dados experimentais. A Figura 5-2 mostra o gráfico utilizado para calibrar a altura do cilindro, de acordo com a norma ASTM D-2699. A altura do cilindro é ajustada de forma a se obter uma compressão de aproximadamente 202 psig à pressão atmosférica de 760 mmHg. Como 760 mmHg são 14.7 psia, isto corresponde a uma razão de 13,7 entre a pressão ao final da compressão e a pressão atmosférica. Considerando o processo de compressão politrópico com expoente igual a 1,3, a taxa de compressão é 7,51. Uma consulta

às tabelas guia mostra que a octanagem RON correspondente é 100,37 octanas, aproximadamente igual à do isooctano, cuja octanagem foi definida como 100 e que é um dos componentes dos combustíveis de referência primária.

A Figura 5-3 mostra o gráfico utilizado para calibrar a altura do cilindro, de acordo com a norma ASTM D-2700. A altura do cilindro é ajustada de forma a se obter uma compressão de aproximadamente 177 psig à pressão atmosférica de 760 mmHg, para um venturi de 9/16 polegadas de diâmetro. A pressão de compressão menor no ensaio de MON deve-se à rotação mais alta do motor neste ensaio, que leva a uma maior perda de carga no venturi do carburador e por consequência a uma pressão menor no coletor de admissão. Desta forma, fica difícil estimar a taxa de compressão, pois a pressão na admissão não é definida pela norma ASTM D-2700.

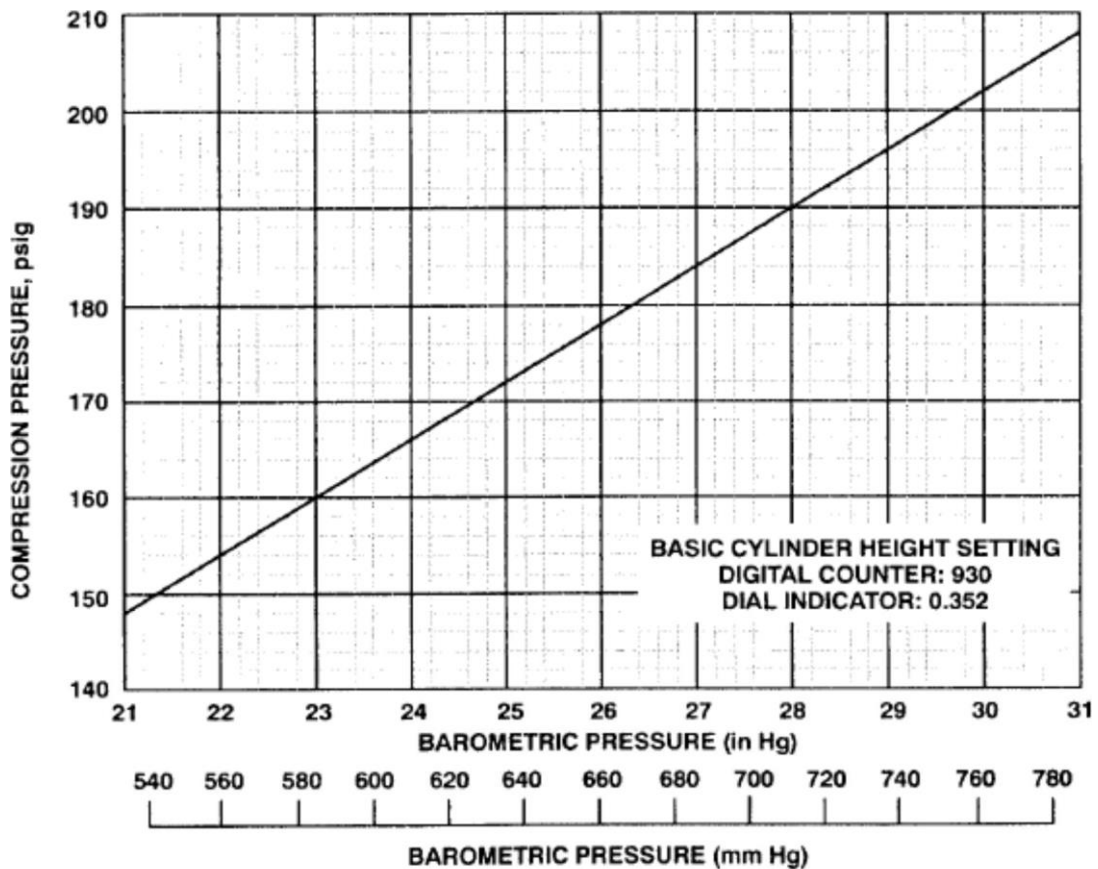


FIG. 2 Actual Compression Pressure for Setting Cylinder Height

Figura 5-2: Ajuste da altura do cilindro pela pressão de compressão no ensaio RON

Fonte: ASTM D-2699

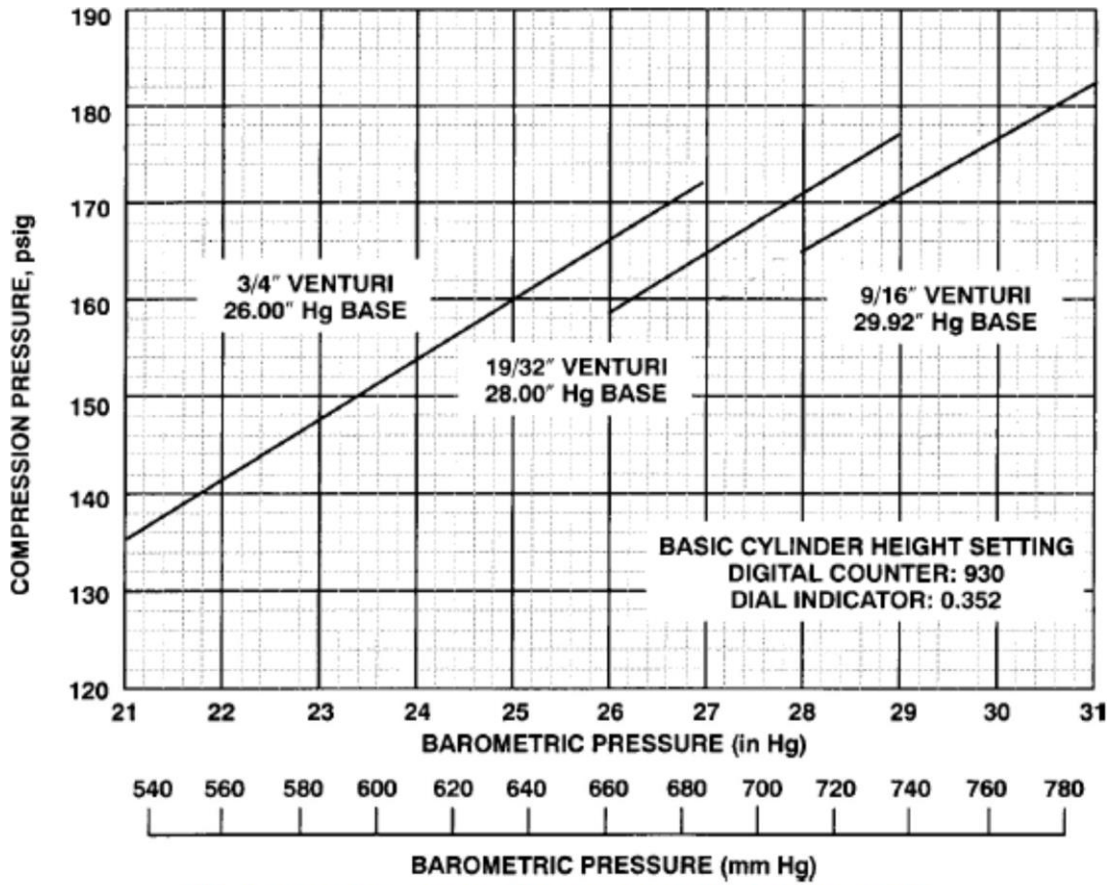


FIG. 2 Actual Compression Pressure for Setting Cylinder Height

Figura 5-3: Ajuste da altura do cilindro pela pressão de compressão no ensaio MON
Fonte: ASTM D-2700

Tabela 5-2: Resumo das Tabelas Guia das normas ASTM D-2699 e D-2700

ON	RON		MON	
	DCR	DIR	DCR	DIR
40	357	0,759	171	0,891
41	361	0,756	176	0,887
42	364	0,754	182	0,883
43	368	0,751	189	0,878
44	373	0,747	195	0,874
45	377	0,745	202	0,869
46	382	0,741	208	0,864
47	387	0,738	214	0,860
48	391	0,735	221	0,855
49	396	0,731	228	0,850
50	402	0,727	235	0,845
51	407	0,723	244	0,839
52	412	0,720	251	0,834
53	418	0,716	259	0,828
54	423	0,712	266	0,823
55	429	0,708	275	0,817
56	435	0,703	283	0,811
57	440	0,700	292	0,805
58	446	0,696	300	0,799
59	451	0,692	308	0,794
60	457	0,688	317	0,787
61	463	0,684	327	0,780
62	470	0,679	336	0,774
63	476	0,674	345	0,767
64	482	0,670	355	0,760
65	488	0,666	364	0,754
66	495	0,661	374	0,747
67	502	0,656	384	0,740
68	509	0,651	395	0,732
69	516	0,646	406	0,724
70	523	0,641	417	0,716
71	530	0,636	429	0,708
72	537	0,631	441	0,699
73	545	0,625	454	0,690
74	553	0,620	467	0,681
75	561	0,614	481	0,671
76	570	0,608	495	0,661
77	580	0,601	509	0,651
78	589	0,594	526	0,639
79	599	0,587	542	0,628

ON	RON		MON	
	DCR	DIR	DCR	DIR
80	609	0,580	560	0,615
81	619	0,573	577	0,603
82	629	0,566	594	0,591
83	640	0,558	612	0,578
84	650	0,551	629	0,566
85	661	0,543	648	0,552
86	673	0,535	668	0,538
87	685	0,526	688	0,524
88	699	0,516	708	0,510
89	712	0,507	728	0,496
90	726	0,497	749	0,481
91	740	0,487	769	0,467
92	756	0,476	790	0,452
93	770	0,466	809	0,438
94	787	0,454	831	0,423
95	805	0,441	850	0,409
96	824	0,428	870	0,395
97	845	0,413	890	0,381
98	867	0,397	910	0,367
99	893	0,379	928	0,354
100	919	0,360	948	0,340
101	950	0,338	960	0,331
102	983	0,315	974	0,321
103	1011	0,295	987	0,312
104	1039	0,275	995	0,306
105	1062	0,259	1008	0,297
106	1081	0,245	1020	0,289
107	1100	0,232	1031	0,281
108	1115	0,221	1041	0,274
109	1131	0,210	1049	0,268
110	1145	0,200	1058	0,262
111	1158	0,191	1066	0,256
112	1170	0,182	1074	0,250
113	1184	0,172	1083	0,244
114	1197	0,163	1092	0,238
115	1208	0,155	1100	0,232
116	1224	0,144	1108	0,226
117	1239	0,133	1117	0,220
118	1255	0,122	1125	0,214
119	1270	0,111	1132	0,209
120	1286	0,100	1142	0,202

Fontes: ASTM D-2699, ASTM D-2700, o autor

A Tabela 5-3 lista os parâmetros da regra de mistura cinética simplificada, obtidos por análise regressional dos dados da Tabela 5-2.

Tabela 5-3: Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos por análise regressional das Tabelas Guia das normas ASTM D-2699 (RON) e D-2700 (MON)

	RON	MON
r_{cc_nC7}	4,728	4,169
r_{cc_iC8}	7,553	8,440
a	5,961	3,247
ξ	1,00986	1,00986
k	0,327	0,265

Fonte: O autor

Os parâmetros r_{cc_nC7} , r_{cc_iC8} , a da regra de mistura cinética determinados por análise regressional do experimento de Brooks (1942) listados na Tabela 5-4 são semelhantes aos obtidos a partir das tabelas guia das normas ASTM D-2699 e D-2700 listados na Tabela 4.5:

Tabela 5-4: Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos a partir dos dados experimentais de Brooks (1942)

	RON	MON
r_{cc_iC8}	8,273	8,263
r_{cc_nC7}	4,798	4,121
a	5,647	3,484

Fonte: O autor

A Figura 5-4 e a Figura 5-5 comparam as taxas de compressão críticas calculadas pela Equação (4.5) com as calculadas pela regra de mistura cinética (Equação 3.73). Aquelas foram determinadas a partir dos valores de leituras do contador digital reportados nas normas ASTM, enquanto que estas o foram a partir da composição volumétrica dos combustíveis de referência primária e dos parâmetros listados na Tabela 5-4. Vale lembrar que a composição volumétrica de um combustível de referência primária é uma função linear de sua octanagem.

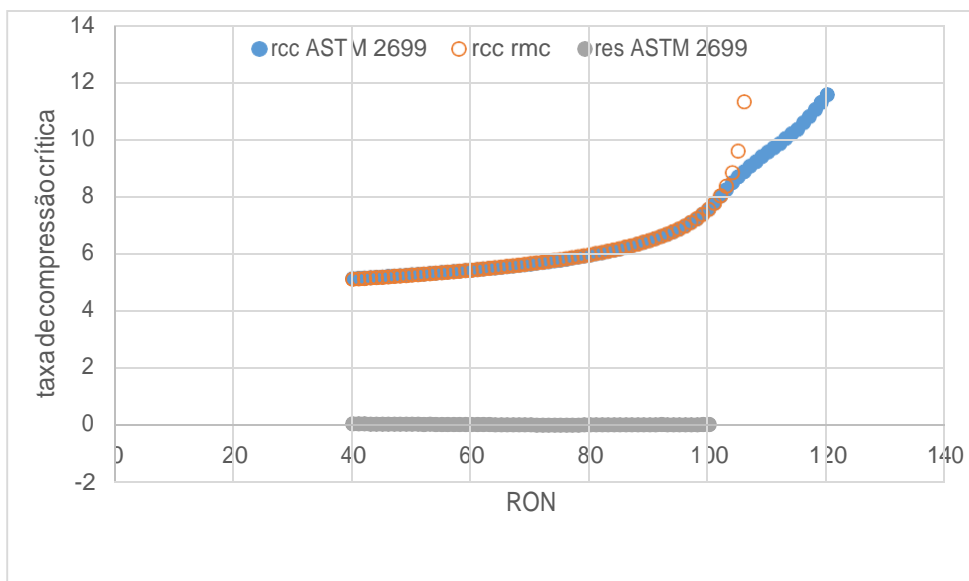


Figura 5-4: Ajuste das Tabelas Guia da ASTM D-2699 pela regra de mistura cinética
 Fonte: O autor

Os valores das taxas de compressão críticas calculados pela regra de mistura cinética praticamente coincidem com os calculados a partir das tabelas guia da ASTM e da geometria do cilindro pela Equação (4.5) no intervalo de octanagem de 40 a 100, mas apresentam diferenças crescentes com a octanagem acima de 100 octanas. Isto se deve à diferença entre as definições da escala de octanagem nos intervalos de 0 a 100 e de 100 a 120. O erro quadrático médio é de 0,012 unidades de taxa para o ensaio de RON e de 0,070 unidades de taxa para o ensaio de MON, no intervalo de octanagem de 40 a 100.

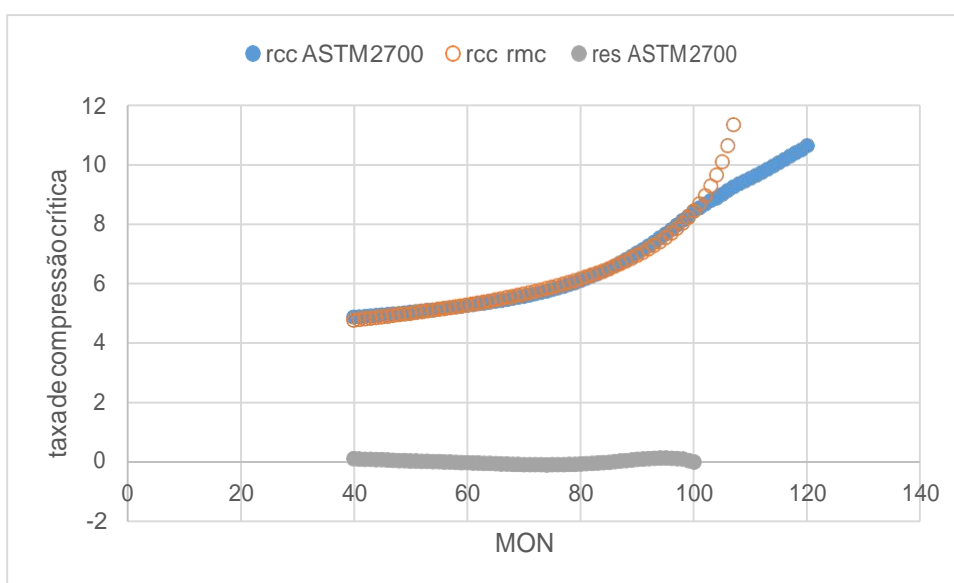


Figura 5-5: Ajuste das Tabelas Guia da ASTM D-2700 pela regra de mistura cinética
 Fonte: O autor

Para octanagens acima de 100, as taxas de compressão crítica correspondentes à escala de octanagem estendida das normas ASTM se afastam das previstas pela extrapolação da regra de mistura cinética para frações volumétricas de isoctano superiores a 1 e frações negativas de n-heptano.

A Figura 5-6 e a Figura 5-7 mostram funções polinomiais que aproximam as tabelas guia da ASTM, facilitando o cálculo das taxas de compressão crítica em função das alturas do cilindro. Os coeficientes destes polinômios estão listados na Tabela 3-4.

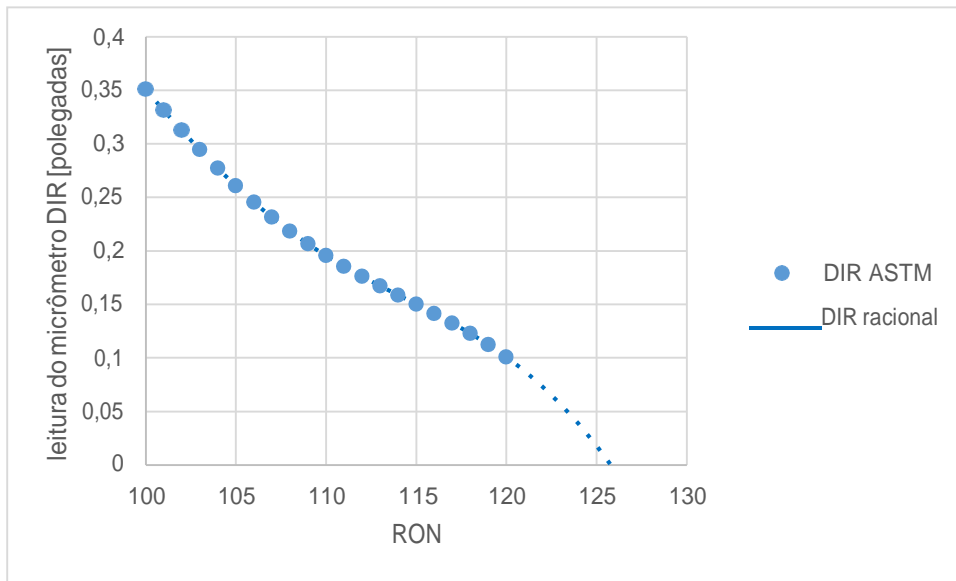


Figura 5-6: Leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2699 em função da octanagem RON
Fonte: O autor

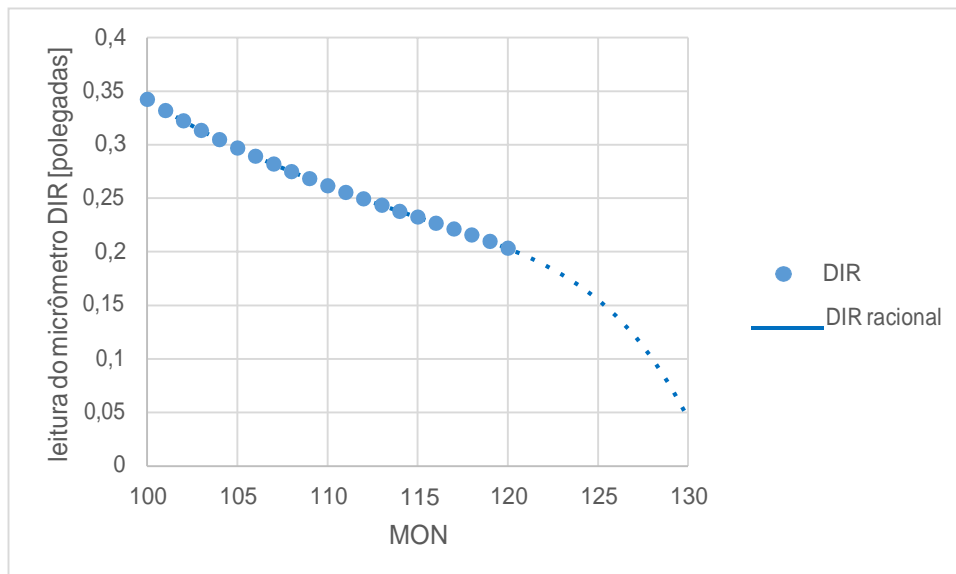


Figura 5-7: Leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2700 em função da octanagem MON
Fonte: O autor

As octanagens correspondentes às taxas de compressão críticas superiores à do isoctano $r_{cc_{iC8}}$ podem ser calculadas a partir das leituras do micrômetro DIR calculadas pela Equação (4.6) em função das taxas de compressão críticas da mistura e da constante k (*offset* de altura do cilindro).

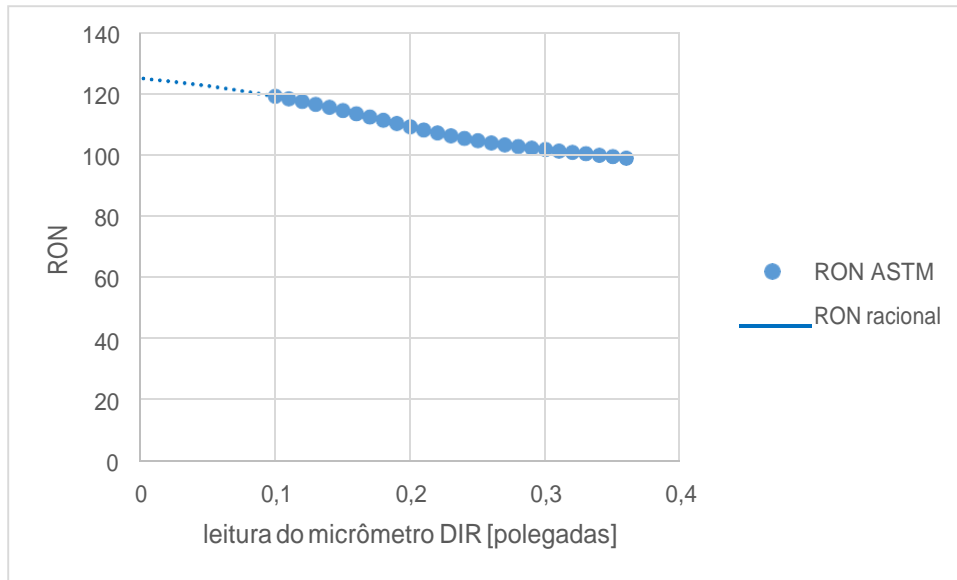


Figura 5-8: Octanagem RON em função das leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2699

Fonte: o autor

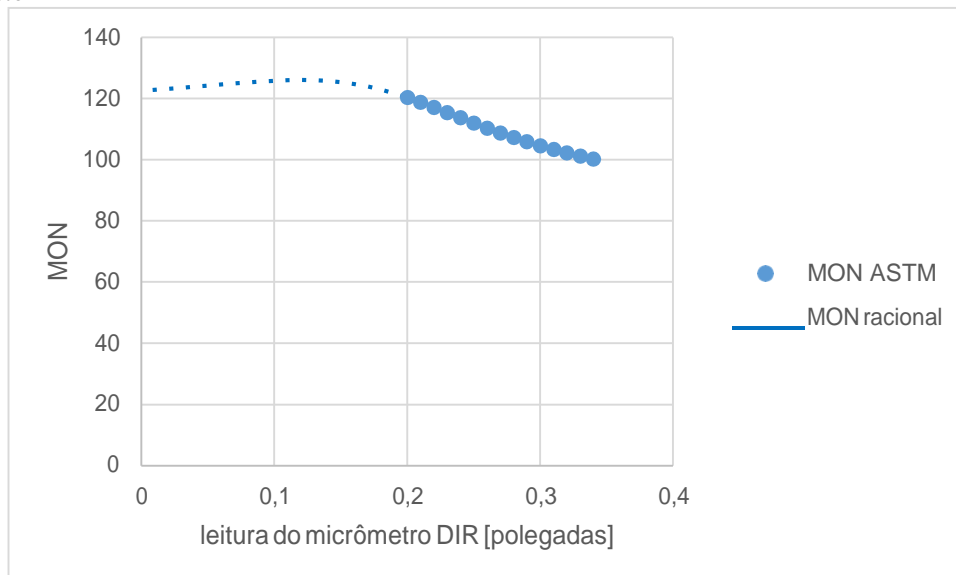


Figura 5-9: Octanagem MON em função das leituras do micrômetro tabeladas pela ASTM D-2700

Fonte: O autor

Brooks (1942) determinou as taxas de compressão crítica de combustíveis de referência primária com octanagens variando entre 0 e 100 pelos métodos ASTM D-357 *Motor* e D-908

Research então vigentes, para diversos valores de pressão atmosférica. Os valores das leituras do micrômetro H em polegadas foram tabelados em função da octanagem dos combustíveis.

A Tabela 5-5 e a Tabela 5-6 listam os dados da altura do cilindro H em função das octanagens RON e MON, determinados experimentalmente por Brooks.

Tabela 5-5: Valores da leitura do micrômetro em função da octanagem MON

pressão barométrica [pol Hg]	Leitura do micrômetro para a octanagem MON [pol]								
	40	50	60	65	70	80	90	95	100
29,80	0,696	0,654	0,578	0,542	0,500	0,410	0,234	0,194	0,173
29,66				0,521			0,230	0,169	0,132
28,00	0,650	0,601	0,530	0,488	0,450	0,358	0,180	0,145	0,200
28,00	0,658	0,600	0,534	0,495	0,451	0,337	0,207	0,172	0,158
29,60	0,731	0,678	0,611	0,579	0,538				
29,57						0,438	0,279	0,250	0,250

Fonte: Brooks (1942)

Tabela 5-6: Valores da leitura do micrômetro em função da octanagem RON

pressão barométrica [pol Hg]	Leitura do micrômetro para a octanagem RON [pol]								
	40	50	60	70	80	90	95	100	
29,66	0,581			0,442					
29,65		0,54	0,497	0,442					
29,64					0,372	0,293	0,233	0,146	
29,25		0,525	0,479	0,433	0,366	0,279	0,212	0,119	
29,24	0,565			0,433					

Fonte: Brooks (1942)

5.3 DADOS EXPERIMENTAIS DE TEMPOS DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA

Dalavia *et al.* (2010) mediram o tempo de propagação da frente de chama desde a vela até a extremidade oposta do cilindro do motor CFR, para vários valores de taxa de compressão, avanço de ignição e coeficiente de excesso de ar. O combustível utilizado nesse experimento foi o alquilado, que consiste basicamente de uma mistura de isômeros de trimetilpentano. A Tabela 5-7 mostra os resultados obtidos para um avanço de ignição de 16 graus.

Tabela 5-7: Dados experimentais de tempos de propagação de chama no motor CFR

Taxa compr.	Avanço ignição graus	Coef. excesso ar	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Média	Desvio padrão
7	16	0,9	5,3	5,2	5,4	5,5	5,3	5,34	0,11
7,5	16	0,9	5,4	5,3	5,2	5,1	5,3	5,26	0,11
8	16	0,9	5,1	5	5,2	5,1	5	5,08	0,08
8,5	16	0,9	4,9	5	4,8	4,9	4,9	4,9	0,07
7	16	0,95	5,7	5,6	5,6	5,7	5,6	5,64	0,05
7,5	16	0,95	5,7	5,6	5,5	5,4	5,6	5,56	0,11
8	16	0,95	5,2	5,1	5,4	5,3	5,2	5,24	0,11
8,5	16	0,95	5,1	5,3	5,2	5,1	5,3	5,2	0,1
7	16	1	6	5,9	5,8	6,1	6	5,96	0,11
7,5	16	1	5,6	6	5,9	5,8	5,7	5,8	0,16
8	16	1	5,6	5,4	5,6	5,5	5,4	5,5	0,1
8,5	16	1	5,5	5,7	5,6	5,5	5,6	5,58	0,08
9	16	1	5,4	5,5	5,6	5,5	5,4	5,48	0,08
9,5	16	1	5,4	5,4	5,3	5,5	5,4	5,4	0,07
7	16	1,05	6,5	6,4	6,3	6,5	6,4	6,42	0,08
7,5	16	1,05	6,4	6	6,2	6,3	6,4	6,26	0,17
8	16	1,05	6,2	6,1	6,2	6,3	6,2	6,2	0,07
8,5	16	1,05	5,8	5,9	5,8	6	5,8	5,86	0,09
7	16	1,1	6,8	7	6,9	6,8	6,9	6,88	0,08
7,5	16	1,1	7	6,9	6,7	6,8	6,7	6,82	0,13
8	16	1,1	6,5	6,7	6,4	6,6	6,7	6,58	0,13
8,5	16	1,1	6,4	6,2	6,4	6,3	6,4	6,34	0,09

Fonte: Dalavia *et al.* (2010)

A partir dos valores reportados por Dalavia *et al.* (2010), as velocidades de propagação de chama S foram determinadas neste trabalho para diferentes valores da taxa de compressão r_c e do coeficiente de excesso de ar λ . Em seguida, foi feita uma análise regressional das velocidades de propagação de chama (Figura 5-10), concluindo que a seguinte função permite um ajuste adequado:

$$S = S_0 \left(\frac{r}{r_{c0}} \right)^\alpha \lambda^\beta \quad (4.9)$$

onde S_0 é a velocidade de propagação da chama à taxa de compressão r_{c0} , e α e β são parâmetros de ajuste. Para o caso quando o combustível é o alquilado e o motor opera a 900 rpm e com avanço de ignição de 16° APMS, estes parâmetros resultam: $\alpha = -0,410$; $\beta = 1,312$.

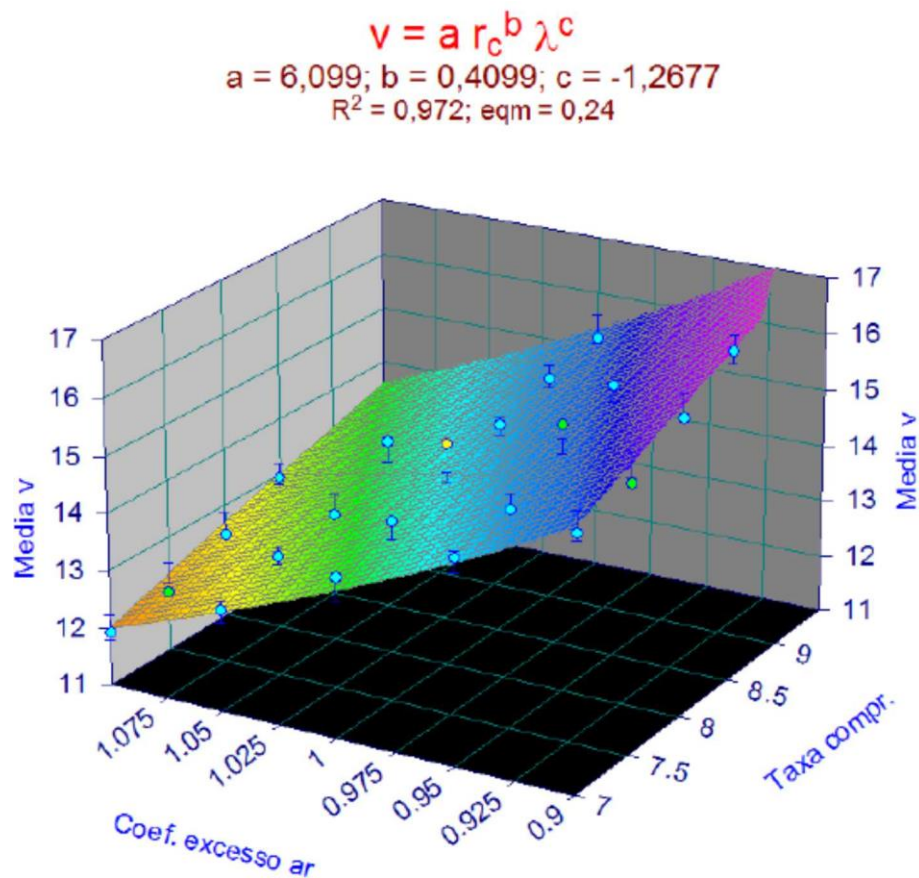


Figura 5-10: Ajuste da velocidade de propagação de chama (v)

Fonte: O autor

5.4 DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE MISTURAS TERNÁRIAS

Knop *et al.* (2014) mediram as octanagens RON e MON de misturas de n-heptano, isoocatano, e tolueno em proporções variadas, varrendo um intervalo de octanagem RON de 0 a 120 e de MON de 0 a 101. A Tabela 5-8 mostra os dados experimentais que esses autores obtiveram.

Tabela 5-8: Dados do experimento de Knop et al. (2014)

nC7 % vol	iC8 % vol	tolueno % vol	RON exp	MON exp
26,6	0	73,4	92,3	80,7
9,9	72,2	17,9	93,7	90,3
16,5	43,5	40	93	85,8
14,7	51,5	33,8	93	86,7
20,8	0	79,2	97,7	86,2
10	65	25	95,2	90,5
15	35	50	96,3	87,3
16,6	69,2	14,2	86,6	84,2
16,2	74,1	9,7	85,7	84,6
13,7	42,8	43,5	96,3	88,3
16,7	16,7	66,7	98	87,4
66,7	16,7	16,7	39	37
16,7	66,7	16,7	87	84
50	0	50	65,9	57,7
0	50	50	110	99,3
33,3	33,3	33,3	76,2	70,9
42	0	58	75,6	66,9
34	0	66	85,2	74,8
11	15	74	103,3	92,6
6	20	74	107,6	96,6
0	26	74	113	100,8
30	0	70	89,3	78,2
26	0	74	93,4	81,5
21	5	74	96,9	85,2
100	0	0	0	0
75	25	0	25	25
50	50	0	50	50
25	75	0	75	75
0	100	0	100	100
16	10	74	99,8	88,7

Fonte: Knop *et al.* (2014)

5.5 DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE MISTURAS BINÁRIAS

Neste trabalho foram medidas as octanagens e tempos de propagação de chama de diversos hidrocarbonetos puros e suas misturas binárias, com a intenção de acrescentar dados experimentais aos que servirão para a validação do modelo proposto. Os hidrocarbonetos foram

selecionados em função de sua disponibilidade, para preencher lacunas de dados existentes em literatura, como é o caso da octanagem das misturas de olefinas, olefinas com n-heptano, cicloparafinas com n-heptano, olefinas cíclicas com n-heptano, e aromáticos diferentes do tolueno com n-heptano.

Os hidrocarbonetos ensaiados, suas frações volumétricas na mistura e suas octanagens RON e MON estão listados na Tabela 5-9, juntamente com alguns dados recolhidos do projeto API-45. Como o volume de n-heptano disponível para os ensaios era limitado, o experimento foi projetado de forma a minimizar seu consumo. Os dados de octanagem dos hidrocarbonetos puros foram obtidos das tabelas do API-45.

Não foi possível avaliar a octanagem das misturas 1, 3, 8 e 28 pelo método RON e a das misturas 1, 3 e 28 pelo método MON, devido ao volume insuficiente das amostras.

Tabela 5-9: Octanagem de hidrocarbonetos puros e misturas binárias

Mis tura	nC7	iC8	2,3dm 1C4=	1-C6=	etilben zeno	cyC5	cyC5=	RON	MON	fonte
1	0,5	0	0,5	0	0	0	0	<40	<40	autor
2	0,25	0	0,75	0	0	0	0	52,1	53,7	autor
3	0,5	0	0	0,5	0	0	0	<40	<40	autor
4	0,25	0	0	0,75	0	0	0	57,2	53,6	autor
5	0,5	0	0	0	0,5	0	0	66,1	61,3	autor
6	0,25	0	0	0	0,75	0	0	83,7	84,1	autor
7	0,5	0	0	0	0	0,5	0	69	67,6	autor
8	0,25	0	0	0	0	0,75	0		82	autor
9	0,5	0	0	0	0	0	0,5	67,3	57,2	autor
10	0,25	0	0	0	0	0	0,75	82,8	63,9	autor
11	0	0	0,5	0,5	0	0	0	80,6	69,1	autor
12	0	0	0,25	0,75	0	0	0	77,8	66,5	autor
13	0	0	0,75	0,25	0	0	0	94,3	77,9	autor
14	1	0	0	0	0	0	0	0	0	PRF
15	0	0	1	0	0	0	0	101,3	82,8	API-45
16	0	0	0	1	0	0	0	76,4	63,4	API-45
17	0	0	0	0	1	0	0	107,4	97,9	API-45
18	0	0	0	0	0	1	0	101,3	84,9	API-45
19	0	0	0	0	0	0	1	93,3	69,7	PRF
20	0	1	0	0	0	0	0	100	100	PRF
21	0,52	0,48	0	0	0	0	0	48	48	PRF
22	0,32	0,48	0,2	0	0	0	0	77,7	73,7	API-45
23	0,32	0,48	0	0,2	0	0	0	67,3	66,7	API-45
24	0,32	0,48	0	0	0,2	0	0	72,8	69,4	API-45
25	0,32	0,48	0	0	0	0,2	0	76,2	76,2	API-45
26	0,32	0,48	0	0	0	0	0,2	82,2	73,2	API-45
27	0,32	0,68	0	0	0	0	0	68	68	PRF
28	0	0	1	0	0	0	0		80,5	autor

Fontes: O autor, API-45

A Figura 5-11 mostra os valores da octanagem em função da composição volumétrica, para as misturas dos hidrocarbonetos olefínicos 1-hexeno e 2,3-dimetil-1-buteno.

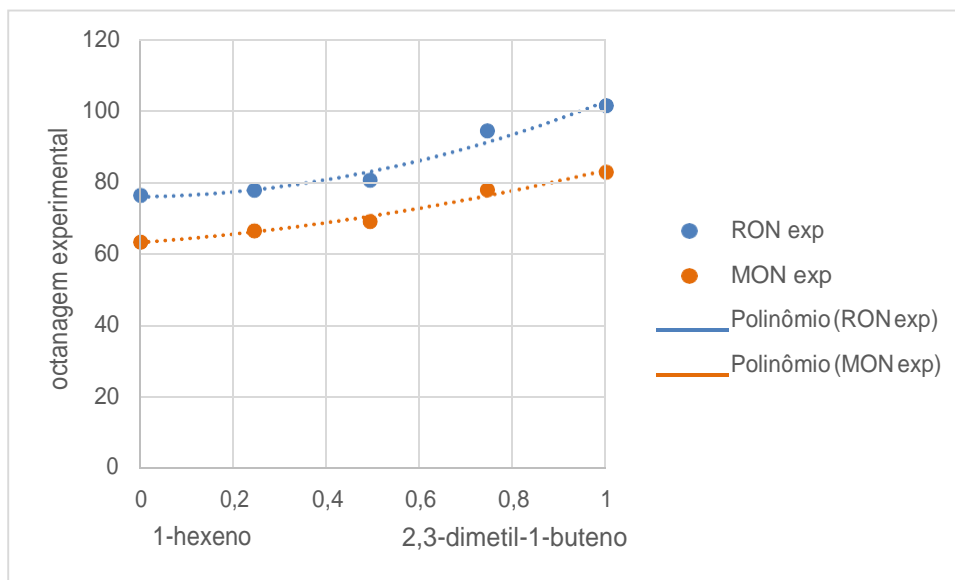


Figura 5-11: Octanagem de misturas de hidrocarbonetos olefínicos

Fonte: O autor

Nota-se a dispersão nos dados experimentais, o que se deve tanto à característica dos hidrocarbonetos olefínicos formarem depósitos isolantes térmicos sobre a cabeça do pistão, afetando a posição do ponteiro do “*knockmeter*” durante a avaliação de octanagem, quanto à origem diferente dos dados correspondentes às misturas e aos componentes puros. Ao contrário do que diz a literatura, a octanagem desta mistura de olefinas não é uma função linear das frações volumétricas de seus componentes, conforme seria de se esperar por serem hidrocarbonetos de mesma família.

A Figura 5-12 e a Figura 5-13 ilustram o comportamento da octanagem de misturas de hidrocarbonetos de famílias diferentes, em função das frações volumétricas de seus componentes.

Nota-se que o comportamento da octanagem das misturas de etilbenzeno com n-heptano não se afasta muito da linearidade, mas a não linearidade das misturas de ciclopentano com n-heptano é evidente.

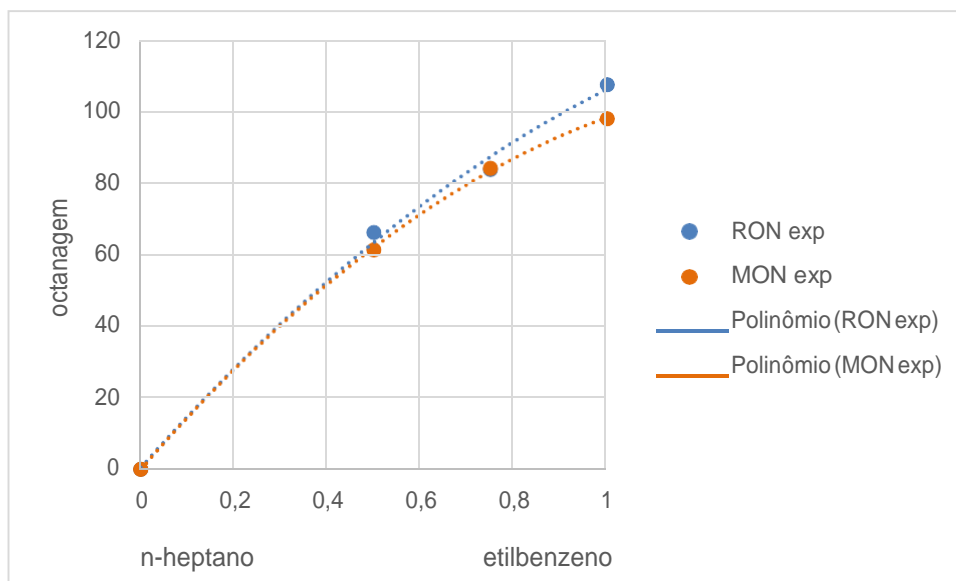


Figura 5-12: Octanagem de misturas de n-heptano com etilbenzeno

Fonte: O autor

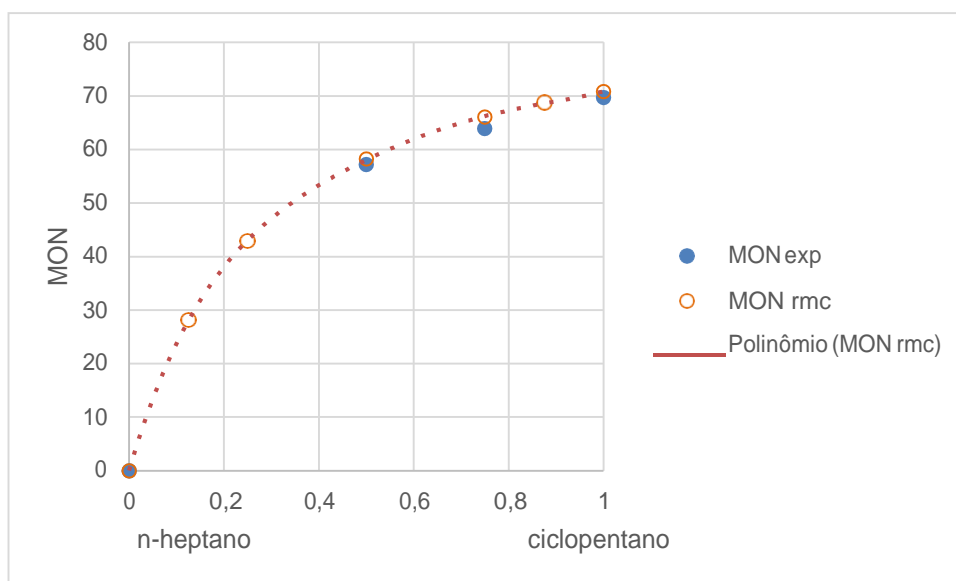


Figura 5-13: Octanagem de misturas de n-heptano com ciclopentano

Fonte: O autor

5.6 DADOS EXPERIMENTAIS DE OCTANAGEM DE MISTURAS BINÁRIAS, TERCIÁRIAS E QUATERNÁRIAS

Morganti *et al.* (2013) determinaram experimentalmente as octanagens de misturas de propano, propileno, n-butano e isobutano pelos métodos RON e MON. O conjunto de dados primário, utilizado para determinar os parâmetros da regra de mistura, está listado na Tabela 5-10. O conjunto de dados de verificação está listado na Tabela 5-11. A Tabela 5-12 lista um conjunto de dados de misturas quaternárias.

Tabela 5-10: Valores experimentais de RON e MON para o conjunto de dados primário. As frações molares das misturas foram arredondadas para uma casa decimal.

Composição do combustível [% molar]				RON	MON
Propano	Propileno	n-Butano	Isobutano		
100				109,4	96,3
	100			100,2	83,3
		100		93,5	89,0
			100	100,1	96,8
50	50			103,3	89,9
50		50		100,4	92,6
50			50	104,4	97,3
	50	50		97,6	86,9
	50		50	101,5	91,6
		50	50	96,8	92,8
66,7	16,7	16,7		104,6	92,9
33,3	33,3	33,3		100,9	89,8
16,7	66,7	16,7		100,9	87,1
16,7	16,7	66,7		97,2	89,8
66,7	16,7		16,7	106,1	94,8
33,3	33,3		33,3	103,7	93,2
16,7	66,7		16,7	102,2	88,8
16,7	16,7		66,7	102,1	95,4
66,7		16,7	16,7	104,9	95,2
33,3		33,3	33,3	100,3	94,5
16,7		66,7	16,7	96,6	91,8
16,7		16,7	66,7	100,1	95,5
	66,7	16,7	16,7	100,0	87,7
	33,3	33,3	33,3	98,7	90,7
	16,7	66,7	16,7	95,9	90,0
	16,7	16,7	66,7	99,5	93,7

Fonte: Morganti *et al.* (2013)

Tabela 5-11: Valores experimentais de RON e MON para o conjunto de dados de verificação. As frações molares das misturas foram arredondadas para uma casa decimal.

Composição molar do combustível [%]				RON	MON
Propano	Propileno	n-Butano	Isobutano		
75	25			105,8	93
75		25		104,6	94,4
75			25	107	97
25	75			101,4	86,5
25		75		96,7	90,9
25			75	102,2	97,3
	75	25		99,2	85,4
	75		25	101,3	88,1
	25	75		95,6	88,1
	25		75	101	94,5
		75	25	95,1	91,1
		25	75	98,4	94,9
41,7	41,7	16,7		102,4	90,1
41,7	16,7	41,7		100,7	91,5
16,7	41,7	41,7		99,4	88,6
41,7	41,7		16,7	103,8	91,4
41,7	16,7		41,7	104,2	95,3
16,7	41,7		41,7	102,6	92,3
41,7		41,7	16,7	100,4	93,3
41,7		16,7	41,7	102,4	95,6
16,7		41,7	41,7	98,4	93,5
	41,7	41,7	16,7	98,1	89
	41,7	16,7	41,7	100,1	91,1
	16,7	41,7	41,7	97,8	91,9

Fonte: Morganti *et al.* (2013)

Tabela 5-12: Valores experimentais de RON e MON para o conjunto de dados de misturas quaternárias. As frações molares das misturas foram arredondadas para uma casa decimal.

Composição molar do combustível [%]				RON	MON
Propano	Propileno	n-Butano	Isobutano		
75	25			105,8	93,0
75		25		104,6	94,4
75			25	107,0	97,0
25	75			101,4	86,5
25		75		96,7	90,9
25			75	102,2	97,3
	75	25		99,2	85,4
	75		25	101,3	88,1
	25	75		95,6	88,1
	25		75	101,0	94,5
		75	25	95,1	91,1
		25	75	98,4	94,9
41,7	41,7	16,7		102,4	90,1
41,7	16,7	41,7		100,7	91,5
16,7	41,7	41,7		99,4	88,6
41,7	41,7		16,7	103,8	91,4
41,7	16,7		41,7	104,2	95,3
16,7	41,7		41,7	102,6	92,3
41,7		41,7	16,7	100,4	93,3
41,7		16,7	41,7	102,4	95,6
16,7		41,7	41,7	98,4	93,5
	41,7	41,7	16,7	98,1	89,0
	41,7	16,7	41,7	100,1	91,1
	16,7	41,7	41,7	97,8	91,9

Fonte: Morganti *et al.* (2013)

Morganti (2013) determinou as octanagens RON de diversas misturas de propano, propileno, n-butano e isobutano, e registrou os valores das leituras do micrômetro e do coeficiente de excesso de ar λ para cada mistura. A Tabela 5-13 lista estes dados experimentais.

Tabela 5-13: Valores experimentais de RON, leitura do micrômetro DIR e coeficiente de excesso de ar λ para diversas misturas de GLP.

Composição do combustível [% mol]				Dados experimentais			
propano	propileno	n-butano	isobutano	RON	DIR	rcc	λ (SKI)
100	0	0	0	109,4	0,206	9,893	0,96
0	100	0	0	100,2	0,356	7,860	1,03
0	0	100	0	93,5	0,459	6,929	0,90
0	0	0	100	100,1	0,357	7,849	0,90
70	10	10	10	105,6	0,25	9,182	0,95
66,6	16,7	0	16,7	106,1	0,243	9,287	0,96
66,6	0	16,7	16,7	104,9	0,261	9,021	0,93
50	50	0	0	103,2	0,291	8,614	0,98
50	0	50	0	100,4	0,351	7,912	0,91
41,7	16,6	41,7	0	100,7	0,345	7,977	0,92
16,7	0	66,6	16,7	96,6	0,418	7,267	0,90
0	0	50	50	96,8	0,416	7,285	0,90

Fonte: Morganti (2013)

5.7 CROMATOGRAMAS

A Figura 5-14 mostra as percentagens mássicas dos componentes de um alquilado. Os componentes estão classificados por suas frações mássicas.

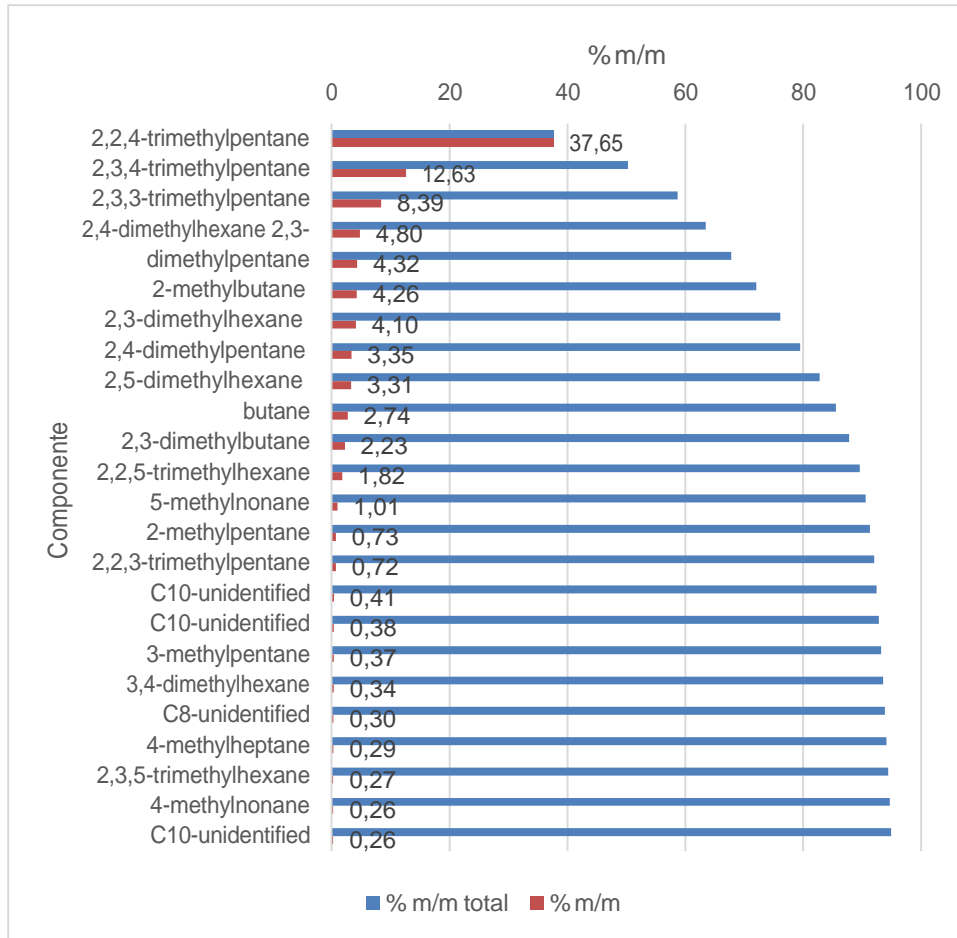


Figura 5-14: Cromatograma de um alquilado

Fonte: o autor

A octanagem de 96% dos componentes em base mássica é conhecida, e 99% da composição mássica é descrita por 58 componentes, alguns dos quais não estão identificados. Existem também componentes identificados cuja octanagem não é conhecida. Essas incertezas afetam a estimativa de octanagem por regras de mistura e se devem tanto às limitações da técnica de cromatografia, quanto ao fato de existirem hidrocarbonetos cuja octanagem ainda não foi determinada.

A Figura 5-15 mostra as percentagens mássicas dos componentes de um isomerizado.

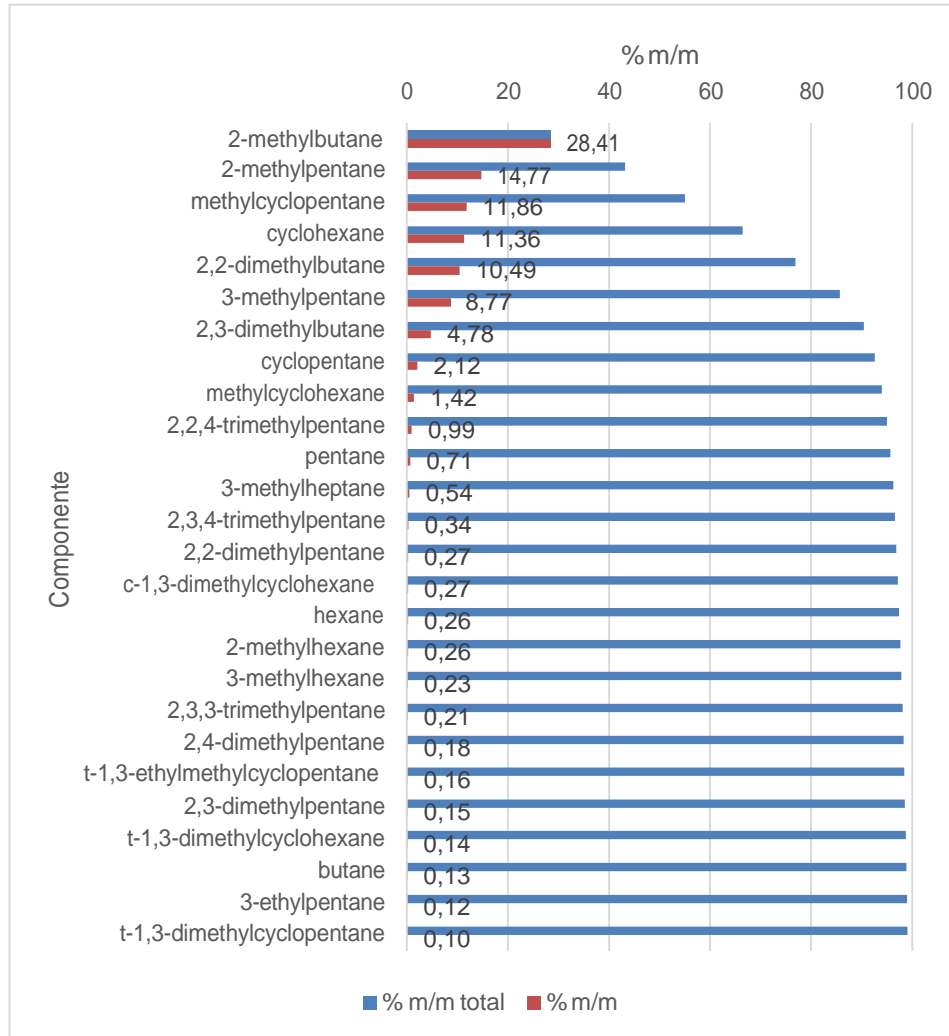


Figura 5-15 Cromatograma de um isomerizado

Fonte: o autor

A octanagem de 99,7% dos componentes em base mássica é conhecida, e 99% da composição mássica é descrita por 26 componentes. Apesar de existirem componentes não identificados e outros cuja octanagem não é conhecida, eles ocorrem em proporção menor do que no alquilado.

A Figura 5-16 mostra as percentagens mássicas dos componentes de uma nafta de destilação direta.

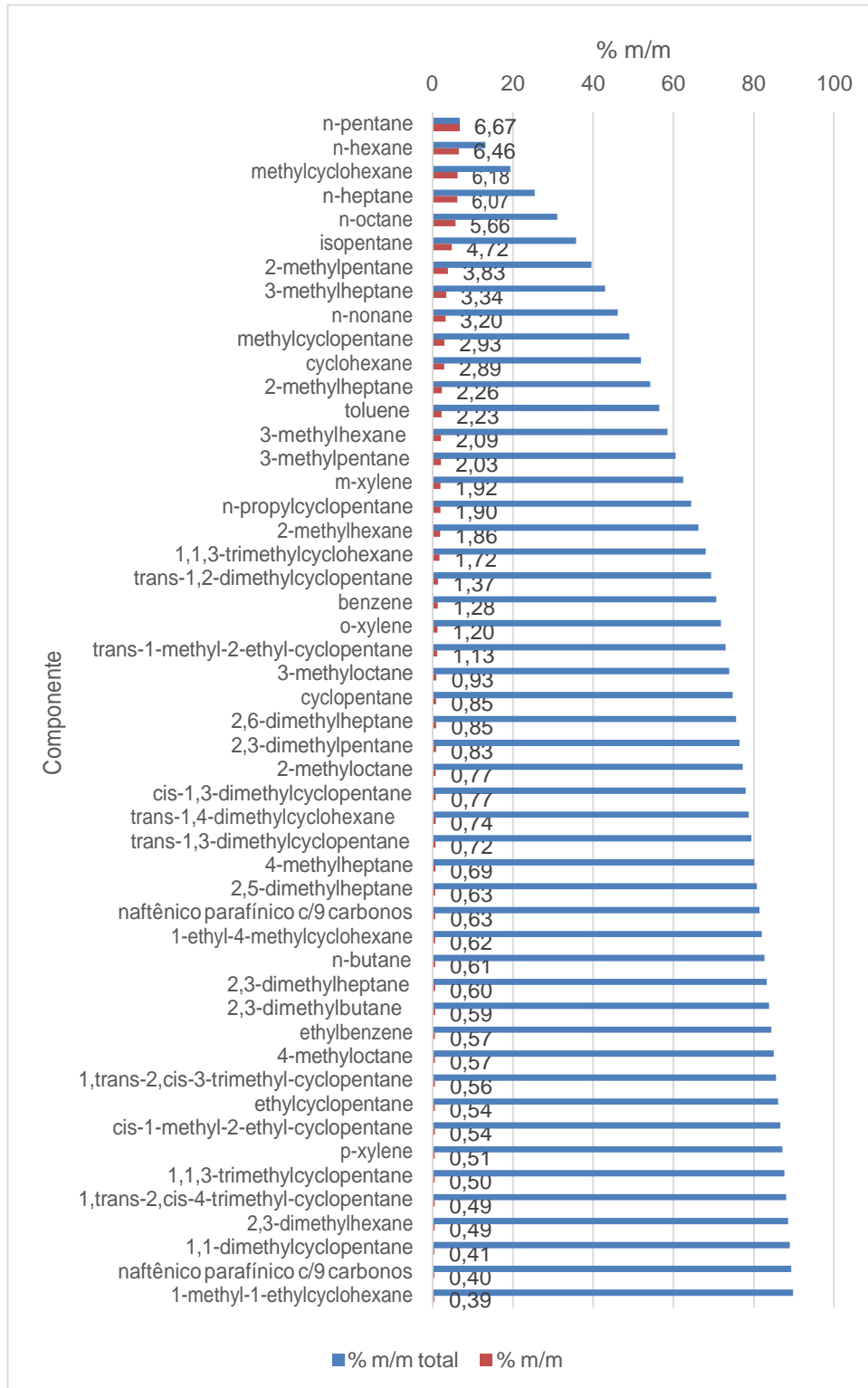


Figura 5-16: Cromatograma de uma nafta de destilação direta

Fonte: o autor

A octanagem de 97,6% dos componentes em base mássica é conhecida, e 99% da composição mássica é descrita por 111 componentes. Existem componentes não identificados e outros cuja octanagem não é conhecida. A distribuição dos componentes é mais uniforme do que no alquilado ou no isomerizado.

6 RESULTADOS

6.1 COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE SMITTENBERG *et al.* (1940)

Smittenberg *et al.* determinaram as taxas de compressão crítica de combustíveis de referência primários com octanagens MON variando entre 0 e 100, pelo método ASTM D-357 então vigente. As alturas da câmara de compressão H, equivalentes à leitura do micrômetro mais ½ polegada, foram plotadas em função da octanagem do combustível.

A Tabela 6-1 lista os dados de H em função de ON obtidos por Smittenberg *et al.*

Tabela 6-1: Altura do cilindro H em função da octanagem MON de combustíveis de referência primários

H [polegadas] (medido)	MON _m (medido)	MON _c (calculado)	MON _m -MON _c
1,375	0	-1,8	1,8
1,200	40	39,9	0,1
1,070	60	60,2	-0,2
1,035	65	64,7	0,3
0,885	80	80,6	-0,6
0,620	100	99,9	0,1

Fonte: SMITTENBERG *et al.* (1940)

A taxa de compressão crítica experimental r_{cc} pode ser calculada em função da altura do cilindro H, pela fórmula

$$r_{cc} = \frac{4.5 + H}{H} \quad (5.1)$$

Onde H é a altura experimental do cilindro à intensidade de detonação padronizada, determinada experimentalmente para um combustível de referência primário cuja octanagem MON é conhecida pela definição da escala de Edgar.

A validação da regra de mistura cinética é feita pela comparação dos valores das taxas de compressão crítica por ela previstas a partir da composição dos combustíveis de referência primários com as taxas calculadas pela Equação (5.1) a partir dos dados experimentais de alturas de cilindro de Smittenberg *et al.*

A Tabela 6-2 compara as taxas de compressão crítica calculadas a partir dos dados experimentais de alturas do cilindro com as taxas previstas pela regra de mistura cinética.

Tabela 6-2: Parâmetros da regra de mistura cinética determinados a partir dos dados experimentais de taxas de compressão crítica de PRFs (Smittenberg, 1940)

MON	r_{cc} (exp)	r_{cc} (rmc)	resíduo
0	4,27	4,27	0
40	4,75	4,801	-0,051
60	5,21	5,244	-0,034
65	5,35	5,392	-0,042
80	6,08	6,01	0,070
100	8,26	8,26	0

erro quadrático médio	0,044
expoente termodinâmico a	3,964

Fonte: O autor

Os parâmetros da regra de mistura cinética são as taxas de compressão críticas do *n*-heptano (4,27), isooctano (8,26), e o expoente termodinâmico a (3,964); obtidos a partir da análise de regressão dos dados experimentais. O erro quadrático médio de taxa de compressão crítica é 0,044 unidades. Considerando que a menor variação desta taxa cujo efeito ainda é detectável pela detonação incipiente é 0,05 unidades (RICARDO, 1955), pode-se afirmar que o erro da regra de mistura cinética e o erro experimental do método de avaliação de octanagem MON empregado por Smittenberg *et al.* são da mesma ordem de grandeza.

A Figura 6-1 compara as taxas de compressão críticas previstas pela regra de mistura cinética com as calculadas a partir dos dados experimentais de altura de cilindro, em função da octanagem MON. Os valores das taxas previstas quase coincidem com os dados experimentais.

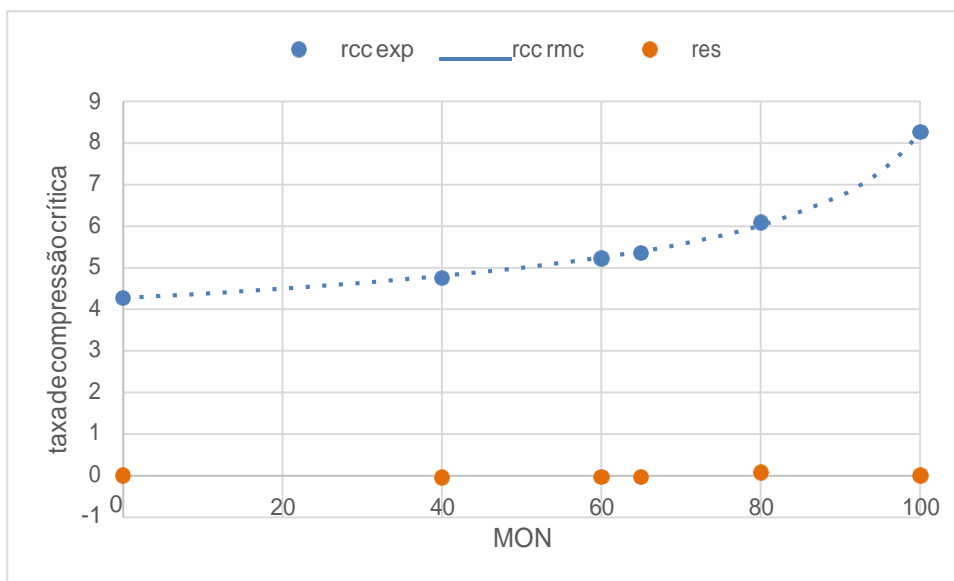


Figura 6-1: Taxa de compressão crítica de PRFs em função da octanagem, método MON ASTM D-357.
Fonte: O autor

A Figura 6-2 é um gráfico das taxas de compressão previstas pela regra de mistura cinética em função das calculadas a partir dos dados experimentais de altura de cilindro, para combustíveis de referência primários. O coeficiente de determinação R^2 é 0,9991, mostrando a qualidade do ajuste dos dados experimentais.

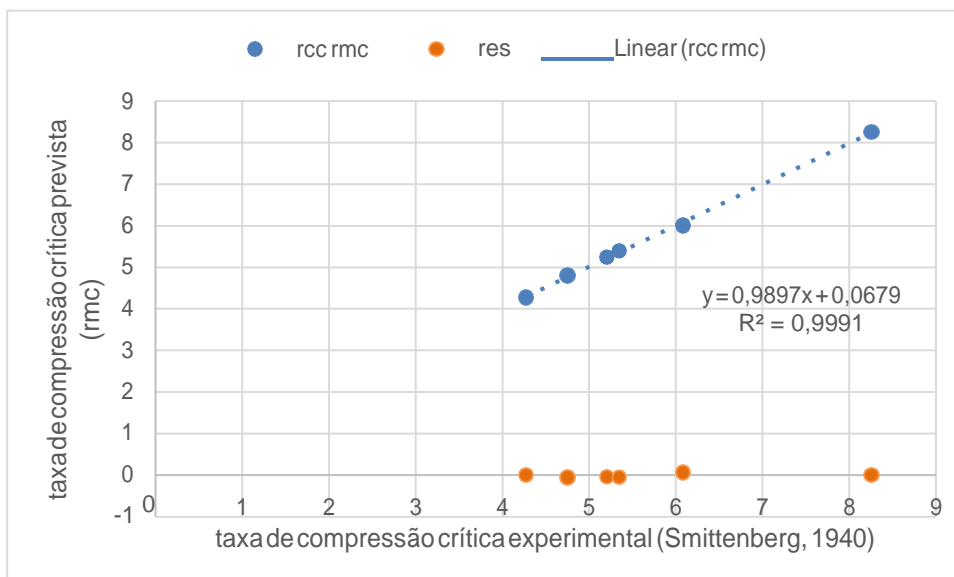


Figura 6-2: Taxas de compressão crítica previstas pela regra de mistura cinética em função de dados experimentais
Fonte: O autor

A Tabela 6-2, a Figura 6-1 e a Figura 6-2 mostram que as taxas de compressão críticas avaliadas pelo método ASTM D-357 são previstas corretamente pela regra de mistura cinética

na faixa de octanagem MON de 0 a 100, que corresponde à variação das composições dos combustíveis de referência primários desde o normal-heptano puro até o isoctano puro.

A Figura 6-3 mostra que o inverso da taxa de compressão crítica de um combustível de referência primário (PRF) elevada a um expoente termodinâmico a da regra de mistura cinética é uma função quase linear de sua fração molar de isoctano.

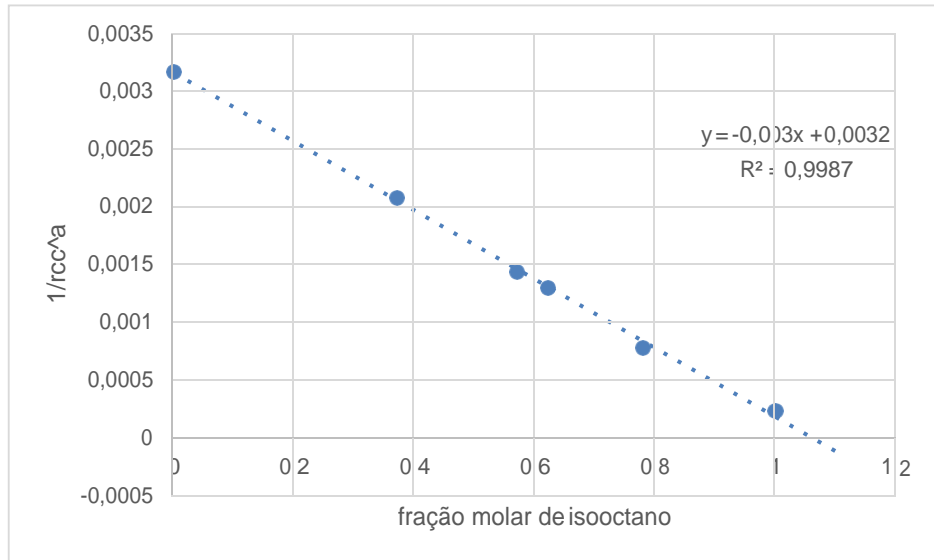


Figura 6-3: Taxas de compressão críticas dos combustíveis de referência primários em função de sua fração molar de isoctano.

Fonte: O autor

A Figura 6-4 mostra que o inverso da taxa de compressão crítica de um combustível de referência primário (PRF) elevada ao expoente a da regra de mistura cinética também é uma função quase linear de sua octanagem, e portanto de sua fração volumétrica de isoctano.

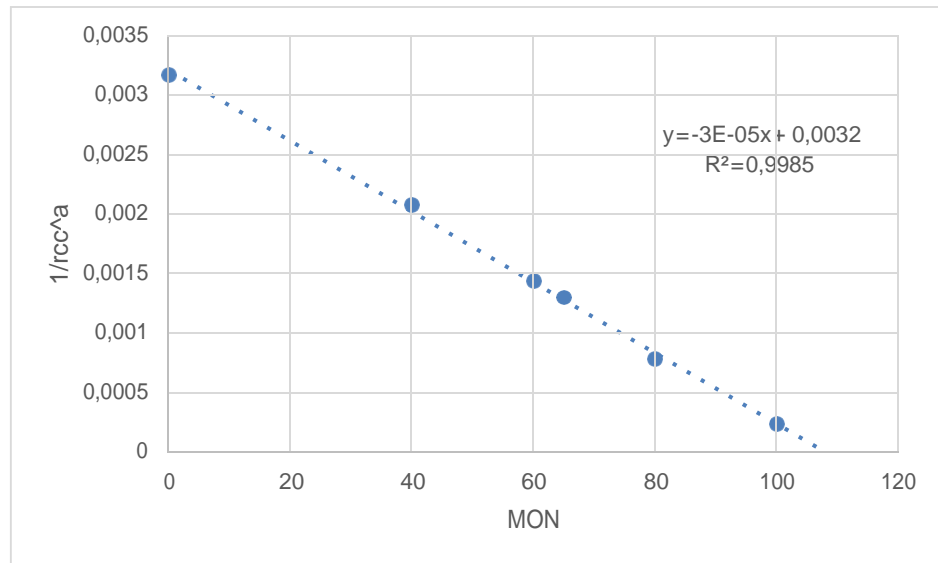


Figura 6-4: Taxas de compressão críticas dos combustíveis de referência primários em função de sua octanagem MON.

Fonte: O autor

Substituindo os valores numéricos das propriedades do isoctano e n-heptano na Equação (5.2), resulta:

$$\left(\frac{r_{cc}}{r_{cc-nC7}} \right)^{-a} = \frac{-0.94877}{0.00986} v_8 + \frac{1}{0.00986} \quad (5.2)$$

O valor da fração volumétrica de isoctano v_8 pode variar entre 0 e 1, portanto o denominador da Equação (5.2) varia entre 1 e 1,00986 e é aproximadamente igual a 1 para qualquer valor de v_8 . A Equação (5.2) pode ser então simplificada por

$$\left(\frac{r_{cc}}{r_{cc-nC7}} \right)^{-a} \approx -0.94877 v_8 + 1 \quad (5.3)$$

demonstrando assim a razão da existência da relação quase linear entre r_{cc}^{-a} e a octanagem num combustível de referência primário.

A Figura 6-4 mostra que existe uma forte correlação entre a octanagem de um combustível de referência primário (PRF) e o inverso da taxa de compressão crítica, elevada ao expoente termodinâmico a da regra de mistura cinética. Isto permite inferir que o termo r_{cc}^{-a} poderia ser substituído pela octanagem na Equação (3.43) que define a regra de mistura cinética, levando à equação

$$ON = \frac{\sum \frac{x_i}{z_i} ON_i}{\sum \frac{x_i}{z_i}} \quad \text{em base molar} \quad (5.4)$$

ou

$$ON = \frac{\sum \frac{d_i}{mw_i} \frac{v_i}{z_i} ON_i}{\sum \frac{d_i}{mw_i} \frac{v_i}{z_i}} \quad \text{em base volumétrica.} \quad (5.5)$$

A Equação (5.5) pode ser escrita na forma adimensional

$$ON = \frac{\sum \frac{d_i}{d_8} \frac{mw_8}{mw_i} \frac{z_8}{z_i} v_i ON_i}{\sum \frac{d_i}{d_8} \frac{mw_8}{mw_i} \frac{z_8}{z_i} v_i} = \frac{\sum \xi_i v_i ON_i}{\sum \xi_i v_i} \quad (5.6)$$

A Equação (5.6) é semelhante à regra de mistura proposta por GHOSH *et al.* (2006), representada pela Equação (5.7), em que o parâmetro empírico β substitui a variável auxiliar ξ .

$$ON = \frac{\sum \beta_i v_i ON_i}{\sum \beta_i v_i} \quad (5.7)$$

Entretanto, a Equação (5.6) só é válida no intervalo de 0 a 100 em que a escala de octanagem de Edgar e a Equação (5.3) são válidas. Aplicar a Equação (5.7) no intervalo de octanagem acima de 100 equivale a extrapolar a definição de octanagem de Edgar para frações volumétricas de isoctano superiores a 1 e frações negativas de n-heptano. A Figura 5-4 e a Figura 5-5 mostram a diferença entre as definições das escalas de octanagem nos intervalos de 0 a 100 e de 100 a 120. A escala de Edgar corresponde aos pontos alaranjados, enquanto os pontos azuis correspondem à escala estendida da ASTM.

Além das octanagens dos hidrocarbonetos puros, Smittenberg *et al.* (1940) também determinaram as octanagens de 60 misturas de 10 hidrocarbonetos parafínicos puros com octanagens MON variando entre -45 e 100, em parte para verificar o método de extrapolação da escala de octanagem aplicado, em parte para esclarecer a "octanagem de mistura" de diversos hidrocarbonetos. Os resultados foram publicados na forma de gráficos, conforme mostram a Figura 6-5 e a Figura 6-6. As curvas de octanagem de misturas binárias de combustíveis parafínicos mostram apenas pequenas diferenças de uma linha reta.

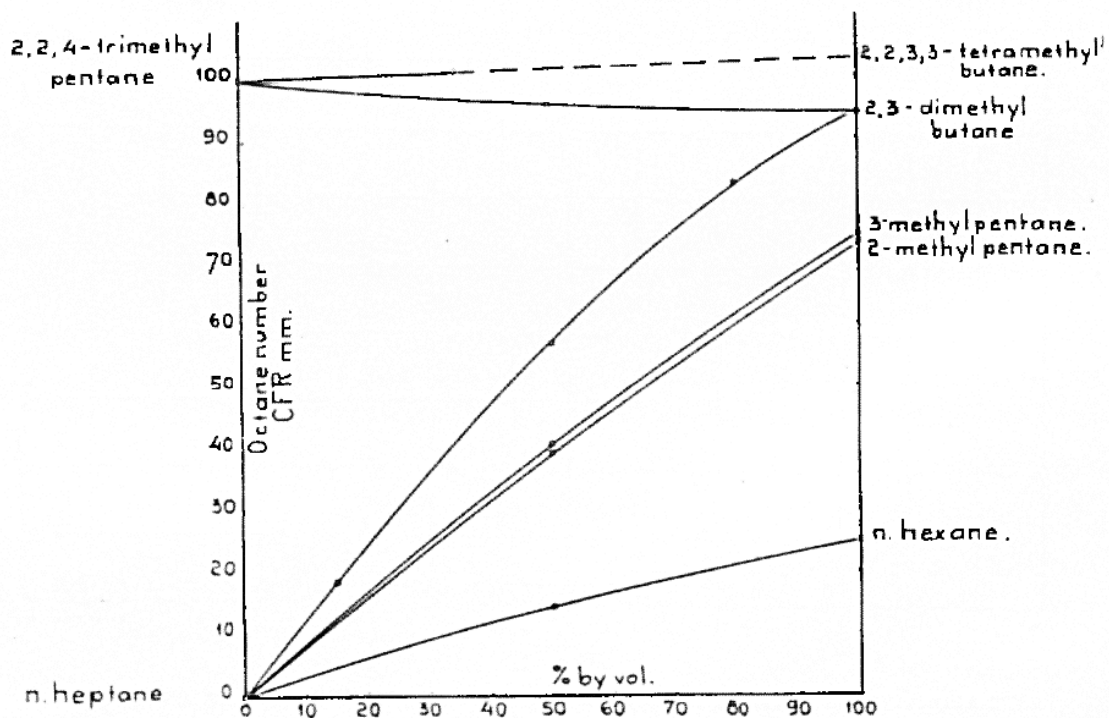


FIG. 3.

OCTANE NUMBER CURVES OF MIXTURES OF *n*-HEPTANE AND OF *iso*-OCTANE WITH VARIOUS PURE PARAFFINS.

Figura 6-5: Curvas de octanagem das misturas de *n*-heptano e isooctano com outros hidrocarbonetos parafínicos puros

Fonte: Smittenberg *et al.* (1940)

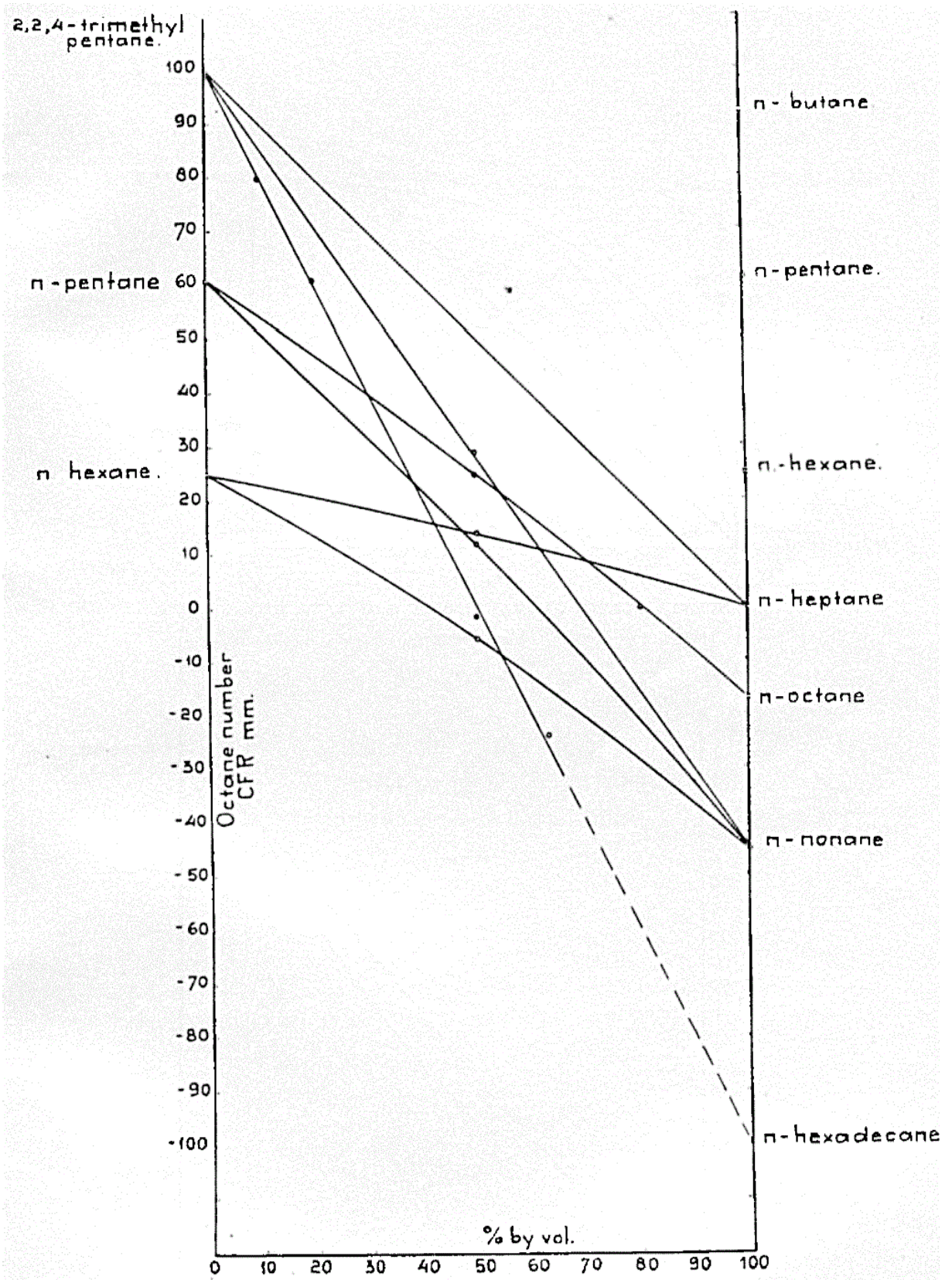


FIG. 4.

Figura 6-6: Curvas de octanagem de misturas de hidrocarbonetos parafínicos lineares e ramificados
 Fonte: Smittenberg *et al.* (1940)

Smittenberg *et al.* (1940) estimaram os valores negativos das octanagens do n-octano como -17,5 e do n-nonano como -45 por uma técnica de extrapolação, permitindo testar a regra de mistura cinética em misturas binárias de hidrocarbonetos parafínicos com octanagens variando entre -45 e 100. A comparação dos valores de MON previstos pela regra de mistura cinética com os dados experimentais de Smittenberg *et al.* permite validá-la para misturas de hidrocarbonetos parafínicos. O expoente termodinâmico a da regra e os parâmetros r_{cc} , λ , de cada componente e foram obtidos por análise de regressão, enquanto as razões estequiométricas molares w foram calculadas a partir das suas fórmulas empíricas. O valor unitário foi atribuído às taxas de combustão S de todos os componentes, o que corresponde a considerá-las iguais. A Tabela 6-3 mostra estes parâmetros.

Tabela 6-3: Parâmetros da regra de mistura cinética ajustados aos dados experimentais de Smittenberg *et al.* (1940).

	iC8	2mC4	2mC5	3mC5	2,2dmC3	nC5	nC6	nC7	nC8	nC9
r_{cc}	8,25	6,72	5,69	5,76	6,23	5,29	4,58	4,30	4,14	3,94
λ	1	1,343	1,162	1,184	1,437	1,242	1,284	1	1,058	0,974
d	0,692	0,62	0,658	0,669	0,591	0,626	0,659	0,684	0,707	0,718
mw	114,23	72,15	86,18	86,18	72,15	72,15	86,18	100,2	114,23	128,26
$1/z$	292,8	253	259,8	264,5	270,1	234,7	286	258,8	309,2	318,6
ξ	1	0,8158	0,8944	0,8639	0,8017	0,8712	0,8109	1,004	0,9269	0,9947

expoente termodinâmico a	4,068
erro quadrático médio de r_{cc}	0,043
erro quadrático médio de MON	0,54

Fonte: O autor

A Tabela 6-4 mostra dados de velocidade de chama laminares de alguns hidrocarbonetos parafínicos à temperatura e pressão ambientes, publicados por Glassmann (2008). Nota-se que a velocidade é função da natureza do combustível e do coeficiente de excesso de ar, atinge o máximo próximo à razão estequiométrica, e que não varia muito entre os alcanos, ficando em torno da média de 41,7 cm/s para $\lambda = 1$.

Dados experimentais de velocidades de chama para todos os hidrocarbonetos não estão disponíveis em literatura, mas estas velocidades são próximas entre si. É conveniente considerá-las iguais na regra de mistura e deixar que λ_i seja um parâmetro que reflita o efeito combinado do excesso de ar e da velocidade de chama de cada componente, pois desta forma o cálculo da octanagem a partir da taxa de compressão crítica se torna mais simples.

Tabela 6-4: Velocidades laminares de chama [m/s] de vários alcanos à temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

Combustível	λ								S _{max}	λ (S _{max})
	1,43	1,25	1,11	1	0,91	0,83	0,77	0,71		
etano	30,6	36	40,6	44,5	47,3	47,3	44,4	37,4	47,6	0,877
propano	–	–	42,3	45,6	46,2	42,4	34,3	–	46,4	0,943
n-butano	–	38	42,6	44,8	44,2	41,2	34,4	25	44,9	0,971
metano	–	30	38,3	43,4	44,7	39,8	31,2	–	44,8	0,926
n-pentano	–	35	40,5	42,7	42,7	39,3	33,9	–	43	0,952
n-heptano	–	37	39,8	42,2	42	35,5	29,4	–	42,8	0,952
2,2,4-trimetilpentano	–	37,5	40,2	41	37,2	31	23,5	–	41	1,020
2,2,3-trimetilpentano	–	37,8	39,5	40,1	39,5	36,2	–	–	40,1	1
2,2-dimetilbutano	–	33,5	38,3	39,9	37	33,5	–	–	40	1,020
isopentano	–	33		39,8	38,4	33,4			39,9	0,990
2,2-dimetilpropano	–	–	31	34,8	36	35,2	33,5	31,2	36	0,909

média	30,6	35,3	39,3	41,7	41,4	37,7	33,1	31,2	42,4	0,960
desvio padrão		2,7	3,2	3,1	4,0	4,8	5,9	6,2	3,4	0,046

Fonte: Glassmann (2008), modificada pelo autor

A Tabela 6-5 compara os dados experimentais de octanagem MON das misturas binárias de Smittenberg *et al.* com os valores calculados pela regra de mistura cinética, a partir da composição das misturas e dos parâmetros listados na Tabela 6-3.

Tabela 6-5: Valores de octanagem MON e da fração estequiométrica molar w em função da composição volumétrica de misturas de hidrocarbonetos parafínicos

Combustível										MON (exp)	MON (rnc)	Resíduo
iC8	2mC4	2mC5	3mC5	2,2dmC3	nC5	nC6	nC7	nC8	nC9			
						100	0			24,7	24,4	0,2
						0	100			0	0	0
						49,9	50,1			13,4	13,5	-0,1
						74,7	25,3			19,3	19,2	0,1
						22,5	77,5			6,3	6,5	-0,2
100									0	100	100	0
0									100	-45	-45	-0,1
50,6									49,4	28,6	28	0,6
75,5									24,5	64,7	64,2	0,6
26,6									73,4	-7,1	-6,8	-0,3
					100				0	60,6	61,2	-0,6
					0				100	-45	-45	-0,1
					50,4				49,6	11,3	11,9	-0,7
					75				25	36,1	37,1	-1
					26,6				73,4	-14,1	-13,9	-0,1
						100			0	24,7	24,4	0,2
						0			100	-45	-45	-0,1
						50,6			49,4	-6,1	-6,4	0,3
						74			26	9,3	9	0,3
						25,9			74,1	-24,4	-24,2	-0,3
100					0					100	100	0
0					100					61,2	61,2	0
50,1					49,9					79,3	79,3	0
75,6					24,4					89,4	89,5	-0,1
23,1					76,9					69,3	69,2	0
100	0									100	100	0
0	100									89,1	90,1	-1
50	50									93,4	94,6	-1,2
75,6	24,4									96,6	97,2	-0,6
25,3	74,7									90,8	92,2	-1,4
					0		100			0	0	0
					100		0			61,2	61,2	0
					49,8		50,2			34,2	32,6	1,6
					26,2		73,8			18,7	17,7	0,9
					75,7		24,3			48,6	47,9	0,7
0							100			0	0	0
100							0			100	100	0
50							50			50	50	0
25							75			25	25	0
75							25			75	75	0
100				0						100	100	0
0				100						83	83,7	-0,7
50				50						90,2	91	-0,7
75,3				24,7						94,8	95,3	-0,4
24,2				75,8						85,9	87	-1,1
					100			0		60,6	61,2	-0,6
					50,8			49,2		24,3	23,8	0,5
					19,9			80,1		-0,3	-0,8	0,5
					0			100		-17,5	-17,2	-0,3
		0					100			0	0	0
		50,3					49,7			39,4	39	0,5

Fonte: Smittenberg *et al.* (1940)

Combustível										MON (exp)	MON (rmc)	Resíduo
iC8	2mC4	2mC5	3mC5	2,2dmC3	nC5	nC6	nC7	nC8	nC9			
		100					0			73,4	73,3	0,1
			0				100			0	0	0
			100				0			74,9	74,9	0,1
			50,2				49,8			41	40,3	0,6
	0						100			0	0	0
	100						0			89,1	90,1	-1
	49,9						50,1			50,3	49,5	0,8
	23,1						76,9			24,4	24,2	0,2
	72						28			68,4	68,4	0
erro quadrático médio												0,54

Os dados experimentais de octanagem MON dos hidrocarbonetos parafínicos puros de Smittenberg *et al.* foram comparados com os do Relatório API-45 para estimar suas incertezas. A Figura 6-7 mostra o gráfico dos dados do API-45 em função dos de Smittenberg *et al.* O coeficiente de determinação R^2 é 0,9978 e o erro quadrático médio é 1,49 octanas. As diferenças entre os dados experimentais podem ser atribuídas à reprodutibilidade de 1 octana do método de ensaio ASTM D-357 (1943) e às impurezas dos reagentes disponíveis na época (ASTM, 1958).

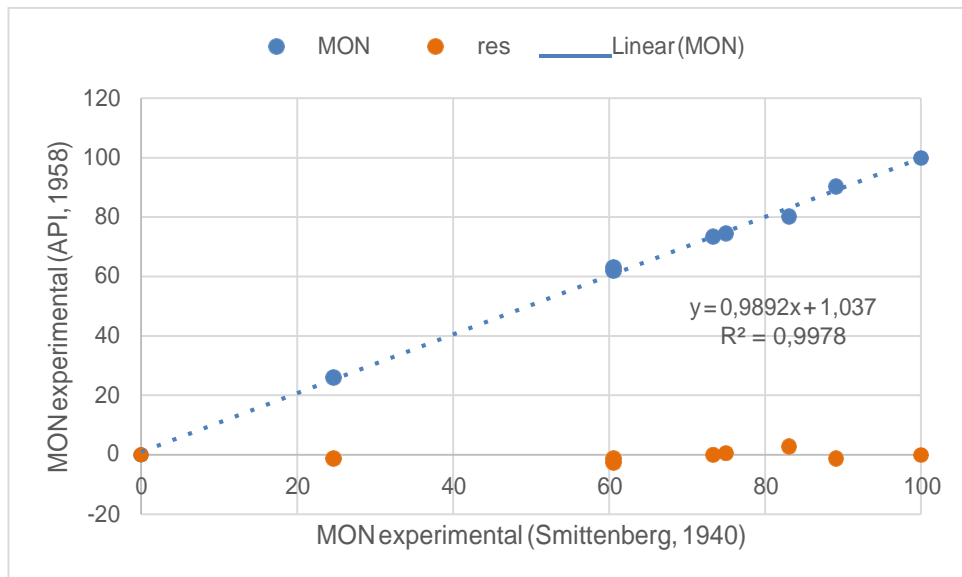


Figura 6-7: Comparação entre os dados experimentais de octanagem de Smittenberg *et al.* e do API-45.
Fonte: O autor

O comportamento da taxa de compressão crítica e da octanagem MON em função da composição das misturas é previsto de forma correta no intervalo de MON compreendido entre -45 e 100, que corresponde às composições de combustíveis variando desde o n-nonano até o

isooctano puros, conforme a Figura 6-8 e a Figura 6-9 mostram. Esta variação de octanagem é mais ampla do que o intervalo de 0 a 100 definido pela escala de octanagem de Edgar, que vai desde o n-heptano até o isooctano puros, e também do que o intervalo de 40 a 120 das tabelas guia (*guide tables*) da norma ASTM D-2700 vigente. A Figura 6-8 é um gráfico dos valores de octanagem previstos pela regra de mistura cinética, em função dos dados experimentais.

Os pontos correspondentes aos pares de octanagens experimentais e previstas se agrupam sobre uma linha reta, com inclinação de 1,0038 e coeficiente de determinação R^2 de 0,9999.

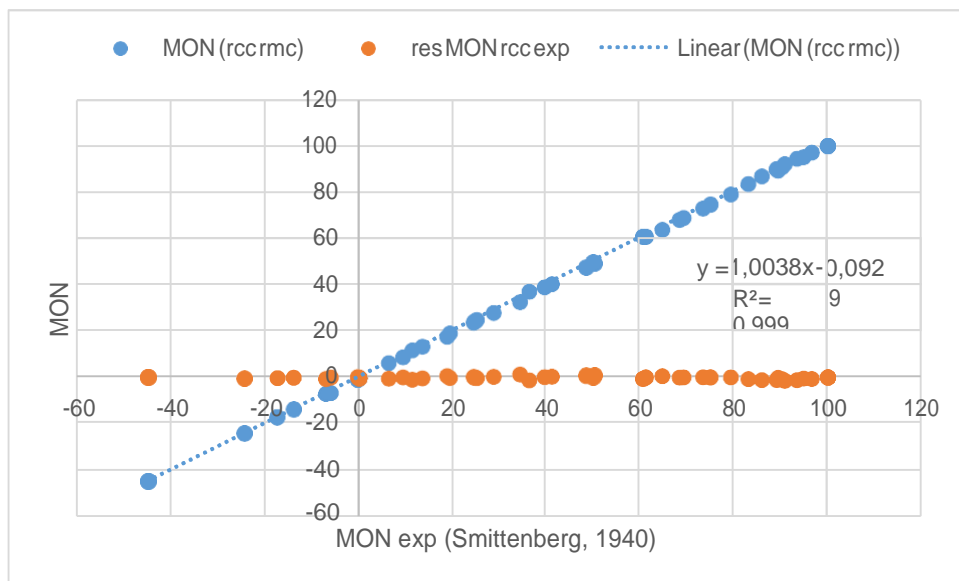


Figura 6-8: Ajuste dos dados experimentais de MON de Smittenberg *et al.* pela regra de mistura cinética.
 Fonte: O autor

O erro quadrático médio de 0,54 octanas da regra de mistura cinética é da mesma ordem de grandeza que o erro padrão de 0,46 octanas (BEST, 1948) e da repetibilidade de 0,5 octanas do método de ensaio MON (ASTM D-357, 1943) utilizado por Smittenberg *et al.* e menor do que o valor quadrático médio de 1,49 octanas das diferenças entre os dados experimentais de octanagem de Smittenberg *et al.* e do Projeto API-45 (Figura 6-7). Isto mostra que a regra de mistura cinética é capaz de prever a octanagem MON de misturas de hidrocarbonetos parafínicos.

A Figura 6-9 compara os valores previstos pela regra de mistura cinética a partir da composição de misturas de n-heptano e hidrocarbonetos parafínicos, com os dados experimentais de octanagem.

A Tabela 6-6 lista os parâmetros da regra, obtidos por análise regressional.

Tabela 6-6: Parâmetros da regra de mistura cinética para octanagem MON de misturas de n-heptano e parafinas

	iC8	2mC4	2mC5	3mC5	nC5	nC6	nC7
MON	100,0	89,1	73,4	74,9	60,6	24,7	0,0
r_{cc}	8,26	6,64	5,68	5,75	5,27	4,56	4,27
λ	1	1,407	1,197	1,229	1,355	1,225	1
w	12,5	8	9,5	9,5	8	9,5	11

Fonte: O autor

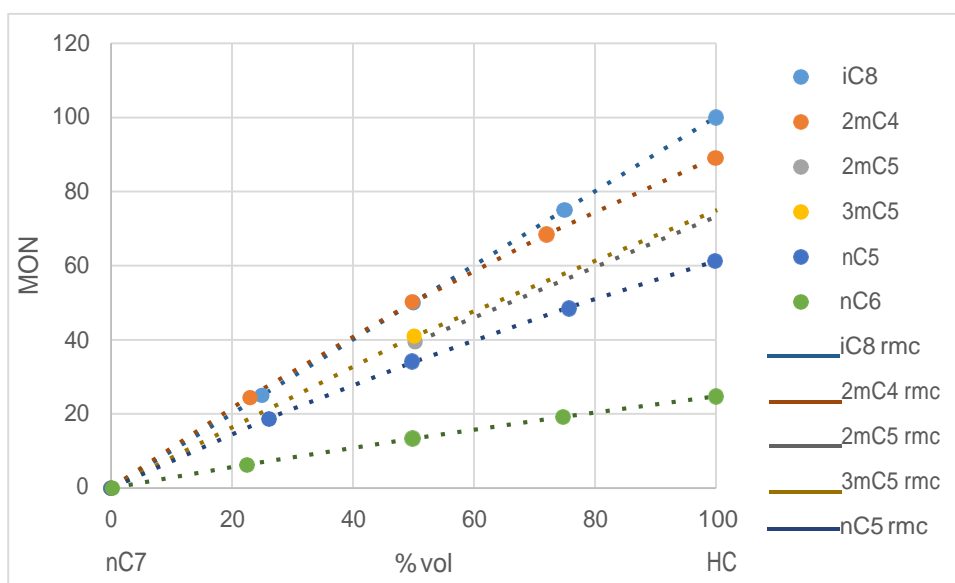


Figura 6-9: Comparação entre dados experimentais de octanagem MON das misturas de n-heptano com hidrocarbonetos parafínicos e os valores previstos pela regra de mistura cinética

Fonte: O autor

A Figura 6-9 é semelhante à Figura 6-5. Isto mostra que a regra de mistura cinética é capaz de reproduzir as curvas de octanagem de misturas binárias de hidrocarbonetos parafínicos com n-heptano. Quanto mais próximos de 1 os valores de λ dos hidrocarbonetos listados na Tabela 6-5, mais as linhas correspondentes à octanagem de suas misturas com n-heptano aproximam de uma reta.

A Figura 6-10 é um gráfico dos valores previstos pela regra de mistura cinética a partir dos parâmetros da Tabela 6-5 e das frações volumétricas dos componentes das misturas, em função dos seus dados experimentais de octanagem.

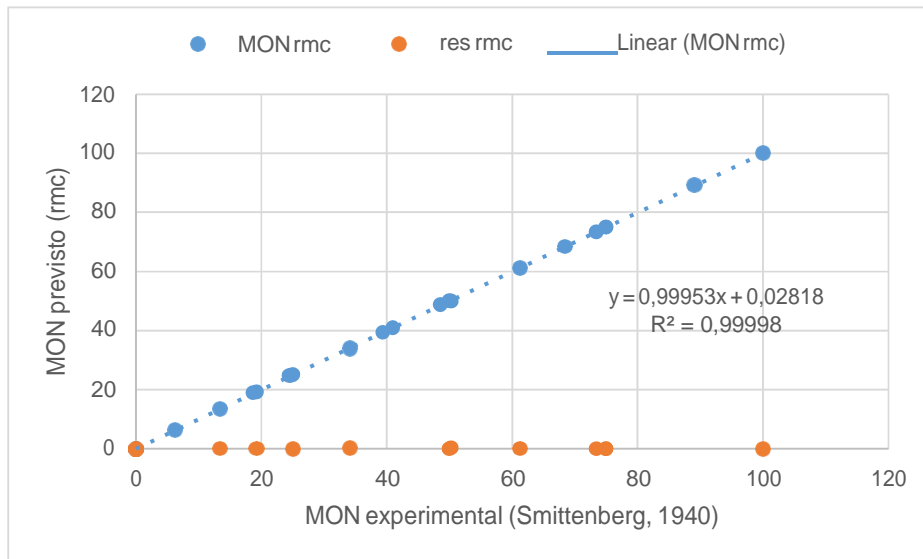


Figura 6-10: Comparação entre os dados experimentais de MON e os valores previstos pela regra de mistura cinética

Fonte: O autor

Os pontos correspondentes aos pares de octanagens experimentais e previstas se agrupam sobre uma linha reta, com inclinação de 0,99953 e coeficiente de determinação R^2 de 0,9999. O erro quadrático médio de 0,12 unidades de octanagem é inferior à repetibilidade de 0,5 octanas do método de ensaio ASTM D-357, e o coeficiente R^2 é 0,99998. Isto mostra que a octanagem MON das misturas de vários hidrocarbonetos parafínicos com n-heptano é prevista corretamente pela regra de mistura cinética.

Como muitas propriedades dos hidrocarbonetos podem ser estimadas a partir das contribuições de seus grupos funcionais (KELLY, 1989), propõe-se neste trabalho estimar os parâmetros λ dos componentes da mistura a partir de sua estrutura molecular pela seguinte função empírica do número de carbonos primários, secundários, terciários e quaternários presentes nas suas moléculas:

$$\lambda = \left(\frac{5^m + \alpha + \beta + \gamma}{nC_p^m + \alpha nC_s^m + \beta nC_t^m + \gamma nC_q^m} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (5.8)$$

Esta função foi escolhida entre várias outras, por apresentar o menor erro quadrático médio. Os coeficientes {5,1,1,1} do numerador correspondem aos grupos funcionais do isooctano, enquanto os coeficientes $\{nC_p, nC_s, nC_t, nC_q\}$ do numerador correspondem aos

grupos funcionais do hidrocarboneto correspondente ao parâmetro λ . Quando estes forem iguais aos do isooctano, o quociente é igual a 1 e, portanto, o λ é unitário.

A Tabela 6-7 lista os valores dos parâmetros α , β , γ da Equação (5.8), obtidos por análise de regressão dos dados experimentais de octanagem MON de hidrocarbonetos parafínicos de Smittenberg *et al.*

Tabela 6-7: Parâmetros α , β , γ obtidos por análise de regressão dos dados experimentais de Smittenberg *et al.*

	iC8	2mC4	2mC5	3mC5	2,2dmC 3	nC5	nC6	nC7	nC8	nC9
Cp	5	3	3	3	4	2	2	2	2	2
Cs	1	1	2	2	0	3	4	5	6	7
Ct	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
Cq	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
λ prev	1	1,335	1,179	1,179	1,438	1,280	1,177	1,096	1,029	0,973
λ exp	1	1,343	1,162	1,184	1,437	1,242	1,284	1	1,058	0,974
res	0	0,008	-0,016	0,006	-0,001	-0,038	0,107	-0,096	0,028	0,001

α	0,302
β	-0,163
γ	-0,257
m	0,553

eqm	0,051
-----	-------

Fonte: O autor

A Figura 6-11 compara os parâmetros λ estimados pela Equação (5.8) a partir da estrutura molecular dos hidrocarbonetos com os valores obtidos pela análise de regressão dos dados experimentais.

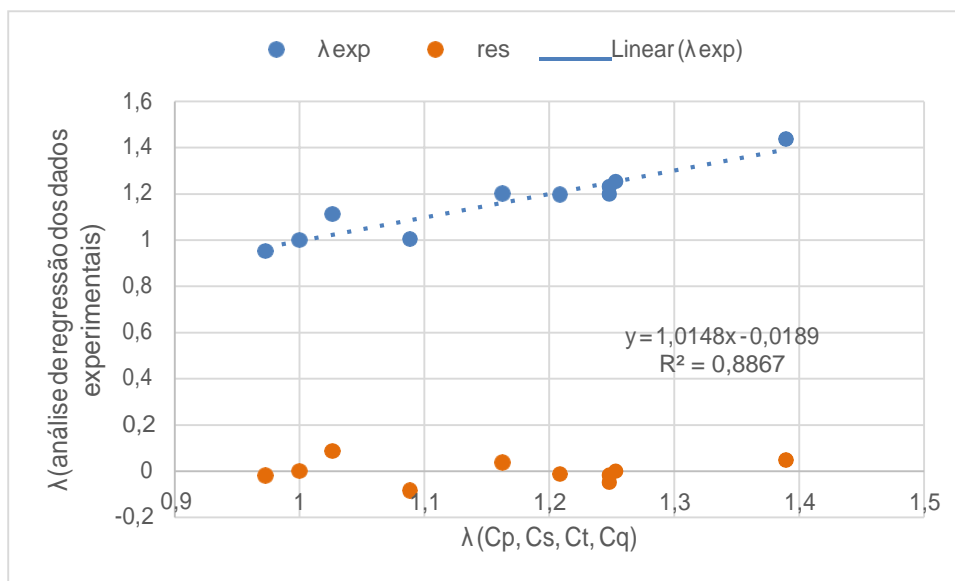


Figura 6-11: Comparação entre os parâmetros λ estimados a partir da estrutura molecular com os obtidos a partir de análise de regressão dos dados experimentais de Smittenberg *et al* (1940).

Fonte: O autor

Os pontos correspondentes aos pares de parâmetros λ experimentais e previstos se agrupam sobre uma linha reta, com inclinação de 1,0148 e coeficiente de determinação R^2 de 0,8867. Isto mostra que a função proposta (Equação 5.8) é capaz de estimar de forma grosseira o valor dos parâmetros λ , mas existem outros fatores que os influenciam, além da estrutura molecular.

Smittenberg *et al.* também estudaram a octanagem de misturas de benzeno e tolueno com n-heptano, concluindo que a curva de octanagem das misturas de n-heptano e benzeno não era uma linha reta, conforme mostram os gráficos da Figura 6-12. A partir de sua extrapolação, poderia se esperar que a octanagem do benzeno puro fosse próxima de 125. O significado físico desta octanagem seria o comportamento do benzeno nestas misturas como um “hidrocarboneto absolutamente imune à detonação”. Imunidade à detonação é o resultado da geração nula de agente detonante, ou da ausência de detonação em dois estágios, e corresponde a uma taxa de compressão crítica infinita.

Ainda segundo Smittenberg *et al.*, é muito provável que a “batida” (*knock*) que ocorre nas taxas de compressão mais altas quando se usa o benzeno puro como o combustível seja outro fenômeno e não a “detonação verdadeira” que ocorre na combustão das misturas de heptano com benzeno e de outros hidrocarbonetos.

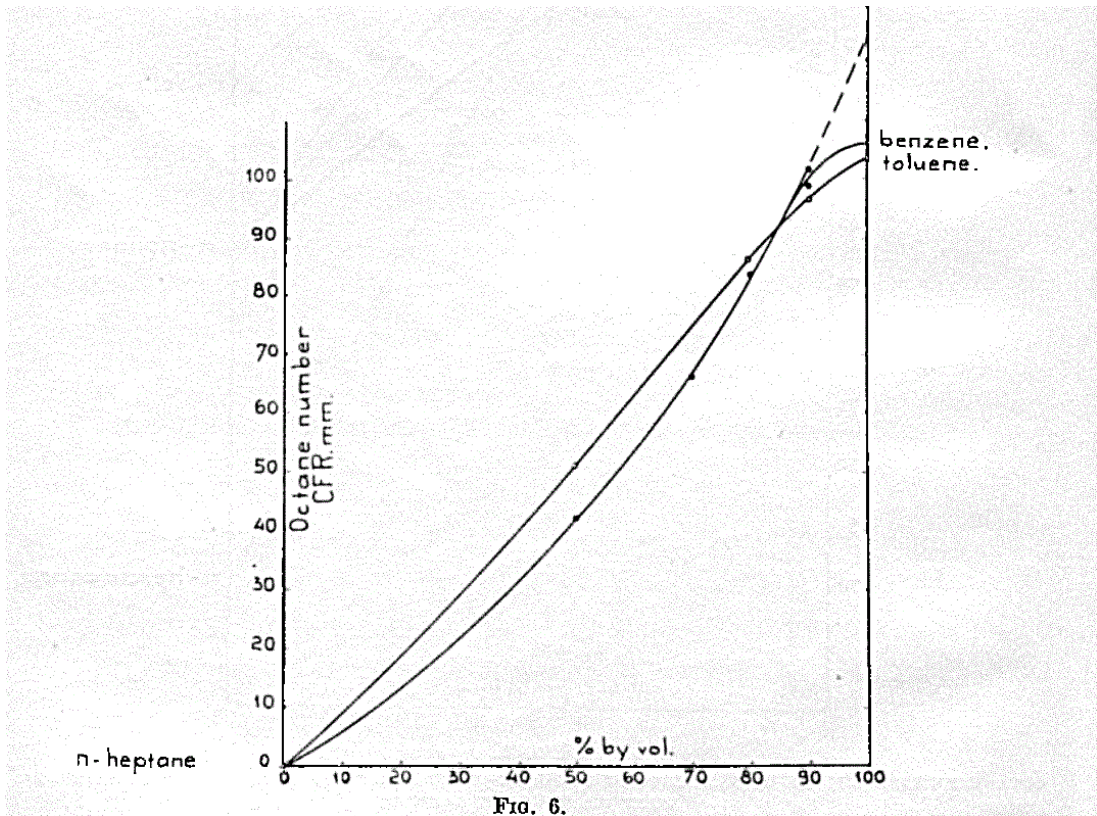


Figura 6-12: Dados experimentais de octanagem de misturas de benzeno e tolueno com n-heptano
 Fonte: Smittenberg *et al.* (1940)

A Tabela 6-8 compara os dados experimentais de octanagem obtidos pela digitalização da Figura 6-12 com os previstos pela regra de mistura cinética a partir dos parâmetros da Tabela 5.8 e da composição das misturas.

Tabela 6-8: Comparação entre dados experimentais de octanagem de misturas de benzeno e tolueno com n-heptano e os previstos pela regra de mistura cinética

Total aromáticos	Combustível			MON exp	MON rmc	resíduos
	benzeno	tolueno	n-heptano			
0	0		100	0	0	0
49,8	49,8		50,2	42,2	43,3	-1,1
69,3	69,3		30,7	66,2	67,8	-1,5
79,4	79,4		20,6	83,5	82,9	0,7
89,3	89,3		10,7	101,7	99,8	1,8
89,3	89,3		10,7	98,8	99,9	-1,1
0		0	100	0	0	0
49,6		49,6	50,4	51	51,4	-0,4
79		79	21	86,2	84,9	1,3
89,3		89,3	10,7	96,5	97,2	-0,7
99,2		99,2	0,8	103,3	103,6	-0,3

Fonte: O autor

A Tabela 6-9 lista os parâmetros da regra de mistura cinética, obtidos por análise regressional:

Tabela 6-9: Parâmetros da regra de mistura cinética para misturas de n-heptano com benzeno e tolueno.

	n-heptano	benzeno	tolueno
λ	1,003	0,461	0,775
rcc	3,991	124,0	10,92
S	1	1	1

a	2,398
-----	-------

Fonte: O autor

A taxa crítica de compressão do benzeno obtida pelo ajuste dos parâmetros da regra de mistura cinética aos dados experimentais de Smittenberg *et al.* é 124, semelhante à taxa de 125 encontrada por estes autores.

A Figura 6-13 e a Figura 6-14 mostram gráficos que comparam os dados experimentais de octanagem MON com os valores previstos pela regra de mistura cinética, a partir dos parâmetros da Tabela 6-8 e da composição das misturas de n-heptano e hidrocarbonetos aromáticos.

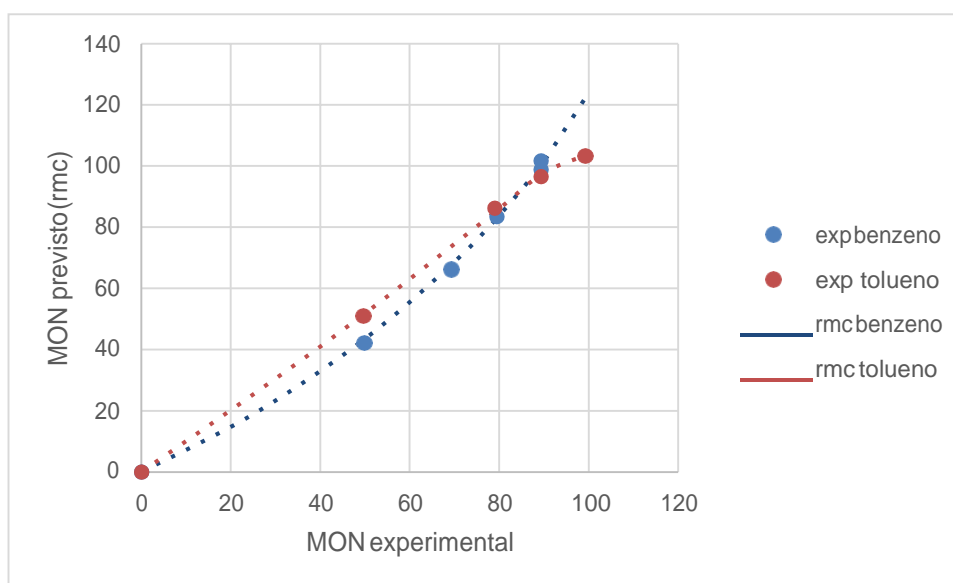


Figura 6-13: Octanagem MON de misturas de aromáticos com n-heptano (Smittenberg *et al.*, 1940).

Fonte: O autor

A Figura 6-13 é semelhante à Figura 6-12. Isto mostra que a regra de mistura cinética é capaz de reproduzir as curvas de octanagem de misturas binárias de hidrocarbonetos aromáticos com n-heptano.

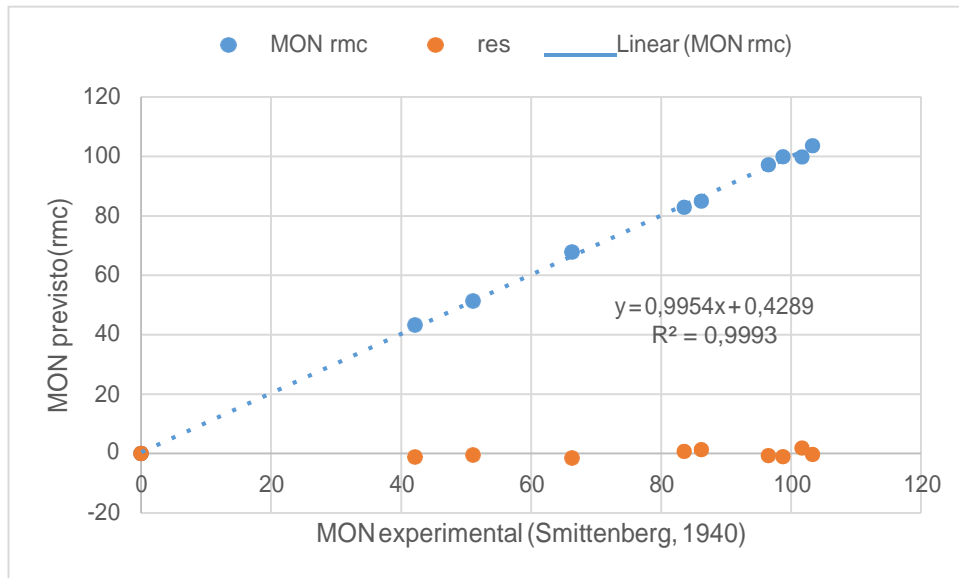


Figura 6-14: Comparação dos dados experimentais (Smittenberg *et al.*, 1940) de MON com os valores previstos pela regra de mistura cinética para misturas de n-heptano com benzeno e tolueno.
Fonte: O autor

Os pontos correspondentes aos pares de octanagens experimentais e previstas se agrupam sobre uma linha reta, com inclinação de 0,9954 e coeficiente de determinação R^2 de 0,9993. O erro quadrático médio de 1,0 unidades de octanagem é igual à reprodutibilidade do método de ensaio (ASTM D-357, 1943). Isto mostra que a octanagem MON das misturas de benzeno e tolueno com n-heptano é prevista corretamente pela regra de mistura cinética.

6.2 COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE BROOKS (1942)

A taxa de compressão r_c do motor CFR pode ser calculada a partir da leitura do micrômetro M [polegadas] pela fórmula

$$r_c = \frac{M + 5}{M + 0,5} \quad (5.9)$$

Esta equação pode ser obtida a partir da (4.5), substituindo DIR por M e considerando $k = 0,5$ in, onde M é a altura do cilindro em polegadas, e deve ser utilizada para calcular as

taxas de compressão críticas correspondentes às alturas de cilindro determinadas experimentalmente por Brooks em função da octanagem e da pressão atmosférica, que já incluem o *offset k*.

A Tabela 6-10 e a

Tabela 6-11 listam os valores das taxas de compressão críticas calculadas pela Equação (5.9) a partir dos dados experimentais da Tabela 5-5 e da Tabela 5-6.

Tabela 6-10: Valores da taxa de compressão crítica em função da octanagem RON calculados a partir dos dados experimentais de Brooks (1942)

p [inHg]	RON (PRF)							
	40	50	60	70	80	90	95	100
29,66				5,78				
29,65		5,33	5,51	5,78				
29,64					6,16	6,67	7,14	7,97
29,25		5,39	5,60	5,82	6,20	6,78	7,32	8,27
29,24	5,23			5,82				

Fonte: O autor

Tabela 6-11: Valores da taxa de compressão crítica em função da octanagem MON calculados a partir dos dados experimentais de Brooks (1942)

p [inHg]	MON (PRF)								
	40	50	60	65	70	80	90	95	100
29,8	4,76	4,90	5,17	5,32	5,50	5,95	7,13	7,48	7,69
29,66				5,41			7,16	7,73	8,12
29,6	4,66	4,82	5,05	5,17	5,34				
29,57						5,80	6,78	7,00	7,00

Fonte: O autor

A Tabela 6-12 lista os valores dos parâmetros da regra de mistura cinética, obtidos por análise de regressão dos valores listados na Tabela 6-10 e na Tabela 6-11.

Tabela 6-12 Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos a partir dos dados experimentais de Brooks (1942)

	RON	MON
rCC _{ic8}	8,273	8,263
rCC _{nc7}	4,798	4,121
a	5,647	3,484

Fonte: O autor

A Tabela 6-13 e o gráfico da Figura 6-15 comparam os valores das taxas de compressão crítica previstas pela regra de mistura cinética a partir dos parâmetros da Tabela 6-12 e da composição dos combustíveis de referência primária com os calculados a partir dos dados experimentais das leituras do micrômetro, conforme o método de ensaio RON (ASTM D-908).

Tabela 6-13: Comparação entre as taxas de compressão crítica calculadas a partir dos dados experimentais de Brooks (1942) e os valores previstos pela regra de mistura cinética

	RON							
	40	50	60	70	80	90	95	100
$r_{cc} \text{ rmc}$	5,228	5,386	5,582	5,838	6,199	6,791	7,302	8,273
$r_{cc} \text{ exp}$	5,225	5,390	5,597	5,823	6,196	6,777	7,320	8,270
resíduo	0,002	-0,004	-0,014	0,015	0,003	0,014	-0,018	0,004

Fonte: O autor

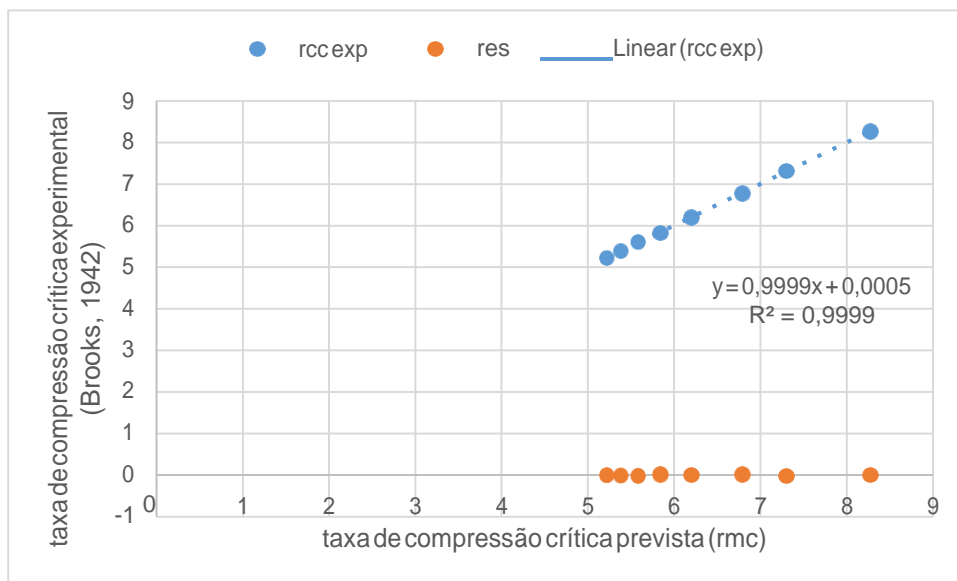


Figura 6-15: Comparação entre as taxas de compressão críticas calculadas a partir dos dados experimentais de Brooks (1942) e os valores previstos pela regra de mistura cinética para o método RON

Fonte: O autor

Os pontos correspondentes aos pares de taxas de compressão experimentais e previstas se agrupam sobre uma linha reta, com inclinação de 0,9999 e coeficiente de determinação R^2 de 0,9999. O erro quadrático médio de 0,012 unidades de taxa é menor que a incerteza experimental de 0,05 correspondente à menor diferença de taxa de compressão crítica detectável pelo limiar de detonação (RICARDO, 1955). Isto mostra que as taxas de compressão

crítica dos combustíveis de referência primária avaliadas pelo método de ensaio RON são previstas corretamente pela regra de mistura cinética.

A Figura 6-16 mostra a relação existente entre a taxa de compressão crítica RON e a fração molar de isooctano num combustível de referência primário. Nota-se que o inverso da taxa de compressão crítica elevado ao expoente a (r_{cc}^{-a}) é uma função quase linear da fração molar de isooctano, o que comprova a hipótese assumida no desenvolvimento da regra de mistura cinética, da quantidade de agente detonante gerada por um componente da mistura ser uma função de sua concentração e de sua taxa de compressão crítica.

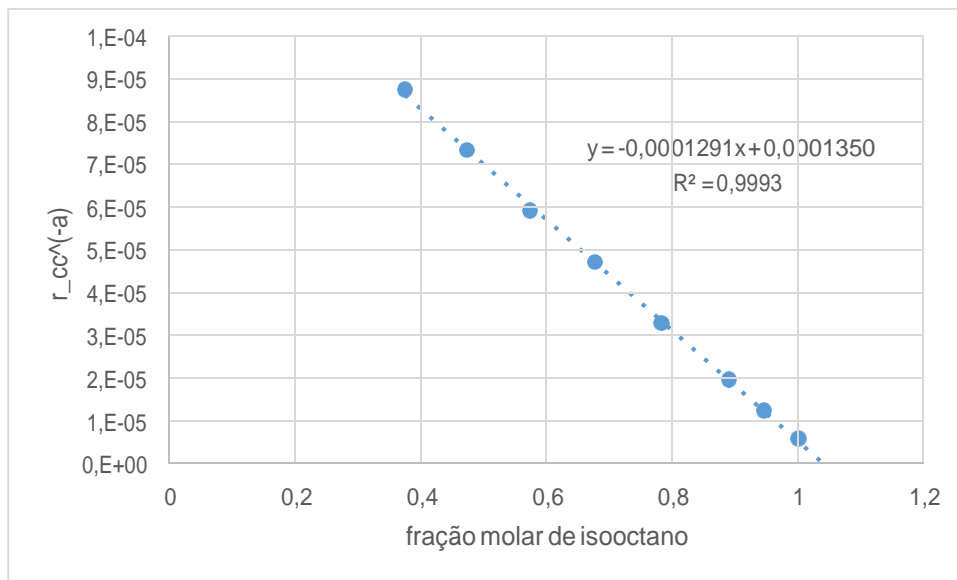


Figura 6-16: Relação entre a taxa de compressão crítica, expoente termodinâmico e fração molar de isooctano num combustível de referência primário

Fonte: O autor

A Figura 6-17 mostra a relação existente entre a taxa de compressão crítica e a octanagem RON. Nota-se que o inverso da taxa de compressão crítica elevado ao expoente a (r_c^{-a}) também é uma função quase linear da octanagem, e portanto da fração volumétrica de isooctano num combustível de referência primária. Isto mostra que uma regra de mistura baseada nas frações volumétricas dos componentes também é válida para um combustível de referência primária, conforme seria de esperar pela definição de octanagem.

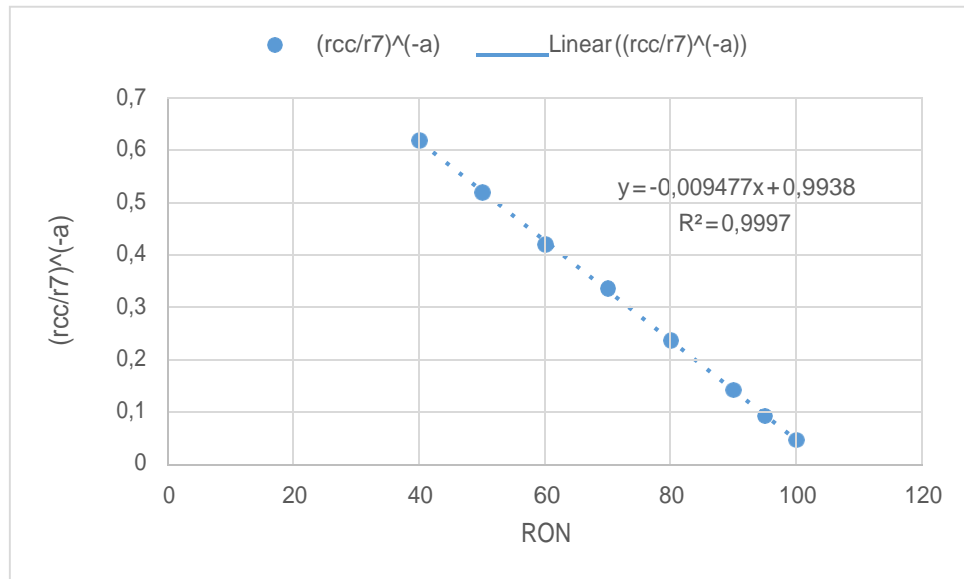


Figura 6-17: Relação entre a taxa de compressão crítica, expoente termodinâmico e octanagem
 Fonte: O autor

6.3 COMPARAÇÃO COM OS DADOS DO EXPERIMENTO DE MORGANTI *et al.* (2013)

Os parâmetros da regra de mistura cinética para a octanagem RON estão listados na Tabela 6-14. Os valores de λ e r_{cc} dos componentes são os experimentais, listados na Tabela 5-13. O valor do expoente termodinâmico a foi determinado por análise regressional, minimizando o produto do somatório do quadrado dos resíduos de octanagem pelo somatório do quadrado dos resíduos de taxa de compressão crítica.

Tabela 6-14: Parâmetros da regra de mistura cinética para a octanagem RON de misturas de GLP

Parâmetro	Componente						eqm
	propano	propileno	n-butano	isobutano	iC8	nC7	
RON	109,4	100,2	93,5	100,1	100	0	0,40
r_{cc}	9,873	7,851	7,123	7,824	7,820	4,533	0,14
λ	0,96	1,03	0,9	0,9	0,88	0,88	
a	3,640						
k	0,300						
ξ	1,00986						

Fonte: O autor

O erro quadrático médio da regra de mistura cinética na previsão da taxa de compressão crítica avaliada pelo método RON é 0,14, aproximadamente o triplo da menor variação de taxa

crítica detectável pela detonação incipiente (RICARDO, 1955). Isto se deve tanto à presença de vários componentes com octanagem maior do que 100 e taxa de compressão crítica superior à do isooctano, como à diferença entre as definições de octanagem da escala de Edgar (0 a 100) e da escala estendida da ASTM (100 a 120). O erro quadrático médio na previsão da octanagem é 0,40 octanas, inferior aos limites de reprodutibilidade do método RON no intervalo de 90 a 110 (ASTM D-2699, 2013).

Os parâmetros da regra de mistura cinética para a octanagem MON, determinados a partir) da Tabela 5-10, correspondente aos dados experimentais dos conjuntos primários da misturas de Morganti *et al.* (2013), estão listados na Tabela 6-15.

Tabela 6-15: Parâmetros da regra de mistura cinética para as octanagens das misturas de GLP

método ASTM	Parâmetro	Componente						eqm	a
		propano	propileno	n-butano	isobutano	iC8	nC7		
D-2699	RON	109,4	100,2	93,5	100,1	100	0	0,58	3,371
	r_{cc}	9,893	7,860	7,102	7,849	7,820	4,399	0,22	
D-2700	MON	96,3	83,3	89,0	96,8	100	0	0,46	4,342
	r_{cc}	7,454	6,375	6,743	7,520	8,031	4,462	0,085	
	λ	0,96	1,03	0,90	0,90	0,88	0,88		
	k	0,300							
	ξ	1,00986							

Fonte: O autor

Os valores de λ dos componentes são os experimentais, listados na Tabela 5-13. O valor do expoente termodinâmico a foi determinado por análise regressional, minimizando o produto do somatório do quadrado dos resíduos de octanagem pelo somatório do quadrado dos resíduos de taxa de compressão crítica. Os valores de r_{cc} dos componentes são os calculados pela Equação (3.73).

O erro quadrático médio da regra de mistura cinética na previsão da taxa de compressão crítica avaliada pelo método RON é 0,22, aproximadamente o quádruplo da menor variação de taxa crítica detectável pela detonação incipiente (RICARDO, 1955). O erro quadrático médio na previsão da octanagem é 0,58 octanas, inferior aos limites de reprodutibilidade do método RON no intervalo de 90 a 110 (ASTM D-2699, 2013).

O erro quadrático médio da regra de mistura cinética na previsão da taxa de compressão crítica determinada pelo método MON é 0,085, quase o dobro da menor variação de taxa

detectável por detonação incipiente. O erro quadrático médio menor do que o do método RON se deve ao fato de todos os componentes ensaiados terem octanagens MON abaixo de 100, em que a escala de octanagem de Edgar é válida.

A Tabela 6-16 lista as incertezas nos valores de RON e MON, calculadas a partir dos valores experimentais determinados por diversos autores citados por Morganti (2013).

Tabela 6-16: Incertezas na determinação dos valores de octanagem do GLP

	Combustível	Morganti (2013)	Puckett (1945)	API (1958)	Clifford (1969)	média	desvio padrão
RON	propano	109,4	112,5	111,4	110	110,8	1,4
	propileno	100,2	102,9	101,3		101,5	1,4
	n-butano	93,5	93,6	94	93,5	93,7	0,24
	isobutano	100,1	102,1	100,3	100,4	100,7	0,93
MON	propano	96,3	97,1		96,3	96,6	0,46
	propileno	83,3	84,9		83	83,7	1,02
	n-butano	89	90,1	89,1	89	89,3	0,54
	isobutano	96,8	97,6		96,8	97,1	0,46

Fontes: Morganti (2013), o autor

O erro quadrático médio de octanagem da regra de mistura cinética é menor do que a incerteza na determinação dos valores de octanagem, para a maioria dos combustíveis ensaiados.

A Figura 6-18 e a Figura 6-19 comparam os valores experimentais de taxa crítica de compressão e RON da Tabela 5-13, com os previstos pela regra de mistura cinética, a partir da composição das misturas e dos parâmetros da Tabela 6-14.

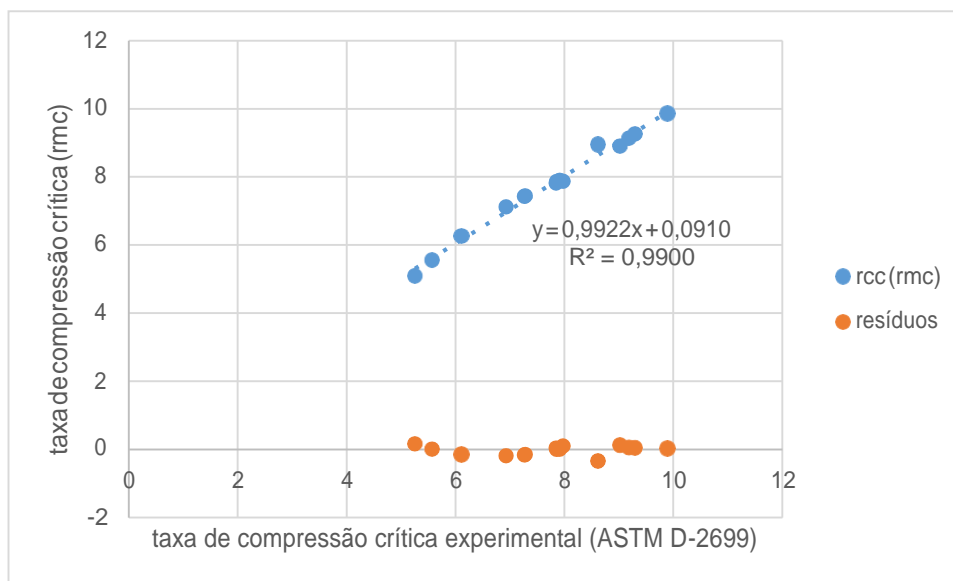


Figura 6-18: Comparação entre os valores previstos e experimentais de taxas críticas de compressão das misturas de GLP de Morganti (2013).

Fonte: O autor

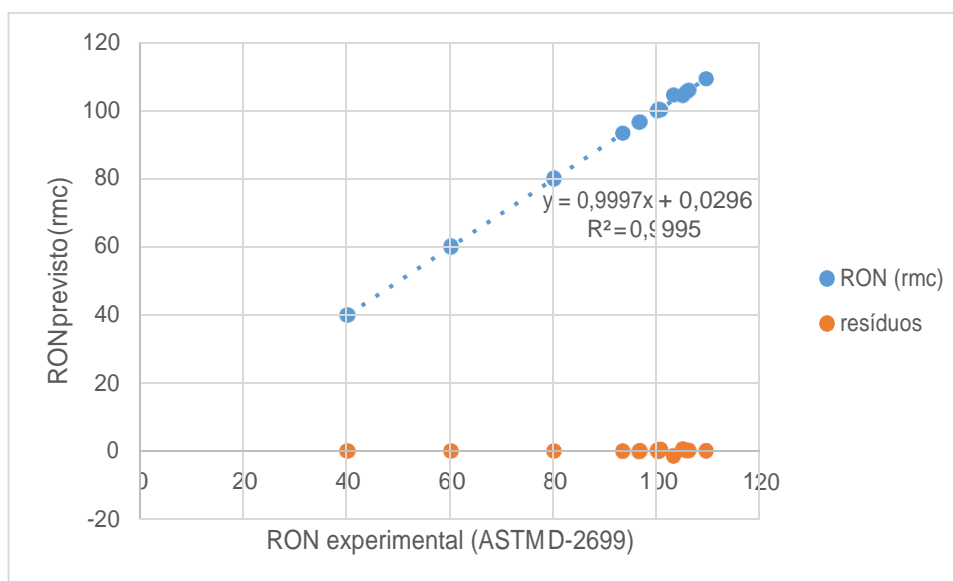


Figura 6-19: Comparação entre os valores previstos e experimentais de octanagem RON das misturas de GLP de Morganti (2013)

Fonte: O autor

A Figura 6-20 e a Figura 6-21 comparam os valores de taxa de compressão crítica calculados a partir dos dados experimentais de octanagem da Tabela 5-10 com os previstos pela regra de mistura cinética, a partir da composição das misturas e dos parâmetros da Tabela 6-15. No gráfico da Figura 6-20, as taxas de compressão crítica experimentais foram calculadas a partir da octanagem RON pelas tabelas guia da ASTM D-2699. No gráfico da Figura 6-21, as taxas de compressão crítica experimentais foram calculadas a partir da octanagem MON pelas tabelas guia da ASTM D-2700.

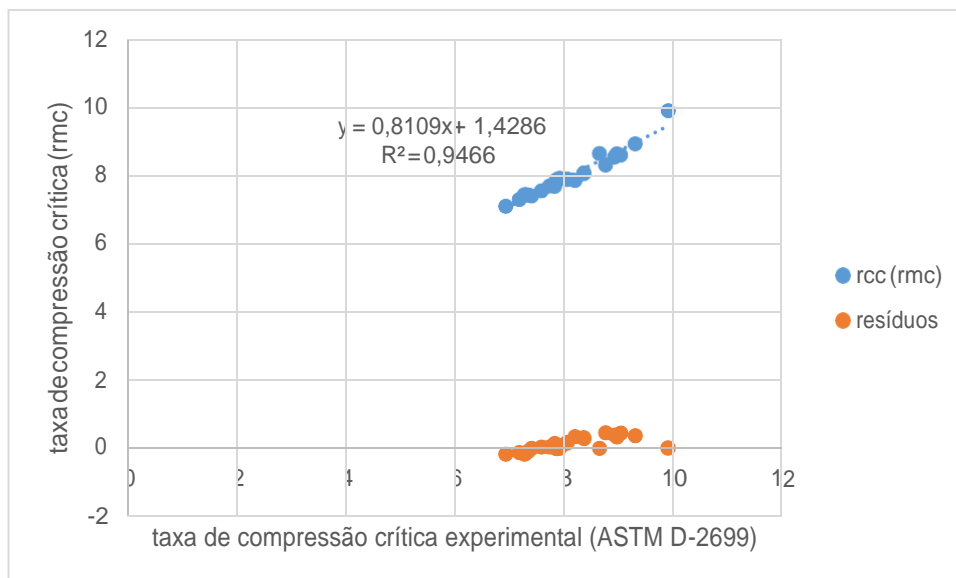


Figura 6-20: Comparação entre os valores previstos e experimentais (conjunto primário) de taxas de compressão crítica de misturas de GLP avaliadas pelo método RON.

Fonte: O autor

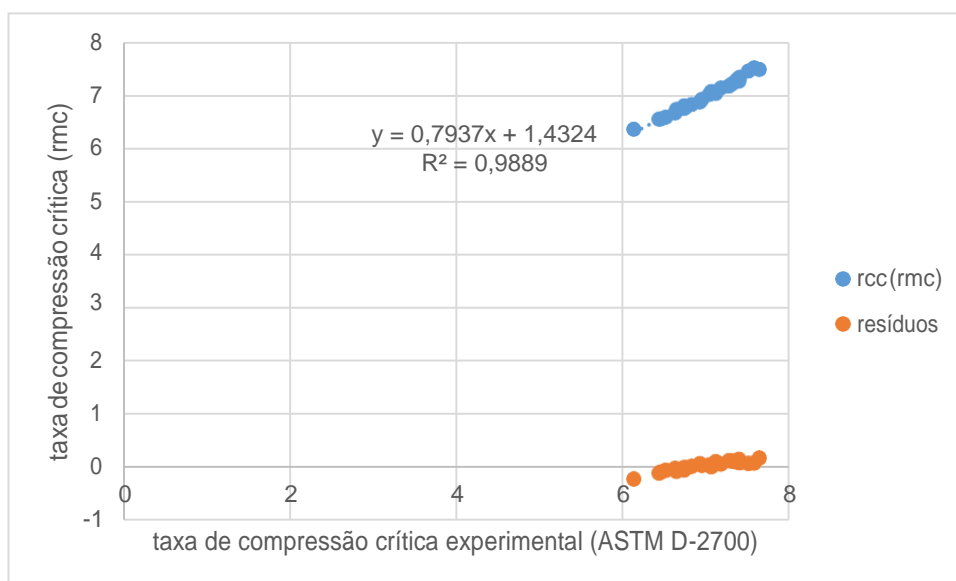


Figura 6-21: Comparação entre os valores previstos e experimentais (conjunto primário) de taxas de compressão crítica de misturas de GLP avaliadas pelo método MON.

Fonte: O autor

A Figura 6-22 e a Figura 6-23 comparam as octanagens determinadas experimentalmente pelos métodos RON e MON com as previstas pela regra de mistura cinética, a partir das composições das misturas do conjunto primário de Morganti *et al.* (2013) listadas na Tabela 5-10, e dos parâmetros da Tabela 6-15.

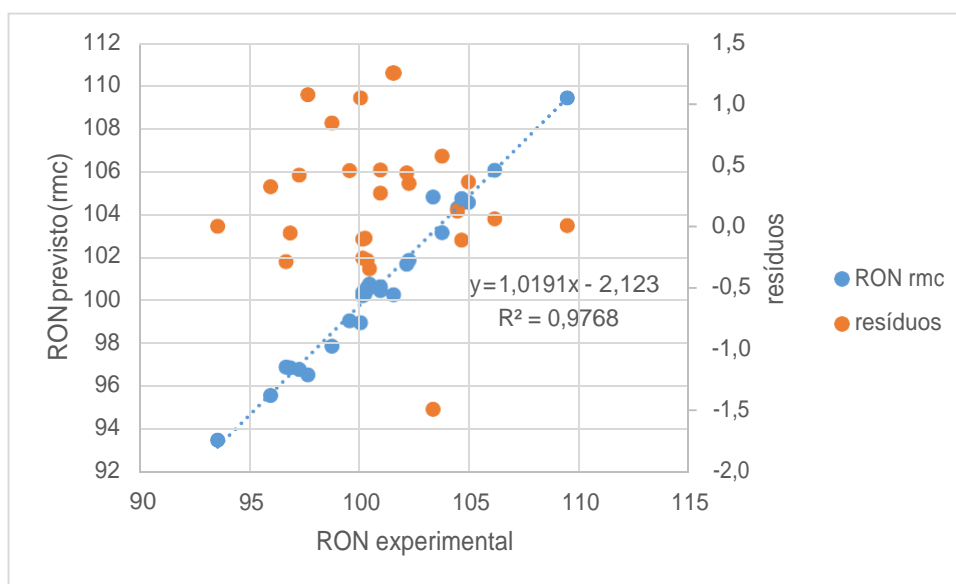


Figura 6-22: Comparação entre os valores previstos e experimentais de octanagem RON do conjunto primário de misturas de GLP.

Fonte: O autor

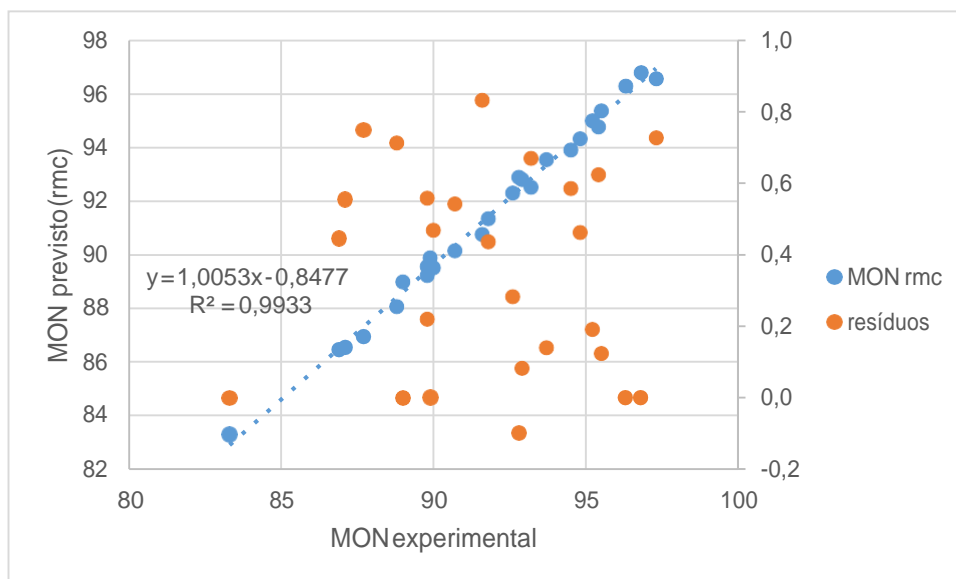


Figura 6-23: Comparação entre os valores previstos e experimentais de octanagem MON do conjunto primário de misturas de GLP.

Fonte: O autor

Os pontos experimentais se agrupam em torno de linhas retas, com inclinações e valores do coeficiente de determinação R^2 próximos a 1.

A Tabela 6-17 compara a qualidade do ajuste dos dados experimentais primários de RON de Morganti (2013) com a do ajuste dos dados primários de Morganti *et al.* (2013) pela regra de mistura cinética. Nota-se que não há diferença significativa entre o erro quadrático

médio das octanagens previstas pela regra para o conjunto primário de Morganti *et al.* (2013) ou para os dados experimentais de Morganti (2013).

Tabela 6-17: Comparação entre os coeficientes de determinação R^2 e os erros quadráticos médios de octanagem da regra de mistura cinética aplicada aos conjuntos de dados experimentais primário de Morganti *et al.* (2013) e de Morganti (2013)

conjunto	R^2		eqm	
	Morganti et al.	Morganti	Morganti et al.	Morganti
RON	0,9737	0,9995	0,58	0,40
MON	0,9933		0,46	

Fonte: O autor

As Figuras de 6.18 a 6.23 e a Tabela 6-17 mostram que a regra de mistura cinética é capaz de prever corretamente as octanagens e aproximadamente as taxas de compressão críticas de misturas de GLP, avaliadas pelos métodos MON ou RON.

6.4 COMPARAÇÃO COM OS DADOS DE KNOP *et al.* (2014)

A Figura 6-24 mostra os dados experimentais de octanagem das misturas publicados por Knop *et al.* A superfície que se ajusta aos dados é uma função racional de segundo grau.

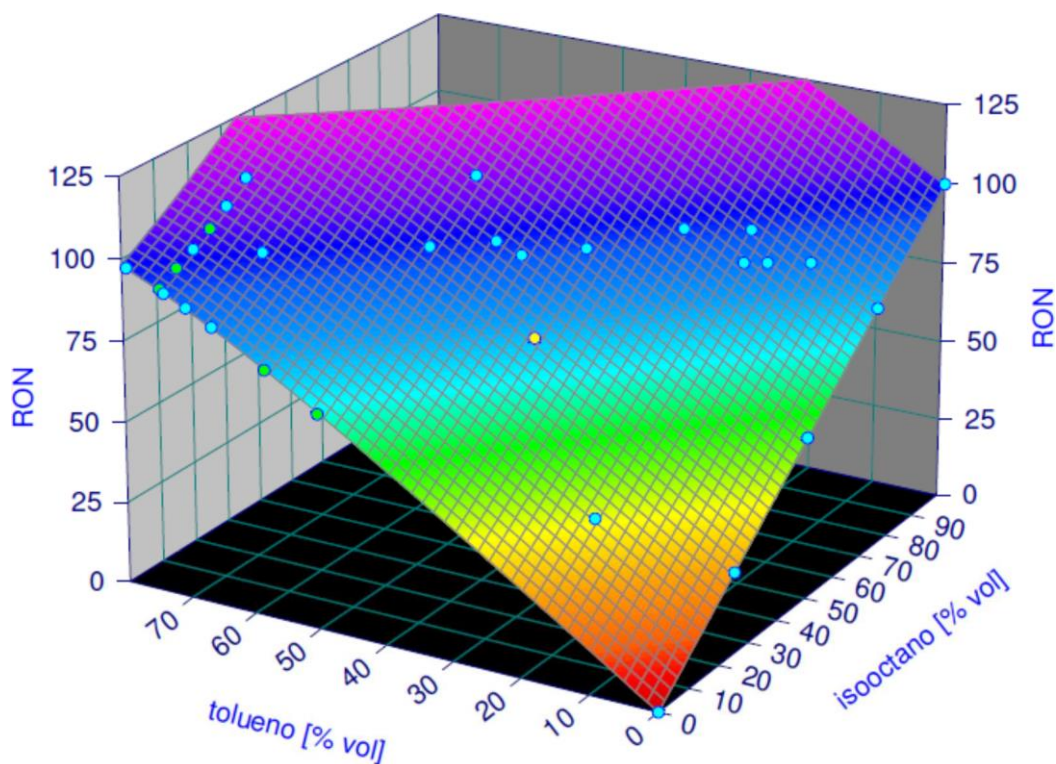


Figura 6-24: Octanagem RON das misturas ternárias de Knop *et al.*

Fonte: o autor

A Tabela 6-18 lista os parâmetros da regra de mistura cinética, determinados por análise regressional dos dados experimentais.

Tabela 6-18: Parâmetros da regra de mistura cinética obtidos por análise de regressão dos dados experimentais de Knop *et al.*

	RON			MON		
<i>a</i>	2,658			3,021		
Componente	λ	r_{cc}	RON	λ	r_{cc}	MON
nC7	0,880	4,178	0	0,880	3,839	1
iC8	0,880	7,820	100	0,889	7,503	100
tolueno	1,034	12,924	122,3	1,126	7,630	100,8
eqm		0,24	0,75		0,059	0,61

Fonte: O autor

Foram atribuídas taxas de combustão unitárias a todos os componentes. A taxa de compressão crítica do isooctano foi calculada pela Equação (4.5), a partir e das alturas de cilindro correspondentes à octanagem 100 nas tabelas guia da ASTM e do ajuste do offset $k = 0.300$. Aos parâmetros λ do isooctano e do n-heptano foi atribuído o valor de 0,880, consistente com dados experimentais (HUBER, 2013). Os outros parâmetros da regra foram encontrados por análise regressional dos dados experimentais da Tabela 5-8 e estão listados na Tabela 6-18.

A taxa de compressão crítica do tolueno puro encontrada pela análise regressional dos dados de octanagem das misturas é 12,924, correspondente à octanagem de 122,3.

As taxas de compressão críticas previstas pela Equação (3.73) são válidas apenas no intervalo de 0 a 100 octanas em que a escala de Edgar, que serviu de base para o seu desenvolvimento, está definida. No intervalo de 100 a 120 octanas, a taxa de compressão crítica é determinada pela Equação (4.5) e pelas tabelas guia da ASTM.

A Figura 6-25 compara os dados experimentais de octanagem MON com os previstos pela regra de mistura cinética.

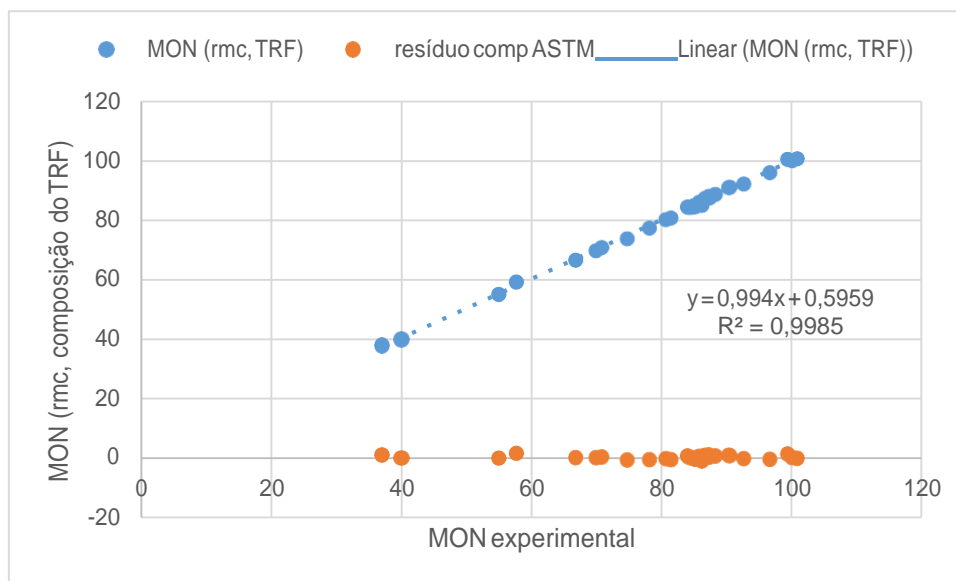


Figura 6-25: Dados experimentais de octanagem MON ajustados pela regra de mistura cinética

Fonte: O autor

Os pontos azuis representam os valores de octanagem previstos pela regra de mistura cinética, enquanto os pontos alaranjados representam as diferenças entre os dados experimentais e os valores previstos. O erro quadrático médio é 0,61 unidades de octanagem e o coeficiente de determinação R^2 é 0,9985. O erro para combustíveis de referência primária é nulo. A reprodutibilidade do método ASTM D-2700 (MON) utilizado por Knop é de 0,40 unidades de octanagem na faixa de 80 a 100 octanas (ASTM D-2700-13), ligeiramente menor do que o erro quadrático médio de octanagem da regra de mistura cinética.

O parâmetro λ do tolueno encontrado por análise regressional é consistente com dados experimentais (HUBER, 2013).

Como as taxas de combustão dos hidrocarbonetos podem ser diferentes entre si, o parâmetro λ acumula as influências da razão ar/combustível, da taxa de combustão e da cinética de formação de peróxido de cada componente sobre a detonação da mistura.

A Figura 6-26 e a Figura 6-27 comparam os valores das taxas de compressão crítica previstos pela regra de mistura cinética (Equação 3.43) com os valores calculados pela Equação (4.5) a partir das alturas de cilindro correspondentes aos dados experimentais de octanagem, listadas nas tabelas guia da ASTM D-2700.

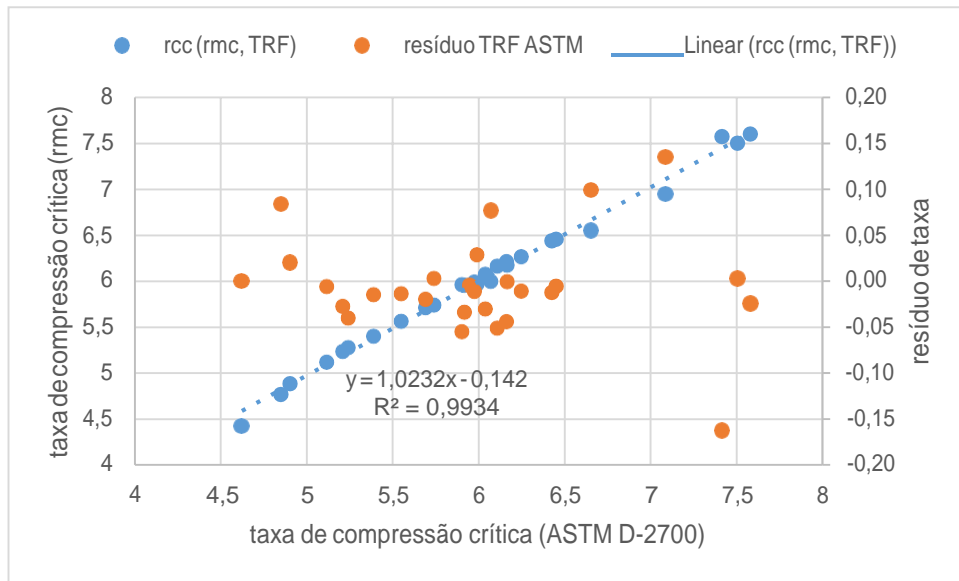


Figura 6-26: Taxas de compressão crítica de misturas ternárias calculadas a partir de sua composição, em função das taxas de compressão críticas calculadas a partir de sua octanagem MON

Fonte: O autor

Os pontos azuis representam os valores das taxas de compressão críticas previstas pela regra de mistura cinética a partir da composição das misturas, enquanto os pontos alaranjados representam os resíduos de taxa. O erro quadrático médio é 0,059 unidades de taxa e o coeficiente de determinação R^2 é 0,9934.

A Figura 6-25 e a Figura 6-26 mostram que os dados experimentais das taxas de compressão crítica e das octanagens avaliadas pelo método MON são previstos corretamente pela regra de mistura cinética, tanto para combustíveis de referência primária (PRFs) como para misturas ternárias de tolueno com isoctano e n-heptano (TRFs).

Os valores do expoente termodinâmico a encontrados pela análise dos dados experimentais de RON e MON de Knop *et al.* foram, respectivamente, 2,658 e 3,021, enquanto o valor encontrado pelo ajuste dos dados de combustíveis de referência primários de Smittenberg foi 3,964. Isto mostra que o expoente termodinâmico a varia conforme as condições de operação do motor e a natureza química dos componentes das misturas. Quanto maior este expoente, maior a curvatura do gráfico da taxa de compressão crítica em função da octanagem, conforme a Figura 6-27 e a Figura 6-29 mostram.

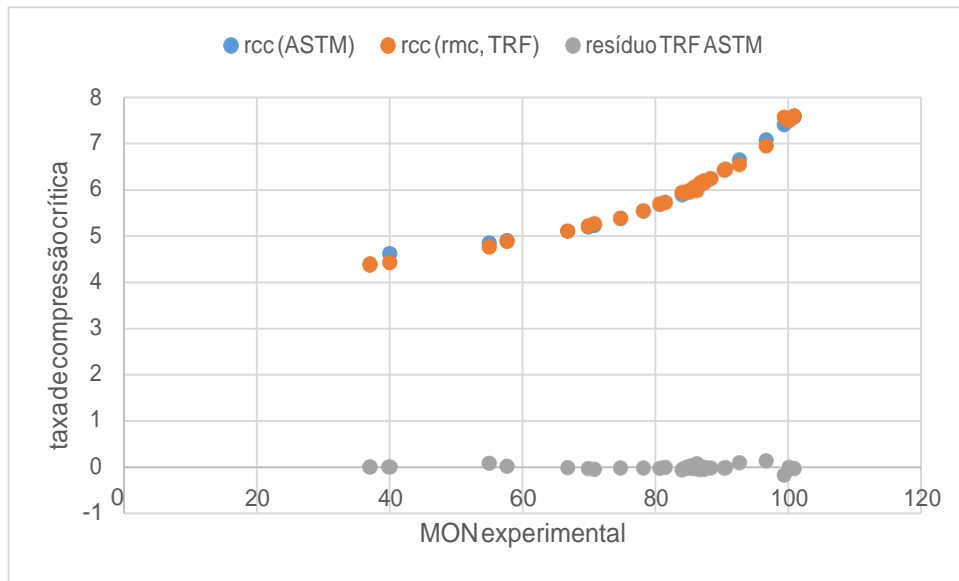


Figura 6-27: Comparação entre os valores das taxas de compressão críticas previstas pela regra de mistura cinética e as calculadas a partir dos dados experimentais de octanagem MON

Fonte: o autor

A análise dos dados experimentais de MON não apresenta maiores dificuldades quanto à escala, pois a octanagem das misturas e a da maioria dos componentes puros é inferior a 100. Já a análise dos dados experimentais de RON exige lidar com a escala estendida da ASTM.

Uma abordagem é minimizar o produto do somatório do quadrado das diferenças entre os valores de taxa de compressão crítica previstos pela regra de mistura cinética (Equação 3.43) e os calculados a partir dos dados experimentais de octanagem pela Equação (3.73), pelo somatório do quadrado dos resíduos de octanagem RON no intervalo de 0 a 120. A função objetivo a ser minimizada é

$$f_{obj} = \sum_{ON=40}^{ON=120} [r_{cc}(ON) - r_{cc}(rmc)]^2 \cdot \sum_{ON=0}^{ON=120} [RON - RON(r_{cc}(rmc))]^2$$

Desta forma, os valores previstos pela regra de mistura cinética se aproximam simultaneamente dos dados experimentais de octanagem RON e das taxas de compressão crítica correspondentes, de acordo com as tabelas guia da ASTM.

A Figura 6-28 mostra que a octanagem das misturas é prevista de forma correta em todo o intervalo da escala de Edgar e da escala estendida da ASTM.

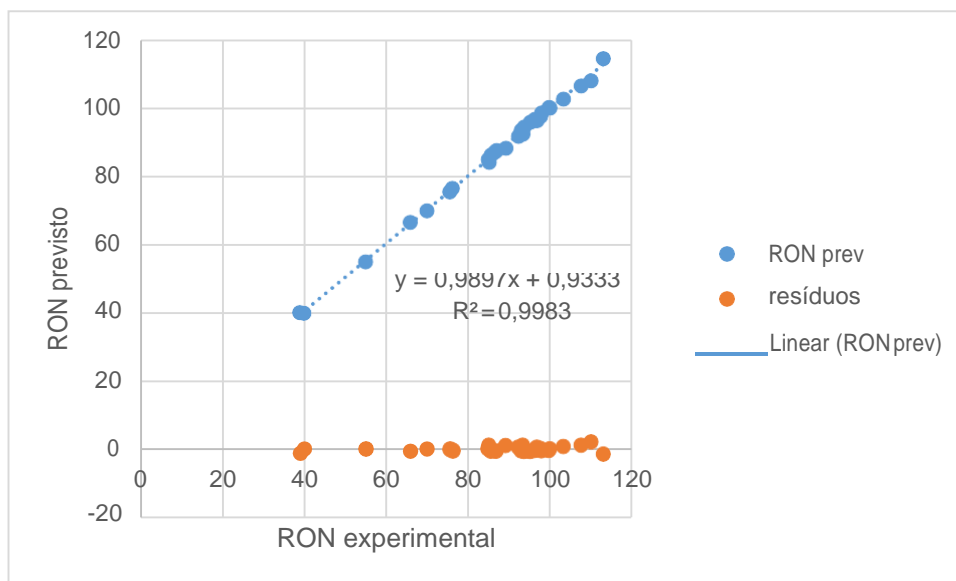


Figura 6-28: Dados experimentais de octanagem RON ajustados pela regra de mistura cinética
 Fonte: O autor

Os pontos se agrupam em torno de uma linha reta, com inclinação de 0,9897. O erro quadrático médio é 0,75 unidades de octanagem e o coeficiente de determinação R^2 é 0,9983. Os maiores erros ocorrem nas octanagens mais altas, em que os limites de reprodutibilidade do método (ASTM D-2699, 2013) são maiores. Isto mostra que a regra de mistura cinética é capaz de prever de forma aproximada a octanagem de misturas de tolueno, n-heptano e isooctano no intervalo de 40 a 120.

As Figuras de 6-24 a 6-28 mostram que a regra de mistura cinética é capaz de prever corretamente as octanagens e as taxas de compressão críticas das misturas ternárias de tolueno, n-heptano e isooctano no intervalo de 40 a 120.

A Figura 6-26, a Figura 6-29 e a Figura 6-30 comparam as taxas de compressão crítica previstas pela regra de mistura cinética (Equação 3.43) com os valores calculados pela Equação (4.5) a partir das alturas de cilindro correspondentes aos dados experimentais de octanagem, listadas nas tabelas guia da ASTM D-2699.

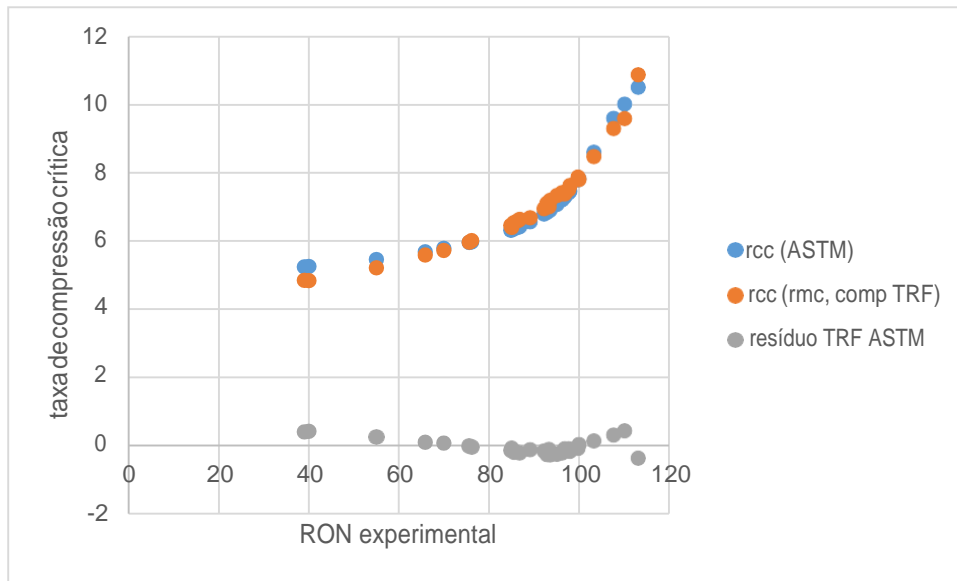


Figura 6-29: Comparação entre os valores das taxas de compressão críticas previstas pela regra com as calculadas a partir dos dados experimentais de octanagem de TRFs e das tabelas guia da ASTM D-2699
Fonte: o autor

O erro quadrático médio de taxa de compressão crítica no intervalo de octanagem de 40 a 120 é 0,24 unidades.

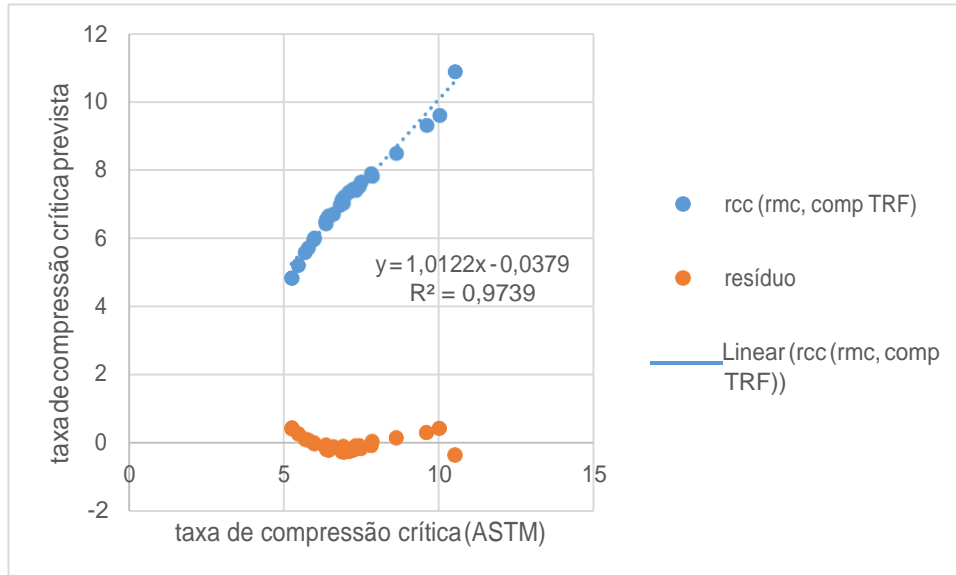


Figura 6-30: Taxas de compressão crítica de misturas ternárias calculadas a partir de sua composição, em função das calculadas a partir de sua octanagem RON
Fonte: o autor

A Figura 6-29 e a Figura 6-30 mostram que as taxas de compressão previstas pela regra de mistura cinética se aproximam das calculadas a partir dos dados experimentais de octanagem RON. Os pontos correspondentes aos pares de dados experimentais e valores previstos se agrupam em torno de uma linha reta com inclinação 1,022 e coeficiente de determinação R^2 de

0,9739, formando um desenho semelhante a uma curva “S”. Os resíduos variam de forma não linear conforme a taxa de compressão crítica, devido ao compromisso adotado no ajuste dos parâmetros da regra nos intervalos de validade da escala de octanagem de Edgar e da escala estendida da ASTM.

Isto mostra que a regra de mistura cinética é capaz de prever as taxas de compressão crítica de misturas de tolueno com isooctano e n-heptano avaliadas pelo método RON de forma razoável, embora a qualidade desta previsão seja inferior à dos dados de octanagem.

6.5 COMPARAÇÃO COM OS DADOS DOS EXPERIMENTOS EFETUADOS NESTE TRABALHO

A Tabela 6-19 mostra os parâmetros r_{cc} , λ , de cada componente e o expoente termodinâmico a da regra de mistura cinética, obtidos por análise regressional dos dados de octanagem MON determinados experimentalmente pelo autor e listados na Tabela 5-9. O valor unitário foi atribuído arbitrariamente às taxas de combustão S e ao λ do isooctano. Os valores de λ dos demais componentes foram obtidos por análise de regressão, minimizando o somatório do quadrado dos resíduos de octanagem.

Tabela 6-19: Parâmetros da regra de mistura cinética para os dados experimentais de octanagem MON do autor

parâmetro	componente						
	nC7	iC8	2,3dm1C4=	1-C6=	etilbenzeno	cyC5	cyC5=
λ	1,016	1	0,684	1,504	1,517	3,896	3,626
r_c	4,225	8,211	6,172	5,371	7,862	6,453	5,587
S	1	1	1	1	1	1	1

a	3,651
eqm	1,4

Fonte: O autor

Os valores das taxas de compressão crítica do n-heptano e isooctano e do expoente termodinâmico a foram considerados iguais aos obtidos na análise do experimento de Smittenberg. Os valores dos parâmetros λ das olefinas diferem pouco da unidade, enquanto os parâmetros λ do ciclopentano e ciclopenteno são significativamente maiores do que a unidade, o que não pode ser explicado apenas pelas diferenças no coeficiente de excesso de ar à

intensidade de detonação máxima e provavelmente se deve às diferenças entre suas taxas de reação e as dos hidrocarbonetos parafínicos.

A Figura 6-31 compara os valores de octanagem MON previstos pela regra de mistura cinética com os dados experimentais do autor.

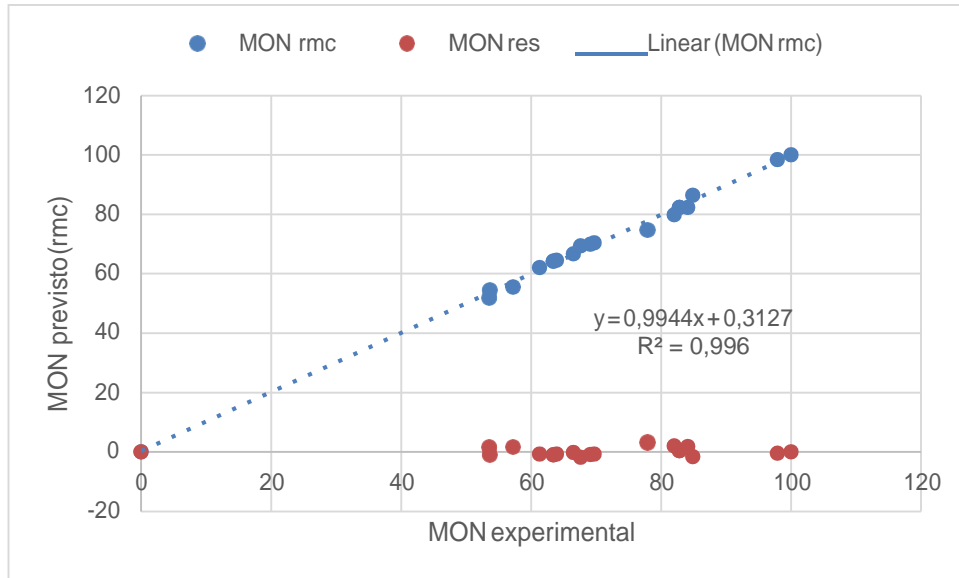


Figura 6-31: Comparação entre os valores de octanagem de misturas de n-heptano com hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e cicloolefínicos previstos pela regra de mistura cinética com os determinados experimentalmente pelo autor

Fonte: O autor

Os pontos correspondentes aos pares de octanagens experimentais e previstas se agrupam sobre uma linha reta, com inclinação de 0,9944 e coeficiente de determinação R^2 de 0,996. O erro quadrático médio é 1,4, maior do que a reprodutibilidade de 1,0 octanas do método de ensaio (ASTM D-357, 1943). Isto mostra que as octanagens MON das misturas binárias de combustíveis de natureza diferente são previstas de maneira aproximada pela regra de mistura cinética, mas existem grandezas não consideradas no desenvolvimento da regra que afetam a octanagem destas misturas.

6.6 COMPARAÇÃO COM OS CROMATOGRAMAS

A Figura 6-32 mostra a evolução da taxa de compressão crítica e da octanagem do alquilado, cuja composição é listada na Figura 5-14, em função da fração mássica dos componentes considerada no seu cálculo. Aos componentes cuja octanagem é desconhecida, foi atribuída influência nula na octanagem da mistura. O λ dos componentes aromáticos foi considerado igual a 1,034, e o dos componentes parafínicos igual a 0,88. O valor do expoente termodinâmico a foi determinado por análise regressional de diversos combustíveis cuja octanagem e cromatografia eram conhecidas, resultando $a = 3,862$.

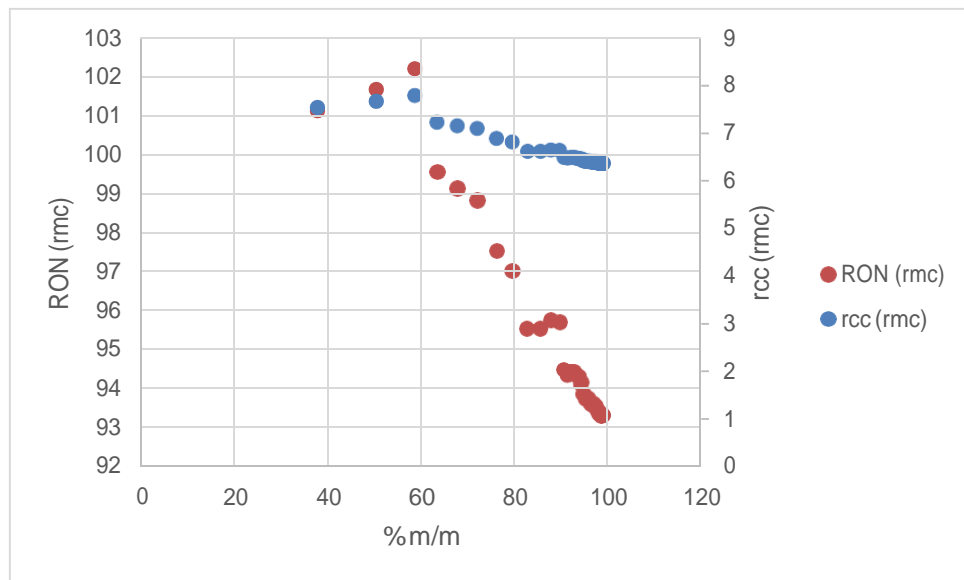


Figura 6-32: Octanagem e taxa de compressão crítica de um alquilado, em função do porcentual mássico de componentes considerados no seu cálculo

Fonte: o autor

Para que a octanagem convirja ao valor final de 93,3 com tolerância de 0,1 octanas, é necessário considerar 49 componentes no seu cálculo. O dado experimental é 94.

A Figura 6-33 mostra a evolução da taxa de compressão crítica e da octanagem do isomerizado, cuja composição é listada na Figura 5-15, em função da fração mássica dos componentes considerada no seu cálculo. Os componentes cujas porcentagens mássicas são maiores aparecem como pontos isolados à esquerda do gráfico, e têm mais influência sobre a octanagem da mistura do que os componentes cuja porcentagem é menor, que aparecem como uma linha contínua à direita do gráfico.

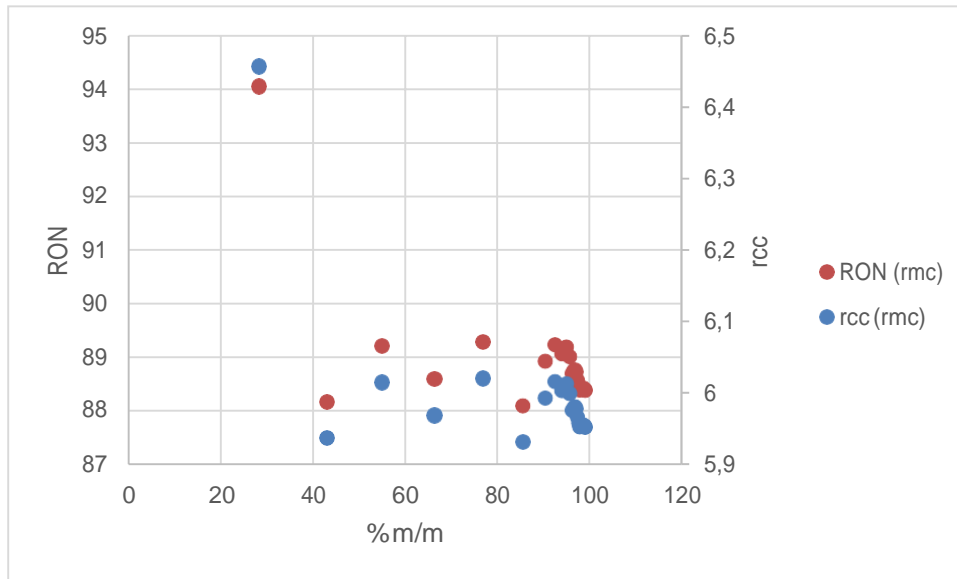


Figura 6-33: Octanagem e taxa de compressão crítica de um isomerizado, em função do percentual mássico de componentes considerados no seu cálculo.

Fonte: o autor

Para que a octanagem convirja ao valor final de 88,3 com tolerância de 0,1 octanas, é necessário considerar 30 componentes no seu cálculo. O dado experimental é 88.

A Figura 6-34 mostra a evolução da taxa de compressão crítica e da octanagem da nafta de destilação direta, cuja composição é listada na Figura 5-16, em função da fração mássica dos componentes considerada no seu cálculo.

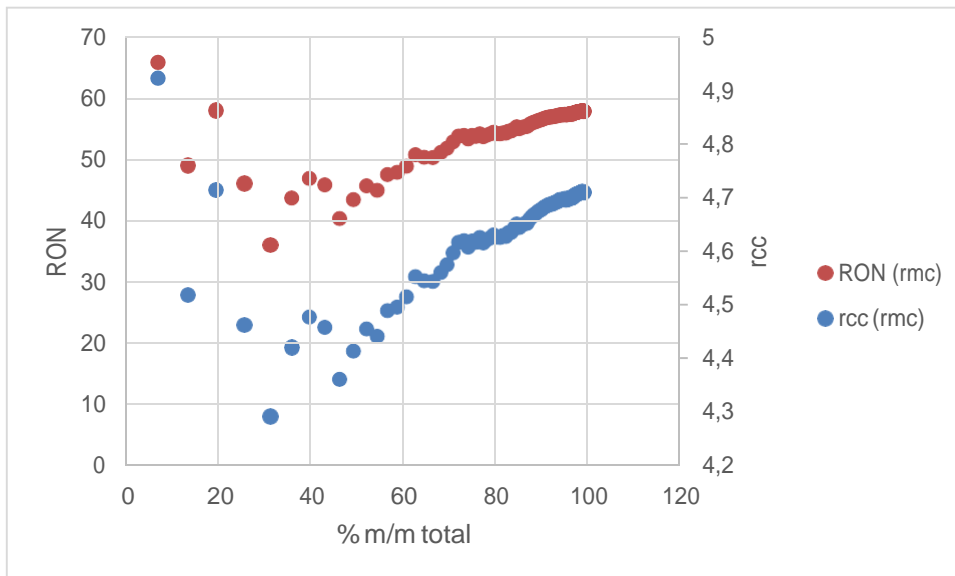


Figura 6-34: Octanagem e taxa de compressão crítica de uma nafta de destilação direta, em função do percentual mássico de componentes considerados no seu cálculo.

Fonte: o autor

Para que a octanagem convirja ao valor final de 57,8 com tolerância de 0,1 octanas, é necessário considerar 144 componentes no seu cálculo. O dado experimental é 58.

As Figuras 6-32 a 6-34 mostram que a regra de mistura cinética é capaz de prever a octanagem RON de alquilados, isomerizados e naftas de destilação direta cuja composição em base mássica é conhecida em 96% ou mais. A composição destas correntes de refinaria consiste, em sua maior parte, de componentes parafínicos e aromáticos. A distribuição dos componentes e da octanagem destes varia conforme a natureza das correntes, afetando o número de componentes cuja consideração é necessária para que a octanagem prevista pela regra de mistura convirja para um valor próximo ao do dado experimental.

7 CONCLUSÕES

O resultado deste trabalho foi um modelo paramétrico de octanagem de misturas de hidrocarbonetos, baseado em leis da termodinâmica e da cinética das reações químicas, descrito por meio de um conjunto de equações e que apresenta de um a três parâmetros que descrevem o comportamento individual de cada componente da mistura e um parâmetro geral, a serem determinados de forma experimental.

Os parâmetros que descrevem os componentes são a taxa de compressão crítica r_{cc} , o coeficiente de excesso de ar λ e a taxa de combustão S , e o parâmetro geral é o expoente termodinâmico a .

Este modelo paramétrico, denominado regra de mistura cinética, permite o cálculo da taxa de compressão crítica e da octanagem de um combustível a partir dos parâmetros individuais, das frações molares, e das razões estequiométricas dos seus componentes. Ele é composto por um modelo cinético de uma etapa, que descreve as reações de pré-oxidação da mistura de ar e combustível durante o funcionamento do motor CFR nas condições de trabalho previstas pelos métodos de ensaio ASTM D-2699 e ASTM D-2700, e por uma metodologia para avaliar a octanagem de misturas de hidrocarbonetos baseada neste modelo cinético.

A modelagem dos processos de compressão e combustão por um ciclo Otto e por um modelo de combustão de duas zonas permitiu considerar os efeitos da taxa de compressão e das propriedades do combustível sobre a intensidade de detonação.

Foi proposta uma equação que descreve as constantes de Arrhenius das reações de pré-oxidação que ocorrem durante a compressão da mistura de ar e combustível pela expansão da frente de chama, em função das condições de operação do motor e da sua taxa crítica de compressão, permitindo o uso das leis da cinética química sem exigir o conhecimento das constantes de reação dos componentes do combustível.

Baseado na relação entre octanagem e taxa de compressão crítica, pode-se afirmar que esta é uma função das taxas de compressão críticas, das frações molares, das razões estequiométricas de ar e combustível dos componentes da mistura e de um parâmetro empírico λ que é análogo ao coeficiente de excesso de ar de cada componente e representa os efeitos de outras grandezas não consideradas no modelo sobre a octanagem. Os parâmetros da regra de mistura cinética variam de acordo com o método de ensaio e a natureza dos componentes das misturas.

Como resultados, foram apresentadas comparações entre os dados experimentais de octanagem de algumas misturas de hidrocarbonetos e os valores previstos pela metodologia proposta. O erro quadrático médio é da mesma ordem de grandeza que a incerteza dos métodos ASTM D-2699 e D-2700.

A regra de mistura cinética é capaz de prever corretamente a taxa de compressão crítica e a octanagem de combustíveis de referência primária, misturas binárias de hidrocarbonetos parafínicos entre si ou com aromáticos, misturas ternárias de tolueno com combustíveis de referência primária; e misturas binárias, ternárias e quaternárias de hidrocarbonetos presentes no gás liquefeito de petróleo. A octanagem de misturas de hidrocarbonetos olefínicos ou naftênicos com parafínicos é prevista de forma aproximada.

A octanagem de correntes de refinaria como os alquilados, isomerizados e naftas de destilação direta, compostas principalmente por componentes parafínicos e aromáticos, é prevista corretamente pela regra. O número de componentes cuja consideração no cálculo é necessária para que a octanagem prevista convirja para um determinado valor varia conforme a natureza da corrente.

A regra de mistura cinética também prevê corretamente as taxas de compressão crítica correspondentes às alturas de cilindro definidas pelas tabelas guia da ASTM no intervalo de octanagem de 40 a 100, abrangido simultaneamente pela escala de octanagem de Edgar e pelas normas ASTM D-2699 e D-2700 (métodos de ensaio RON e MON). As octanagens das misturas são previstas de forma aproximada no intervalo de 100 a 120 da escala de octanagem estendida da ASTM.

8 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE

Comparar os dados experimentais de octanagem de misturas de combustíveis diferentes daquelas citadas neste trabalho com os valores previstos pela regra de mistura cinética.

Comparar os dados experimentais de octanagem de correntes de refinaria cujos cromatogramas sejam conhecidos, com os valores previstos pela regra de mistura cinética.

Avaliar o efeito das taxas de combustão, do calor de vaporização e da razão estequiométrica dos componentes sobre a octanagem das misturas.

Avaliar os efeitos do calor de formação, do calor específico de vaporização, e da natureza química dos componentes da mistura fresca sobre a sua temperatura ao final da compressão, e o efeito desta temperatura sobre a octanagem do combustível.

Avaliar o efeito das velocidades laminares de combustão dos componentes sobre o perfil da fração de massa queimada, e o deste perfil sobre a octanagem da mistura.

Estudar a razão do afastamento da linearidade da octanagem das misturas de hidrocarbonetos naftênicos e olefínicos com parafínicos, evidenciado pelos parâmetros λ dos componentes naftênicos e olefínicos significativamente maiores ou menores do que a unidade.

9 REFERÊNCIAS

1. ANDERSON, J. E.; KRAMER, U.; MUELLER, S. A.; WALLINGTON, T. J. *Octane Numbers of Ethanol- and Methanol-Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations*. **Energy Fuels** v. 24, p. 6576–6585, 2010.
DOI:10.1021/ef101125c
2. ANDERSON, J. E.; LEONE, T. G.; SHELBY, M. H.; WALLINGTON, T. J. *Octane Numbers of Ethanol-Gasoline Blends: Measurements and Novel Estimation Method from Molar Composition*. **SAE paper** 2012-01-1274, 2012.
3. ANON, *Summary of Knock Test methods. Report of Subcommittee on Methods of Rating Fuels for Knock Tendency*. **SAE Journal**, v. 25, July 1929.
4. ASTM D-357. *Knock-rating of Motor fuel - I.P. Motor Method, IP-44/44, ASTM D-357-43 T*. Richard Clay and Company Ltd, Bunday, Suffolk, Great Britain, 1943.
<http://delibra.bg.polsl.pl/Content/25924/art.pdf>, visitado em 26/07/2018
5. ASTM D-2699. *Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. **ASTM**, 1987
6. ASTM D-2700. *Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. **ASTM**, 1987
7. **ASTM, American Society for Testing Materials Special Technical Publication n. 225. Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons**. American Petroleum Institute Research Project 45, ASTM, Philadelphia, 1958
8. BALABAN, A. *Chemical Graph Theory and the Sherlock Holmes Principle*. **HYLE – International Journal for Philosophy of Chemistry** v. 19, n. 1, p. 107-134, 2013.
9. BATTIN-LECLERC, F. B.; SIMMIE, J. M.; BLUROCK, E. **Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models**. Springer, 2013.
10. BENSON, R. S.; ANNAND, W. J. D.; BARUAH, P. C. *A Simulation Model Including Intake and Exhaust Systems for a Single Cylinder Four-Stroke Cycle Spark Ignition Engine*. **Int. J. mech.** Pergamon Press v. 17, p. 97-124, 1975.
11. BOYD, T. A. *Standard Engine for Fuel Tests*. **SAE Journal** 24, February 1929.
12. BOYD, T. A. *The Cooperative Research Apparatus and Method for Knock Testing. A Report of Progress in the Work of the Detonation Sub-committee*. **API** v. 12, 1931.
13. BRADLEY, D.; HEAD, R. A. *Engine autoignition: The relationship between octane numbers and autoignition delay times*. **Combustion and Flame** v. 147, p. 171-184, 2006.

14. BROOKS, D. B.; WHITE, N. R.; ALLEN, H. H. *Atmospheric Conditions and Knock Testing*, 1930 - papers.sae.org
15. BROOKS, D. *Development of Reference Fuel Scales for Knock Rating*. **Report of Coordinating Fuel Research Committee of Coordinating Research Council, Inc.**, 1946.
<http://papers.sae.org/460230/>
16. BROOKS, D. *Effect of Altitude on Knock Rating in CFR Engines*. U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards Research Paper RP1475, Part of **Journal of Research of the National Bureau of Standards** v. 28, June 1942.
17. BROOKS, D.; CLEATON, R. *The Precision of Knock Rating - 1936-1938 - Report from Cooperative Fuel Research Committee*. **SAE Technical Paper** 390176, 1939. doi:10.4271/390176 <http://papers.sae.org/390176/>
18. BURNS, D; CIURCZAK, E. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. Marcel Dekker, Inc., 1992.
19. CAMPBELL, J. M.; LOVELL, W. G.; BOYD, T. A. *Detonation Characteristics of Some of the Fuels Suggested as Standards of Antiknock Quality*. **SAE Transactions** 25, 1930.
20. CHUN, K. M.; HEYWOOD, J. B.; KECK, J. C. *Prediction of Knock Occurrence in a Spark-Ignition Engine*. **Twenty-Second Symposium (International) on Combustion**. The Combustion Institute, p. 455-463, 1988.
21. CUMMINGS, H. K. *Methods of Measuring the Antiknock Value of Fuels*. **SAE Transactions** 22, Part 1, 1927.
22. DALÁVIA, D.; SANTOS, D.; BUBOLI, H.; BORTOLINI, M. *Modifications in CFR Engine in Order to Measure Overall Burning Time*. **SAE Technical Paper** 2010-36-0119, 2010.
doi:10.4271/2010-36-0119.
23. DEMPSEY, P. *Liberty Notes on the Liberty Aircraft Engine*. **Aircraft Engine Historical Society, Inc**, 2018.
<http://www.enginehistory.org/Piston/Before1925/Liberty/LibertyNotes.shtml>, visitado em 06jun2018.
24. DRESSER INDUSTRIES INC. *The Waukesha CFR Fuel Research Engine: An International Historic Mechanical Engineering Landmark*. **Waukesha Engine Division Bulletin** n. 1163, Waukesha, Wisconsin, June, 1980.
25. EDGAR G. *Detonation Specifications for Automotive Fuels*. **SAE Transactions** 22, Part 1, 1927.

26. EDGAR, G. *Measurement of knock characteristics of gasoline in terms of a standard fuel*. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 145-146, Jan 1927.
<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50205a049>
27. EGLOFF, G.; VAN ARSDELL, P. M. *Octane rating relationships of aliphatic, alicyclic, mononuclear aromatic hydrocarbons, alcohols, ethers, and ketones*. **Journal of the Institute of Petroleum** v. 27, n. 210, p. 121-142, 1941.
28. FOONG, T. M.; MORGANTI, K. J.; BREAR, M. J.; SILVA, G.; YANG, Y.; DRYER, F. L. *The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates*. **Fuel** v. 115, p 727–739, 2014. Crossmark: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.105>
29. FORD T model forum_ <http://www.mtfca.com/discus/messages/80257/86951.html?1239063958>
visitado em 06jun2018
30. GARDINER W C. **Rates and mechanisms of chemical reactions**. W.A. Benjamin Inc., New York, 1969
31. GARNER, F. H.; EVANS, E. B.; SPRAKE, C. H.; BROOM, W. E. J. *The blending octane numbers of pure hydrocarbons and their dependence upon concentrations*. **1st World Petroleum Congress**, 18-24 July, London, UK, p. 170-180, 1933. <https://www.onepetro.org/conference-paper/WPC-130>
32. GHOSH, P.; HICKEY, K. J.; JAFFE, S. B. *Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model*. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 45, p. 337-345, 2006.
33. GIGLIO, V.; POLICE, G.; RISPOLI, N.; IORIO, B. et al. *Experimental Evaluation of Reduced Kinetic Models for the Simulation of Knock in SI Engines*. **SAE Technical Paper** 2011-24-0033, September 2011.
doi:10.4271/2011-24-0033.
34. GLASSMANN, I; YETTER, R. A. **Combustion**, 4th Ed. Academic Press, Elsevier, 2008. ISBN: 978-0-12-088573-2
35. HAWTHORNE, W.; SCOTT, E. *Structural factors determining knocking characteristics of pure hydrocarbons*. Literature of the Combustion of Petroleum, **Advances in Chemistry**, American Chemical Society, Washington DC, 1958.
36. HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. McGraw-Hill, 1988.
37. HIRASAWA, T.; SUNG, C. J.; JOSHI, A.; YANG, Z.; WANG, H.; LAW, C. K. *Determination of laminar flame speeds using digital particle image velocimetry: Binary fuel blends of ethylene, n-butane, and toluene*. **Proc. Combust. Inst.**, v. 29, p. 1427–1434, 2002.
38. HUBER, K.; HAUBER, J.; RABA, A.; NELL, R.: *New Test Procedure to Determine Fuel's Knock Resistance*. **MTZ worldwide**, v. 74, Issue 7–8, pp 62–6, July 2013.

<https://doi.org/10.1007/s38313-013-0078-4>

39. **ICCT, The International Council on Clean Transportation.** *Petroleum refining and the production of ultra low sulfur gasoline and diesel fuel*, 2011._
http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT05_Refining_Tutorial_FIN_AL_R1.pdf, acessado em 19/11/2014.
40. KELLY, J. J.; BARLOW, C. H.; JINGUJI, T. M.; CALLIS, J. B.; *Prediction of Gasoline Octane Numbers from Near-Infrared Spectral Features in the Range 660-1215 nm.*, **Anal. Chem.**, 1989, 61 (4), pp 313–320
DOI: 10.1021/ac00179a007
41. KETTERING, F. C. *A Tribute to Thomas Midgley, Jr.* **Ind. Eng. Chem.**, v. 36 (12), p. 1179–1182, 1944.
42. KETTERING, F. C. *Effect of Molecular Structure of Fuels on Power and Efficiency of Internal Combustion Engines.* **Ind. Eng. Chem.**, v. 36 (12), p. 1079–1085, 1944.
43. KETTERING, F. C. *Motor Design and Fuel Economy.* **Ind. Eng. Chem.**, v. 17 (11), p 1115–1116, 1925.
44. KNOP, V.; LOOS, M.; PERA, C.; JEULAND, N. *A linear-by-mole blending rule for octane numbers of n-heptane/iso-octane/toluene mixtures.* **Fuel** v. 115, p. 666–673, 2014. CrossMark: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.093>
45. LEONELLI, V. D. **Around Uniontown - Images of America.** Arcadia Publishing, Pennsylvania, 2003.
46. LIU, Z; CHEN, R. *A zero-dimensional combustion model with reduced kinetics for SI engine knock simulation.* **Combustion Science and Technology**, v. 181 (6), p. 828-852, 2009.
47. LOVELL, W. G.; CAMPBELL, J. M.; BOYD, T.A. *Knocking Characteristics of Hydrocarbons determined from compression ratios at which individual compounds begin to knock under specified conditions.* **Ind. Eng. Chem.** v. 26 (10), p. 1105–1108, 1934.
DOI: 10.1021/ie50298a019
48. MENDERA, K.; SPINA, A.; SMEREKA, K.; *Mass Fraction Burned Analysis,* **Journal of KONES Internal Combustion Engines** No. 3-4 ISSN 1231 -4005, 2002..
<http://www.ilot.edu.pl/KONES/2002/02/str193.pdf>
49. MIDGLEY, T.; BOYD, T. A. *Methods of Measuring Detonation in Engines.* **SAE Transactions** v. 17, Part 1, 1922.
50. MIDGLEY, T.; BOYD, T. A. *The Application of Chemistry to the Conservation of Motor Fuels.* **Ind. Eng. Chem.**, v. 14 (9), p 849–851, 1922.

51. MIDGLEY Jr, T. *The combustion of fuels in the internal-combustion engine*. SAE Technical Paper n. 200077, 1920.
<https://saemobilus.sae.org/content/200077>
52. MORGANTI, K. J. **A study of the knock limits of liquefied petroleum gas (LPG) in spark-ignition engines**. PhD thesis, Department of Mechanical Engineering, The University of Melbourne, 2013
53. MORGANTI, K. J.; FOONG, T. M.; BREAR, M. J.; DA SILVA, G.; YANG, Y.; DRYER, F. L. **The Research and Motor octane numbers of Liquefied Petroleum Gas (LPG)**, Fuel 108 (2013) 797–811. doi:10.1016/j.fuel.2013.01.072.
54. OBERRAUCH, E.; MAZZANTI, V.; LUNELLI, M. *Partial least squares models for the octane number of alkanes based on subgraph descriptors*. **Analytica Chimica Acta**, v. 235, p. 177-188, 1990.
55. PEREZ, P.; BOEHMAN, A. *Experimental Investigation of the Autoignition Behavior of Surrogate Gasoline Fuels in a Constant-Volume Combustion*. **Energy Fuels** v. 26, p. 6106–6117, 2012. Crossmark: [http:// dx.doi.org/10.1021/ef300503b](http://dx.doi.org/10.1021/ef300503b)
56. PITZ, W. J.; CERNANSKY, N. P.; DRYER, F. N.; EGOLFOPOULOS, J. T.; FARREL, J. T.; FRIEND, D. G. *Development of an Experimental Database and Chemical Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels*. **SAE International** 2007-01-0175, 2007.
http://web.stanford.edu/group/pitsch/publication/Gasoline_Surrog_SAE_2007-01-0175.pdf, acessado em 24/11/2014.
57. RANDIC, M. *Chemical Structure – What is “She”?* **Symposium on Graph Theory in Chemistry** v. 69 n. 9, September 1992.
58. RICARDO, H. *Some Early Reminiscences*. **SAE Technical Paper** 550282, 1955. doi:10.4271/550282.
59. ROORDA, H. W.; SWITZER, R. L.; WATSON, W. O.; WILES, H. M. **The design and construction of a high speed variable compression gasoline engine**. B. S. Thesis, Iowa State College, 1928.
60. RUNYARD, J.; http://www.runyard.org/jr/CFR/octane_BouncingPin00.html, consultado em 28/05/2018.
61. SANDERS, N. D. *A method of estimating the knock rating of hydrocarbon fuel blends*. **NACA Report** n. 760, Aircraft Engine Research Laboratory, National Advisory Committee for Aeronautics, Cleveland, Ohio, August 1, 1943
62. SANTOS, D.; VELÁSQUEZ, J. A. A.; BASSANI, I. A. **Modelo termodinâmico para a simulação do ciclo de motores de ignição por centelha**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2010.

63. SEYFERTH, D. *The Rise and Fall of Tetraethyl Lead*. **Organometallics** v. 22, p 5154-5178, 2003.
64. SILEGHEM, L.; VANCOILLIE, J.; DEMUYNCK, J.; GALLE, J.; VERHELST, S. *Alternative Fuels for Spark-Ignition Engines: Mixing Rules for the Laminar Burning Velocity of Gasoline-Alcohol Blends*. **Energy & Fuels** v. 26 (8), p 4721–4727, 2012. DOI: 10.1021/ef300393h
65. SIMMIE, D. *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels*. **Department of Chemistry, National University of Ireland**, Galway, Ireland, 2003.
http://www.nuigalway.ie/chem/PECS_2003.pdf , acessado em 24/11/2014.
66. Singh, E.; Badra, J.; Mehl, M.; Sarathy, S. M.: *Chemical Kinetic Insights into the Octane Number and Octane Sensitivity of Gasoline Surrogate Mixtures*. **Energy & Fuels** 2017, 31, 1945-1960
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02659
67. SMITTENBERG, H.; HOOG, H.; MOERBEEK, B. H.; ZIJDEN, M. J. *Octane Ratings of Pure Hydrocarbons*. **Journal of the Institute of Petroleum** v. 26, n. 200, June 1940.
68. SMOLENSKII, E. A.; RYZHOV, A. N.; BAVYKIN, V. M.; MYSHENKOVA, T. N.; LAPIDUS, A. L. *Octane numbers (ONs) of hydrocarbons: a QSPR study using optimal topological indices for the topological equivalents of the ONs*. **Russian Chemical Bulletin, International Edition** v. 56, n. 9, p. 1681-1693, September 2007.
69. SMOLENSKII, E.; VLASOVA, G.; PLATUNOV, D.; RYZHOV, A. *Ad hoc optimal topological indices for QSPR*. **Russian Chemical Bulletin, International Edition** v. 55, n. 9, p. 1508-1515, September 2006.
70. TRIJSELAAR, A. **Knock prediction in gas-fired reciprocating engines: development of a zero-dimensional two zone model including detailed chemical kinetics**. Tese de Mestrado, Faculty of engineering technology, department of thermal engineering, University of Twente, Enschede, janeiro 2012.
71. TURNS, S. R. **An Introduction to Combustion Concepts and Applications**, 2nd ed., McGraw Hill, 2000.
72. VEAL, C. B.; BEST, W. H.; CAMPBELL, J. M.; HOLADAY, W. M. *Antiknock Research Coordinates Laboratory and Road Tests*, **SAE Transactions** 28, p. 105, March 1933.
73. WAUKESHA Engine Historical Society, Inc. *The Motor works - Part 4*, July 2014
http://www.wehs.net/the_motor-Works-04.html, visitado em 06jun2018
74. WESTBROOK, C. K.; *Chemical Kinetics of Hydrocarbon Ignition in Practical Combustion Systems*. **Proceedings of the Combustion Institute** v. 28, p. 1563-1577,

2000.

75. YUNUSA, N. A.; GERNAEYA, K. V.; WOODLEYA, J. M.; RAFIQL, G. A *systematic methodology for design of tailor-made blended products*. **Computers and Chemical Engineering** v. 66, p. 201–213, 2014.

10 APÊNDICE I

10.1 DESCRIÇÃO DO CAPTADOR DE DETONAÇÃO ELETROMAGNÉTICO

Augustus Trowbridge, em 1921, chamou pela primeira vez a atenção para as vantagens de se registrar a taxa de variação de pressão ao invés da pressão, e construiu um captador do tipo eletromagnético para esse fim.

É de Trowbridge a citação:

“Não há meios simples de transmitir eletricamente um registro da posição real de um corpo em movimento, mas é uma questão extremamente simples transmitir um registro de sua velocidade a cada instante de seu movimento. A partir de um registro de sua posição a qualquer instante conhecido e de sua velocidade variável a cada instante sucessivo, é uma questão geométrica simples encontrar sua posição a cada instante.

A indução eletromagnética fornece um meio simples de registrar a velocidade à qual um corpo está se movendo: a corrente induzida numa pequena bobina ligada ao diafragma móvel e montada de modo que qualquer uma das voltas circulares da bobina esteja em um campo magnético radial com origem no centro do círculo, é proporcional à velocidade com que os enrolamentos do fio se movem na direção perpendicular ao plano do campo magnético, e este movimento induz correntes no circuito da bobina que estão em uma direção à medida que o diafragma sobe, e na direção oposta quando o diafragma desce, e zero quando o diafragma está em repouso em qualquer posição”.

Draper (1938) iniciou o estudo da detonação como um processo físico na sua dissertação de mestrado, apresentada em junho de 1928. Após vários anos de trabalho com indicadores de resistência e testes preliminares em vários outros instrumentos, ele decidiu que as unidades de captação eletromagnética possuíam vantagens definitivas: simplicidade, sensibilidade, confiabilidade e robustez. Além disso, a impedância do circuito elétrico era tão baixa que a interferência externa podia ser facilmente eliminada. Além disso, a detonação tinha um efeito muito maior na taxa de variação de sinal de pressão do que no próprio sinal de pressão. Por estas razões, um projeto de desenvolvimento de indicadores eletromagnéticos foi iniciado em 1931 com a colaboração da equipe do Laboratório de Combustão de Combustão Interna do M. I. T. sob a supervisão dos Professores C. F. Taylor e E. S. Taylor.

Os primeiros indicadores eletromagnéticos construídos no MIT eram do tipo bobina móvel. A Figura 10-1 é um diagrama esquemático que descreve um dos primeiros indicadores. O sensor eletromagnético descrito é muito semelhante ao adotado em 1953 pela ASTM para substituir o “bouncing pin” na instrumentação do motor CFR.

Uma bobina de fio fino A, está enrolada em um suporte de magnésio M, suspenso em um campo magnético pelo diafragma de aço D.

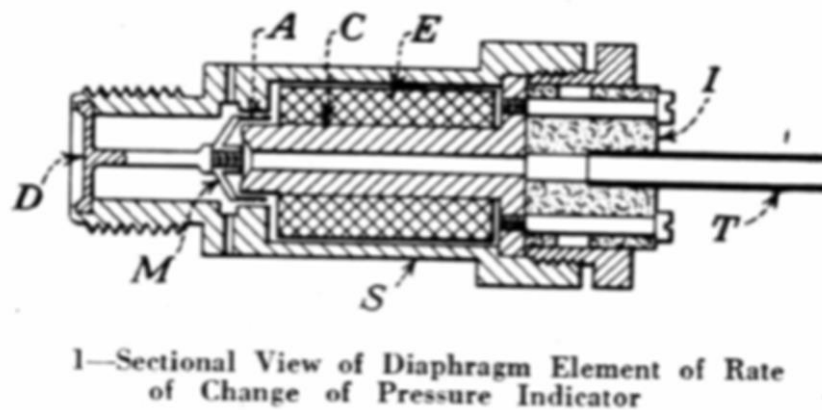


Figura 10-1: Corte transversal do indicador de taxa de variação de pressão eletromagnético
Fonte: Draper (1938)

Um campo magnético é mantido através do entreferro radial, que contém o suporte M. A bobina E, enrolada sobre o núcleo de ferro macio, gera este campo no núcleo C. O caminho magnético é completado através do invólucro externo do instrumento, S. Os terminais elétricos das bobinas passam através do bloco de baquelite I, e o ar de resfriamento entra através do tubo T.

Os erros devidos a tubos e câmaras de conexão foram evitados pela exposição direta do diafragma às pressões do cilindro. Devido à conexão da estrutura da bobina ao centro do diafragma, a frequência natural era necessariamente baixa, variando entre 10 e 20 kHz nos diferentes modelos do instrumento. Com os pequenos deslocamentos utilizados, as perdas mecânicas devido à vibração eram tão baixas que o diafragma essencialmente não era amortecido. As frequências de detonação ficavam entre 3,5 e 7 kHz, ficando evidente que a sensibilidade do instrumento era dependente da frequência.

Entretanto, a característica de resposta combinada do amplificador e do oscilógrafo utilizados para a gravação dos sinais também variava muito com a frequência, conforme mostra a Figura 10-2. A não linearidade do sistema integrado era tão ruim que somente dados de frequência puderam ser usados para inferir conclusões dos resultados. Draper continuaria a

desenvolver indicadores eletromagnéticos genéricos como parte de sua tese de doutorado em Física.

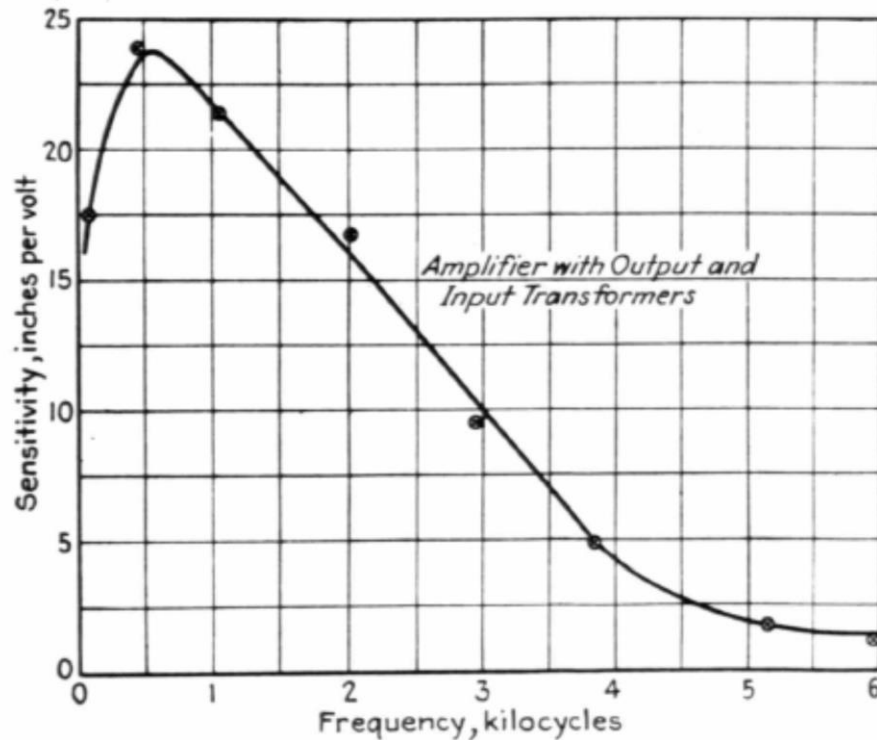


Figura 10-2: Resposta em frequência do conjunto do amplificador e oscilógrafo
 Fonte: Draper (1938)

Um renascimento do interesse no valor potencial de indicadores eletromagnéticos para ensaios de motores ocorreu em 1937. Em particular, Beale e Stansfield reconheceram a utilidade da taxa de variação do sinal da pressão, tanto para trabalhos genéricos de desempenho quanto para investigações de detonação. Esses autores descrevem a aplicação de um gerador eletromagnético a um instrumento medidor de detonação chamado *Sunbury Knock Indicator*, que inclui um amplificador valvulado e um indicador de ponteiro para mostrar a intensidade da detonação, semelhante ao adotado pela ASTM em 1953 (API, 1958).

Os indicadores eletromagnéticos geram diretamente sinais de taxa de variação de pressão, e são particularmente adequados para trabalhos de pesquisa de detonação. A impedância do circuito elétrico é tão baixa que os efeitos de interferências externas são minimizados, enquanto os dispositivos são simples, robustos e sensíveis.

Na década de 1970, o aperfeiçoamento da eletrônica de estado sólido permitiu que o pino saltador mecânico fosse substituído por um sistema medidor de detonação mais avançado. O sistema é composto por um captador magnético, um amplificador com ajustes de ganho e de

zero manuais, um filtro passa-baixas com a constante de tempo ajustável, e um medidor de detonação (*knockmeter*), que exibe a intensidade de detonação. A Figura 10-3 mostra os componentes do sistema, que consiste de

- Um captador (*pick-up*) tipo D1, que mede a taxa de variação da pressão interna do cilindro.
- Um amplificador, que compreende os circuitos de filtragem e condicionamento do sinal, inclusive os ajustes de *Meter reading* (zero) e *Spread* (ganho).
- Um medidor de detonação (*Knock meter*), que nada mais é do que um voltímetro sensível que exibe a tensão de saída do amplificador.

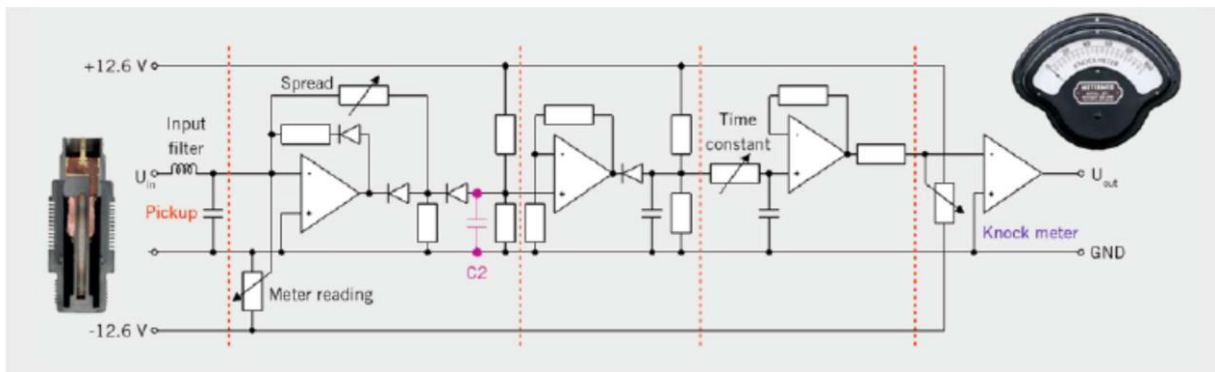


Figura 10-3: Componentes do sistema medidor de detonação

Fonte: Huber (2013)

O transdutor de pressão magnetostrictivo modelo D1, designado como Captador de Detonação (“*Detonation Pick-up*”), instalado na mesma posição e exposto às mesmas condições que o pino saltador, gera uma tensão proporcional à taxa de variação da pressão no interior do cilindro.

O amplificador contém circuitos para atenuar e amplificar o sinal de entrada. A Figura 10-4 mostra o sinal gerado pelo captador, antes e depois de passar pelo filtro passa-baixas (*input filter*, Figura 10-3).

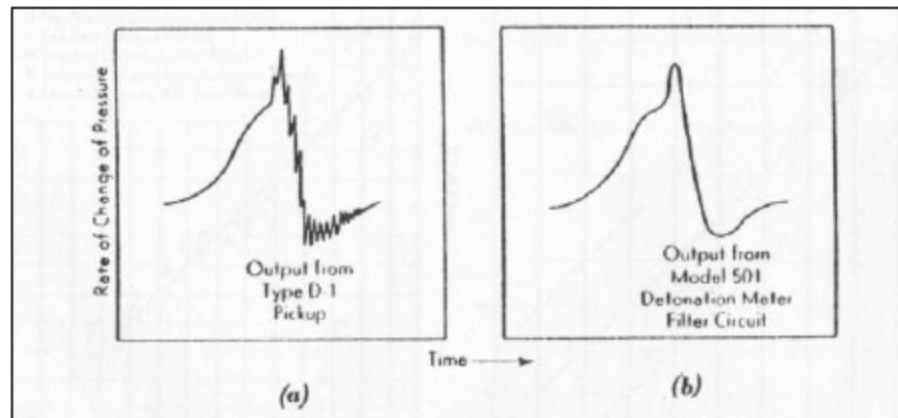


Figura 10-4: Sinais de variação de pressão, medidos na saída do captador de detonação (a) e após o circuito de filtro do medidor de detonação modelo 501

Fonte: Swarts (2005)

O motivo da existência do filtro de entrada pode ser encontrado na descrição do medidor de detonação existente nos manuais ASTM mais recentes, onde se afirma que a seleção da faixa de frequência crítica fornece os meios pelos quais o sistema de medição eletrônica duplica o processo de medição baseado no desempenho do pino saltador original que criou a escala de octanagem. Desta forma, o medidor de detonação eletrônico replica a operação do pino saltador mecânico, para manter a consistência entre os ensaios de octanagem efetuados antes e depois de sua introdução.

Em 1978, já tinham sido desenvolvidos ao menos quatro modelos (501, 501-A, 501-AP e 501-T). A operação de todas essas variantes é similar, à medida em que o circuito divide o sinal entre a taxa de elevação da pressão devida à "onda de combustão", ou seja, a combustão normal; e o "pulso de detonação" (*knock pulse*). O sinal devido à combustão normal é subtraído para gerar uma tensão de saída proporcional à severidade da detonação. A Figura 10-5 mostra o diagrama de blocos do medidor de detonação modelo 501-T e a evolução do sinal de entrada, assim como os controles dos ajustes de *Meter reading* e *Spread Control*.

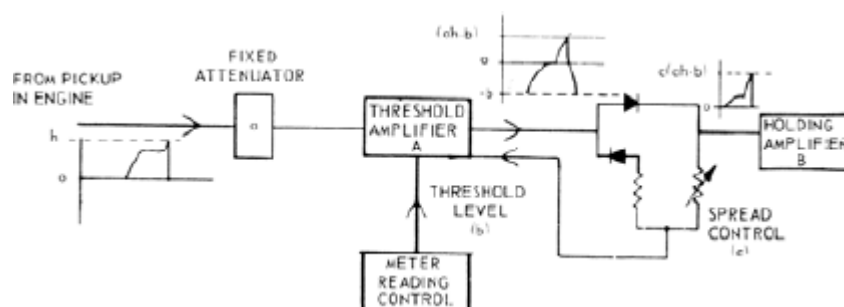


Figura 10-5: Diagrama de blocos do medidor de detonação

Fonte: Swarts (2005)

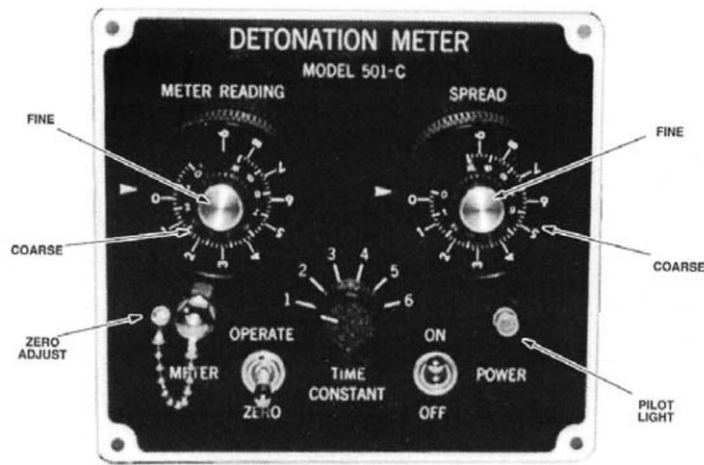


Figura 10-6: Painel frontal do medidor de detonação

Fonte: ASTM D-2699

A taxa de variação do sinal de pressão dos combustíveis de referência primários (PRFs), filtrada por um filtro passa-baixas, estabelece a métrica definitiva da intensidade de detonação padronizada (SKI). Os combustíveis não primários exibem taxas de subida de pressão similares à Intensidade de detonação padronizada (SKI). Os efeitos da octanagem do combustível, da taxa de compressão e da relação ar-combustível também são claramente reconhecíveis (SWARTS, 2007).

As flutuações de pressão provocadas pela autoignição do gás terminal (end gas) não contribuem para a medição da intensidade de detonação indicada pelo sistema medidor de detonação da ASTM. Swarts (2005) analisou vários combustíveis diferentes, e concluiu que a intensidade de detonação medida no motor CFR está relacionada à taxa de variação da pressão logo antes de ocorrer a detonação, e é consistente com a descrição do funcionamento do pino saltador original; e também do sistema eletrônico atualmente utilizado para medir a intensidade de detonação no CFR.

Os métodos ASTM D-357 e D-908 incluíam uma descrição do pino saltador de Midgley (Figura 10-7) e instruções detalhadas para seu uso. Ao saltar, o pino fechava dois interruptores de contato na parte superior do dispositivo, fazendo com que uma corrente elétrica fluísse pelo circuito de detecção. A corrente elétrica aquecia um elemento térmico que atuava como um integrador elétrico, uma vez que a extensão do aquecimento era diretamente proporcional ao tempo em que os interruptores de contato ficavam fechados. Um termopar embutido no elemento térmico gerava o sinal para um voltímetro sensível, cujo ponteiro indicava a intensidade da detonação (KI, *knock index*, ou índice de detonação). O voltímetro foi designado

como "knockmeter" e calibrado de 0 a 100. O valor de 55 foi escolhido como intensidade de detonação padronizada (SKI, "standard knock intensity"). Este valor seria posteriormente redefinido como 50.

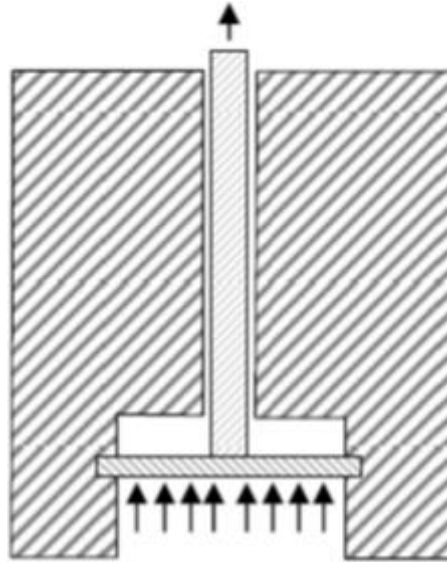


Figura 10-7: Descrição idealizada do pino saltador e do diafragma do instrumento medidor de detonação de Midgley

Fonte: Swarts (2005)

O pino saltador se destaca do diafragma à medida que a pressão atinge seu valor máximo e o contato é desfeito até bem depois do pico de pressão, quando o pino retrocede sob a influência da gravidade e de uma mola. Em comparação, quando o sistema está sujeito à pressão de operação não detonante do motor, o pino e o diafragma se movem em conjunto e o deslocamento do pino é muito menor do que quando há detonação. A Figura 10-8 mostra o comportamento dinâmico do pino saltador durante a detonação.

O único instrumento projetado especificamente para medir detonação em uso corrente em 1938 era o pino saltador (bouncing pin) de Midgley. Neste dispositivo, uma barra de metal repousa livremente sobre um diafragma metálico exposto aos gases do cilindro. Quando a detonação ocorre, a alta velocidade conferida ao diafragma pela elevação rápida da pressão no interior do cilindro faz o pino saltar do diafragma e fechar um par de contatos elétricos controlados por mola. A corrente média que flui através de um circuito energizado pelo contatos é interpretada como a medida de detonação ao longo de intervalos de intensidade pequenos.

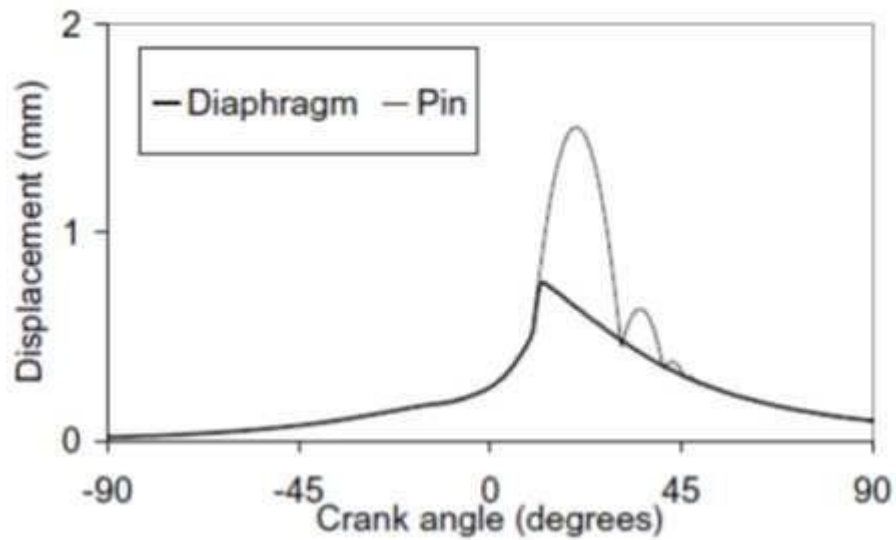


Figura 10-8: Deslocamento do diafragma e do pino saltador em função da posição angular do virabrequim, quando sujeito a pressões típicas de condições detonantes

Fonte: Swarts (2005)

O comportamento dinâmico do pino saltador era incapaz de distinguir as flutuações de pressão de alta frequência e baixa amplitude associadas à detonação. O pino saltador foi projetado para responder à elevação da pressão bruta, designada como P_i na Figura 10-9, ao invés das flutuações de pressão, P_f .

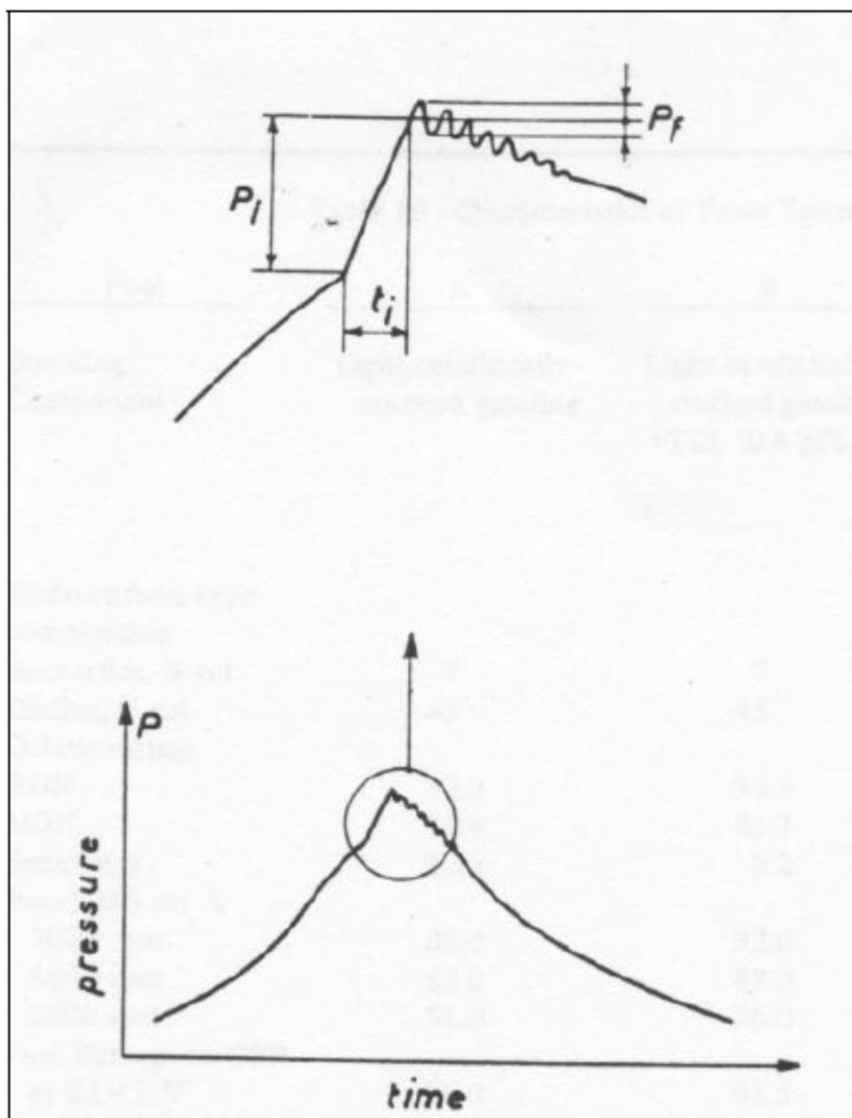


Figura 10-9: Elevação de pressão inicial (P_i) e flutuações de pressão (P_f) durante a operação do motor CFR em condições detonantes

Fonte: Swarts (2005)

No motor CFR utilizado nos ensaios realizados como parte deste trabalho, foi acrescentado um medidor de razão de equivalência ar/combustível digital. Além de facilitar a determinação da relação ar/combustível correspondente à máxima detonação durante os ensaios de octanagem, isto permitiu avaliar os valores do coeficiente de excesso de ar (λ) correspondentes à máxima detonação de cada combustível, que constam das equações do modelo.

Como a avaliação da octanagem dos combustíveis é afetada pela intensidade de detonação, esta deve ser padronizada. Os ajustes do amplificador (*meter* e *spread*, Fig. 8.6) são variados até aparecer a leitura padronizada de 50 unidades correspondente à posição central do ponteiro no medidor de detonação (*knockmeter*, Figura 10-10), quando o motor estiver

operando à taxa de compressão especificada pela norma ASTM para a octanagem do combustível de referência.



Figura 10-10: Vista frontal do *knockmeter*

Fonte: O autor

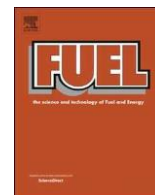
O ajuste de *meter reading* corresponde ao do zero, e o de *spread* ao do ganho do amplificador. A intensidade de detonação padronizada é tal que uma redução de 1 unidade na taxa de compressão reduziria esta intensidade a zero (BEST, 1948). A Figura 10-6 e a Figura 10-10 mostram o painel do amplificador e seus botões de ajuste.

A uma pressão atmosférica de 1,013 bar, a intensidade de detonação padronizada pelo método *Motor* ASTM D-357 foi definida como aquela produzida pelo uso de um combustível padrão de 65 octanas à taxa de compressão de 5,3 e de 90 de octanas à taxa de 7,1. No método CFR *Research* ASTM D-908, os valores correspondentes foram de 70 octanas à taxa de compressão de 5,75 e 90 octanas à taxa de 6,7 (BROOKS, 1942). Os padrões atuais (ASTM D-2699 e D-2700) definem a intensidade de detonação padronizada de uma forma diferente, baseada em tabelas de guia. Estas normas obsoletas são citadas aqui por serem os padrões vigentes quando as medições do Projeto API-45 foram efetuadas, e porque suas definições são úteis para converter as leituras do indicador de altura do cilindro em taxas de compressão.

Durante os ensaios, ajusta-se a taxa de compressão do motor de modo que o combustível em teste gere uma intensidade de detonação padronizada, conforme indicada pelo medidor de detonação. Determina-se então a percentagem de isooctano na mistura de combustível de referência primário (PRF, do inglês *primary reference fuel*) que gera uma leitura do medidor de detonação igual à do combustível da amostra, e por definição a octanagem do combustível ensaiado é igual à percentagem volumétrica de isooctano no PRF.

11 ANEXO I

11.1 ARTIGOS PRODUZIDOS COM BASE NESTA TESE



Full Length Article

A new model for predicting antiknock quality of hydrocarbon fuel blends

Dinarte Santos^{a,b,*}, Irisonson Antônio Bassani^c, Claudio Ávila da Silva Jr.^b, José Antonio Velásquez^b^a Petrobras – REFAP, Brazil^b Federal University of Technology – Paraná, Brazil^c Pontifical Catholic University of Paraná, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Fuel antiknock quality
 Octane number
 Critical compression ratio
 Octane blending rule
 Knock in spark ignition engines

ABSTRACT

A procedure for predicting the Critical Compression Ratio (CCR) and the Octane Number (ON) of hydrocarbon fuel blends is presented in this work. Compositional data as well as antiknock characteristics and thermo-physical properties of the constituent hydrocarbons are taken as input parameters for this calculation. The proposed methodology was developed by considering single-step kinetics for the pre-flame reactions taking place within the combustion chamber of the CFR engine, which is the standard apparatus used in ON evaluation tests. Furthermore, a thermodynamic model was used to describe the relevant processes the in-cylinder fuel-air mixture undergoes prior to the occurrence of knock. In order to validate the proposed method, CCRs of Primary Reference Fuel (PRF) mixtures; Motor ONs (MONs) of paraffinic fuels; and Research ONs (RONs) of Liquefied Petroleum Gas (LPG) fuels were computed and compared with experimental data reported in literature. The maximal absolute error and the root mean square deviation found were, respectively, 0.084 and 0.047 for the CCR of PRF mixtures; 1.6 and 0.60 for the MONs of paraffinic fuels; and 1.45 and 0.70 for the RONs of LPG fuels.

1. Introduction

The knocking phenomenon occurs in the end-gas region of the combustion chamber of a spark-ignition engine when the temperature of the unburned fuel-air mixture surpasses a sufficiently high value during a time enough for ignition to take place before the arrival of the flame front, thus triggering spontaneous combustion in multiple spots within this region. The Octane Number (ON) is an empirical parameter used to assess the antiknock quality of a fuel on the scale devised by Dr. Graham Edgar [1], according to which the ON of n-heptane is 0 whereas that of isoctane (2,2,4-trimethylpentane) is 100. The higher the ON, the greater the fuel resistance to knock. By definition, the ON of a given fuel is the volumetric percentage of isoctane contained in a certain binary mixture of isoctane and n-heptane, which exhibits the same antiknock quality as that fuel. Such binary mixtures are called Primary Reference Fuels (PRFs).

Since the occurrence of knock is influenced by fuel and engine factors, the assessment of the fuel antiknock quality is carried out in such a way that the engine factors are kept unchanged. This is made by using a standardized apparatus – a single-cylinder, variable compression-ratio engine, known as a CFR engine – and by running this engine at fixed operating conditions, which may correspond either to Motor

ON (MON) or Research ON (RON) standard test specifications [2,3].

The ON of a fuel is determined through a trial-and-error experimental procedure as described in the ASTM standards [2,3], which include as one of their many intermediate steps the determination of a compression ratio that produces standard knock intensity when the CFR is fed with the investigated fuel – this is the Critical Compression Ratio (CCR). ASTM standards [2,3] state that after the first successful assessment of the ON, the entire procedure should be completed twice again and the average of the three values so obtained is then taken as the sought ON. It is worth mentioning that although a fully automated version of the CFR engine has been available for several years, the experimental determination of ONs has been frequently carried out using previous versions of this engine, the automation level of which is very low despite their high cost, thus requiring the involvement of well-trained technicians. These aspects added to the need for using a standardized apparatus turn out the experimental ON rating a repetitive task that is time, labor and money intensive. Therefore, a methodology that would enable computing instead of measuring the fuel ON is a practical necessity, particularly in the case of an oil refinery plant, where demands for ON determination are frequent for purposes as mixing refinery streams, formulating new gasolines, and designing gasoline surrogates or special fuels [4]. Even in those cases wherein the

* Corresponding author at: Petrobras – REFAP, Brazil.

E-mail address: dinarte.santos@petrobras.com.br (D. Santos).

Nomenclature			
A	Arrhenius pre-exponential factor	u	specific internal energy (per unit mass), [J/kg]
API	American Petroleum Institute	V	volume, [m ³]
ASTM	American Society for Testing and Materials	x	molar fraction in a liquid fuel blend
c_1, c_2	non-dimensional parameters of the $x_b(t)$ model-functions	x_b	fuel mass fraction burned
CCR	Critical Compression Ratio	y	molar fraction
CFR	Cooperative Fuel Research	α, β, γ	parameters of the model for the definite integral Φ
DIR	Dial Indicator Reading, [in]	β	blending rule model parameter
E_a	activation energy, [J/kmol]	λ	coefficient of air excess density,
k	CFR engine cylinder height offset, [in]	ρ	[kg/m ³]
KA	knocking agent	τ	knock start time, [s]
[KA]	concentration of knocking agent, [kmol/m ³]	Φ	definite integral appearing in Eq. (13)
LPG	Liquefied Petroleum Gas	γ^2	coefficient of determination
m	Mass, [kg]		
M	molar mass, [kg/kmol]	<i>Subscripts</i>	
MON	Motor Octane Number	1z	related to the single-zone combustion model
n	polytropic exponent	<i>approx</i>	approximation
ON	Octane Number	b	burned zone
p	pressure, [Pa]	cr	critical value
PRF	Primary Reference Fuel	dur	duration
r	engine compression ratio	eoc	end of combustion
RON	Research Octane Number	i	related to the i -th component
TRF	Toluene Reference Fuel	$iC8$	related to isooctane
\bar{R}	universal gas constant, 8314 [J/kmol K]	lin	related to the linear $x_b(t)$ model-function
t	time, [s]	$nC7$	related to n-heptane
T	temperature, [K]	soc	start of combustion
TDC	Top Dead Centre	u	unburned fuel-air mixture

experimental determination of the fuel ON is mandatory, the utilization of such a computing methodology can be helpful in guiding the trial-and-error measurement procedure, thus reducing the workload.

A number of models for predicting antiknock quality of hydrocarbon blends are reported in literature. Such models are referred as blending rules, as they are functions of the fuel composition and some properties of its individual constituents. A straightforward example of a blending rule is provided by the Graham Edgar's scale definition, according to which the ON of a PRF is obtained as a linear weighting of its component ONs by their respective liquid volume fractions. However, this simple rule is accurate only for PRFs and has limited usefulness for other fuels, as these typically exhibit a non-linear mixing behavior, the description of which demands additional compensatory parameters. Some of the blending rules reported in literature will be considered in the following paragraphs.

Starting from a set of assumptions related to the cause of fuel knock, Sanders [5] derived an equation that allows calculating the CCR of a fuel blend as a function of its composition, the CCRs of its constituents and the respective (so called) blending constants. Sanders compared calculated and experimental CCR values, thus concluding that these are in close agreement. Twu and Coon [6] proposed an interaction-based empiric correlation for predicting RON and MON of gasoline blends containing saturates, olefins and aromatics. Nikolaou et al. [7] presented a correlation for calculating RON values, and validated it by comparing predicted and measured RONs for 20 isomerisation gasolines containing mainly paraffins and cycloparaffins. Pasadakis et al. [8] developed artificial neural network models to determine gasoline blend RONs. Predicted and measured values were compared for a series of synthetic blends and it was found that the model accuracy is comparable to that of the standard ASTM method.

Several chemometric models can be found in literature, as that by Guan et al. [9] who studied the determination of RON and MON by dielectric spectroscopy coupled with partial least squares multivariate calibration method. To this group of models belongs also that developed by Mendes et al. [10], who explored the usage of distillation

curves associated with partial least squares multivariate calibration.

Knop et al. [4] reviewed several octane blending rules reported in literature and proposed a linear correlation on molar basis, which allows predicting the ONs of ternary mixtures of isooctane, n-heptane and toluene (called Toluene Reference Fuels – TRFs). The proposed correlation was compared to alternative formulations from the literature thus evidencing its high accuracy. Based on the work by Morganti et al. [11], AlRamadan et al. [12] proposed a blending rule to predict ONs of ethanol-PRF and ethanol-TRF blends. Predicted and measured ONs were in close agreement, exhibiting a maximum error of 2.7 ON-units but with most of predictions being within the reproducibility limits of the ASTM methods. Yuan et al. [13] proposed a model that combines linear regression and optimal fitting of Scheffé polynomials for correlating ONs of fuel mixtures. These authors also applied their model to the study of ethanol-TRF blends and found maximal absolute errors less than 2 ON-units for mixtures with RON between 80 and 120. Naser et al. [14] presented a methodology to estimate RON and MON from homogeneous gas-phase ignition delay time data, and concluded that predicted values agree satisfactorily with measurements.

A thorough review of the antiknock quality blending rules reported in literature may show that all of them share at least one of the following two characteristics: (i) the rule targets straightly the calculation of ON, treating this characteristic as the natural parameter to assess the fuel antiknock quality; (ii) the rule is essentially empirical and does not draw upon the underlying physics of the knocking phenomenon. Although being recurrent, these characteristics may impact, respectively, the accuracy and the applicability range of the blending rule. In order to realize how the accuracy is affected, it is worth recalling that while the Graham Edgar's scale allows defining ON ratings up to 100, a different scale definition is necessary for values exceeding this limit. The ASTM adopted one based on the knocking behavior of mixtures containing isooctane and tetraethyl lead. Therefore, considering that the ON rating involves two different approaches, it is expected that the mathematical description of an ON blending rule will also be accomplished with different mathematical expressions, each accounting for

components with ONs below and above the limiting value 100. Alternatively, if a compromise is made and the same relationship is used for all constituents, then the influence of one group may be accounted for more accurately than the other's. Regarding the impact on the applicability range, it should be taken into account that an empirical model having adjustable parameters that are determined by regression analysis of experimental data will always have its validity restricted to the same range of compositions and chemical nature of the precursory data.

The present work aimed the development of an antiknock quality blending rule capable of overcoming the aforementioned issues. As will be shown in the next section, such a rule can be derived from considerations about both the chemical kinetics of pre-flame reactions, and the thermodynamics of the processes that the unburned fuel-air mixture undergoes within the CFR engine prior to the occurrence of knock. It must be stressed that the approach adopted in this derivation allowed evidencing that the role of natural parameter for assessing fuel antiknock quality is played by the CCR instead of the ON.

2. Model development

2.1. Calculating the concentration of knocking agent

In the present model the hypothesis formulated by Sanders [5] will be admitted, according to which knock occurs when the concentration of a certain compound formed by the pre-flame reactions within the unburned fuel-air mixture reaches a critical value. Sanders named this compound as knocking agent and Westbrook [15] associated it to hydrogen peroxide (H₂O₂) while Heywood [16] assigned this role to organic peroxides. No matter which compound is the knocking agent, its production rate can be estimated assuming that it is formed through a bimolecular reaction of oxygen and fuel. Thus, the Arrhenius law [17] describing the production rate of knocking agent can be written in the following form

$$\frac{d[\text{KA}]}{dt} = A \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R T_u}\right) \cdot y_f \cdot y_{O_2} \cdot \left(\frac{p}{R T_u}\right)^2 \quad (1)$$

where [KA] is the molar concentration of the knocking agent; A is the pre-exponential factor; E_a is the activation energy; R̄ is the universal gas constant; y_f and y_{O₂} are fuel and oxygen mole fractions in the unburned fuel-air mixture; T_u and p are temperature and pressure of the unburned fuel-air mixture. Integration of Eq. (1) allows determining the total amount of accumulated knocking agent; however, it requires knowing how T_u and p vary during the time interval the pre-flame reactions take place in.

In order to evaluate the pressure and temperature history of the unburned fuel-air mixture it will be assumed here that the pressure-volume diagram shown in Fig. 1 represents the thermodynamic processes that the working fluid undergoes inside the CFR engine cylinder before knocking. Notice that the combustion process is being represented by an iso-choric line (2–3), as is characteristic of the standard Otto cycle. Soon after the intake valve closes the engine working fluid consists essentially of fresh fuel-air mixture, which is compressed from state 1 to state 2 due to the piston movement towards the top dead center. It will be assumed now that the working fluid is homogeneous and is in thermal and mechanical equilibrium before combustion starts; and that the thermodynamic process between states 1 and 2 can be adequately described as a polytropic compression (p · Vⁿ = const), where V is the cylinder volume and n is the polytropic exponent. Thus, the following equations can be applied

$$p_2 = p_1 \cdot r^n \quad (2)$$

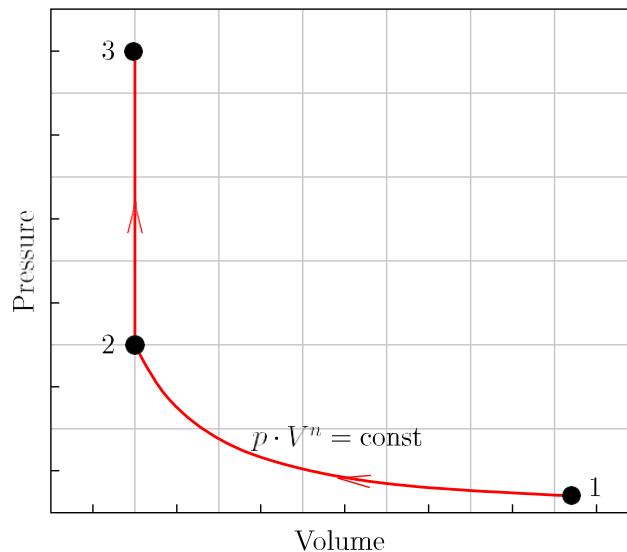


Fig. 1. Model representation of in-cylinder processes preceding knock.

$$T_2 = T_1 r^{n-1} \quad (3)$$

where r = V₁/V₂ is the engine compression ratio.

The analysis of the combustion process will be conducted considering two approaches: (i) one based on the single-zone combustion model, in which the working fluid is treated as being homogeneous, its temperature and pressure being T̄ and p, respectively (as shown in top-right part of Fig. 2); and (ii) another approach based on the two-zone combustion model, according to which two regions that do not transfer heat to each other and are at the same instantaneous pressure p are distinguishable in the working fluid (see bottom-right part of Fig. 2) – one containing burned gases (behind the flame front) at temperature T_b; and a second region containing fresh fuel-air mixture (ahead of the flame front) at temperature T_u. The dashed boundary in Fig. 2 represents a control mass containing unburned fuel-air mixture that will eventually experience knocking combustion. It is worth mentioning that, although the cylinder volume is kept constant during process 2–3 of Fig. 1 the control mass containing unburned fuel-air mixture continues to be compressed, but this time due to the flame front displacement.

The single-zone approach will be initially considered in order to write the ideal gas equation for state 2 and for an intermediate state along the combustion process 2–3. Thus, neglecting changes in the number of moles due to chemical reactions, the following expression results

$$\bar{T} = \frac{T_2}{p_2} \cdot p \quad (4)$$

where T̄ is the (average) instantaneous temperature of the working fluid during combustion and p is the corresponding pressure.

Equivalence between single- and two-zone combustion models requires the internal energy of the working fluid to be the same in both, thus

$$(m_u + m_b) \cdot u_{1z} = m_u \cdot u_u + m_b \cdot u_b \quad (5)$$

where m_u and m_b represent, respectively, the mass of the unburned and burned regions; while u_{1z}, u_u and u_b are the specific internal energy (in mass basis) of the working fluid in the single-zone, unburned and burned regions, respectively. Taking into account that the fuel mass

fraction burned x can be expressed as the ratio m_b/(m_u + m_b); the following equation is obtained

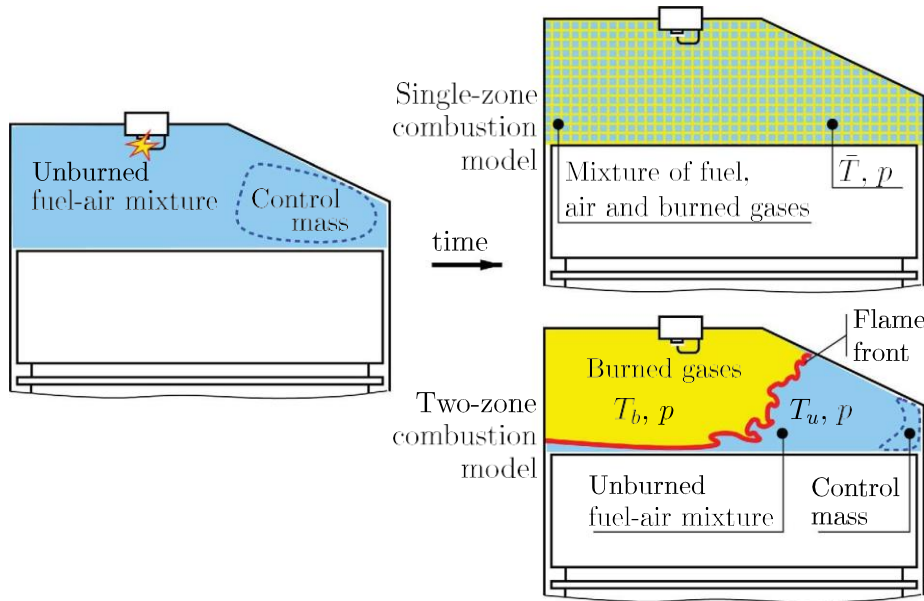


Fig. 2. Single- and two-zone representation of the working fluid.

$$u^{\dot{z}} = (1-x) \cdot u^{\dot{u}} + x \cdot b^{\dot{b}} \tag{6}$$

Regarding the two-zone approach, Heywood ([16], pg. 392) points out that the value of the density ratio ρ_u/ρ_b is close to 4 for most spark ignition engine operation conditions. Therefore, assuming constant specific heats and neglecting any difference between the specific heats at constant volume of the burned and unburned regions, the following expression can be obtained

$$\bar{T} = T_u(1 + 3x)_b \tag{7}$$

Inserting Eqs. (2), (3) and (7) into (4) in order to eliminate \bar{T} , T_2 and p_2 , results

$$T_u = p \cdot \frac{T_1 \cdot 1}{p_1 \cdot r \cdot (1 + 3x)_b} \tag{8}$$

Assuming that the control mass shown in Fig. 2 undergoes a polytropic process with exponent n_u during combustion, it follows

$$T_u = T_2 \left(\frac{p}{p_2} \right)^{(n_u-1)/n_u} \tag{9}$$

Eqs. (2) and (3) can now be used to eliminate T and p from (9), thus resulting

$$T_u = T_1 \cdot r^{n_u/n_u-1} \cdot \left(\frac{p}{p_1} \right)^{(n_u-1)/n_u} \tag{10}$$

Furthermore, Eqs. (8) and (10) can be combined to give the following expressions for T_u and p in terms of x_b , r and the properties at state 1

$$T_u = T_1 \cdot r^{n_u-1} \cdot (1 + 3x)_b^{n_u-1} \tag{11}$$

$$p = p_1 \cdot r^{n_u} \cdot (1 + 3x)_b^{n_u} \tag{12}$$

The amount of knocking agent produced up to the time when knock occurs - represented here as τ - can be obtained by replacing Eqs. (11) and (12) into (1), then integrating the resulting expression over the entire time interval the pre-flame reactions take place, i.e. from $t=0$ to $t=\tau$

$$[KA] = A \cdot \left(\frac{p}{R T_1} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{p}{p_1} \right)^{(n_u+3)/2} \cdot \int_0^\tau (1 + 3x)_b^{(n_u+3)/2} \cdot \exp \left[- \frac{r}{R T_1} (1 + 3x)_b \right] \cdot dt \tag{13}$$

2.2. The critical concentration of knocking agent

At this point it is worth recalling that knock occurs in the last portion of fuel-air mixture that remains unburned within the engine cylinder. Moreover, according to the CCR definition, the fuel under test at its CCR in the CFR engine produces little more than incipient knock, which takes place only when the concentration of knocking agent

reaches a critical value (represented here as $[KA]_{cr}$) while the amount of fresh mixture that undergoes knocking combustion approaches zero (or, equivalently, the fuel mass fraction burned approximates unity). In such a case, the upper limit of the integral in Eq. (13) can be written as $x_b=1$, thus eliminating the need for knowing the combustion duration before solving this integral. In order to take advantage of this simplification the integration variable must be switched to x_b , which could easily be accomplished if the function $x_b(t)$ were available *a priori*. Nevertheless, taking into account that the present model is being developed on a general basis without specifying a fuel blend in advance, the relationship $x_b(t)$ remains unknown since it is affected by the chemical nature and the relative amounts of the fuel constituents.

Seeking generality, a two step approach was chosen to develop the present model further: (i) initially, to approximate $x_b(t)$ with a model-function so that the integration could be performed and, (ii) afterwards, to fit a parameterized function able to replicate the solution of the in-

tegral through a simple and accurate expression. Despite the fact that different $x_b(t)$ model-functions will lead to different values of the integral appearing in Eq. (13), it is expected that the parameters of that simple expression could account for these differences. This way, the hypothesis under investigation is that the integral solution can be expressed as a parameterized function, which is accurate enough for any viable $x_b(t)$ model-function.

Fuel mass fraction burned $x_b(t)$ has been usually determined from experimental in-cylinder pressure data through combustion heat release

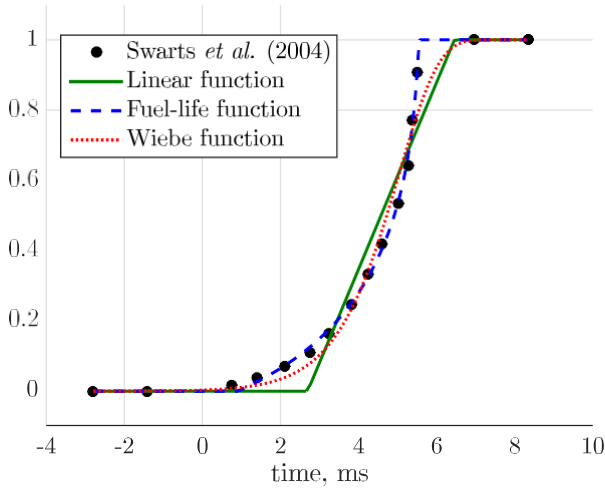


Fig. 3. Experimental data and model-functions for fuel mass fraction burned $x_b(t)$.

analysis [18], and several model-functions have been used to approximate it. Among these, the linear, the fuel-life [40] and the Wiebe functions [20] are probably the most employed. The following equations describe these models,

$$x_b(t) = \frac{t - t_{soc}}{t_{eoc} - t_{soc}} \quad \text{Linear function} \quad (14)$$

$$x_b(t) = \frac{\exp(-c_1 \left[1 - \frac{t - t_{soc}}{t_{eoc} - t_{soc}} \right]^{c_2}) - \exp(-c_1)}{1 - \exp(-c_1)} \quad \text{Fuel-life function} \quad (15)$$

$$x_b(t) = 1 - \exp\left(-c \cdot \left[1 - \frac{t - t_{soc}}{t_{eoc} - t_{soc}} \right]^{1/c}\right) \quad \text{Wiebe function} \quad (16)$$

where t_{soc} and t_{eoc} are the time values corresponding, respectively, to the start and the end of combustion, while c and c_2 are non-dimensional model parameters.

In order to assess the influence exerted by the above $x_b(t)$ model-functions on the solution of the integral in Eq. (13), their parameters were initially determined by non-linear least-squares fitting to experimental combustion heat release data, which were obtained from a PRF with ON equal to 90 tested in a CFR engine, as reported by Swarts et al. [19]. Fig. 3 displays the resulting model-functions with the time zero corresponding to 10 crank angle degrees before TDC. The values of the model parameters as well as the determination coefficients χ^2 are shown in Table 1. As can be noticed in Fig. 3 and Table 1, in this case the best fit is obtained with the fuel-life model-function.

Following [16] (pg. 173) the value 4/3 was attributed to n and this value was used also for n_s , thus Eq. (13) was written in the following form

$$[KA] = A \cdot \left(\frac{p}{-1} \right)^{1/2 \cdot 13/6} \cdot \left(\frac{r}{RT} \right)^{1/cr} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \Phi \quad (17)$$

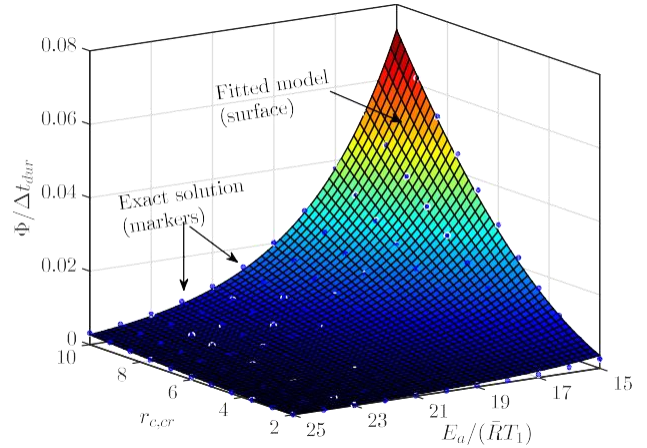


Fig. 4. Function $\Phi/\Delta t_{dur}$ for the case of linear $x_b(t)$ profile.

time), which is given by the following equation when the linear $x_b(t)$ model-function is used

$$\Phi = \Delta t_{dur} \int_0^1 \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a}{R T_1} \left(\frac{1}{cr} + 3x \right)\right)} \cdot \left[\frac{-E_a}{R T_1} \cdot \frac{1}{cr} + 3x \right]^{3/c} \cdot dx \quad (18)$$

here Δt_{dur} is the combustion duration defined as $(t - t_{obs})$, while the subscript *lin* emphasizes that this equation is valid for the linear $x_b(t)$ model.

The definite integral in Eq. (18) was solved using the software *Mathematica* and the following expression was obtained

$$\left(\frac{\Phi}{\Delta t_{dur}} \right)_{lin} = \frac{1}{19!!} \int_0^1 \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a}{R T_1} \left(\frac{1}{cr} + 3x \right)\right)} \cdot \left[\frac{-E_a}{R T_1} \cdot \frac{1}{cr} + 3x \right]^{3/c} \cdot dx \quad (19)$$

where !! stands for the double factorial $n!! = n \cdot (n-2) \cdot (n-4) \dots$

Fig. 4 displays this exact solution with dot markers, which were plotted upon a domain chosen taking into account that a variation of CCR from 4 to 8 corresponds approximately to the entire ON scale span (0 - 100) when the ratio $E_a/(R T_1)$ is within the range 15.0 - 18.5. A thorough analysis of the function given by Eq. (19) evidences that increasing CCR causes $(\Phi/\Delta t_{dur})_{lin}$ to increase following nearly the shape of a power law function. In addition, when the activation energy increases, $(\Phi/\Delta t_{dur})_{lin}$ diminishes in a fashion that reminds the exponential function appearing in the Arrhenius law. These observations, apart from the convenience of using a mathematical expression simpler than Eq. (19), allow proposing an approximation for Φ as follows,

$$\Phi_{approx} = r \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R T_1} \left(\frac{1}{cr} + \gamma \cdot \frac{E_a}{R T_1} \right)\right) \quad (20)$$

where $[KA]_{cr}$

1

β

a

is the critical concentration of knocking agent, r_{cr} is the

1

critical compression ratio and Φ is a dimensional factor (with units of

The parameters α , β and γ in this expression were determined by

Table 1

Parameters of the model-functions for $x_b(t)$.

non-linear least-squares surface fitting

to the exact solution, and the

obtained values as well as the determination coefficient χ^2 are reported in Table 2. It is worth noting that the parameter α accounts for the factor Δt that appears in Eq. (18). The surface $(\Phi / \Delta t)$ re-

Model	t_{soc} , ms	t_{eoc} , ms	c_1	c_2	χ^2
-------	----------------	----------------	-------	-------	----------

Linear function 2.7000 6.449 — — 0.9666

Wiebe function 23.07 7.278 8.935 29.050 0.9855

Fuel-life function 0.9107 5.507 1.549 0.5517 0.9988

The above procedure was repeated twice again, switching the x_b model to the fuel-life and Wiebe functions shown in Fig. 3. However, in

(f)

these cases no exact solution was obtained for the integral and, there-

Table 2
Parameters of Φ_{approx} [ms] for different $x_b(t)$ model-functions.

$x_b(t)$ model	α	β'	γ	χ^2
Linear function	-0.6903	1.892	-0.3307	0.9977
Fuel-life function	-1.7140	2.019	-0.3558	0.9981
Wiebe function	0.4682	1.828	-0.3178	0.9976

then fitted with the proposed model Φ_{approx} using non-linear least-squares regression. Table 2 shows the parameters so obtained, as well as the determination coefficients χ^2 .

As can be noticed in Table 2 all the χ^2 values are quite close to unity, thus confirming the hypothesis that the integral in Eq. (13) can be expressed as a parameterized model, which is accurate enough for any $x_b(t)$ model-function. This parameterized model is given by Eq. (20) and, hence, the critical concentration of the knocking agent, Eq. (17), results

$$[KA]_{cr} = \left(\frac{p}{RT_1} \right)^2 \frac{1}{1 + \lambda w (1 + \psi)} \cdot \left(\frac{1}{T_1} \right)^{1/2} \cdot \left[\sum_i y_{cr,i}^\beta \cdot A_i \cdot \exp \left(-\frac{E_{a,i}}{RT_1} \right) \right]^{-1} \quad (21)$$

where $\beta = \beta + 13/6$. This equation shows that the amount of produced knocking agent is a power law of the compression ratio instead of a linear function, as had been stated by Sanders [5].

2.3. The CCR blending rule

To produce maximum knock intensity, the CFR engine air/fuel ratio is adjusted during its operation to a nearly stoichiometric value [2,3]. For a fuel blend with empirical formula $C_cH_hO_o$, the fuel and oxygen molar fractions in an unburned mixture with coefficient of excess air λ are

$$y = \frac{1}{1 + \lambda w (1 + \psi)} \quad (22)$$

$$y_{O_2} = \frac{\lambda w}{1 + \lambda w (1 + \psi)} \quad (23)$$

where $w = c + h/4 - o/2$ and ψ is the nitrogen/oxygen molar ratio in the atmospheric air. Thus, Eq. (21) can be rewritten as

$$[KA]_{cr} = \left(\frac{p}{RT_1} \right)^2 \frac{1}{1 + \lambda w (1 + \psi)} \cdot \left(\frac{1}{T_1} \right)^{1/2} \cdot \left[\sum_i z_i \cdot r_{cr,i}^\beta \cdot \sum_j A_j \cdot \exp \left(-\frac{E_{a,j}}{RT_1} \right) \right]^{-1} \quad (24)$$

with $z = \lambda w / [1 + \lambda w (1 + \psi)]^2$.

The equation above can also be written in terms of the contributions given by the fuel blend components to the critical concentration of knocking agent. This is accomplished taking into account that the molar fraction of the i -th fuel component in the unburned fuel-air mixture is $y = x \cdot y_i$, where x is the molar fraction of this component in the liquid fuel blend. Furthermore, being A_i and $E_{a,i}$, respectively, the pre-exponential factor and the activation energy in the Arrhenius law equation that describes the formation of knocking agent due to the reaction of the i -th fuel component with oxygen, it follows

$$[KA]_{cr} = \left(\frac{p}{RT_1} \right)^2 \frac{1}{1 + \lambda w (1 + \psi)} \cdot \left(\frac{1}{T_1} \right)^{1/2} \cdot \left[\sum_i z_i \cdot r_{cr,i}^\beta \cdot \sum_j A_j \cdot \exp \left(-\frac{E_{a,j}}{RT_1} \right) \right]^{-1} \quad (25)$$

For the case wherein the fuel blend component j is burned pure in the CFR engine, Eq. (25) applies with x_i given as follows

$$x_i = \begin{cases} 1 & \text{if } i = j \\ 0 & \text{if } i \neq j \end{cases}$$

This way, it results

Now, replacing Eq. (26) in (25) yields

$$[KA]_{cr} = z \cdot r_{cr,i}^\beta \cdot \sum_i \frac{1}{z_i \cdot r_{cr,i}^\beta} \quad (27)$$

In accordance with the hypothesis adopted here that knock occurs when $[KA]$ reaches the same critical value for any fuel, either a blend or a pure compound [5], it is possible to write $[KA]_{cr} = [KA]_{cr,i}$; thus resulting

$$\left[\frac{1/z}{\sum_i (z_i \cdot r_{cr,i}^\beta)} \right]^{1/\beta} = r_{cr} \quad (28)$$

Eq. (28) corresponds to the critical compression ratio blending rule, as it allows determining the critical compression ratio r_{cr} of the fuel blend, knowing both the critical compression ratios $r_{cr,i}$ and the molar fractions x_i of its components.

2.4. The ON blending rule

When the critical compression ratio of the investigated fuel blend is equal to or less than that of isoctane, it is possible to find a PRF that is

equivalent in its antiknock characteristics to that fuel blend. For such a PRF Eq. (28) takes the following form

$$r_{cr} = \left[\frac{1/z}{x_{iC8} / (z_{iC8} \cdot r_{cr,iC8}^\beta) + x_{nC7} / (z_{nC7} \cdot r_{cr,nC7}^\beta)} \right]^{1/\beta} \quad (29)$$

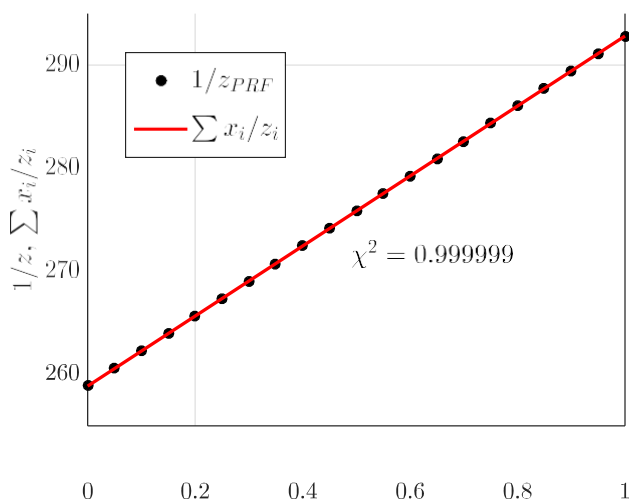
where the subscripts $nC7$ and $iC8$ refer, respectively, to n-heptane and isoctane. Taking into account that $x_{nC7} + x_{iC8} = 1$ for a PRF, the following equation results after rearranging,

$$\frac{r_{cr}}{r_{cr,nC7}} = \left[\frac{z_{nC7} / z}{1 + x_{iC8} \left[\frac{r_{cr,nC7}}{r_{cr,iC8}} \right]^\beta - 1} \right]^{1/\beta} \quad (30)$$

It is worth noting that parameter z in the above equation refers to a fresh mixture of PRF with air. Furthermore, Fig. 5 evidences that, when plotted as a function of the molar fraction of isoctane (x_{iC8}), the inverse of this parameter (computed for $\lambda = 1$ and symbolized as $1/z_{PRF}$ in Fig. 5) exhibits a linear shape and can be approximated as follows

$$1/z \approx \sum_i z_i \quad (\text{for any stoichiometric mixture PRF-air})$$

Hence, Eq. (30) results in



$$\begin{aligned}
 [KA]_{cr,i} &= \left(\frac{1}{R T_1} \right) \cdot \left[\frac{E_{a,i}}{R T_1} \cdot \exp \left(-\frac{E_{a,i}}{R T_1} \right) \right] \cdot \left[\frac{z}{A} \cdot \exp \left(-\frac{z}{A} \right) \right] \cdot \left[\frac{1}{\alpha + \gamma} \right] \\
 &= \left(\frac{1}{R T_1} \right) \cdot \left[\frac{E_{a,i}}{R T_1} \cdot \exp \left(-\frac{E_{a,i}}{R T_1} \right) \right] \cdot \left[\frac{z}{A} \cdot \exp \left(-\frac{z}{A} \right) \right] \cdot \left[\frac{1}{\alpha + \gamma} \right] \cdot R T_1
 \end{aligned} \tag{26}$$

Table 3
Data related to PRF-components.

i	M _i	ρ _i ^a	1/z _i ^b	r _{cr,i} ^c	
	[kg/kmol]	[kg/m ³]	—	MON	RON
N-heptane (nC7)	100.21	679.5	258.84	4.169	4.728
Isooctane (iC8)	114.23	692.0	292.82	8.440	7.553

^a For liquid hydrocarbon.

^b For stoichiometric mixture hydrocarbon-air.

^c Obtained from ASTM Guide Tables DIR data by regression analysis.

$$\frac{r_{cr,i}}{r_{cr,nC7}} = \left| \frac{1 + x_{iC8} \left[\frac{z_{nC7}^{1/\beta}}{z_{iC8}^{1/\beta}} \right]}{iC8 \left[\frac{z_{nC7}^{1/\beta}}{z_{iC8}^{1/\beta}} \left(\frac{r_{cr,nC7}}{r_{cr,iC8}} \right)^\beta \right] - 1} \right| \quad (31)$$

Now, expliciting x_{iC8} yields

$$x_{iC8} = \frac{\left(\frac{r_{cr,i}}{r_{cr,nC7}} \right)^\beta - 1}{\left(\frac{r_{cr,nC7}}{r_{cr,iC8}} \right)^\beta - 1} \cdot \frac{z_{nC7}^{1/\beta}}{z_{iC8}^{1/\beta}} \quad (32)$$

According to the definition of the Graham Edgar's octane scale, the volumetric percentage of isooctane in the PRF under consideration is the ON, thus the following relationship between ON and x_{iC8} is true

$$x_{iC8} = \frac{ON}{ON + (100-ON) \cdot \frac{\rho_{nC7} M_{iC8}}{\rho_{iC8} M_{nC7}}} \quad (33)$$

where M is the molar mass and ρ is the density of the liquid hydrocarbons that comprise the PRF. These and other relevant data regarding isooctane and n-heptane are shown in Table 3.

Replacing Eq. (33) into (32) and rearranging, results

$$\frac{100}{ON} = 1 - \varepsilon \cdot \left| \frac{\left(\frac{r_{cr,i}}{r_{cr,iC8}} \right)^\beta - 1}{\left(\frac{r_{cr,nC7}}{r_{cr,iC8}} \right)^\beta - 1} \right| \quad (\text{for } r^{cr} \leq r^{cr,iC8}) \quad (34)$$

with

$$\varepsilon = \frac{M_{nC7} \cdot \rho_{iC8} \cdot z_{nC7}}{M_{iC8} \rho_{nC7} z_{iC8}} = 1.0107$$

From Eq. (34) the critical compression ratio can be expressed as a function of the octane number as follows,

$$\left| \frac{r_{cr}}{r_{cr,iC8}} \right|^\beta = \frac{\varepsilon - 1 + \frac{100}{ON}}{\beta \cdot \frac{r_{cr,nC7}}{r_{cr,iC8}} - 1 + \frac{100}{ON}} \quad (\text{for } ON \leq 100) \quad (35)$$

When the critical compression ratio of the investigated fuel blend exceeds that of the isooctane, the corresponding ON should be obtained from the ASTM Guide Tables [2,3]. This initially requires determining the Dial Indicator Reading (DIR) measuring the CFR cylinder height, which can be done using the following equations that correlate the DIR, in inches, and the compression ratio

$$DIR = \frac{9-2k \cdot (r-1)}{2 \cdot (r-1)} \quad (36)$$

$$r = \frac{4.5 + DIR + k}{DIR + k} \quad (37)$$

where k is the cylinder height offset, in inches. Once the DIR is determined, the corresponding ON value can be accessed through the ASTM Guide Tables. In order to facilitate this task, the relevant data

Table 4
Functions fitting ASTM Guide Tables data for ON > 100.

y	y(x) = ∑ _{n=0} ^m a _n · x ⁿ			
	MON DIR, in.	RON DIR, in.	DIR, in. MON/100	DIR, in. RON/100
a ₀	152.920	702.344	517.831	-689.410
a ₁	-1094.174	-5335.352	-2350.506	3044.525
a ₂	3216.135	-15622.733	-4279.732	-5327.491
a ₃	-2099.227	-12295.244	-3901.982	4621.167
a ₄	0	0	1780.430	-1987.215
a ₅	0	0	-325.163	338.775
b ₀	1.248	5.581	1	1
b ₁	-9.236	-40.444	0	0
b ₂	27.525	114.701	0	0
b ₃	-14.991	-76.298	0	0

reported in the ASTM Guide Tables were fitted with rational functions, the coefficients of which are shown in Table 4.

2.5. Model utilization procedure

The developed model requires as input data the fuel blend molar composition (x_i); the octane numbers of its individual constituents (ON_i) and their respective coefficients of excess air at maximal knock intensity (λ_i). The output data are the critical compression ratio (r^{cr}) and the octane number (ON) of the fuel blend. The calculation procedure consists of the following steps:

1. Calculate the critical compression ratio of each fuel blend component (r^{cr,i}) from its octane number (ON). If ON ≤ 100, Eq. (35) should be used; otherwise the DIR value should be determined first, using for this calculation the proper fitting function from Table 4. Afterwards, r^{cr,i} should be computed by Eq. (37);
2. Once r^{cr,i} becomes known, the critical compression ratio of the fuel blend (r^{cr}) can be determined using Eq. (28);
3. Knowing the critical compression ratio of the fuel blend r^{cr}, its ON can be determined using Eq. (34) if r < r^{cr,iC8}. Otherwise, the DIR value must be initially determined through Eq. (36), then the corresponding fitting function from Table 4 will yield the sought ON value.

3. Model application

3.1. CCR of n-heptane/isooctane blends

Smittenberg et al. [21] tested PRF mixtures according to the ASTM D-357 standard [22] and reported the observed cylinder height values (DIR + k) at standard knock intensity for mixtures with octane numbers varying from 0 (pure n-heptane) to 100 (pure isooctane). These experimental data were employed in this section to assess the developed model accuracy for critical compression ratio prediction.

Table 5 shows Smittenberg's cylinder height data, as well as both the critical compression ratios calculated from them and the values predicted by Eq. (35). Fig. 6 allows visualizing these data sets for comparison purposes. It is worth mentioning that the predicted r_{cr} values in Table 5 were obtained by adjusting exponent β to best fit Smittenberg's data, thus resulting β = 3.998, which corresponds to β' = 1.831, a value quite close to that obtained when the integral in Eq. (13) was solved representing x_b(t) as a Wiebe function (see Table 2).

The largest absolute difference between predicted and experimental r_p values was 0.084 CR-units and the standard error was evaluated in 0.047 CR-units. According to Ricardo [23], the lowest difference in Table 3

Table 4

Table 5
Experimental and model predicted r_{cr} values for PRFs.

PRF MON	(DIR + k) ^a [in]	r_{cr}	
		Experiment ^b	Model ^c
0	1.375	4.273	4.273
40	1.200	4.750	4.803
60	1.070	5.206	5.245
65	1.035	5.348	5.392
80	0.885	6.085	6.001
100	0.620	8.258	8.258

^a As reported by Smittenberg et al. [21].

^b Eq. (37).

^c Eq. (35) with β 3.998.

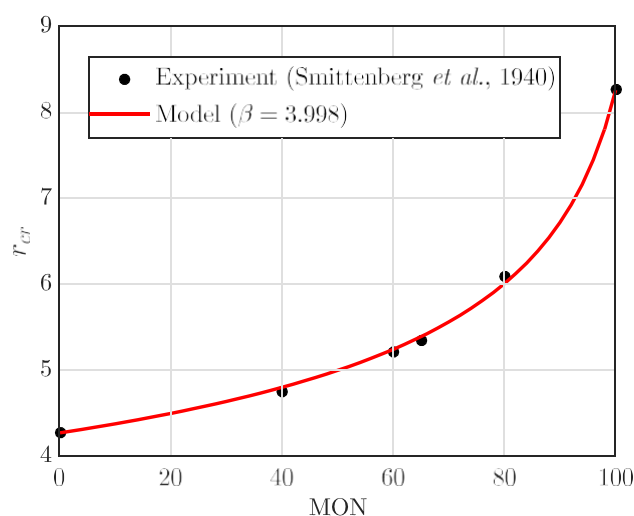


Fig. 6. Experiment-based r_{cr} data and model-yielded values.

compression ratio the effect of which is still detectable by incipient knock intensity is 0.05, a value in the same order of magnitude as the differences found here.

3.2. MON rating of paraffinic fuels

In addition to PRFs, Smittenberg et al. [21] tested also 10 different paraffins either as pure hydrocarbons or as binary blends, and reported measured MON data in graphical form. In the present section these experimental data, as obtained by digitizing Smittenberg's graphs, were used for comparison with values produced by the proposed model.

Experimental data related to the pure paraffins studied by Smittenberg et al. [21] are shown in Table 6. In order to estimate the uncertainty of Smittenberg's data, a comparison was made between the experimental MON values reported in this table and the corresponding data published in the API-45 Project Report [24]. This comparison showed that both data sets correlate linearly with a coefficient of determination of 0.9978 and that the root mean square value of the differences between them is 1.49, which can be attributed to the uncertainties inherent to data digitization as well as to possible flaws in the process of compound purification and to the reproducibility of the ASTM D-357 method.

Table 7 shows the volumetric composition of the binary fuels tested as well as their experimental and model-yielded MON values. As can be noticed in Tables 6 and 7, pure n-octane, pure n-nonane and some of the binary mixtures containing these compounds exhibit negative MON values, which were ascertained by Smittenberg et al. through an extrapolation technique. These data allow judging the capability of the developed model to replicate negative MON values. The model-yielded MON ratings appearing in Tables 6 and 7 were calculated as follows:

Table 6
Experimental and model-yielded data for some pure paraffins.

Compound	Tag	Experiment ^a		Model		
		MON	r_{cr}	MON	λ_i/λ_{iC8}	r_{cr}
Isopentane	iC5	89.1	6.748	90.1	1.34	6.722
Dimethylpropane	dmC3	83.0	6.249	83.7	1.44	6.227
Normal pentane	nC5	60.9	5.226	61.2	1.24	5.287
3 Methylpentane	3mC5	74.9	5.769	74.9	1.18	5.762
2 Methylpentane	2mC5	73.4	5.695	73.3	1.16	5.695
Normal hexane	nC6	24.7	4.530	24.4	1.28	4.579
Normal heptane	nC7	0	4.273	0	1	4.296
Isooctane	iC8	100	8.258	100	1	8.253
Normal octane	nC8	-17.5	4.166	-17.2	1.06	4.142
Normal nonane	nC9	-45.0	4.026	-45.0	0.97	3.941

^a Adapted from Smittenberg et al. [21].

Table 7
Experimental and calculated MON values for some paraffinic binary fuels.

Fuel composition [% vol.]	MON		Fuel composition [% vol.]	MON	
	Exp ^a	Mod		Exp ^a	Mod
74.7 nC6; 74.7 nC7	19.3	19.2	75.7 nC5; 24.3 nC7	48.6	47.9
49.9 nC6; 49.9 nC6	13.4	13.5	49.8 nC5; 50.2 nC7	34.2	32.6
22.5 nC6; 22.5 nC7	6.3	6.5	26.2 nC5; 73.8 nC7	18.7	17.7
75.0 nC5; 25.0 nC9	36.1	37.1	75.3 iC8; 24.7 dmC3	94.8	95.3
50.4 nC5; 49.6 nC9	11.3	11.9	50.0 iC8; 50.0 dmC3	90.2	91.0
26.6 nC5; 73.4 nC9	-14.1	-13.9	24.2 iC8; 75.8 dmC3	85.9	87.0
74.0 nC6; 26.0 nC9	9.3	9.0	75.0 iC8; 25.0 nC7	75.0	75.0
50.6 nC6; 49.4 nC9	-6.1	-6.4	50.0 iC8; 50.0 nC7	50.0	50.0
25.9 nC6; 74.1 nC9	-24.4	-24.2	25.0 iC8; 75.0 nC7	25.0	25.0
75.5 iC8; 24.5 nC9	64.7	64.2	50.2 3mC5; 49.8 nC7	41.0	40.3
50.6 iC8; 49.4 nC9	28.6	28.0	50.8 nC5; 49.2 nC8	24.3	23.8
26.6 iC8; 73.4 nC9	-7.1	-6.8	19.9 nC5; 80.1 nC8	-0.3	-0.8
75.6 iC8; 24.4 nC5	89.4	89.5	72.0 iC5; 28.0 nC7	68.4	68.4
50.1 iC8; 49.9 nC5	79.3	79.3	49.9 iC5; 50.1 nC7	50.3	49.5
23.1 iC8; 76.9 nC5	69.3	69.2	23.1 iC5; 76.9 nC7	24.4	24.2
75.6 iC8; 24.4 iC5	96.6	97.2	50.3 2mC5; 49.7 nC7	39.4	39.0
50.0 iC8; 50.0 iC5	93.4	94.6	25.3 iC8; 74.7 iC5	90.8	92.2

^a Adapted from Smittenberg et al. [21].

1. Knowing the composition of the fuel (either a pure compound or a binary blend), its critical compression ratio r_{cr} was determined by Eq. (28). Notice that to complete this calculation the λ_i values need to be determined for all the pure compounds involved, with the exception of isooctane and n-heptane, for which these values are

known ($\lambda_{iC8} = \lambda_{nC7} = 0.88$). Additionally, the $r_{cr,i}$ values of all the pure paraffins studied and the exponent β are also necessary;

2. The r_{cr} values calculated in the step 1 were used in Eq. (34) to compute the model-yielded MON values. In order to compute them, the values of $r_{cr,iC8}$, $r_{cr,nC7}$ and β are also required;
3. The aforementioned steps were included in a computational loop that searches for those values of λ_i , $r_{cr,i}$ and β that simultaneously minimize the sum of the square differences between experimental and calculated values of both CCR and MON. This procedure allowed assessing the exponent β as 4.068; and finding the values reported in the last three columns of Table 6.

Fig. 7 permits comparing Smittenberg's experimental MON data with the corresponding predicted values obtained by following the procedure described above. As can be noticed in this figure, the proposed model was able to replicate experimental MON data throughout the range spanning from -45 up to 100, which is wider than that defined by the Graham Edgar's scale. It was found that the compared data sets are related with a coefficient of determination of 0.9999; and that the maximal absolute deviation was 1.6 MON-units. Furthermore, the root mean square value of the differences resulted 0.60 MON-units, a value that is in the same order of magnitude as the uncertainty of the

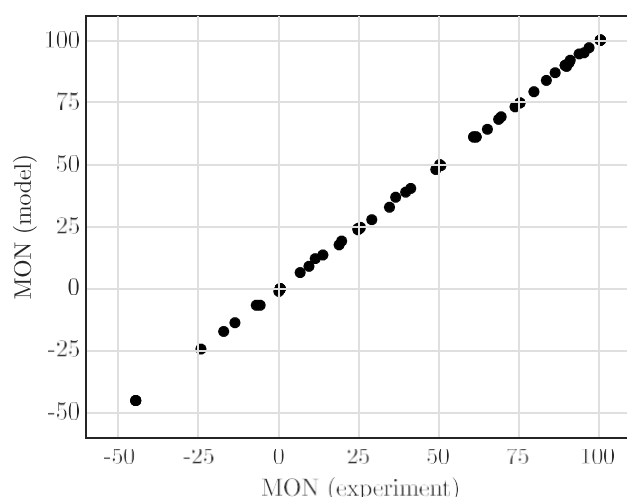


Fig. 7. Comparison of model-yielded and experiment-based MON data.

ASTM D-357 MON method employed by Smittenberg et al. [21], which is 0.46 [25]; and is smaller than the root mean square value of the differences between Smittenberg's data and the values published in the API-45 Project Report, which is 1.49 MON-units.

3.3. RON rating of LPG fuels

Morganti [26] presented a comprehensive set of RON and MON data for LPG mixtures comprised of propane (C_3H_8), propylene (C_3H_6), n-butane (nC4) and iso-butane (iC4). Some of these data were used in the present section to evaluate the accuracy of the proposed model to replicate measured RON values.

Table 8 displays Morganti's experimental data, as well as model-predicted RONs, which were obtained using $k = 0.3$ in.; $r_{cr,nC7} = 4.19$; $r_{cr,iC8} = 7.82$ and $\beta = 2.75$. Fig. 8 allows visualizing measured and predicted RON data, which were found to agree within a root mean square deviation of 0.70 RON-units, while the maximal absolute deviation was 1.45 RON-units.

4. Concluding remarks

The development of a model that allows calculating the critical compression ratio and the octane number of a multicomponent fuel blend was described. This model was built considering a single-step

Table 8
Experimental and calculated RON values for some LPG fuels.

Fuel composition, % mol				Experiment ^a				Model
C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	nC4	iC4	λ	r_{cr}	DIR ^b	RON	RON ^c
100.0	-	-	-	0.96	9.893	0.206	109.4	109.8
-	100.0	-	-	1.03	7.860	0.356	100.2	100.6
-	-	100.0	-	0.90	6.929	0.459	93.5	93.5
-	-	-	100.0	0.90	7.849	0.357	100.1	100.5
70.0	10.0	10.0	10.0	0.95	9.182	0.250	105.6	104.4
66.6	16.7	-	16.7	0.96	9.287	0.243	106.1	105.0
66.6	-	16.7	16.7	0.93	9.021	0.261	104.9	103.5
50.0	50.0	-	-	0.98	8.700	0.291	103.2	103.6
50.0	-	50.0	-	0.91	7.912	0.351	100.4	100.5
41.7	16.6	41.7	-	0.92	7.977	0.345	100.7	100.5
16.7	-	66.6	16.7	0.90	7.267	0.418	96.6	97.0
-	-	50.0	50.0	0.90	7.285	0.416	96.8	97.2

^a Morganti [26].

^b Values given in inches.

^c Calculated using $k = 0.3$ in., $r_{cr,nC7} = 4.19$, $r_{cr,iC8} = 7.82$, $\beta = 2.75$.

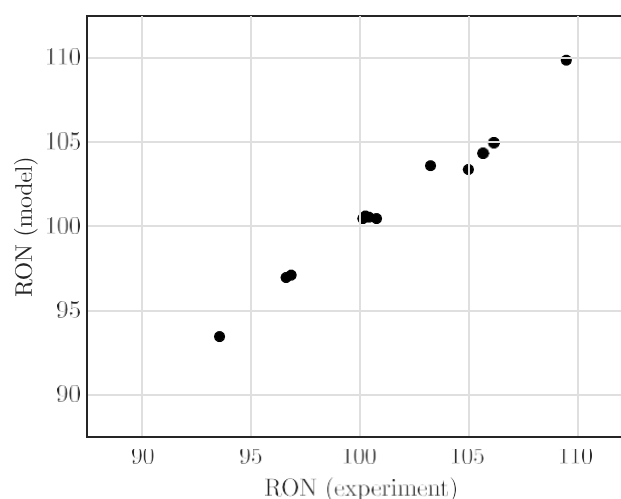


Fig. 8. Comparison of model-yielded and experiment-based RON data.

kinetics for pre-flame reactions occurring within the cylinder of a CFR engine, and employing both single- and two-zone representations for the working fluid experiencing combustion. The rate of knocking agent production was expressed as a differential equation, the solution of which is a power law of the compression ratio, instead of a linear function of it as had been stated by Sanders [5]. This solution led to an equation that enabled calculating the critical compression ratio of the fuel blend, knowing its molar composition and the critical compression ratios of its constituents (Eq. 28). The latter, by their turn, can be determined from the component octane numbers through Eq. (35). Finally, a correlation was deduced for ascertaining the blend ON from its critical compression ratio (Eq. 34).

The developed model was applied initially to replicate the CCR values obtained from experimental data reported by Smittenberg et al. [21], concerning PRF mixtures with ONs ranging from 0 to 100. The comparison between predicted and experiment-based CCR data allowed assessing the largest absolute error as 0.084 and the standard error as 0.047, which is lower than the lowest compression ratio variation detectable by incipient knock intensity, evaluated as 0.05 by Ricardo [23]. Besides that, the predicted values fitted experiment-based data with a coefficient of determination $\chi^2 = 0.9988$, thus indicating that the behavior of PRFs was correctly reproduced.

The proposed model was submitted to a second test aiming to replicate experimental MON data of either pure paraffinic fuels or their binary blends, with MON ratings spanning from -45 to 100. The model-yielded MON data approximated experimental values with a maximal absolute error of 1.6 MON-units and with a root mean square deviation of 0.60 MON-units, a value that is in the same order of magnitude as the uncertainty of the ASTM D-357 method, employed by Smittenberg et al. [21] to generate these experimental data, which is 0.46 [25].

A third validation test was accomplished in order to replicate the experimental RON data reported by Morganti [26], related to LPG fuels containing propane, propylene, n-butane and iso-butane either as pure compounds or as their ternary mixtures. This test allowed assessing the accuracy of the proposed model within the RON interval from 90 up to 110, therefore, with fuel mixtures lying inside and outside of the range covered by the Edgar's definition of the ON scale. It was found that the largest absolute deviation and the root mean square value of the deviations were, respectively, 1.45 and 0.70 RON-units.

It is worth emphasizing that the validation tests were accomplished in such a way that adequate values for the model parameter β could be determined by minimizing the differences between experimental and model-yielded data. The results so obtained indicate that accurate-enough predictions can be achieved by using $\beta_{MON} = 4.0$, for data

spanning over the MON range [45 – 100]; and $\beta_{RON} = 2.75$, for data spanning over the RON range [90–110].

Finally, it should be mentioned that, although the proposed model performed outstandingly well during the conducted tests, further work is necessary to validate its predictions in cases wherein compounds such as aromatics or alcohols are involved.

References

- [1] Edgar G. Measurement of knock characteristics of gasoline in terms of a standard fuel. *Ind. Eng. Chem.* 1927;19(1):145–6. <https://doi.org/10.1021/ie50205a049>.
- [2] ASTM D2700-17a. Standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2017. <https://doi.org/10.1520/D2700-17A>.
- [3] ASTM D2699-17. Standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2017. <https://doi.org/10.1520/D2699-17>.
- [4] Knop V, Loos M, Pera C, Jeuland N. A linear-by-mole blending rule for octane numbers of n-heptane/iso-octane/toluene mixtures. *Fuel* 2014;115:666–73. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.093>.
- [5] Sanders ND. Report No. 760: A method of estimating the knock rating of hydrocarbon fuel blends, Tech. rep.. National Advisory Committee for Aeronautics; 1943.
- [6] Twu C, Coon J. Predict octane numbers using a generalized interaction method. *Hydrocarbon Process.* 1996;75(2):51–6.
- [7] Nikolaou N, Papadopoulos CE, Gaglias IA, Pitarakis KG. A new non-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data. *Fuel* 2004;83(4–5):517–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.011>.
- [8] Pasadakis N, Gaganis V, Foteinopoulos C. Octane number prediction for gasoline blends. *Fuel Process. Technol.* 2006;87(6):505–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.006>.
- [9] Guan L, Feng XL, Li ZC, Lin GM. Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy. *Fuel* 2009;88(8):1453–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.017>.
- [10] Mendes G, Aleme HG, Barbeira PJS. Determination of octane numbers in gasoline by distillation curves and partial least squares regression. *Fuel* 2012;97:131–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.058>.
- [11] Morganti KJ, Foong TM, Brear MJ, da Silva G, Yang Y, Dryer FL. The research and motor octane numbers of liquefied petroleum gas (LPG). *Fuel* 2013;108:797–811. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.072>.
- [12] AlRamadan AS, Sarathy SM, Khurshid M, Badra J. A blending rule for octane numbers of PRFs and TPRFs with ethanol. *Fuel* 2016;180:175–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.032>.
- [13] Yuan H, Yang Y, Brear MJ, Foong TM, Anderson JE. Optimal octane number correlations for mixtures of toluene reference fuels (TRFs) and ethanol. *Fuel* 2017;188:408–17. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.042>.
- [14] Naser N, Sarathy SM, Chung SH. Estimating fuel octane numbers from homogeneous gas-phase ignition delay times. *Combust Flame* 2018;188:307–23. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.037>.
- [15] Westbrook CK. Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems. *Proc Combust Inst* 2000;28:1563–77.
- [16] Heywood JB. *Internal combustion engine fundamentals*. Mc Graw Hill Inc.; 1988.
- [17] Turns SR. 3rd ed. *An introduction to combustion: concepts and applications* McGraw-Hill Education; 2011.
- [18] Bueno AV, Velásquez JA, Milanez LF. A new engine indicating measurement procedure for combustion heat release analysis. *Appl Therm Eng* 2009;29(8–9):1657–75. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.07.023>.
- [19] Swarts A, Yates A, Viljoen C, Coetzer R. Standard knock intensity revisited: atypical burn rate characteristics identified in the CFR octane rating engine. SAE technical paper series 2004-01-1850. doi: 10.4271/2004-01-1850.
- [20] Swarts A, Viljoen C, Coetzer R. The analysis of observed burn rates in a spark-ignition engine and the relation to fuel properties. SAE technical paper series 2003-01-3125. doi: 10.4271/2003-01-3125.
- [21] Smittenberg J, Hoog H, Moerbeek BH, Zijden MJ. Octane ratings of a number of pure hydrocarbons and some of their binary mixtures. *J Inst Petrol* 1940;26(200):294–300.
- [22] ASTM D357-67. Method of test for knock characteristics of motor fuels below 100 octane number by the motor method. ASTM International; 1967.
- [23] Ricardo H. Some early reminiscences. *SAE Trans* 1955;63:620–7. <https://doi.org/10.4271/550282>.
- [24] Derfer JM, Boord CE, Burk FC, Hess RE, Lovell WG, Randall RA, Sabina JR, editors. Knocking characteristics of pure hydrocarbons – developed under american petroleum institute research project 45 ASTM International; 1958. <https://doi.org/10.1520/STP225-EB>.
- [25] Best H. The knock rating of motor fuels. *Proc Symp Combust* 1948;1–2:334–42. [https://doi.org/10.1016/S1062-2888\(65\)80041-7](https://doi.org/10.1016/S1062-2888(65)80041-7).
- [26] Morganti KJ. A study of the knock limits of Liquefied Petroleum Gas (LPG) in spark-ignition engines [Ph.D. thesis]. Department of Mechanical Engineering – The University of Melbourne; 2013.

Octane Number's Modeling With Oxygenate/Hydrocarbon Synergy Included

Dinarte Santos¹, Gustavo Nunes¹, Kleiton Ferreira Miranda¹,

Cláudio R. Avila da S. Jr², José Antonio Velásquez²

¹Petrobras

²UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

dinarte.santos@petrobras.com.br, gustanun@petrobras.com.br,
kleitton.miranda@petrobras.com.br, avila@utfpr.edu.br, velasquez@utfpr.edu.br

ABSTRACT

Several physicochemical properties characterize a fuel that yields power, economy and low emissions: volatility, heating value, specific gravity, Sulphur content and antiknock performance. Octane Number (ON) measures the antiknock performance of a gasoline, in other words, its ability to resist knocking as it burns in the combustion chamber. An accurate ON predicting model is fundamental to enable formulation of gasoline at the maximum volumetric yield or at minimum cost [4]. Since the 1940's technicians are trying to find better ON models [2, 3]. However, the existing models cannot yet accurately predict ON for gasoline formulations containing oxygenates, like ethanol or ether [1]. Even the trendiest models lead to gasohol formulas with either ON giveaway, or a higher than expected cost. Our work proposes an ON model including synergy parameters that capture nonlinear interactions between oxygenates and hydrocarbons. The analysis of an ON database including ethanol and hydrocarbon mixtures made it possible to find blend parameters that capture synergy, defined here as the property of a component possessing a blend ON higher than its own pure component ON. The model enables the formulation of specified gasolines with higher direct distillation naphtha and less ON booster content.

INTRODUCTION

Ghosh [2] proposed an ON model based on the contributions of 57 groups of gasoline components, which can be identified by chromatography in a fuel sample. Each group has a b coefficient, which may be viewed as the ratio of its

blending ON to its pure component ON. Interactions between paraffinic, naphthenic and olefinic hydrocarbons are also quantified by the introduction of an I_p parameter, which means interaction with paraffins. The ON and β coefficients for each group were determined by regression analysis of a large database of 1471 different fuels. The method was shown to give accurate results, however the β coefficients were not published due to proprietary reasons.

Foong [1] designed a large experiment to provide the experimental octane numbers of n-heptane, isooctane, toluene and ethanol mixtures, sweeping the ethanol content from 0% to 100%.

Commercial gasolines are composed of hundreds of different hydrocarbons, their fractions varying in wide ranges [2, 3]. Its composition depends primarily on the kinds of petroleum at the refinery input, and the process unit its blending streams come from.

Blending streams may come from direct distillation, fluid catalytic cracking, reforming, alkylation, and natural gasoline units. The main groups present in gasoline are paraffinic, olefinic, naphthenic, and aromatic hydrocarbons, called PONA for short. Oxygenates, as ethanol, ETBE, and MTBE are part of a different group.

Ghosh [2] defined each group as entirely paraffinic, olefinic, naphthenic or aromatic in his work, which may be good for a model based on chromatography, but is not so for a simpler model based on refinery streams, as each stream may have partial characteristics of each group. Defining the chemical characteristic of each stream as a 4-dimensional vector $\{p, o, n, a\}$ where p, o, n, a , are real numbers in the range from 0 to 1 enables the application of Ghosh's model to refinery streams.

Ghosh's model is defined by eq. (1)

$$ON = \frac{\sum_{PONA} v_i \beta_i ON_i + I_p \sum_P v_i \beta_i ON_i}{\sum_{PONA} v_i \beta_i + I_p \left\{ \sum_P v_i \beta_i - \sum_P v_i \right\}} \quad (1)$$

where \sum_{PONA} means sum across all groups, and \sum_P means sum across paraffinic groups only.

$$I^P = \left[\frac{k^{(a)} v_{PN} + k^{(b)} v_{PO}}{1 + k^{(a)} v_{PN} + k^{(b)} v_{PO}} \right] \quad (2)$$

If the paraffinic content of each i_{th} group is defined as a fraction p_i ranging from 0 to 1,

It can be shown that

$$\sum_P (\beta_i - 1) v_i = \sum_{PONA} (\beta_i - 1) v_i p_i \quad (3)$$

then eq. (1) may be rewritten as

$$ON = \frac{\sum_{pona} \beta_i v_i ON_i + I_p \sum_{pona} \beta_i v_i p_i A_i}{\sum_{pona} \beta_i v_i + I_p \sum_{pona} (\beta_i - 1) v_i p_i} \quad (4)$$

In addition, each refinery stream can be considered as a group, largely simplifying the model and avoiding the need for a detailed chromatographic analysis of each stream for octane number evaluation purposes. Note that ON_i was replaced by A_i in the right numerator term to explain interactions not proportional to octane numbers.

Interactions between ethanol and paraffinic hydrocarbons may be explained by redefining I_p as

$$I_p = \frac{k_n v_{et}}{1 + k_d v_{et}} \quad (5)$$

where v_{et} is the ethanol volumetric fraction and k_n , k_d are parameters determined by regression.

To complete the model the coefficients A_i , β_i , k_n , k_d still have to be determined by nonlinear regression on an experimental database while the coefficients p_i of each stream may be determined by chromatography, but there are now only $n-1$ β_i coefficients to be determined instead of 56 as in the original model. The ON coefficients must be determined by testing each stream in the CFR engine. For a gasoline containing n streams, there are $2n + 1$ parameters to be determined by regression, n by chromatography. At least $2n + 1$ ON tests must be performed in the CFR engine to find the ON, k_n , k_d , and β parameters by regression.

EXPERIMENTAL

The Table 1 shows experimental data for five refinery streams, plus ethanol. Several blends were prepared, each one tested in the CFR engine to determine its ON experimentally. The volumetric fraction of saturates for each stream was determined by chromatography.

Table 1: Experimental vs Predicted values of MON for a database of 22 fuels.

gasoline	sat %v	eth %v	Unit 1	Unit 2	Unit 3	Unit 4	Unit 5	MON exp	lp	MON mod	dif
1	50,3	0	0	0	35,8	20,9	43,3	76,5	0,000	76,3	0,2
2	38,2	24	0	0	27,2	15,9	32,9	82,1	0,116	82,0	0,1
3	50,8	0	3,1	0	34,7	20,2	42	75,9	0,000	75,9	0,0
4	38,6	24	2,4	0,0	26,4	15,4	31,9	82,2	0,116	82,0	0,2
5	53,0	0	0	6,6	33,5	19,5	40,4	75,1	0,000	75,2	-0,1
6	40,3	24	0	5,016	25,46	14,82	30,704	81,9	0,116	81,7	0,2
7	96,7	0	0	100	0	0	0	52	0,000	51,9	0,1
8	78,3	19	0	81	0	0	0	70,8	0,092	71,5	-0,7
9	73,5	24	0	76	0	0	0	75,7	0,116	75,1	0,6
10	87,2	0	100	0	0	0	0	56	0,000	56,0	0,0
11	70,6	19	81	0	0	0	0	74,2	0,092	74,6	-0,4
12	66,3	24	76	0	0	0	0	78,2	0,116	77,8	0,4
13	77,1	0	0	0	100	0	0	60	0,000	60,0	0,0
14	62,5	19	0	0	81	0	0	75,4	0,092	75,8	-0,4
15	58,6	24	0	0	76	0	0	78,7	0,116	78,6	0,1
16	35,8	0	0	0	0	0	100	80	0,000	80,4	-0,4
17	29,0	19	0	0	0	0	81	82	0,092	82,0	0,0
18	27,2	24	0	0	0	0	76	82,6	0,116	82,5	0,1
19	43,7	0	0	0	0	100	0	82,5	0,000	82,7	-0,2
20	35,4	19	0	0	0	81	0	85	0,092	84,9	0,1
21	33,2	24	0	0	0	76	0	85,5	0,116	85,4	0,1
22	0,0	100	0	0	0	0	0	90,7	0,483	90,9	-0,2

The A_i parameters were considered equal to 1 by hypothesis, to represent equal interaction strength between ethanol and any of the streams. The p_i parameters were considered equal to the volumetric fraction of saturates for each stream. All other parameters eqs. (4) and (5) shown in Table 2 were obtained by regression.

Table 2: Parameters of eqs. (4) and (5) obtained by regression of Table 1 data.

	ethanol	Unit 1	Unit 2	Unit 3	Unit 4	Unit 5
MON	90,9	56,0	51,9	60,0	82,7	80,4
b	1	0,348	0,372	0,363	0,507	0,804
$b-1$	0	-0,429	-0,414	-0,392	0,095	0,292
p	0	0,872	0,967	0,771	0,437	0,358
kn	0,00483					
kd	0					

The Figure 1 compares the experimental data with predicted values of MON.

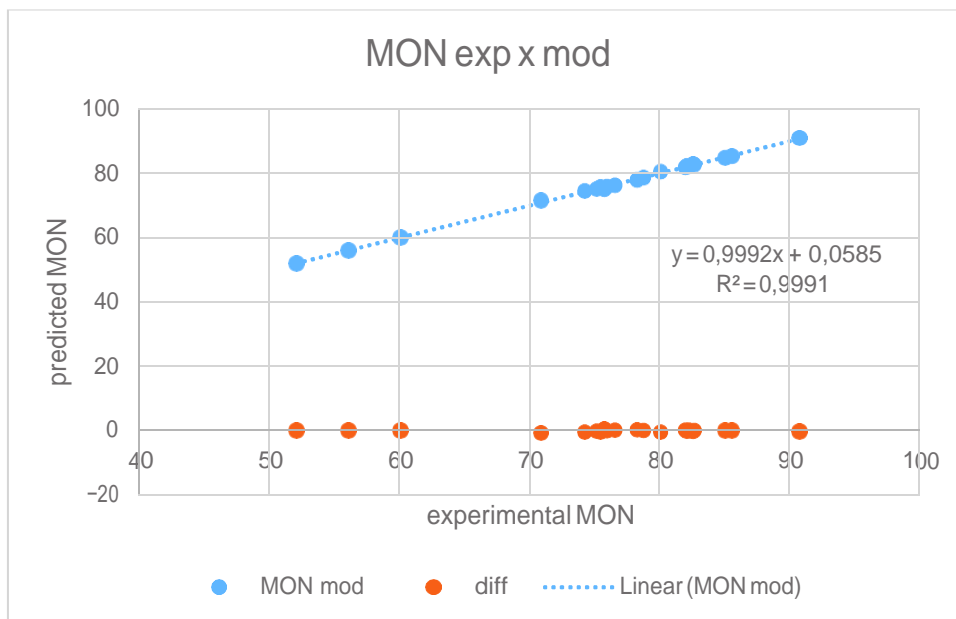


Figure 1: Experimental vs predicted values of MON.

The R^2 parameter is 0.9991 and the standard deviation of the residuals is 0.29, showing good agreement between predicted and experimental values of MON.

Table 3: Experimental vs Predicted values of RON for a database of 22 fuels.

gasoline	sat %v	eth %v	Unit 1	Unit 2	Unit 3	Unit 4	Unit 5	RON	Ip	RON mod	dif
1	50,3	0	0	0	35,8	20,9	43,3	84,6	0,000	84,6	0,0
2	38,2	24	0	0	27,2	15,9	32,9	94,6	0,000	94,0	0,6
3	50,8	0	3,1	0	34,7	20,2	42	83,7	0,000	83,9	-0,2
4	38,6	24	2,4	0,0	26,4	15,4	31,9	94,5	0,000	93,6	0,9
5	53,0	0	0	6,6	33,5	19,5	40,4	82,8	0,000	82,9	-0,1
6	40,3	24	0	5,016	25,46	14,82	30,704	93,9	0,000	93,0	0,9
7	96,7	0	0	100	0	0	0	56	0,000	55,9	0,1
8	78,3	19	0	81	0	0	0	73,6	0,000	74,4	-0,8
9	73,5	24	0	76	0	0	0	78,7	0,000	78,1	0,6
10	87,2	0	100	0	0	0	0	57	0,000	56,9	0,1
11	70,6	19	81	0	0	0	0	76,2	0,000	76,8	-0,6
12	66,3	24	76	0	0	0	0	81,1	0,000	80,5	0,6
13	77,1	0	0	0	100	0	0	64	0,000	63,7	0,3
14	62,5	19	0	0	81	0	0	79,8	0,000	80,8	-1,0
15	58,6	24	0	0	76	0	0	84	0,000	84,0	0,0
16	35,8	0	0	0	0	0	100	92,4	0,000	92,6	-0,2
17	29,0	19	0	0	0	0	81	97	0,000	97,1	-0,1
18	27,2	24	0	0	0	0	76	97,6	0,000	98,1	-0,5
19	43,7	0	0	0	0	100	0	92,8	0,000	92,9	-0,1
20	35,4	19	0	0	0	81	0	98,1	0,000	98,1	0,0
21	33,2	24	0	0	0	76	0	99	0,000	99,2	-0,2
22	0,0	100	0	0	0	0	0	108,3	0,000	108,6	-0,3

The A_i parameters were considered equal to 1 by hypothesis, to represent equal interaction strength between ethanol and any of the streams. The p_i parameters

were considered equal to the volumetric fraction of saturates for each stream. All other parameters eqs. (4) and (5) shown in Table 4 were obtained by regression.

Table 4: Parameters of eqs. (4) and (5) obtained by regression of Table 3 data.

	ethanol	Unit 1	Unit 2	Unit 3	Unit 4	Unit 5
RON	108,6	56,9	55,9	63,7	92,9	92,6
beta	1	0,375	0,435	0,383	0,472	0,595
beta-1	0	-0,429	-0,414	-0,392	0,095	0,292
p	0	0,872	0,967	0,771	0,437	0,358
kn	0,000					
kd	0,000					

The Figure 2 compares experimental data with predicted values of RON.

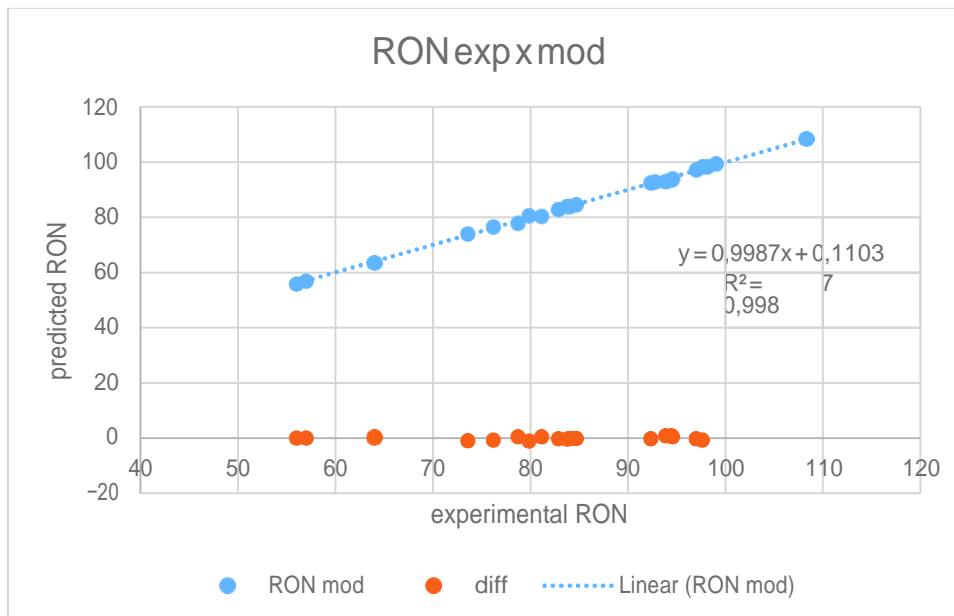


Figure 2: Experimental vs predicted values of RON.

The R^2 parameter is 0.9987 and the standard deviation of the residuals is 0.50, showing good agreement between predicted and experimental values of RON.

CONCLUSIONS

The RON and MON of refinery stream blends can be represented by eqs. (4) and (5) after their parameters are fit to an existing ON database of these same streams. The standard deviation of the residuals is of the same order of

magnitude as the reproducibility of the ASTM D-2699 and D-2700 methods themselves.

This work shows that it is possible to capture hydrocarbon / ethanol synergy in the ON Model, with less ON booster content in the gasoline formulation, i.e., cheaper gasoline as a practical result.

REFERENCES

- [1] Foong, T. M.; Morganti, K. J.; a, Brear, M. J.; Silva, G.; Yang, Y.; Dryer, F. L. **The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates.** Fuel 115 (2014) 727–739
- [2] Ghosh, P; Hickey, K. J.; Jaffe, S. B. **Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model.** Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 337-345
- [3] Knop, V; Loos, M.; Pera, C; Jeuland N.; **A linear-by-mole blending rule for octane numbers of n-heptane/iso-octane/toluene mixtures.** Fuel 115 (2014) 666–673
- [4] Yunusa, N. A.; Gernaeya, K. V.; Woodleya, J. M. **A systematic methodology for design of tailor-made blended products.** Computers and Chemical Engineering 66 (2014) 201–213

HYDROCARBON BURNING VELOCITY DETERMINATION USING MODIFIED CFR ENGINE

Dinarte Santos¹, Gustavo Nunes¹, Kleiton Ferreira Miranda¹

¹Petrobras

dinarte.santos@petrobras.com.br, gustanun@petrobras.com.br,
kleitton.miranda@petrobras.com.br

ABSTRACT

Hydrocarbon burning velocities have been investigated for a long time, as they affect internal combustion engine performance. Burning velocities depend on temperature, pressure and mixture composition, and can be evaluated by open pipe or constant volume vessel techniques. Farrell [2] published experimental data on combustion velocities for pure compounds measured in a constant volume vessel under typical conditions of temperature and pressure found at the end of an Otto engine compression stroke. Dalavia [1] proposed a method of assessing overall burning time in an Otto cycle CFR engine, measuring the time elapsed from the mixture ignition to the flame front arrival at the opposite cylinder wall, as detected by an ionization sensor. Our work compared flame travel times measured in a modified CFR engine to burning velocity data published by Farrell [2] for pure hydrocarbons, checking the correlation between them. The mean combustion speeds of ten pure hydrocarbons were evaluated at stoichiometric conditions, keeping the compression ratio constant as the ignition advance was changed. The results were validated and the modified CFR engine was found to be an effective tool to determine burning velocities.

INTRODUCTION

Hydrocarbon burning velocities have been investigated for a long time, as they affect internal combustion engine performance. Burning velocities depend on temperature, pressure and mixture composition, and can be evaluated by open pipe or constant

volume vessel techniques. Dalavia [1] introduced a method of measuring burning time directly in a CFR SI engine. This work presents the burning times of several hydrocarbons, as measured by Dalavia's method, and compares them to burning velocity data published by Farrell [2].

The combustion process in any SI engine is a function of several interlinked variables. Fuel evaporation is a function of atmospheric air temperature, moisture, pressure [2, 4, 5] and intake manifold fuel droplet size, which is a function of either injection pressure and phase in a EFI, or venturi vacuum in a carburetor engine [5]. As SI engine combustion nature is turbulent, its flame speed depends on both fuel qualities like chemical composition and air-fuel relative ratio, and engine characteristics like cylinder pressure and temperature, which depend on compression ratio and spark advance [3, 4].

In a conventional SI engine the fuel and air are mixed in the intake system, drawn through the intake valve into the cylinder, where mixing with residual gas takes place, and then compressed. Under normal operating conditions, an electric discharge at the spark plug starts combustion just before the end of the compression stroke. A turbulent flame then develops and propagates through the premixed fuel, air, and burned gas until it reaches the vessel walls, where heat transfer and destruction of active species extinguish the flame. Combustion in a conventional SI engine thus results from the expansion of a premixed, unsteady and turbulent flame. [4].

Typically, open pipe techniques can measure laminar burning speed at ambient temperature and atmospheric pressure, while constant volume vessel techniques make it possible to evaluate burning speed at the higher temperature and pressure levels found in spark ignition engines. Most of the published data on hydrocarbon burning velocities were measured at room temperature and atmospheric pressure, while data for higher pressures and temperatures is scarcer.

Farrell [2] published experimental data on combustion velocities for 45 pure hydrocarbons measured in a constant volume vessel at 304 kPa and 450 K, over the fuel equivalence ratios from 0.55 to 1.3. Burning velocities data were derived from thermodynamic analysis of the pressure rise following ignition.

Dalavia [1] proposed a method of assessing burning velocities in an Otto cycle CFR engine, measuring the time elapsed from the mixture ignition to the flame front arrival at the opposite cylinder wall, as detected by an ionization sensor. This method has the merit of evaluating the burning velocities in the engine itself, avoiding the need of correction factors for temperature, pressure, and turbulence

EXPERIMENTAL

Our work compared flame travel times as measured in a modified CFR engine for several hydrocarbons with burning velocities data published by Farrell [2], checking the correlation between them.

Flame travel times of ten pure hydrocarbons were evaluated at stoichiometric conditions, keeping the compression ratio constant as the ignition advance was changed. The results were validated and the modified CFR engine was found to be an effective tool to determine burning velocities.

Flame travel times were found to be a function of compression ratio, ignition advance, and mixture composition. A second degree polynomial function (1) of ignition advance was found to fit the experimental data.

$$t_i = ax^2 + bx + c(r, \phi) \quad (1)$$

Where t_i is the i th hydrocarbon flame travel time, x is the ignition advance [degrees BTDC], and c_i is a function of the hydrocarbon chemistry, fuel equivalence ratio ϕ and compression ratio r .

The data acquisition system is comprised by a modified CFR engine as described by Dalavia [1], an electronic timer, and a digital storage oscilloscope. The Figure 1 shows the data acquisition system.

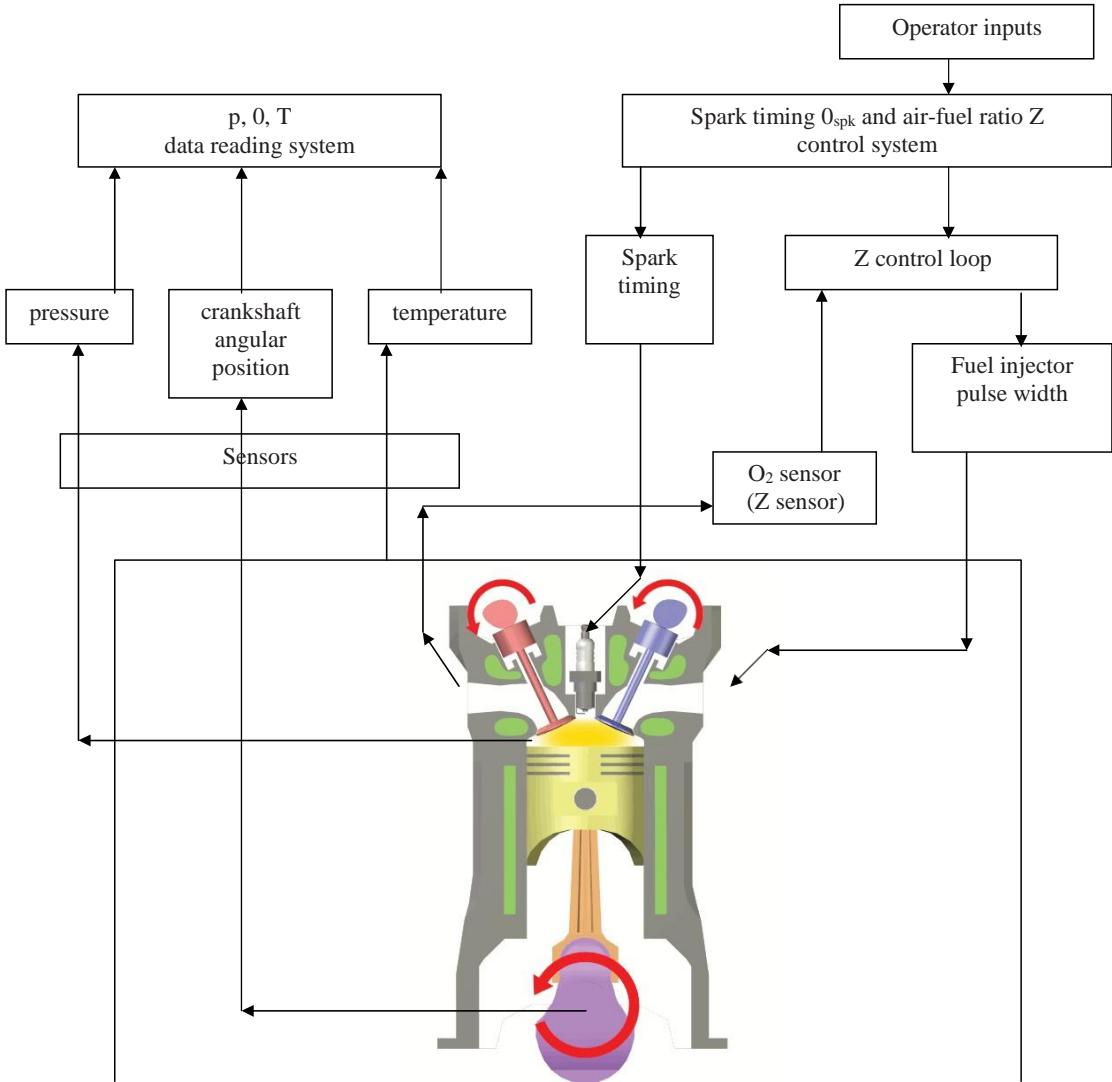


Figure 1: CFR data acquisition system.

The CFR spark plug is located at one end of the cylinder wall, while the ionization sensor is located at the opposite end, so the flame must travel a distance, which is essentially equal to the piston diameter from the spark plug to the ionization sensor, and the flame travel time is thus a function of burning velocity.

The Figure 2 shows ionization sensor installed in CFR engine.



Figure 2: Modified CFR engine, showing the ionization sensor position.

Compression ratio was chosen as the highest possible while avoiding knock for the lowest octane fuel evaluated. Stoichiometric conditions were chosen for all the fuels evaluated, so the $c_i(r, \phi)$ term in eq. (1) was affected by the fuel composition only.

CFR speed was fixed at 600 rpm, as this speed is convenient to set by the existing pulley and belt assembly and was found to yield more consistent results than 900 rpm, which was the other option available.

Ignition advance was swept from the minimum of 15 degrees BTDC to the value causing the peak pressure to be at 15 degrees ATDC, which is close to operation at MBT [4].

Flame travel times were measured 128 times by an electronic timer set by the ECU ignition spark command and reset by ionization sensor output to the flame front arrival

at the opposite cylinder wall, and the average was recorded for each fuel and ignition advance value.

The records thus obtained were tabulated and compared to the data published by Farrell [2], and a correlation between the constants c_i and the peak burning velocities measured by the constant volume vessel was found to exist. The mean combustion speed is obtained by dividing the distance between plugs, which is 82 mm, by the parameter c_i .

RESULTS

In the table 1, it shows both these records and Farrell [2] experimental data.

Table 1: Flame travel times, mean combustion speeds (MCS) and peak burning velocities (PBV) [2] for several fuels

i	Fuel	c_i	std err	Stat t	P-value	MCS	PBV
1	cyclopentane	9,74	0,23	41,8	4,4E-68	8,42	0,78
2	mesitylene	12,00	0,22	53,7	3,5E-79	6,83	0,56
3	cumene	10,03	0,24	41,7	5,0E-68	8,17	0,77
4	ethylbenzene	10,11	0,23	43,6	5,4E-70	8,11	0,77
5	toluene	10,22	0,24	42,7	4,6E-69	8,02	0,68
6	1-hexeno	9,22	0,24	38,3	2,5E-64	8,89	0,84
7	isooctane	10,56	0,23	45,9	3,3E-72	7,76	0,68
8	2,3-dimethylbutane	10,16	0,23	43,6	5,9E-70	8,07	
9	methylcyclohexane	10,25	0,25	40,3	1,7E-66	8,00	0,71
10	ethanol	9,89	0,24	41,1	2,1E-67	8,29	0,87

The standard deviations of the c_i values for each hydrocarbon evaluated in this work are one order of magnitude lower than their average value, thus c_i is a statistically significant parameter that represents the amount of flame travel time attributable to the fuel chemical properties.

The Figure 3 shows the results in graphical form.

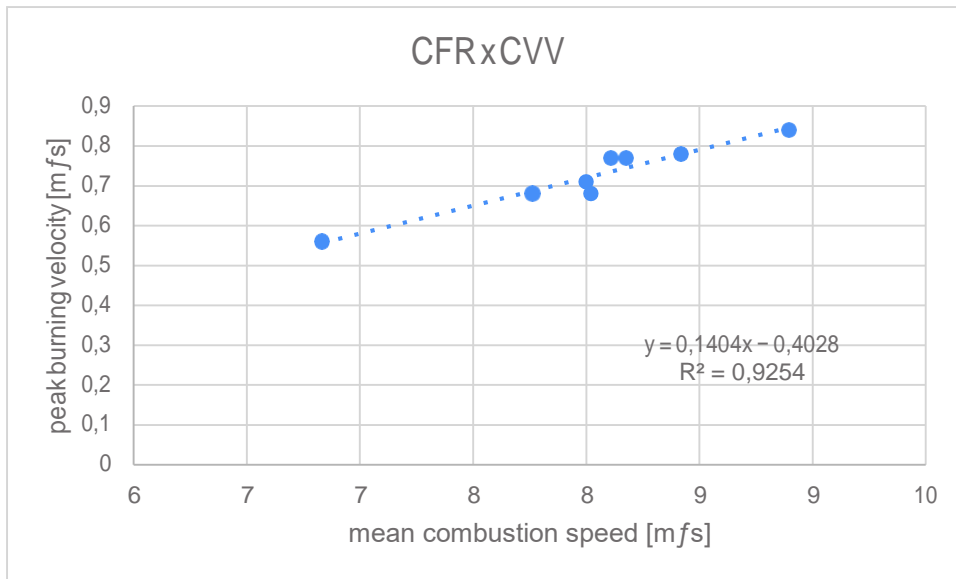


Figure 3: Mean combustion speed vs Peak burning velocities for several fuels.

Flame travel times measured by the CFR engine correlate to peak burning velocities measured by the constant volume vessel method, as shown by Fig. 3.

The Figure 4 compares mean combustion speed experimental data to the values predicted by eq. (1), showing the difference (dif) from both.

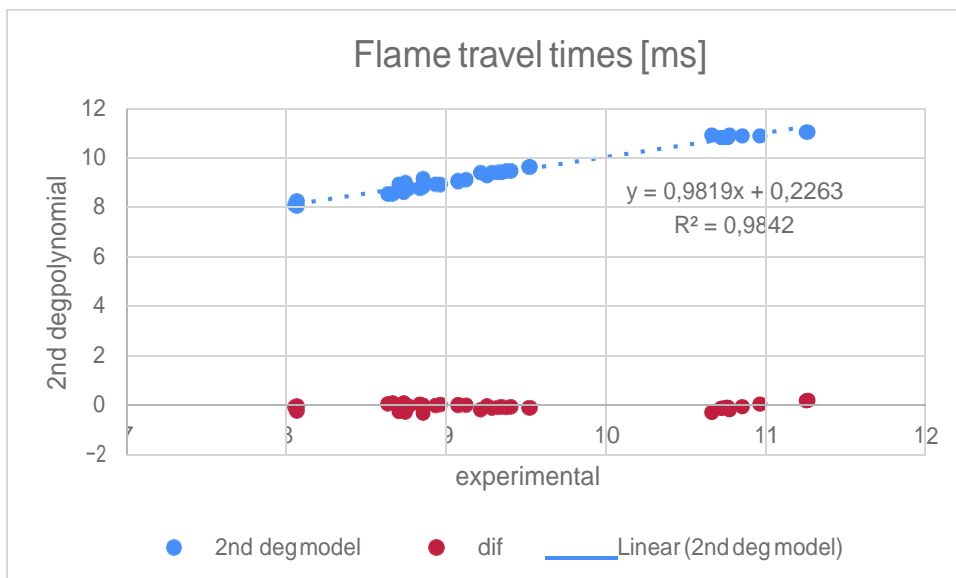


Figure 4: Flame travel times: Experimental data vs Values predicted by eq. (1).

CONCLUSIONS

Flame travel times measured by Dalavia's method on the CFR engine were found to correlate to peak burning velocities measured by Farrell [2] using the constant volume vessel method for ten hydrocarbons tested in this work. The modified CFR engine was found to be an effective tool to determine burning velocities.

It was not possible to evaluate all the hydrocarbons studied by Farrell [2], due to availability issues. Limitations in CFR operation time and sample volumes did not allow evaluation of hydrocarbon flame speeds at different compression and air fuel ratios. A more extensive study would yield a larger amount of data, making it possible to fit a more complex equation than (1) to the experimental results.

Some scatter was found in flame travel times data, which may be attributed to the ionization sensor failing to detect all the flame fronts arriving at the cylinder wall, and the timer design, which lacked means to cope with this situation. A more elaborated timer should improve data accuracy.

REFERENCES

- [1] Dalávia, D; Santos, D.; Buboli, H. C.; Bortolini, M.; Bassani, I. A. **Modifications in CFR Engine in Order to Measure Overall Burning Time**. SAE Paper 2010-36-0119P
- [2] Farrell, J. T.; Johnston, R. J.; Androulakis, I. P. **Molecular Structure Effects On Laminar Burning Velocities At Elevated Temperature And Pressure**. SAE Paper 2004-01-2936
- [3] Guibet, J. C.; Martin, B. *Carburants et Moteurs*. Éditions Technip, Paris, 1975.
- [4] Heywood, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. McGraw-Hill, 1988.
- [5] Lenz, H. P. **Mixture Formation in Spark-Ignition Engines**. Springer-Verlag, 1992.



24th COBEM - 2017



24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering
December 3-8, 2017, Curitiba, PR, Brazil

COBEM-2017-2376

COMPENSATION OF THE ENGINE INDICATING PRESSURE SIGNAL DISTORTION PRODUCED BY A FIBER-OPTIC SENSOR

Dinarte Santos

Petrobras - REFAP, Brazil

Federal University of Technology - Parana, Department of Mechanical Engineering, Brazil

dinarte47@yahoo.com.br

Irionson Antônio Bassani

Pontifical Catholic University of Parana, Department of Mechanical Engineering, Brazil

irionson.bassani@pucpr.br

José Antonio Velásquez

Federal University of Technology - Parana, Department of Mechanical Engineering, Brazil

velasquez@utfpr.edu.br

Abstract. *This article describes the development of a procedure that allows compensating the signal distortion of the in-cylinder pressure, as measured with a fiber-optic pressure sensor. The corrective procedure is based on a comparison of experimental pressure data with the corresponding simulated results given by a thermodynamic model, which allows calculating the working cycle of a spark ignition engine, including the compression, combustion-expansion, as well as the exhaust and intake processes. This computational model takes into account the finite duration of the combustion process, the heat transfer between the working fluid and cylinder walls, and the mass flow through the intake and exhaust valves. Additionally, the correlation proposed by Wiebe was used to represent the combustion heat release. The model was initially applied for simulating the motored operation of a single-cylinder, variable compression-ratio CFR engine. Afterwards, results of this simulation as well as experimental data were used to calculate the parameters of a second order high-pass filter model, which was used to represent the behavior of the fiber-optic pressure sensor. Corrected in-cylinder pressure data measured on the CFR engine during its fired operation were, then, employed in order to validate the data treatment procedure.*

Keywords: *Compensation of measurement signal distortion; Fiber-optic pressure sensor; Engine indicating measurements; Two-zone combustion model; Variable compression ratio CFR engine.*

1. INTRODUCTION

Engine indicating includes the measurement of instantaneous in-cylinder pressure, the determination of the top dead centre (TDC) and the measurement of the instantaneous crank angle. These measurements are fundamental for engine combustion diagnosis and for indicated work calculation. In engine combustion diagnosis, the apparent heat release rate and the combustion reaction extent are the most useful quantities obtainable from engine indicating data (Bueno *et al.*, 2012). The apparent heat release rate is calculated by computing the amount of fuel chemical energy release necessary to obtain the experimentally observed pressure, while the combustion reaction extent is evaluated through the released fraction of the total fuel chemical energy. Heat release analysis is often complemented using optical techniques and its utilization as a diagnostic tool covers a wide range of objectives, including the development of new combustion systems, the analysis of the performance of a newly formulated fuel, the validation of mathematical models for engine simulation and the study of new strategies for fuel supplying into the engine.

The analysis of the processes occurring in the cylinder of internal combustion engines requires pressure transducers with high specifications regarding linearity, frequency response and resistance to thermal solicitations. Studies comparing transducers available at the end of 1960 decade (see for example Brown, 1967) found that those having piezoelectric crystals as measuring elements exhibited better tolerance to thermal solicitations than those based on strain gauges. By this reason, piezoelectric transducers eventually spread to measure the in-cylinder pressure, while sensors based on strain gauges (metal or piezo-resistive) were preferably used in measurements where the thermal solicitations are modest, such as pressure measuring in the fuel injection line and in the intake manifold. However, although piezoelectric transducers

are capable of maintaining high characteristics in frequency response and linearity over a wide range of pressures, drawbacks related to instability of the baseline, low intensity of output signal, high electromagnetic interference and, mainly, the fact that they are unacceptably expensive are frequently claimed. This way, their use in production engines is considered prohibitive.

In contrast, fiber-optic pressure sensors exhibit very low cost, thus becoming prime candidates for use in automotive production engines (Włodarczyk *et al.*, 1998). Due to its reduced dimensions, these sensors can be combined with existing engine components such as ignition spark plugs, fuel injectors, or glow plugs in order to minimize total installation and operational cost. Such an embedded sensor does not require a separate access point into the engine and the device that the sensor is integrated with can be conventionally installed. No additional cable or connector is needed since the pressure sensor information is sent via the existing cable and connector (Włodarczyk, 2000).

In the present work a fiber-optic pressure sensor Optrand D312A8-QA was used for engine indicating and a signal treatment procedure was developed in order to compensate the distortion stemming from its reduced frequency response.

2. DEVELOPMENT OF THE SIMULATION MODEL

A mathematical model was developed from mass and energy conservation principles written for the control volume shown in Fig. 1. The model development methodology was based on the work authored by Stiesch (2006) and follows these steps:

- Definition of the system (through the identification of its boundaries) and determination of both the relevant surroundings as well as the mass and energy interactions between the system and surroundings;
- Mass and energy accounting for the system;
- Description of the mass and energy flows, based on physical laws;
- Model simplification, neglecting secondary influences;
- Numerical integration of the differential equation set;
- Plotting the p - V diagram from the complete cycle simulation results;
- Validation of the model by comparing simulated results with experimental data.

A four-stroke engine cycle comprises admission, compression, expansion, and exhaust. Combustion takes place during the final part of the compression and the initial part of the expansion strokes. In order to represent this process, a two zone thermodynamic model was used, while for the rest of the cycle a single zone model was employed. These models consist of a set of differential equations based on the laws of mass and energy conservation and on the ideal gases law. When developing the mathematical model, calculation procedures for the following aspects were included: (i) Thermodynamic properties of the working fluid (unburned and burned gases); (ii) Equilibrium composition of the combustion products; (iii) Rate of heat transfer to the cylinder walls; (iv) Fuel burning rate, as described by the Wiebe correlation. In order to simplify the calculation of the combustion products composition, the number of chemical species present therein was limited to twelve, namely H, He, N, H₂, OH, CO, NO, O₂, H₂O, CO₂, N₂, Ar; and it was considered that these species are in full thermodynamic equilibrium (Olikara and Borman, 1975). Consequently, the effects of temperature gradients, pressure waves, non-equilibrium compositions, fuel atomization and vaporization are all ignored (Krieger and Borman, 1966).

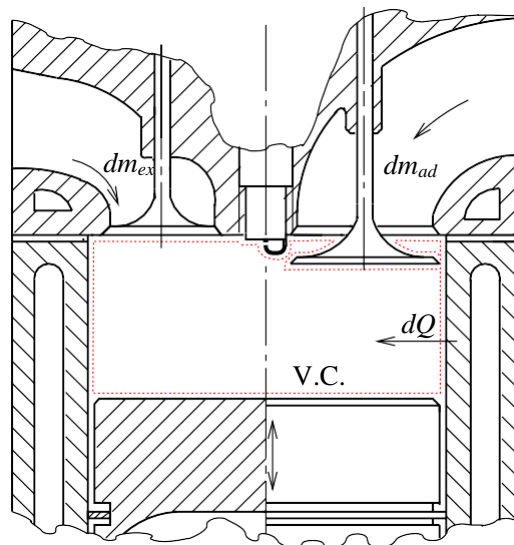


Figure 1. Control volume for in-cylinder processes analysis.

The heat transfer rate between the gases and cylinder walls is assumed uniform across each of the wall surfaces (Annand, 1963) and was computed as the product of the instantaneous cylinder area, the instantaneous temperature difference between the gases and walls, and the convection coefficient. The instantaneous area of the cylinder walls was calculated from their geometry and from the kinematics of the crank-rod mechanism, assuming that the crankshaft angular speed $\dot{\theta}$ is constant and neglecting the effects of torsional vibrations due to both the engine torque pulsing character and the flywheel finite moment of inertia. This allows determining the angular position of the crankshaft $\theta(t)$ through the expression $\theta(t) = \dot{\theta} \cdot t$ instead of using Eq. (1), which allows for an additional simplification of the model.

$$\theta(t) = \dot{\theta} \cdot t \tag{1}$$

The convection coefficient was computed from Woschni's formula, which is an empirical function of cylinder geometric parameters and piston average speed (Woschni, 1967). Additionally, fuel burning rate was computed by Wiebe's formula, an empirical correlation with three adjustable parameters, which avoids the need for computing flame area and volume, thus further simplifying the mathematical model (Heywood, 1989). Specific enthalpy, specific internal energy and specific heats of each chemical species present in the working fluids were computed by Shomate's polynomials (Linstrom and Mallard, 2015).

The cylinder head, piston and valves are assumed all rigid, neglecting any deformations caused by inertial forces, pressure, or thermal expansion. The cylinder volume displacements due to valve stem movements are considered negligible. This hypothesis is justified because during the compression and expansion times the valves are closed, therefore immobile, and during the inlet and exhaust strokes, when they are open, the cylinder pressure variations are small. Thus, the effects of any moving parts deflections or valve movements on the volume of the cylinder are neglected. These hypotheses allow the determination of cylinder areas and volumes, depending only on geometric parameters of the cylinder and kinematic parameters of crank-rod mechanism. Both the gaskets and the valves are assumed perfect sealants, i.e., zero gas leakage or blow-by through the ring gaps, piston and cylinder wall clearance, or valve seating surfaces is assumed. Therefore, the mass of the gases inside the cylinder gases can be assumed constant, as long as the inlet and exhaust valves are both closed.

The above assumptions lead to a model describing the rates of change of the in-cylinder pressure (dp/dt) as well as of the temperatures of unburned and burned zones (dT_u/dt and dT_b/dt):

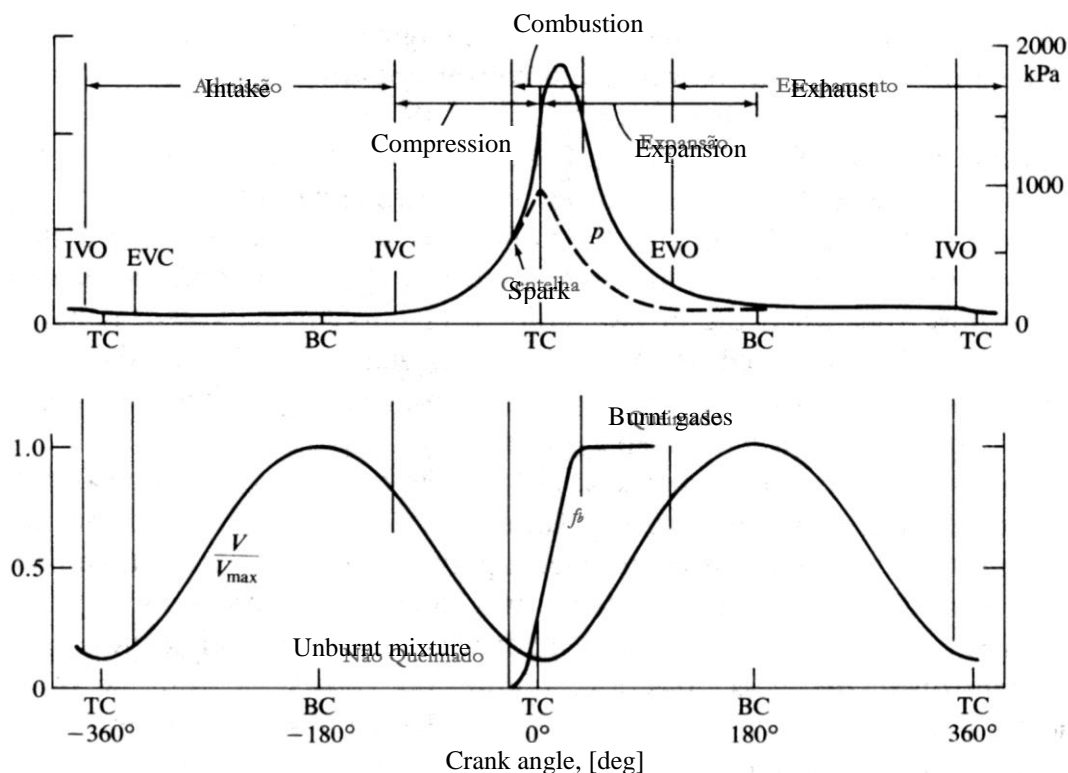


Figure 2: Pressure, volume and burnt mass fraction profiles as a function of crank angle (Heywood, 1988).

$$A \cdot \begin{bmatrix} dp/dt \\ dT_u/dt \\ dT_b/dt \end{bmatrix} = B \quad (2)$$

where A is a third order square matrix whose elements are functions of the cylinder gases thermodynamic state, while B is a column vector whose elements are functions of the rate of heat transfer to cylinder walls, of the rate of cylinder volume change and of the combustion burning rate. Numerical integration of dp/dt , dT_u/dt and dT_b/dt requires initial values of in-cylinder pressure and temperature. Figure 2 shows the pressure, volume and burned mass fraction profiles, as a function of the crankshaft angular position.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Intake and exhaust valve discharge coefficients were measured in a flow bench and a polynomial function was fitted to experimental data. These polynomials were used in the computational model in order to obtain intake and exhaust mass flow rates. Valve lift curves were measured while turning the engine crankshaft by hand, and a Fourier series was fitted to represent these curves. Both the Fourier series and the polynomial function were used in the simulation model to compute mass flow through the valves. In addition, experimental pressure curves and classic $p-V$ diagrams were obtained for the Waukesha CFR engine under both motored and fired working conditions. In order to measure in-cylinder pressure, a fiber-optic pressure sensor Optrand D312A8-QA and a digital storage oscilloscope were used.

Figure 3 compares raw pressure experimental data with simulation results. As can be seen in this figure, the experimental pressure data profile differs significantly from the simulation results. Throughout the intake stroke, the experimental pressure is higher than during the exhaust stroke. In this way the air would flow against the differential pressure, which has no physical realism. The pressure inside the cylinder should be slightly below atmospheric during the intake stroke to allow the air entering into it. In addition, the data plot shows a hysteresis loop during the compression and expansion strokes. This loop would be possible if there were a strong heat exchange between the air and the cylinder walls, or a systematic error in readings of the crankshaft angular position, or even in the case of a the pressure sensor signal distortion. The air to wall heat transfer coefficient is not high (Woschni, 1967), which rules out the first possibility. A systematic error in the readings of the crankshaft angular position was discarded after checking it with a stroboscopic timing light. Thus, the disagreement is mostly due to pressure sensor response low frequency limitation, and the experimental pressure data must be corrected before compared with the simulation results.

There was no instrument available to measure the pressure sensor frequency response, which could be inverted to compensate the experimental raw data distortion, so the alternative procedure of fitting experimental data to simulation

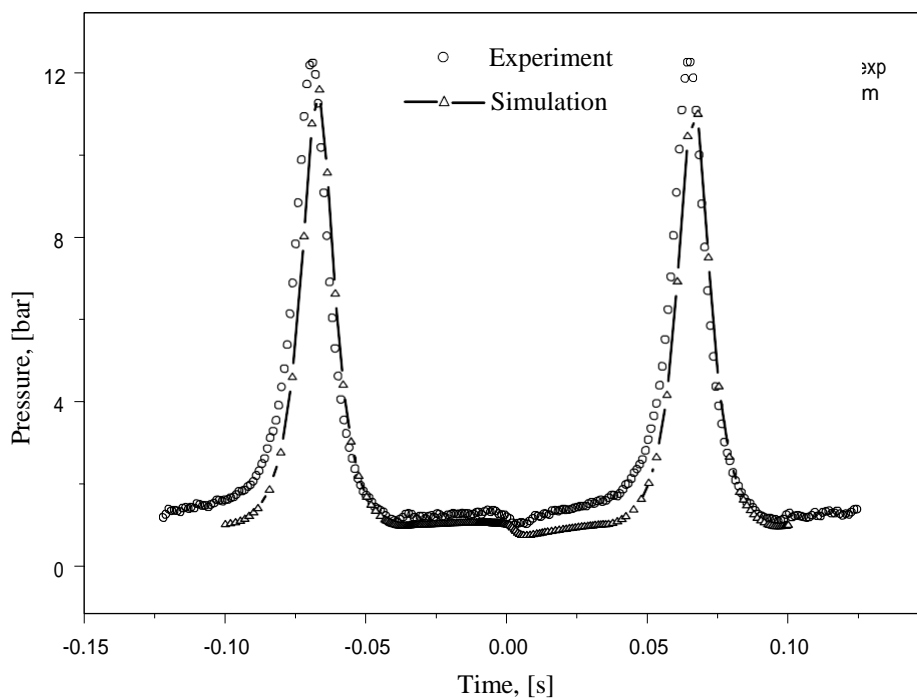


Figure 3: Comparison between raw experimental pressure data and simulation results.

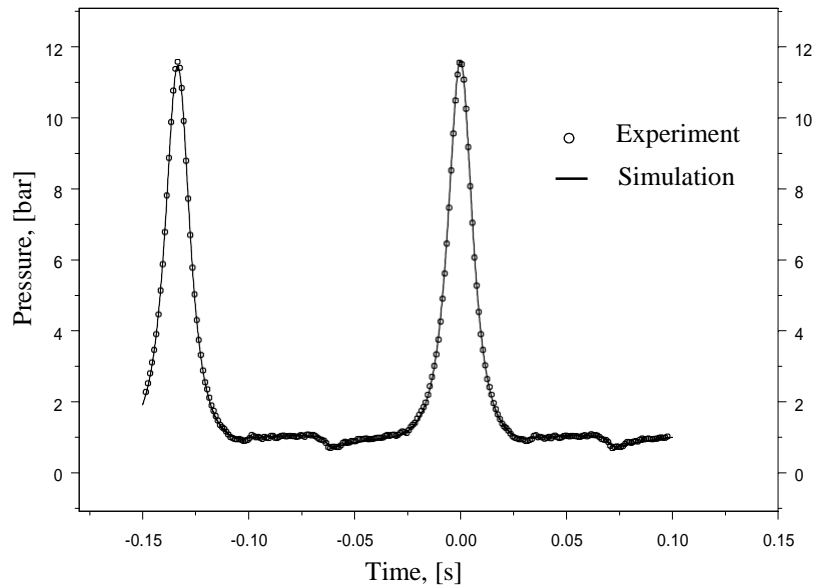


Figure 4: Comparison of simulation results with experimental data after signal treatment (motored engine).

results was used. The parameters of a parametric physical model describing the sensor frequency response were adjusted to minimize the sum of the squared differences between the simulation results and the experimental data. A second order, high-pass filter model was adopted, which had as its parameters the pressure sensor damping coefficient, natural frequency, sensitivity and zero. The filter output provided the Fourier transform coefficients of the corrected pressure data in the time domain and the corrected experimental pressure data were obtained by applying the inverse Fourier transform to these coefficients. These corrected data were then compared with the results of the simulation and the sum of the quadratic differences was minimized using Newton's method. This way, the damping coefficient, natural frequency, sensitivity and zero parameters in the sensor's physical model were determined.

Figure 4 compares the simulation results with corrected experimental pressure data, as functions of time, while Figure 5 shows a p - V diagram plotted from simulated and corrected experimental data. As can be seen in these figures, there is no significant differences and the quality of fitting is evident.

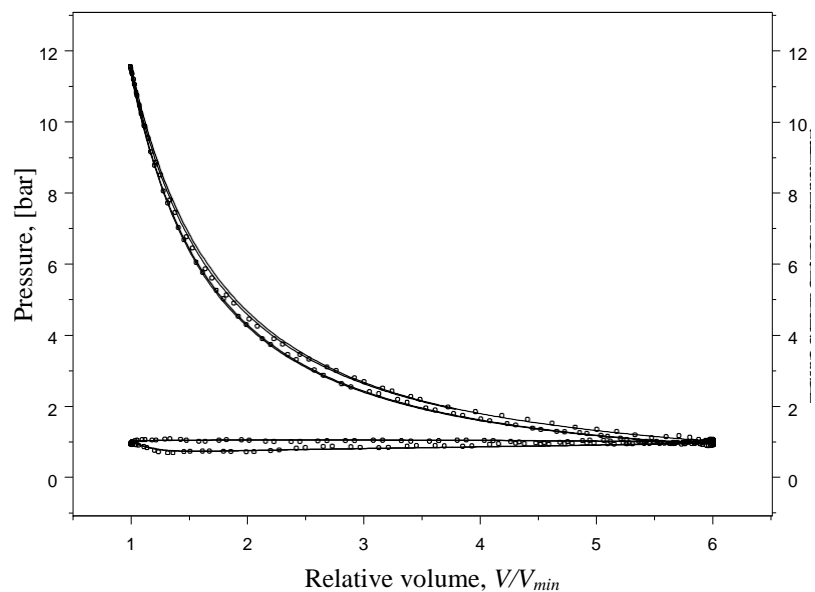


Figure 5. Comparison of simulated and compensated experimental data (motored CFR engine, 6:1 compression ratio).

The in-cylinder pressure and volume data were measured under fired operation with the CFR engine fueled by a stoichiometric mixture of isooctane and atmospheric air. Figure 6 shows the measured raw data. It can be seen in this figure that pressure behavior looks as is typical for an internal combustion engine. During compression, when intake and exhaust valves are closed, pressure rises while volume is being reduced. After the beginning of combustion the cylinder pressure reaches a peak value and then falls as expansion takes place. Pressure peak values as well as the rates of pressure rising and falling are higher than under motored operation conditions (shown in Fig. 3). However, as it can be noted in the region highlighted with a red ellipse, during the initial stage of the intake stroke the in-cylinder pressure is greater than in the final stage of the exhaust process, which is inconsistent with the expected behavior, thus revealing the distortion of the measured pressure signal.

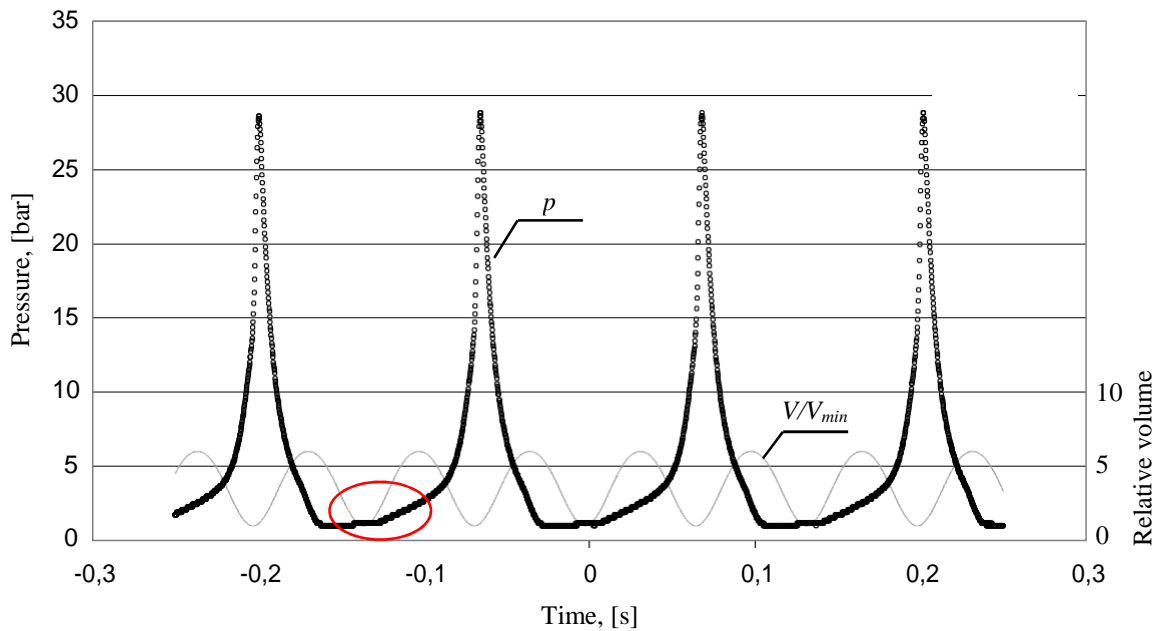


Figure 6: Raw experimental pressure and relative cylinder volume data as functions of time.

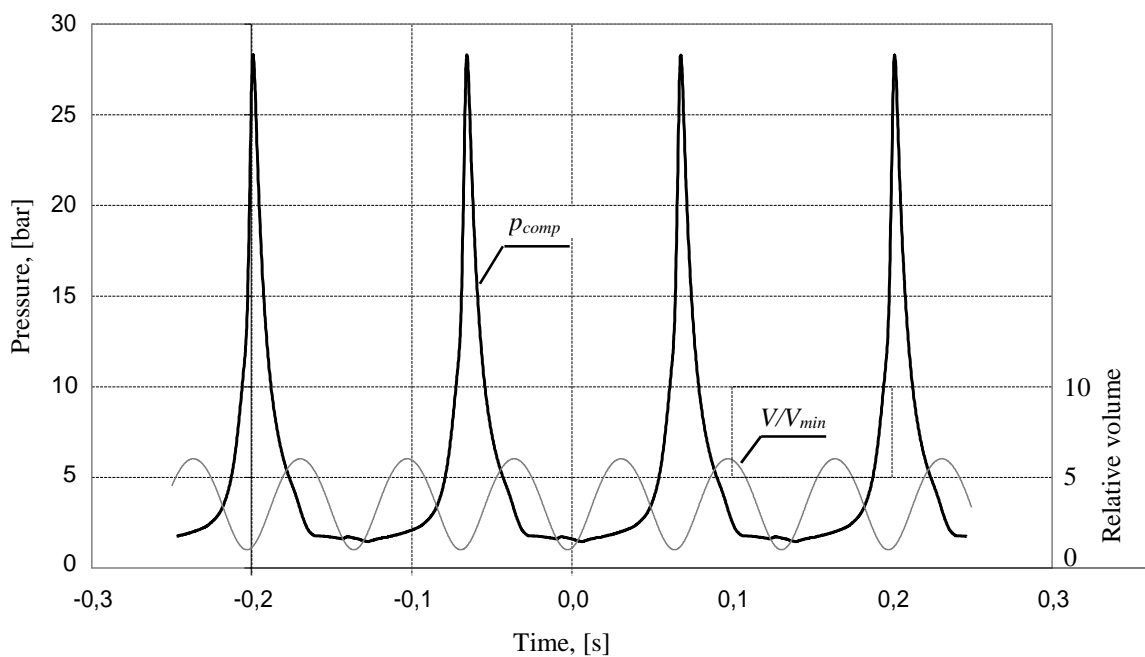


Figure 7: Compensated experimental pressure and relative volume profiles.

Figure 7 shows both compensated experimental pressure data and relative cylinder volume as functions of time. Compensation affects mostly the experimental pressure data during the intake, as well as at the end of the expansion and exhaust strokes. Figure 8 shows the validation of the corrective procedure by comparing simulation results with experimental data averaged over 128 engine cycles, along four complete simulated engine cycles. The cylinder pressure is higher throughout the first than in the remaining cycles, because there are no residual gases in the cylinder at the start of engine operation. From the second simulated cycle and on, both profiles nearly overlap.

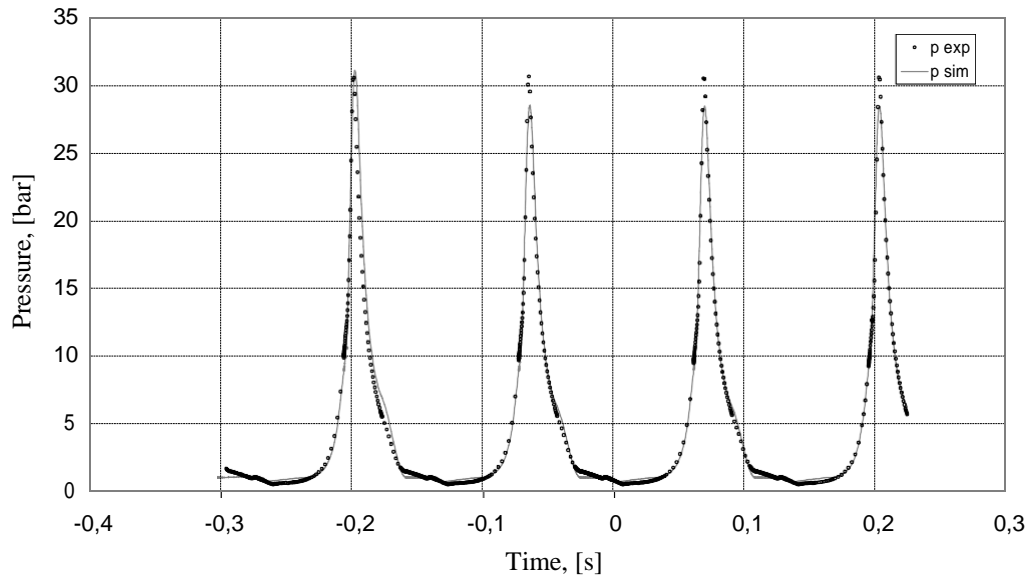


Figure 8: Comparison between simulation results and compensated experimental cylinder pressure data.

Figure 9 shows the p - V diagram for the operation under fired conditions. The internal area of the first simulated cycle area is larger than the areas of the subsequent ones. This is due to the absence of residual gases at the beginning of the simulation. From the second cycle and on, the simulation results nearly overlap the experimental data.

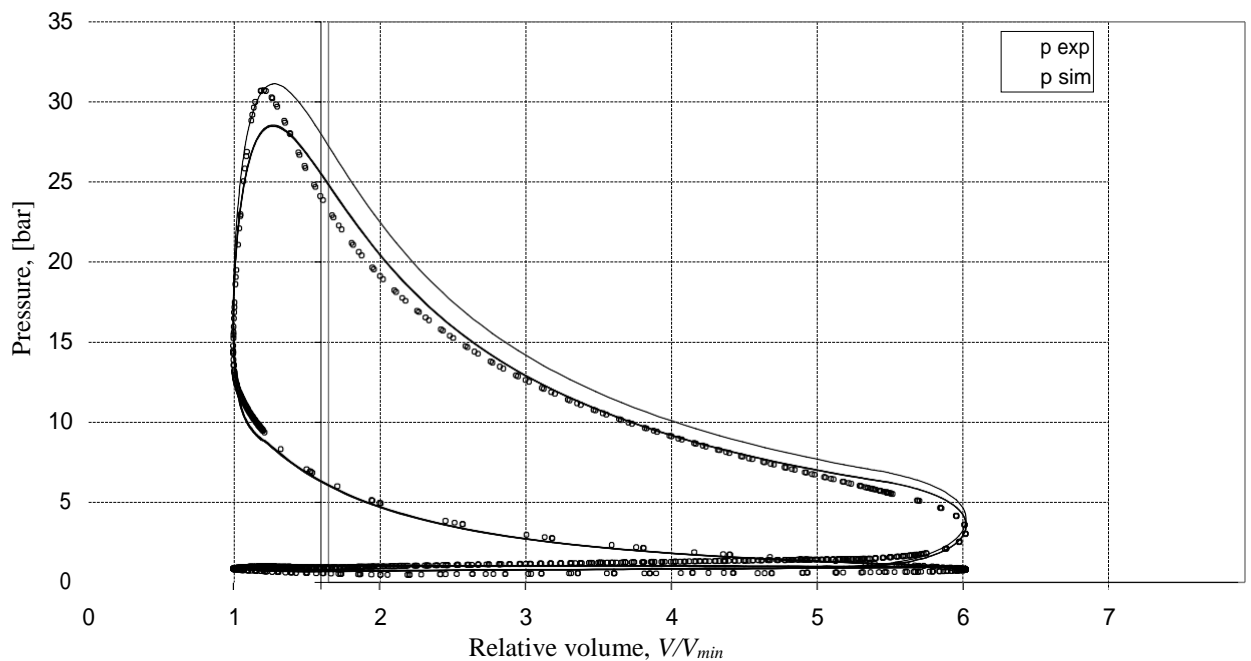


Figure 9: CFR engine p - V diagram.

The agreement between the diagrams is good over most of the cycle, roughly validating the thermodynamic model. The simulation model reproduces the experimental data accurately along the exhaust process (starting from the bottom dead center - BDC) as well as along the intake and the compression strokes (until ignition takes place). This confirms that the compensation of the sensor frequency response was able to make these processes of the simulated and experimental p - V diagrams overlap and that the single zone exhaust, intake and compression model is accurate. However, experimental pressure data and simulated results differ during the combustion process. The experimental pressure data begin to rise sooner after ignition, reaches a higher peak and decreases faster than the simulation results. As the sensor frequency compensation was not able to make the experimental and simulated diagrams agree during the combustion section but elsewhere the compensation was effective, the possibility of error due to faulty sensor compensation is discarded, and the possibility of error introduced by inaccurate combustion model parameters remains to be analyzed.

4. CONCLUSIONS

A two-zone combustion model was developed to represent the CFR engine cycle and experimental pressure data were collected on this engine under motored and fired operation. It was found that the experimental raw data needed a treatment to compensate for errors due to frequency response distortion inherent to the pressure sensor, which acted as a high-pass filter. Then, experimental data were treated for noise reduction and a correction procedure was developed. This correction procedure consisted of applying a second order inverse response filter in the frequency domain to the Fourier transform coefficients a_i and b_i , which were obtained by applying the Fourier transform to the digitally acquired pressure data. After correction, the simulation results were found to be in good agreement with the experimental data. However, fitting quality was better for motored than for fired operation conditions. Further work is needed to improve determination of filter parameters model that allow better fitting for fired operation conditions.

5. REFERENCES

- Annand W. J. D. (1963). "Heat transfer in cylinders of reciprocating internal combustion engines". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 177(36) pp. 973-990.
- Brown W. L. (1967). "Methods for evaluating requirements and errors in cylinder pressure measurement". *SAE Paper 670008*.
- Bueno A. V., Velásquez J. A. and Milanez L. F. (2012). "Internal Combustion Engine Indicating Measurements". In: Haq Z. (Ed.), *Applied Measurement Systems*, InTech, DOI: 10.5772/37889. Available from: <https://www.intechopen.com/books/applied-measurement-systems/internal-combustion-engine-indicating-measurements>
- Heywood J. B. (1989). *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill, New York.
- Krieger R. B. and Borman G. L. (1966). "The computation of apparent heat release for internal combustion engines". *ASME paper 66-WA/DGP-4*.
- Linstrom P. J. and Mallard W. G. (2015). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, [doi:10.18434/T4D303](https://doi.org/10.18434/T4D303), (accessed in July, 2015).
- Olikara C. and Borman G. L. (1975). "A computer program for calculating properties of equilibrium combustion products with some applications to I. C. engines". *SAE paper 750468*.
- Stiesch, G. (2006). *Simulating Combustion*. Springer, Berlin.
- Włodarczyk M. T. (2000). "Long-life fiber-optic pressure sensors for control and monitoring of combustion engines". In: Krüger S., Gessner W. (Eds.), *Advanced Microsystems for Automotive Applications*. VDI-Buch. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Włodarczyk M.T., Poorman T., Xia L., Arnold J. and Coleman T. (1998). "In-cylinder fiber-optic pressure sensors for monitoring and control of diesel engines". *SAE Technical Paper 981913*. <https://doi.org/10.4271/981913>
- Woschni G. (1967). "A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine". *SAE Transactions 670931*, pp. 3065-3082.

6. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.