

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO TEÓRICO DA FORMAÇÃO DE FULIGEM NA COMBUSTÃO DO N-HEPTANO

por

Otávio de Oliveira Pinto

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, junho de 2013

ESTUDO TEÓRICO DA FORMAÇÃO DE FULIGEM NA COMBUSTÃO DO N-HEPTANO

por

Otávio de Oliveira Pinto

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof.^a Dr.^a Thamy Cristina Hayashi
Coordenadora do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: **Ciências Térmicas**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira

Co-orientador: Leonardo Zimmer

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Jorge Rodolfo Silva Zabadal

Prof. Dr. Francis Henrique Ramos França

Prof.^a Dr.^a Thamy Cristina Hayashi

Porto Alegre, 21 de junho de 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao ilustríssimo Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira, pela cordial e prestativa forma de orientar esse trabalho, sempre presente nos momentos de dúvidas.

Ao doutorando e amigo Leonardo Zimmer, com grandioso mérito, pela dedicação e empenho no auxílio direto à edificação do presente trabalho.

Ao engenheiro e amigo Cristian Nunes, pelo apoio prestado e pelas explicações que auxiliaram no entendimento de alguns pontos críticos desse estudo.

Aos meus pais Ricardo e Adriana, por me manterem firme e sóbrio na busca pela realização desse feito.

À minha namorada, Stephanie Scalco, pelos momentos de carinho e afeto que me confortaram nos momentos mais difíceis.

À família, aos amigos e colegas que fizeram desse período uma inesquecível experiência que valeu a pena de ser vivida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de compartilhar experiências e usufruir dos conhecimentos de um dos maiores centros de educação do país.

PINTO, O. O. **Estudo Teórico da Formação de Fuligem na Combustão do N-heptano.** 2013. 20. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RESUMO

A fuligem é um dos maiores poluentes produzidos em processos de combustão mal controlados, podendo causar problemas como danos ambientais, doenças respiratórias e mau funcionamento de componentes mecânicos. O presente estudo teórico consiste na elaboração de um modelo simplificado de dois passos para o processo de formação de fuligem na combustão do n-heptano. A modelagem é feita através de um Reator de Mistura Perfeita (PSR). O trabalho avaliou a formação de fuligem em função de determinados parâmetros de combustão relevantes (Razão de Mistura, Tempo de Residência e Recirculação dos Gases de Exaustão), sendo que os resultados foram satisfatórios em termos qualitativos. Porém, o ajuste de parâmetros semi-empíricos, como fatores pré-exponenciais, e realização de testes experimentais serão necessários para permitir posteriores validação e calibração do modelo.

PALAVRAS-CHAVE: Formação de Fuligem, Modelo de Dois Passos, N-heptano, PSR,

PINTO, O. O. **Theoretical Study of Soot Formation in N-Heptane Combustion Process.** 2013. 20. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

ABSTRACT

Soot particles are one of the most important pollutants produced in poorly controlled combustion processes and can cause problems as environmental damage, respiratory diseases and malfunctions of thermo-mechanical devices. This theoretical study is based on a simplified two-step model for the soot formation process in the combustion of n-heptane. The model is based on a Perfect Stirred Reactor (PSR). The effect of some relevant combustion parameters (Equivalence Ratio, Residence Time and EGR) on the soot formation was evaluated and the results were qualitatively satisfactory. However, adjustment of semi-empirical parameters, as pre-exponential factor, and experimental testing will be needed to allow further validation and calibration of the model.

KEYWORDS: Soot Particles, Model, N-heptane, PSR

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 – Representação esquemática do reator de mistura perfeita (PSR) | 2 |
| Figura 3.2 – Diagrama esquemático do processo de formação de fuligem | 3 |
| Figura 4.1 – Frações mássicas das espécies no reator e (b) relação entre temperatura de reação e vazão mássica, considerando as condições internas de um PSR na combustão do etano (C ₂ H ₆)..... | 7 |
| Figura 5.1 – Comportamento da fração de escoamento de fuligem gerada na combustão do n-heptano para diferentes razões de mistura, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s | 8 |
| Figura 5.2 – Comportamento da fração volumétrica e da densidade molar de partículas de fuligem de acordo com a variação da razão de mistura, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s..... | 9 |
| Figura 5.3 – Comportamento da fração mássica de fuligem no PSR em função da razão de mistura, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s | 9 |
| Figura 5.4 – Comportamento da fração de escoamento de fuligem gerada na combustão do n-heptano em função do tempo de residência da reação, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$) | 10 |
| Figura 5.5 – Vazões mássicas de fuligem em função do tempo de residência da reação, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$) | 11 |
| Figura 5.6 – Comportamento da fração volumétrica e da densidade molar de partículas de fuligem de acordo com a variação do tempo de residência, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$). | 11 |
| Figura 5.7 – Comportamento da fração mássica de fuligem no PSR em função do tempo de residência da reação, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$)..... | 12 |
| Figura 5.8 – Comportamento da fração de escoamento de fuligem gerada na combustão do n-heptano em função da taxa de EGR, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s e razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$) | 12 |
| Figura 5.9 – Comportamento da fração volumétrica e da densidade molar de partículas de fuligem de acordo com a variação da taxa de EGR, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s e razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$) | 13 |
| Figura 5.10 – Comportamento da fração mássica de fuligem no PSR em função da taxa de EGR, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s e razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$)..... | 13 |

LISTA DE SÍMBOLOS

\dot{m} - Vazão mássica da mistura [kg/s]
 Y - Fração mássica [adimensional]
 h - Entalpia [kJ/kg]
 \dot{Q}_{vc} - Taxa de calor na fronteira do volume de controle [kJ/s]
 T - Temperatura de reação [K]
 P - Pressão interna no reator [kPa]
 V - Volume do reator [m³]
 M - Massa molar [kg/kmol]
 m - Massa [kg]
 $\dot{\omega}$ - Taxa de reação [kmol/m³s]
 $\dot{\omega}_{comb}$ - Taxa de reação do combustível [kmol/m³s]
 $\dot{\omega}_{NSC}$ - Taxa de reação para a oxidação de fuligem pelo modelo de NSC [mol/cm³s]
 R_u - Constante universal dos gases [kJ/kmol.K]
 k - Coeficiente cinético de reação
 τ - Tempo de residência [s]
 ρ - Massa específica [kg/m³]
 $\dot{m}_{f,form}$ - Taxa de formação de fuligem [g/s]
 $\dot{m}_{f,oxid}$ - Taxa de oxidação de fuligem [g/s]
 \dot{m}_f - Taxa de geração de fuligem [g/s]
 A_f - Fator pré-exponencial de formação de fuligem [s⁻¹]
 m_{comb} - Massa de combustível no reator [g]
 p - Fator de ajuste de pressão [adimensional]
 E_f - Energia de ativação para a formação de fuligem [J/mol]
 x - Fração de sítios de oxidação de fuligem pelo modelo de NSC [adimensional]
 m_f - Massa de fuligem formada [g]
 ρ_f - Massa específica do particulado de fuligem [g/cm³]
 D_f - Diâmetro do particulado de fuligem [cm]
 p_{O_2} - Pressão parcial de O₂ [atm]
 $\dot{m}_{comb,e}$ - Taxa mássica de combustível nos reagentes [kg/s]
 f_f - Fração de escoamento de fuligem [g/kg_{comb,e}]
 f_V - Fração volumétrica de fuligem [adimensional]
 N - densidade molar de partículas de fuligem [kmol⁻¹]
 (A/C) - Relação ar/combustível [adimensional]
 Φ - Razão de mistura [adimensional]
 R_{EGR} - Taxa de recirculação dos gases da exaustão [adimensional]
 d - Diâmetro do PSR [m]

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 1 |
| 2.1. ESTUDOS PRÉVIOS DE FULIGEM POR MODELAGEM NUMÉRICA | 1 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 2 |
| 3.1. REATOR DE MISTURA PERFEITA (PSR)..... | 2 |
| 3.2. FORMAÇÃO E OXIDAÇÃO DE FULIGEM | 3 |
| 3.3. RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA OU MISTURA..... | 5 |
| 3.4. RECIRCULAÇÃO DOS GASES DA EXAUSTÃO | 6 |
| 4. METODOLOGIA | 6 |
| 4.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DO MODELO..... | 6 |
| 4.2. MECANISMOS DE REAÇÃO | 7 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 8 |
| 5.1. RELAÇÃO ENTRE RAZÃO DE MISTURA E FULIGEM | 8 |
| 5.2. EFEITO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NA GERAÇÃO DE FULIGEM | 10 |
| 5.3. RELAÇÃO ENTRE EGR E FULIGEM | 12 |
| 6. CONCLUSÕES | 14 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 14 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 14 |
| APÊNDICE I – CÓDIGO DO MODELO NUMÉRICO | 16 |

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas recentes apontaram a fuligem como o segundo maior poluente causador de mudanças climáticas, a frente do metano e perdendo apenas para o dióxido de carbono (PNUMA, 2013). Além disso, esse composto proveniente da combustão de componentes carbônicos pode causar danos à saúde em virtude de seu pequeno tamanho, podendo invadir e causar doenças nocivas ao sistema respiratório através dos chamados Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH) contidos nesses particulados nanométricos altamente tóxicos (Guimarães, 2004). A fuligem pode ser bastante nociva também quando se trata do desempenho de componentes mecânicos relacionados a processos de combustão. A deposição e o acúmulo de partículas carbônicas sólidas em câmaras de combustão de motores e turbinas, por exemplo, são as principais causas da diminuição da vida útil de cilindros e pás, respectivamente (Glassmann e Yetter, 2008). Além disso, a emissão de fuligem representa uma perda de energia por se tratar de combustível não queimado. Diante de tal contexto, se faz imprescindível a condução de estudos que gerem ferramentas capazes de estimar os níveis de produção de fuligem frente a um determinado processo de combustão com parâmetros definidos.

O objetivo desse estudo é analisar e estimar numericamente a geração de fuligem durante o processo de combustão do n-heptano (C_7H_{16}). O caso é abordado por meio do modelo de reator de mistura perfeita (PSR). Quanto ao estudo de fuligem, é considerado o modelo simplificado de dois passos (formação e oxidação). A Recirculação de Gases da Exaustão (EGR) também é considerada no modelo. Esse tipo de técnica visa a controlar a emissão de NOx, mas também impacta a produção de fuligem.

Sendo assim, o foco do presente trabalho é estudar o efeito de alguns parâmetros relevantes em processos de combustão como razão de mistura, tempo de residência e recirculação dos gases da exaustão na formação de fuligem.

Com esse modelo, será possível obter de maneira preliminar o comportamento qualitativo da geração de fuligem na combustão do C_7H_{16} , combustível com boa propensão à formação de fuligem em virtude de sua cadeia carbônica relativamente extensa, com mínimo custo computacional. Assim, tal ferramenta pode ser empregada como “ponto de partida” de estudos mais completos envolvendo tal fenômeno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ESTUDOS PRÉVIOS DE FULIGEM POR MODELAGEM NUMÉRICA

Durante as últimas cinco décadas, diversos pesquisadores investiram em tentativas direcionadas à modelagem do fenômeno da produção de fuligem em processos de combustão. A produção literária envolvendo o contexto de fuligem na combustão de combustíveis “pesados”, em especial o diesel, se mostra bastante extensa, sendo uma ótima diretriz para estudos nesse escopo.

Hiroyasu, 1985, desenvolveu um modelo simplificado de dois passos para avaliar as características da fuligem em motores a diesel, o qual considera um passo de formação, no qual a fuligem é diretamente relacionada às moléculas de vapor do combustível e um passo de oxidação, no qual a destruição das partículas de fuligem ocorre via ataque direto de moléculas de oxigênio. O modelo de Hiroyasu para a formação de fuligem já foi utilizado por inúmeros pesquisadores na área, essencialmente por possuir uma abordagem simples e relativamente consistente.

Um estudo mais recente proposto por Strik, 2010, consistiu na aplicação do modelo de Hiroyasu utilizando n-heptano como combustível na simulação de uma câmara de combustão automotiva. Esse modelo contou com a implementação da oxidação carbônica pelo modelo de Nagle Strickland-Constable (NSC), no qual é considerado semi-empiricamente o efeito de regiões oxidadas na superfície do particulado de fuligem. Assim como no presente trabalho, o modelo de Strik também considerou EGR e sua relação com os níveis de emissão de poluentes

como fuligem e NO_x , obtendo resultados coerentes em termos qualitativos. Patterson et al., 1994, empregou modelos semelhantes para avaliar as características de injeção do combustível na produção de poluentes.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. REATOR DE MISTURA PERFEITA (PSR)

Turns, 2000, apresenta a formulação de um PSR (Figura 3.1).

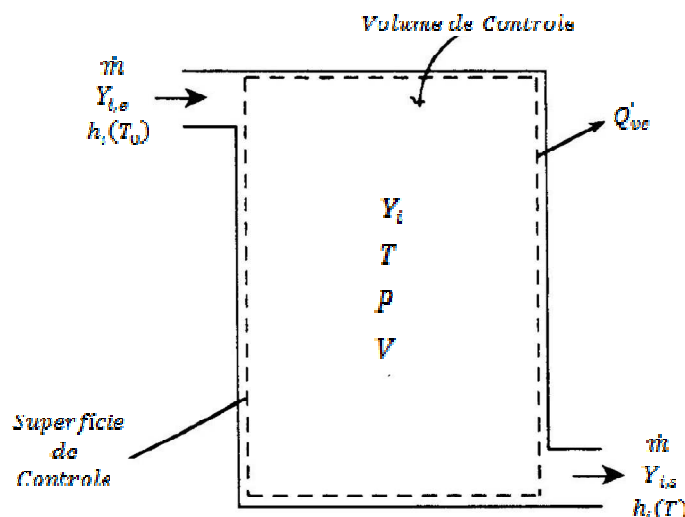


Figura 3.1—Representação esquemática do reator de mistura perfeita (PSR) [adaptado de Turns, 2000].

Na figura acima, \dot{m} representa a vazão mássica da mistura [kg/s], Y_i é a fração mássica para i espécies, h_i a entalpia para i espécies [kJ/kg], \dot{Q}_{vc} a taxa de calor [kJ/s] que cruza a fronteira do volume de controle ou superfície de controle (perda de calor), T a temperatura de reação [K], P a pressão interna no reator [kPa] e V o volume do reator [m³].

O modelo PSR considera que a mistura dentro do reator é intensa, de maneira que reagentes e produtos da combustão estão sempre perfeitamente misturados. Dessa forma, não existem gradientes de concentração nem gradientes de temperatura dentro do reator. O modelo também assume que o reator opera a pressão constante e tem um volume definido. A consequência da consideração de que todos os componentes químicos presentes se encontram perfeitamente misturados é que a energia consumida ou gerada é uniforme em qualquer região interna do volume. Além disso, a composição e temperatura de saída do reator são exatamente as mesmas encontradas dentro do volume de controle. As simplificações desse modelo o tornam interessante para o estudo de mecanismos cinéticos já que processos de transporte advectivo e difusivo não são importantes.

Assumindo que as reações ocorram em regime estacionário e que as perdas de calor na fronteira do volume de controle sejam desprezíveis, a conservação da massa de uma espécie química i e a conservação de energia no reator são dadas pelas equações a seguir:

$$\dot{\omega}_i M_i V + \dot{m}(Y_{i,e} - Y_{i,s}) = 0 \quad (3.1)$$

$$\sum_{i=1}^N Y_{i,s} h_i(T) - \sum_{i=1}^N Y_{i,e} h_i(T_0) = 0 \quad (3.2)$$

$$\sum_{i=1}^N Y_{i,e} = \sum_{i=1}^N Y_{i,s} = 1 \quad (3.3)$$

Na Equação (3.1), M_i é a massa molar [kg/kmol] para a espécie i , $\dot{\omega}_i$ é a taxa de reação (representa a produção ou o consumo) da espécie i [kmol/m³s], V é o volume e \dot{m} é o fluxo mássico total. Essa equação é escrita para as $N-1$ espécies químicas consideradas. Na equação (3.2), T_0 é a temperatura dos reagentes na entrada do reator [K] e h_i é a entalpia da espécie i . A equação (3.3) permite que uma das espécies possa ser determinada pela diferença em relação às demais.

A taxa global de reação do combustível, $\dot{\omega}_{comb}$ [kmol/m³s] é expressa por:

$$\dot{\omega}_{comb} = -k_G \left(\frac{P MM_{mistura}}{R_u T} \right)^{m+n} \left(\frac{Y_{comb}}{MM_{comb}} \right)^m \left(\frac{Y_{O_2}}{MM_{O_2}} \right)^n, \quad (3.4)$$

onde R_u é a constante universal dos gases (8,314 kJ/kmol.K). Os expoentes m e n correspondem aos valores de 0,25 e 1,5, respectivamente (Turns, 2000). As taxas de reação das demais espécies são dadas em função de $\dot{\omega}_{comb}$ e dependem da reação global assumida (ver seção 4.2). Para o n-heptano, o valor do coeficiente cinético de reação (k_G) é:

$$k_G = 2,87 \times 10^9 e^{\frac{-15098}{T}} \quad (3.5)$$

O tempo de residência da mistura dentro do reator, τ [s], é dado por:

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad (3.6)$$

Na Equação (3.6), ρ é a massa específica da mistura [kg/m³], a qual pode ser obtida através da relação dos gases perfeitos:

$$\rho = \left(\frac{P M_{mistura}}{R_u T} \right) \quad (3.7)$$

3.2. FORMAÇÃO E OXIDAÇÃO DE FULIGEM

Basicamente, a transformação de combustível líquido e vaporizado em partículas sólidas de fuligem ocorre em cinco etapas (Figura 3.2): pirólise, nucleação, coalescimento, crescimento superficial e aglomeração. Na pirólise ocorre basicamente os processos de craqueamento, coqueificação e ciclização, o que consiste no mecanismo que dá origem à formação dos PAHs. A nucleação ocorre quando uma molécula grande precipita na forma de uma partícula sólida incipiente de formato aproximadamente esférico. No coalescimento, duas partículas se fundem formando uma partícula maior. O crescimento superficial ocorre quando a partícula cresce por absorção de espécies presentes na fase gasosa como o acetileno. Por fim, a aglomeração se refere à junção de várias partículas em uma estrutura tridimensional.

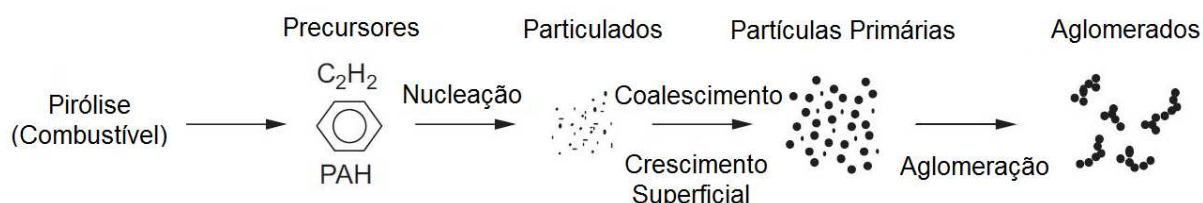


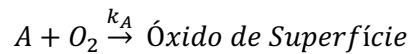
Figura 3.2 - Diagrama esquemático do processo de formação de fuligem [adaptado de Strik, 2010].

Em um mecanismo de dois passos, é assumido que essas cinco etapas ocorrem simultaneamente. Sendo assim, a taxa de formação global de fuligem (Hiroyasu, 1985) é dada, na forma de uma taxa de reação de Arrhenius, por:

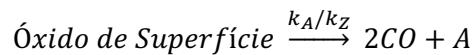
$$\dot{m}_{f,form} = A_f m_{comb} p^{0,5} e^{\frac{-E_f}{R_u T}} \quad (3.8)$$

Na equação acima, $\dot{m}_{f,form}$ representa a taxa de formação de fuligem [g/s], m_{comb} é a massa de combustível remanescente no reator [g], p o fator de ajuste de pressão (adimensional) e E_f a energia de ativação para a formação de fuligem [J/mol]. Liu et al., 2000, propôs a utilização de $A_f = 150 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ para a combustão de diesel; porém, a literatura indica que nessa expressão global os fatores pré-exponenciais são ajustáveis e determinam a confiabilidade do modelo em termos quantitativos. Belardini et al. sugeriu a utilização de $E_f = 52500 \text{ [kJ/kmol]}$ também para a combustão de diesel.

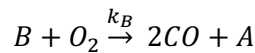
Concomitantemente ao processo de formação, ocorre a oxidação da fuligem e também de seus precursores. A oxidação dos particulados, segundo o modelo NSC, é descrita por Tao et al., 2005. As reações de oxidação são semi-empíricas, envolvendo dois sítios de reação na superfície do particulado de fuligem: sítios significativamente mais reativos (A) e sítios menos reativos (B). A sequência de reações e suas respectivas taxas energéticas são dadas conforme segue:



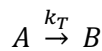
$$k_A = 20e^{\frac{-15100}{T}} \quad (3.9)$$



$$k_Z = 21,3e^{\frac{2060}{T}} \quad (3.10)$$



$$k_B = 4,46 \times 10^{-3} e^{\frac{-7640}{T}} \quad (3.11)$$



$$k_T = 1,51 \times 10^{-5} e^{\frac{-48800}{T}} \quad (3.12)$$

Os coeficientes de reação k_A [g/cm²s atm], k_B [atm⁻¹], k_T [g/cm²s atm] e k_Z [g/cm²s] são dependentes da temperatura de reação. As equações abaixo regem o processo de oxidação de fuligem:

$$\dot{m}_{f,oxid} = \frac{6m_f}{\rho_f D_f} M_C \dot{\omega}_{NSC} \quad (3.13)$$

$$\dot{\omega}_{NSC} = \left[\left(\frac{k_A p_{O_2}}{1 + k_Z p_{O_2}} \right) x_A + k_B p_{O_2} x_B \right] \quad (3.14)$$

$$x_A = \left(1 + \frac{k_T}{k_B p_{O_2}}\right)^{-1} \quad (3.15)$$

Nas equações acima, $\dot{m}_{f,oxid}$ representa a taxa de oxidação de fuligem [g/s], m_f a massa de fuligem formada [g], ρ_f a massa específica do particulado de fuligem (2 g/cm³, conforme Tao et al., 2005), D_f o diâmetro do particulado [cm] (25 nm, conforme Fusco et al., 1994), M_C a massa molar do carbono [g/mol], p_{O_2} a pressão parcial de O₂ [atm], $\dot{\omega}_{NSC}$ a taxa de reação para a oxidação da fuligem [mol/cm².s], x_A a fração de sítios *A* no reator (adimensional) e x_B a fração de sítios *B* (adimensional), de maneira que:

$$x_A + x_B = 1 \quad (3.16)$$

A taxa de geração de fuligem, \dot{m}_f [g/s], é dada pela diferença entre a quantidade formada e a parcela que foi oxidada:

$$\dot{m}_f = \dot{m}_{f,form} - \dot{m}_{f,oxid} \quad (3.17)$$

Uma maneira usual de expressar as quantidades de fuligem consiste em dividir a taxa de geração (\dot{m}_f) pela taxa de combustível presente nos reagentes ($\dot{m}_{comb,e}$), dada pela multiplicação entre a vazão mássica da mistura, \dot{m} , e a fração mássica de combustível presente nos reagentes), dando origem a fração de escoamento de fuligem, f_f [g/kg_{comb,e}] (Tao et al., 2009):

$$f_f = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{comb,e}} \quad (3.18)$$

Uma vez conhecida a massa de fuligem gerada, a fração volumétrica, f_v (adimensional), pode ser facilmente calculada através da equação:

$$f_v = \frac{\rho Y_f}{\rho_f} = \frac{m_f}{V \rho_f} \quad (3.19)$$

A densidade molar de partículas de fuligem formadas, N [kmol⁻¹], pode ser encontrada por (Tao et al., 2009):

$$N = 6 \frac{M_C Y_f}{\pi \rho_f D_f^3} \quad (3.20)$$

Nas equações acima, Y_f representa a fração mássica de fuligem gerada no reator.

3.3. RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA OU MISTURA

Quando se trata de processos de combustão em geral, um dos principais parâmetros que afetam diretamente as características dos produtos gerados é a razão de equivalência ou mistura (ϕ). Segundo Turns, 2000, a razão de mistura é definida pela fração entre a relação ar/combustível em condições estequiométricas, $(A/C)_{esteq}$, e em condições operacionais da mistura, $(A/C)_{mistura}$:

$$\phi = \frac{(A/C)_{esteq}}{(A/C)_{mistura}} \quad (3.21)$$

Para $\phi = 1$ a mistura se encontra no ponto estequiométrico, ou seja, todas as espécies reagentes se convertem em produtos da combustão. Para $\phi < 1$, se obtém misturas pobres em termos de combustível, resultando em parcelas de O_2 nos produtos da combustão. Para $\phi > 1$, a mistura é rica em combustível, determinando que a reação consome todo o O_2 presente nos reagentes e ainda pode obter, sob a forma de produtos, componentes derivados do carbono e do hidrogênio (CO , H_2 , C_xH_y , entre outros), bem como o próprio combustível.

3.4. RECIRCULAÇÃO DOS GASES DA EXAUSTÃO

A recirculação de gases da exaustão (EGR) é uma técnica que propicia a redução e o controle da emissão de poluentes, tais como NO_x e fuligem, em processos de combustão. Consiste no redirecionamento de pequenas quantidades de gases provenientes da exaustão para a admissão de ar, originando uma nova mistura que, ao reagir, alcança temperaturas menores, diminuindo significativamente os níveis de poluentes emitidos no processo. Isto ocorre porque os produtos da combustão são ricos em moléculas triatômicas como CO_2 e H_2O , que possuem calor específico mais elevado que moléculas diatômicas como O_2 e N_2 . Assim, quando os produtos da combustão são inseridos na reação, o calor específico da mistura cresce e, para uma mesma liberação de energia na combustão (mesma quantidade de combustível consumido), diminui a temperatura alcançada pela mistura. O aquecimento do ar de admissão, promovido pela adição de produtos (recém extraídos) da combustão nos reagentes, diminui a entalpia das espécies na mistura de entrada, reduzindo as taxas de reação no processo.

Os níveis de recirculação são quantificados através da taxa de EGR, R_{EGR} , dada por (Strik, 2010):

$$R_{EGR} = \frac{m_{EGR}}{m_{ar} + m_{EGR}} \quad (3.22)$$

Assim as novas concentrações iniciais da mistura entre gases de exaustão e ar de admissão (O_2 , N_2 , CO_2 e H_2O , de modo simplificado), podem ser escritas em termos de R_{EGR} :

$$Y_{ar+EGR}^i = (1 - R_{EGR})Y_{ar}^i + R_{EGR}Y_{EGR}^i \quad (3.23)$$

4. METODOLOGIA

4.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DO MODELO

O algoritmo de cálculo, disponível na íntegra no Apêndice I, foi idealizado de maneira a promover a competição entre a oxidação imediata do combustível e a parcela do mesmo a qual é transformada em fuligem. Em outras palavras, durante a combustão ocorrida internamente no reator parte do combustível é oxidada e, simultaneamente, outra parte dá origem, de forma direta, ao carbono sólido (fuligem), o qual posteriormente é oxidado totalmente ou parcialmente, dependendo da quantidade de combustível na entrada do reator ou do tempo de residência.

Para o modelo do PSR foi considerado um reator esférico com $d = 0,1$ m. As temperaturas de entrada foram de 298 K para o C_7H_{16} e 850 K (Strik, 2010) para o oxidante, esta última justificada pelo fato de que os gases da exaustão são inseridos no volume de controle previamente aquecidos (condição típica de motores diesel). O modelo empregado utiliza condições iniciais de T e P semelhantes às encontradas na literatura para a combustão de diesel; porém, não é capaz de representar uma câmara de combustão fechada na qual a pressão cresce com o tempo. Assim, o modelo é útil para avaliar, separadamente, cada parâmetro associado ao processo de geração de fuligem.

O modelo desenvolvido nesse estudo revela como resposta primária o comportamento da temperatura de reação e da composição da mistura em função do tempo de residência no

interior do reator, que por sua vez é inversamente proporcional à vazão mássica total da mistura reagente. A Figura 4.1 retrata, de forma didática, esse fenômeno.

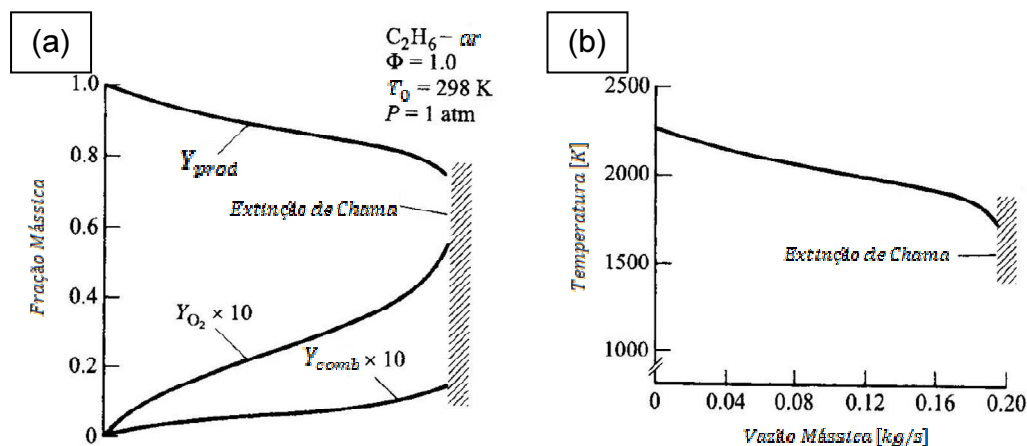


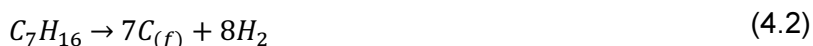
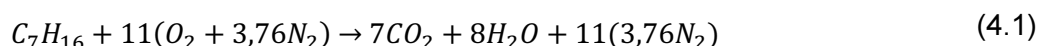
Figura 4.1 – Frações mássicas das espécies no reator e (b) relação entre temperatura de reação e vazão mássica, considerando as condições internas de um PSR na combustão do etano (C_2H_6) [adaptado de Turns, 2000].

Na figura acima, Y_{prod} é a fração mássica referente aos produtos da combustão.

Quanto à fuligem, as partículas foram consideradas sólidas e compostas puramente por carbono. O particulado de fuligem possui formato de esfera, porém em escala nanométrica. O processo de formação e de oxidação de fuligem foi analisado com pressão interna de 14 bar, razões de mistura variando entre 1 e 3 e níveis de EGR de 5, 10, 20, 30 e 40%. Esses parâmetros foram escolhidos com base na literatura, especialmente pelos trabalhos de Tao et al., 2009 e Strik, 2010.

4.2. MECANISMOS DE REAÇÃO

As reações químicas abordadas no desenvolvimento do presente estudo foram as seguintes:



A primeira reação corresponde ao mecanismo global de combustão da mistura entre n-heptano e ar teórico (79% de N_2 e 21% de O_2). A segunda reação determina a quantidade de carbono sólido formado a partir do combustível, desprezando o efeito gerado pela massa do hidrogênio (Tao et al., 2009) – dez vezes menor, nesse caso. No modelo proposto, essa reação é representada pela taxa de formação global de fuligem, equação (3.8). Por fim, a terceira reação representa a extinção do particulado de fuligem através do processo de oxidação molecular, representado no presente trabalho pelo modelo de Nagle Strickland-Constable, equações (3.9) a (3.15). Por ser uma quantidade relativamente pequena de carbono sólido que reage com o oxigênio formando CO_2 , a taxa de reação referente a esse processo (4.3) pode ser desprezada.

Sendo assim, a taxa global de reação para o combustível, $\dot{\omega}_{comb}$ [$kmol/m^3s$], dada pela equação (3.4), pode ser multiplicada pelo número de moles presentes na reação para cada espécie, fornecendo as respectivas taxas globais de reação ($\dot{\omega}_{O_2}$, $\dot{\omega}_{CO_2}$ e $\dot{\omega}_{H_2O}$ [$kmol/m^3s$]):

$$\dot{\omega}_{O_2} = 11 \dot{\omega}_{comb} \quad (4.4)$$

$$\dot{\omega}_{CO_2} = -7 \dot{\omega}_{comb} \quad (4.5)$$

$$\dot{\omega}_{H_2O} = -8 \dot{\omega}_{comb} \quad (4.6)$$

Nas equações (4.4), (4.5) e (4.6), os sinais negativos para $\dot{\omega}_{CO_2}$ e $\dot{\omega}_{H_2O}$ são aplicados para elucidar o efeito de que CO_2 e H_2O são produtos da combustão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. RELAÇÃO ENTRE RAZÃO DE MISTURA E FULIGEM

Um dos principais alvos desse estudo consiste em avaliar os níveis de poluente gerados de acordo com a variação da relação ar/combustível presente na mistura. Tais resultados podem auxiliar significativamente no ajuste de parâmetros envolvidos em processos de combustão que são diretamente relacionados à emissão de fuligem.

O comportamento da quantidade de fuligem produzida em função da razão de mistura (Φ), segundo o modelo em PSR para a combustão do n-heptano, é mostrado na Figura 5.1, considerando vazão mássica igual a 1 kg/s e ausência de EGR. Pode ser observado que a fração de escoamento de fuligem (f_f) aumenta conforme há o enriquecimento da mistura entre ar e combustível até atingir assintoticamente um valor constante. A temperatura de reação decresce linearmente com o enriquecimento da mistura. Esse efeito pode ser explicado pela diminuição da fração mássica de oxigênio com o aumento da razão de equivalência, o que limita a oxidação de fuligem e combustível. Por outro lado, a diminuição da temperatura reduz as taxas de formação e oxidação. É interessante notar que as taxas de formação e oxidação de fuligem alcançam um balanço a partir de $\Phi = 2,5$. Tal comportamento também foi obtido de forma semelhante para outras vazões mássicas de ar e combustível.

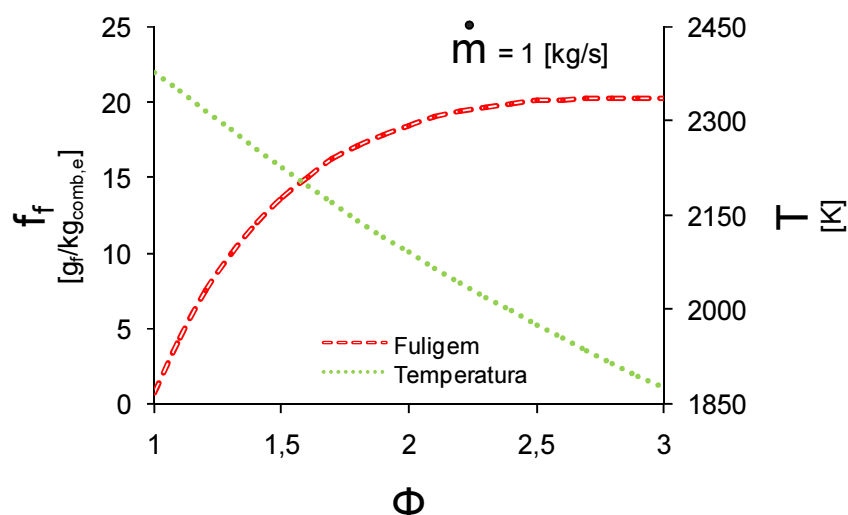


Figura 5.1 – Comportamento da fração de escoamento de fuligem gerada na combustão do n-heptano para diferentes razões de mistura, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s.

A Figura 5.2 apresenta a fração volumétrica de fuligem (f_V) e a densidade molar de partículas (N) de fuligem no reator em função da variação da razão de mistura (ϕ).

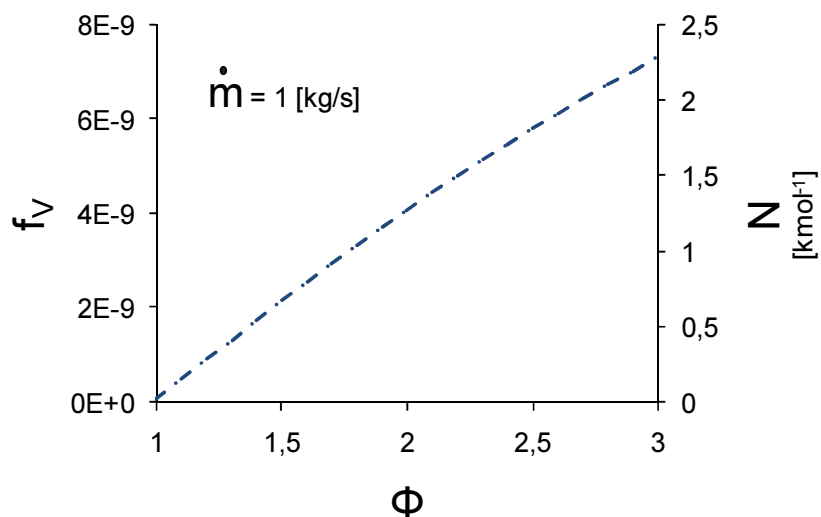


Figura 5.2 – Comportamento da fração volumétrica e da densidade molar de partículas de fuligem de acordo com a variação da razão de mistura, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s.

A fração volumétrica de fuligem assume um comportamento aproximadamente linear com a variação de ϕ . Isso ocorre porque esse parâmetro (assim como a densidade molar de partículas de fuligem) depende diretamente da fração mássica de fuligem (Y_f) no reator, que por sua vez varia linearmente com a razão de mistura (Figura 5.3).

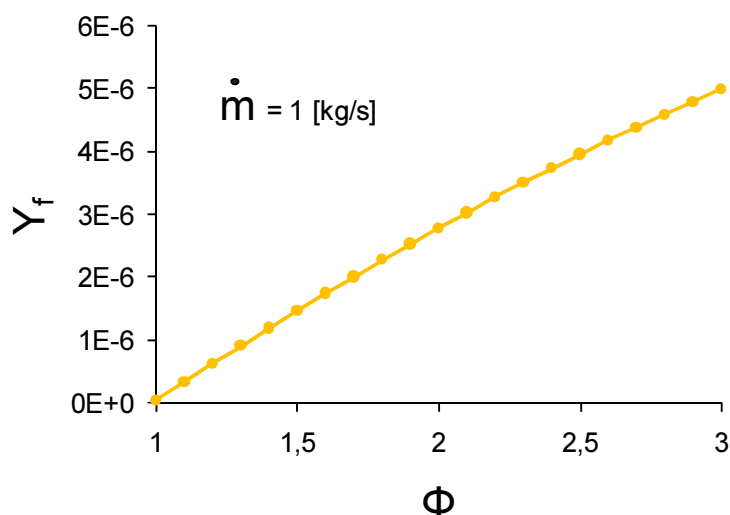


Figura 5.3 – Comportamento da fração mássica de fuligem no PSR em função da razão de mistura, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s.

5.2. EFEITO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NA GERAÇÃO DE FULIGEM

A Figura 5.4 mostra a variação da quantidade de fuligem produzida em função do tempo de residência no reator, considerando $\Phi=2$. Pode-se perceber que a temperatura de reação (T) inicialmente cresce à medida que o tempo de residência (τ) aumenta, tendendo a atingir o equilíbrio químico para tempos de residência maiores. Esse comportamento é esperado uma vez que: quanto maior o tempo disponível para que a reação ocorra, maior o rendimento da combustão e, conseqüentemente, maior é a tendência à combustão completa. A análise do gráfico permite também constatar que a fração de escoamento de fuligem (f_f) cresce linearmente conforme se dá o aumento do tempo de residência.

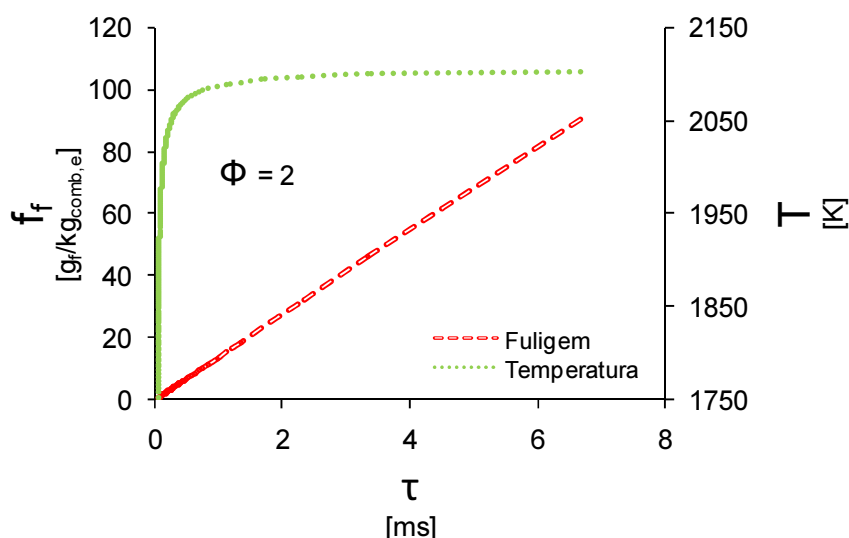


Figura 5.4 – Comportamento da fração de escoamento de fuligem gerada na combustão do n-heptano em função do tempo de residência da reação, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$).

Embora o modelo não represente a combustão em um motor, onde a pressão cresce com o progresso da reação, os resultados obtidos para a fração de escoamento de fuligem no presente modelo são da mesma ordem de grandeza dos resultados atingidos pelo estudo de Tao et al., 2009, o qual estimava as quantidades de fuligem formada em motores diesel através de um modelo fenomenológico de nove passos. Tal concordância não valida o presente modelo, mas é um indício de que o modelo assume um comportamento coerente com a literatura.

Cabe ressaltar que a diminuição do tempo de residência é resultado do aumento da vazão mássica de entrada da mistura. Então, para uma determinada razão de mistura, pode-se afirmar que a relação mássica entre fuligem e combustível decresce com o aumento da vazão devido ao aumento da quantidade de combustível no reator. Porém, isso não significa que a taxa de geração de fuligem esteja diminuindo com o aumento da vazão mássica de entrada – ou com a diminuição do tempo de residência.

A Figura 5.5 mostra as taxas de produção ($\dot{m}_{f,form}$) e de oxidação ($\dot{m}_{f,oxid}$) de fuligem, bem como a vazão de poluente gerado (\dot{m}_f , isto é, a taxa líquida de geração de fuligem), em função do tempo de residência (τ) para o caso em questão. Visto que as taxas mássicas de oxidação de fuligem sejam aproximadamente 100 vezes menores do que as taxas de formação, em virtude de estar sendo considerada uma razão de mistura relativamente alta ($\Phi = 2$), a taxa de geração de fuligem (dada pela diferença entre as taxas de formação e de oxidação) se mantém praticamente constante com o tempo de residência, o que explica o comportamento aproximadamente linear de f_f . A taxa de geração cresce intensamente com o

tempo de residência apenas para tempos de residência muito curtos, seguindo a mesma tendência da temperatura, o que mostra o controle da cinética química na formação da fuligem.

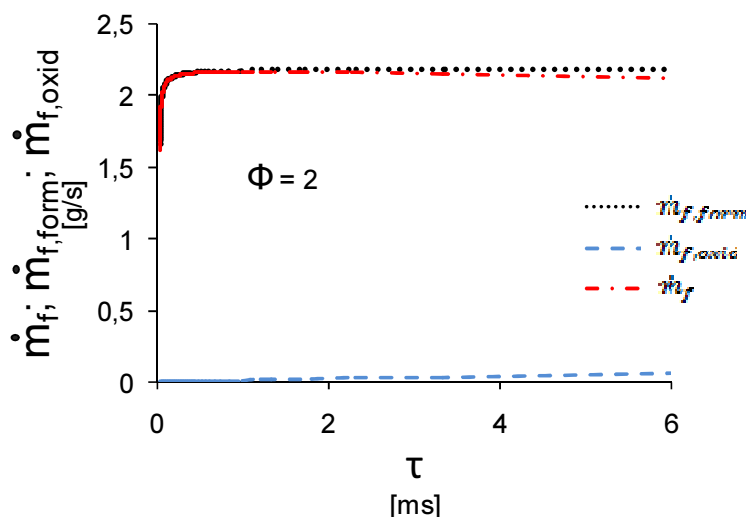


Figura 5.5 – Vazões mássicas de fuligem em função do tempo de residência da reação, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$).

A Figura 5.6 apresenta a fração volumétrica de fuligem (f_V) e a densidade molar de partículas de fuligem (N) no reator em função do tempo de residência no PSR.

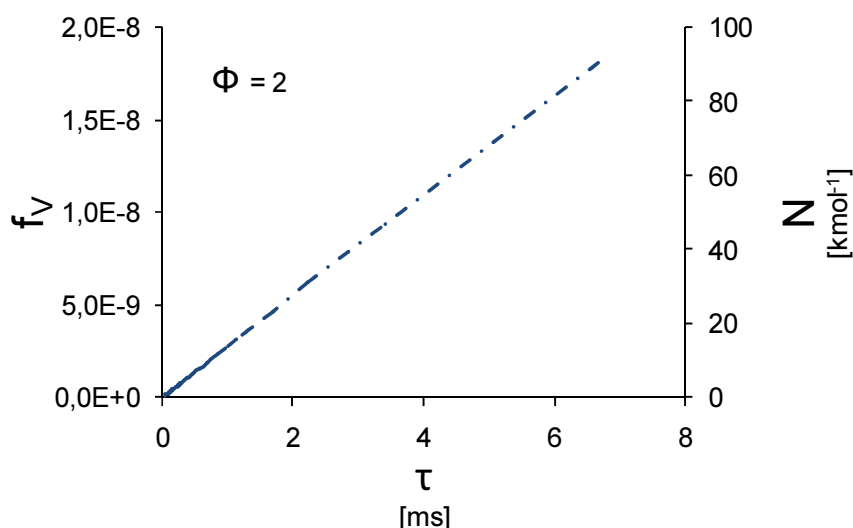


Figura 5.6 – Comportamento da fração volumétrica e da densidade molar de partículas de fuligem de acordo com a variação do tempo de residência, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$).

Assim como foi observado para diferentes razões de mistura (item 5.1), a fração volumétrica de fuligem e a densidade molar de partículas de fuligem no reator também crescem linearmente com o aumento do tempo de residência. Isso pode ser explicado porque a fração mássica de fuligem (Y_f), quando relacionada ao tempo de residência, também assume comportamento linear (Figura 5.7).

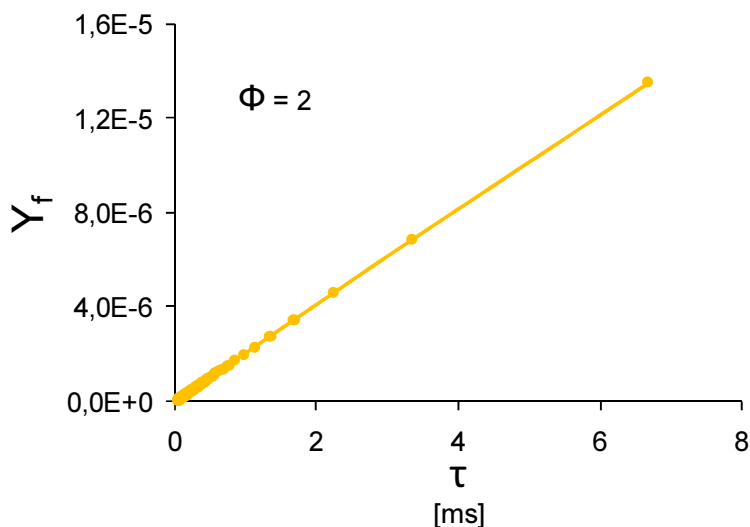


Figura 5.7 – Comportamento da fração mássica de fuligem no PSR em função do tempo de residência da reação, considerando razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$).

5.3. RELAÇÃO ENTRE EGR E FULIGEM

A Figura 5.8 apresenta a variação da quantidade de fuligem produzida em função da taxa de recirculação dos gases da exaustão (R_{EGR}), considerando $\dot{m} = 1$ kg/s e $\Phi = 2$.

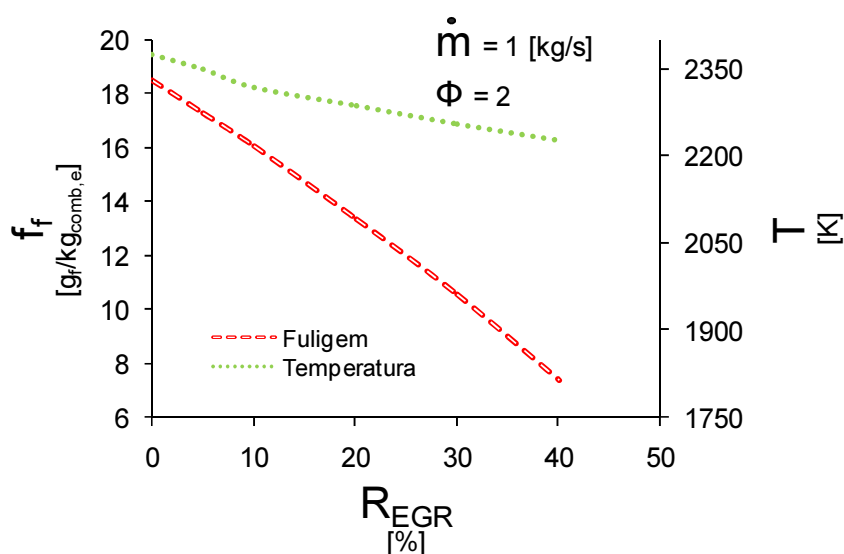


Figura 5.8 – Comportamento da fração de escoamento de fuligem gerada na combustão do n-heptano em função da taxa de EGR, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s e razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$).

A diluição da mistura entre C_7H_{16} e ar teórico nos gases da exaustão provoca a diminuição da temperatura de reação (T), pois parte do volume do reator passa a ser ocupado por gases inertes ao processo de combustão, diminuindo os níveis de combustível e de O_2 na reação. Isso ocorre porque o EGR aumenta o calor específico à pressão constante, C_p , dos reagentes, diminuindo, conseqüentemente, a temperatura da reação. Isso resulta na diminuição da geração de fuligem com o aumento da concentração de gases da exaustão no reator. Esse comportamento também foi observado nos estudos de Strik, 2010, não somente

para a influência do EGR nos níveis de fuligem gerados, mas também para a influência positiva da recirculação de gases da exaustão na diminuição dos níveis de NO_x gerados na combustão do C_7H_{16} . A fração volumétrica de fuligem (f_V) e a densidade molar de partículas de fuligem (N) decrescem com o aumento da taxa de EGR apresentando um comportamento linear (Figura 5.9). Isso pode ser explicado porque, mais uma vez, a fração mássica de fuligem (Y_f), quando relacionada à taxa de recirculação dos gases da exaustão, também assume comportamento linear (Figura 5.10), conforme ocorre para a variação da razão de mistura (ver seção 5.1) e do tempo de residência (ver seção 5.2).

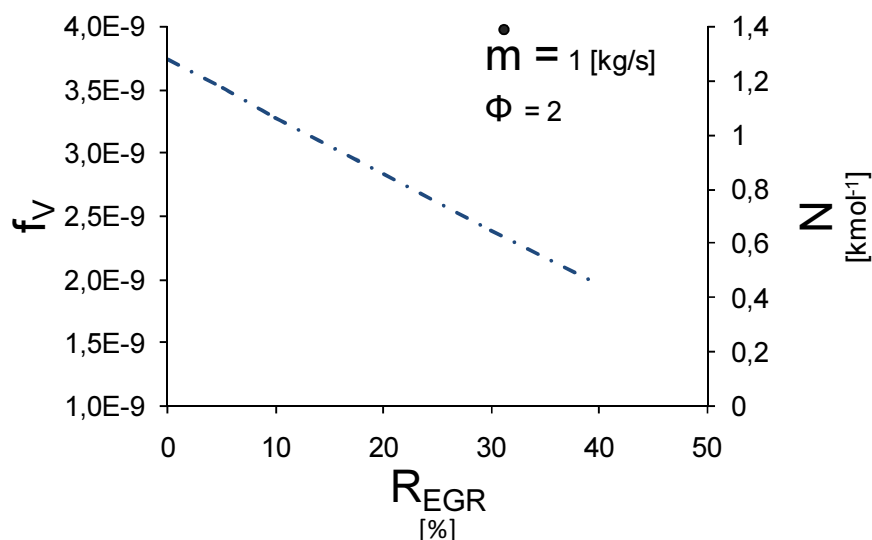


Figura 5.9 – Comportamento da fração volumétrica e da densidade molar de partículas de fuligem de acordo com a variação da taxa de EGR, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s e razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$).

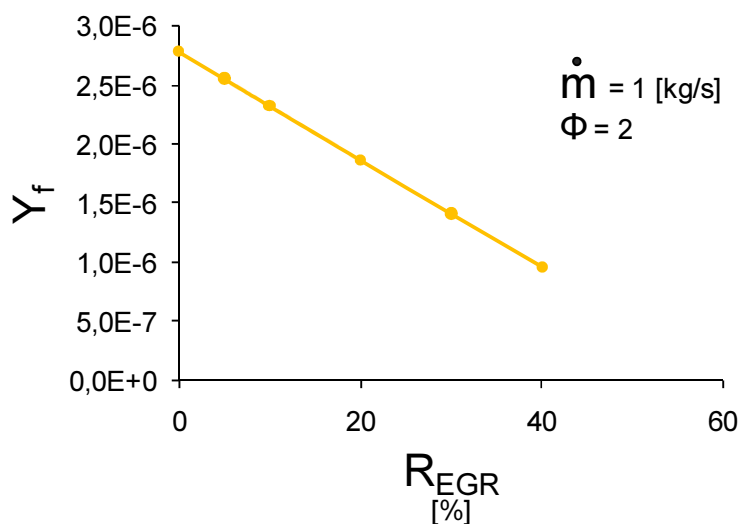


Figura 5.10 – Comportamento da fração mássica de fuligem no PSR em função da taxa de EGR, considerando vazão mássica de entrada da mistura igual a 1 kg/s e razão de mistura igual a dois ($\Phi = 2$).

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelo modelo de geração de fuligem em PSR foram satisfatórios em termos qualitativos. Uma vantagem do modelo é a o baixo custo computacional agregado, o que torna o PSR uma boa ferramenta para a avaliação de diversos parâmetros que influenciam a formação da fuligem. O modelo pode ser empregado como ferramenta auxiliar na condução de estudos mais avançados envolvendo formação de fuligem na combustão de compostos carbônicos, uma vez que tenha seus fatores pré-exponenciais devidamente ajustados empiricamente de acordo com o combustível considerado.

Em comparação com a literatura, em especial aos modelos de Strik, 2010, e Tao et al., 2009, o comportamento da geração de fuligem na combustão do C_7H_{16} representado pelo modelo desenvolvido no presente estudo se mostrou qualitativamente coerente, principalmente pelo fato de que os níveis de geração de fuligem (a) aumentam com o crescimento da razão de mistura, (b) aumentam com o aumento do tempo de residência e (c) diminuem com o aumento das taxas de EGR no reator.

Porém, devido ao fato de ser um modelo simplificado de apenas dois passos para a geração de fuligem, cabe a ressalva de que o modelo é capaz de fornecer resultados coerentes apenas em processos de combustão simples. Em casos nos quais são considerados modos de combustão otimizados (injeção precoce de combustível, injeção múltipla, alta taxa de EGR, baixas razões de mistura, entre outros), um modelo fenomenológico de múltiplos passos deve ser utilizado, uma vez que a formação de fuligem passa a depender significativamente dos pontos de baixa temperatura de reação (Tao et al., 2009).

Quantitativamente, o modelo não é válido devido essencialmente a dois fatores: (a) Os fatores pré-exponenciais considerados nesse estudo foram obtidos da literatura, a qual considera o diesel como combustível e (b) a falta de calibração/validação do método, justificada pela ausência de resultados experimentais de estudos de geração de fuligem em reatores de mistura perfeita.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de estudos experimentais para a formação de fuligem em PSR na combustão do n-heptano;
- Validação e calibração do modelo desenvolvido no presente estudo através da comparação dos resultados obtidos teoricamente e experimentalmente, bem como ajuste dos fatores pré-exponenciais do modelo;
- Elaboração de um modelo fenomenológico de formação de fuligem com múltiplos passos, para posterior comparação dos resultados obtidos nesse estudo com um método mais completo e abrangente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Belardini, P., Bertoli, C., Ciajolo, A., D'Anna, A., Del Giacomo, N.; **Three-Dimensional Calculations of DI Diesel Engine Combustion and Comparison with In-Cylinder Sampling Valve Data**, SAE Paper 922225, 1992.

Fusco, A., Foster, D.E., Knox-Kelecyc, A.L.; **Application of a Phenomenological Soot Model to Diesel Engine Combustion**, Proceedings of COMODIA 94, p. 571-576, 1994.

Glassmann, I., Yetter, R. A.; **Combustion**, Elsevier Inc, 4thed., 2008.

Guimarães, J.R.; **Toxicologia das emissões veiculares de diesel: um problema de saúde ocupacional e pública**, Revista de Estudos Ambientais, v.6, n.1, p. 82-94, Universidade de Blumenau, 2004.

Hiroyasu, H.; **Diesel Engine Combustion and Its Modeling**, COMODIA 85, p. 53-75, 1985.

Liu, S., Chae, J.O., Hwang, J.W., Kim, M.H., Taeyong, C.; **Simulating the Effects of Fuel Injection Characteristics on DI Diesel Engine Emissions**, Seoul 2000 FISITA World Automotive Congress June 12-15, 2000.

Patterson, M., Hampson, G., Kong, S.C., Reitz, R.D.; **Modeling the Effects of Fuel Injection Characteristics on Diesel Engine Soot and NOx Emissions**, SAE paper 940523, 1994.

Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente - PNUMA; **Fuligem é o segundo maior causador de mudanças climáticas, afirma PNUMA**, <http://www.onu.org.br/fuligem-e-o-segundo-maior-causador-de-mudancas-climaticas-afirma-pnuma/>, Acessado em 05/05/2013

Strik, J.; **Flamelet Generated Manifolds to Model Auto-ignition, Combustion and Pollutants in HDDI Diesel Engines**, Master Thesis, Eindhoven University of Technology, 2010

Tao, F., Foster, D.E., Reitz, R.D., Srinivas, S.; **Comparison of Three Soot Models Applied to Multi-Dimensional Diesel Combustion Simulations**, JSME International Journal, Series B, vol. 48, no. 4, 2005.

Tao, F., Foster, D.E., Liu, Y., Reitz, R. D.; **Nine-step Phenomenological Diesel Soot Model Validated over a Wide Range of Engine Conditions**, International Journal of Thermal Sciences 48, p. 1223–1234, 2009.

Turns, S.R.; **An Introduction To Combustion**, McGraw-Hill Higher Education, 2nd ed., 2000.

APÊNDICE I – CÓDIGO FONTE

A seguir, é apresentado o código da modelagem numérica que aborda a geração de fuligem na combustão do n-heptano em um reator de mistura perfeita (PSR). O algoritmo foi desenvolvido nas dependências do software *Engineering Equation Solver*, EES (2012-2013).

"Reação de Combustão do N-heptano - PSR"

"Reação Global: C7H16 + 11(O2 + 3,76N2) -----> 7CO2 + 8H2O + 41,36N2"

"Variáveis"

P=101,325*14 "[kPa]"
 R_u=8,314 "Constante Universal dos Gases"
 T_0_C7H16=298,15 "[K]"
 T_0_ox=850 "[K]"
 "phi=1" "Razão de Mistura"
 m=0,25 "Expoente m para n-heptano"
 n=1,5 "Expoente n para n-heptano"
 x=7 "Número de átomos de carbono no combustível"
 y=16 "Número de átomos de carbono no combustível"
 diam=0,1 "[m]" "Diâmetro do PSR (esférico)"
 "m_dot=0,01" "[kg/s]"
 diam_C=25e-9 "[m]"
 A_form=150 "[1/s]"
 E_form=52500 "[kJ/kmol]"
 "T=2000"[K]"
 "R_EGR=0"

"a) Massas Molares [kg/kmol]"

M_C7H16=100
 M_O2=32
 M_N2=28
 M_CO2=44
 M_H2O=18
 M_C=12
 M_mist=1/((Y_C7H16_e/M_C7H16)+(Y_O2_e/M_O2)+(Y_N2_e/M_N2)+(Y_CO2_e/M_CO2)+(Y_H2O_e/M_H2O))

"b) Número de Moles Reagentes"

"Estequiométrico"

n_C7H16_e_esteq=1
 n_O2_e_esteq=11
 n_N2_e_esteq=(3,76*11)
 n_CO2_e_esteq=0
 n_H2O_e_esteq=0
 n_CO2_s_esteq=7
 n_H2O_s_esteq=8
 n_N2_s_esteq=(3,76*11)
 n_O2_s_esteq=0

"Considerando EGR"

m_O2_e_esteq=n_O2_e_esteq*M_O2 "[kg]"
 m_N2_e_esteq=n_N2_e_esteq*M_N2 "[kg]"
 m_CO2_e_esteq=n_CO2_e_esteq*M_CO2 "[kg]"

$m_{H_2O_e_esteq} = n_{H_2O_e_esteq} * M_{H_2O}$ "[kg]"
 $m_{O_2_s_esteq} = n_{O_2_s_esteq} * M_{O_2}$ "[kg]"
 $m_{N_2_s_esteq} = n_{N_2_s_esteq} * M_{N_2}$ "[kg]"
 $m_{CO_2_s_esteq} = n_{CO_2_s_esteq} * M_{CO_2}$ "[kg]"
 $m_{H_2O_s_esteq} = n_{H_2O_s_esteq} * M_{H_2O}$ "[kg]"

$m_{mix_ox_e_EGR} = m_{O_2_e_esteq} + m_{N_2_e_esteq} + m_{CO_2_e_esteq} + m_{H_2O_e_esteq}$ "[kg]"
 $m_{mix_ox_s_EGR} = m_{O_2_s_esteq} + m_{N_2_s_esteq} + m_{CO_2_s_esteq} + m_{H_2O_s_esteq}$ "[kg]"

$Y_{O_2_e_ox_EGR} = m_{O_2_e_esteq} / m_{mix_ox_e_EGR}$
 $Y_{N_2_e_ox_EGR} = m_{N_2_e_esteq} / m_{mix_ox_e_EGR}$
 $Y_{CO_2_e_ox_EGR} = m_{CO_2_e_esteq} / m_{mix_ox_e_EGR}$
 $Y_{H_2O_e_ox_EGR} = m_{H_2O_e_esteq} / m_{mix_ox_e_EGR}$
 $Y_{O_2_s_ox_EGR} = m_{O_2_s_esteq} / m_{mix_ox_s_EGR}$
 $Y_{N_2_s_ox_EGR} = m_{N_2_s_esteq} / m_{mix_ox_s_EGR}$
 $Y_{CO_2_s_ox_EGR} = m_{CO_2_s_esteq} / m_{mix_ox_s_EGR}$
 $Y_{H_2O_s_ox_EGR} = m_{H_2O_s_esteq} / m_{mix_ox_s_EGR}$

$Y_{O_2_ox_EGR} = ((1-R_{EGR}) * Y_{O_2_e_ox_EGR}) + (R_{EGR} * Y_{O_2_s_ox_EGR})$
 $Y_{N_2_ox_EGR} = ((1-R_{EGR}) * Y_{N_2_e_ox_EGR}) + (R_{EGR} * Y_{N_2_s_ox_EGR})$
 $Y_{CO_2_ox_EGR} = ((1-R_{EGR}) * Y_{CO_2_e_ox_EGR}) + (R_{EGR} * Y_{CO_2_s_ox_EGR})$
 $Y_{H_2O_ox_EGR} = ((1-R_{EGR}) * Y_{H_2O_e_ox_EGR}) + (R_{EGR} * Y_{H_2O_s_ox_EGR})$

$M_{mist_ox_EGR} = 1 / ((Y_{O_2_ox_EGR} / M_{O_2}) + (Y_{N_2_ox_EGR} / M_{N_2}) + (Y_{CO_2_ox_EGR} / M_{CO_2}) + (Y_{H_2O_ox_EGR} / M_{H_2O}))$ "[kg/kmol]"

$X_{O_2_ox_EGR} = Y_{O_2_ox_EGR} * (M_{mist_ox_EGR} / M_{O_2})$
 $X_{N_2_ox_EGR} = Y_{N_2_ox_EGR} * (M_{mist_ox_EGR} / M_{N_2})$
 $X_{CO_2_ox_EGR} = Y_{CO_2_ox_EGR} * (M_{mist_ox_EGR} / M_{CO_2})$
 $X_{H_2O_ox_EGR} = Y_{H_2O_ox_EGR} * (M_{mist_ox_EGR} / M_{H_2O})$

"Balanço Estequiométrico Considerando EGR:"

$"C_7H_{16} + a * ((X_{O_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR}) * O_2 + (X_{N_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR}) * N_2 + (X_{CO_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR}) * CO_2 + (X_{H_2O_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR}) * H_2O) \rightarrow bCO_2 + cH_2O + dN_2 + eO_2"$

$x + (a * (X_{CO_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})) = b$ "Balanço EGR C"

$y + (2 * a * (X_{H_2O_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})) = 2 * c$ "Balanço EGR H"

$a * ((X_{O_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR}) + (2 * (X_{CO_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})) + (X_{H_2O_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})) = c + (2 * b) + (2 * e)$ "Balanço EGR O"

$a * (X_{N_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR}) = d$ "Balanço EGR N"

"Em Função da Razão de Mistura"

$a = (x + (y/4)) / \phi$

$n_{C_7H_{16}_e} = 1$

$n_{O_2_e} = a * (X_{O_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})$

$n_{N_2_e} = a * (X_{N_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})$

$n_{CO_2_e} = a * (X_{CO_2_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})$

$n_{H_2O_e} = a * (X_{H_2O_ox_EGR} / X_{O_2_ox_EGR})$

$n_{CO_2_s} = b$

$n_{N_2_s} = d$

$n_{H_2O_s} = c$

$n_{O_2_s} = e$

"c) Relações Intermediárias"

"Volume do PSR [m³]"

$$V=(4/3) * \pi*((diam/2)^3)$$

"Relação Ar/Combustível"

$$AF_esteq=((n_O2_e_esteq*M_O2)+(n_N2_e_esteq*M_N2))/((n_C7H16_e_esteq*M_C7H16)+(n_CO2_e_esteq*M_CO2))$$

"AF_esteq=Relação ar/combustível estequiométrica"

$$\phi=(AF_esteq)/(AF)$$

"Frações Mássicas de Entrada"

$$Y_C7H16_e=(n_C7H16_e*M_C7H16)/((n_C7H16_e*M_C7H16)+(n_O2_e*M_O2)+(n_N2_e*M_N2)+(n_CO2_e*M_CO2)+(n_H2O_e*M_H2O))$$

$$Y_O2_e=(n_O2_e*M_O2)/((n_C7H16_e*M_C7H16)+(n_O2_e*M_O2)+(n_N2_e*M_N2)+(n_CO2_e*M_CO2)+(n_H2O_e*M_H2O))$$

$$Y_N2_e=(n_N2_e*M_N2)/((n_C7H16_e*M_C7H16)+(n_O2_e*M_O2)+(n_N2_e*M_N2)+(n_CO2_e*M_CO2)+(n_H2O_e*M_H2O))$$

$$Y_CO2_e=(n_CO2_e*M_CO2)/((n_C7H16_e*M_C7H16)+(n_O2_e*M_O2)+(n_N2_e*M_N2)+(n_CO2_e*M_CO2)+(n_H2O_e*M_H2O))$$

$$Y_H2O_e=(n_H2O_e*M_H2O)/((n_C7H16_e*M_C7H16)+(n_O2_e*M_O2)+(n_N2_e*M_N2)+(n_CO2_e*M_CO2)+(n_H2O_e*M_H2O))$$

"Massa de Combustível"

$$m_C7H16=(Y_C7H16*m_dot)*\tau$$

"[kg]"

$$m_dot_C7H16_e=m_dot*Y_C7H16_e$$

"[kg/s]"

"Massa de Fuligem [kg]"

$$m_C=\rho * V * Y_C$$

"Nagle-Strickland-Constable - Energias"

$$k_A=20*\exp(-15100/T)$$

"[g/cm² s atm]"

$$k_B=4,46e-3*\exp(-7640/T)$$

"[g/cm² s atm]"

$$k_T=1,51e5*\exp(-48800/T)$$

"[g/cm² s]"

$$k_Z=21,3*\exp(2060/T)$$

"[1/atm]"

$$P_O2=(P/101,325)*(Y_O2_e*(M_mist/M_O2))$$

"Pressão Parcial de O2 [atm]"

$$x_A=((1+((k_T)/(k_B*P_O2))))^{-1}$$

$$R_dot_NSC=((k_A*P_O2)/(1+(k_Z*P_O2)))*x_A+(k_B*P_O2*(1-x_A))$$

"[moles de C-atom/cm²s]"

"Energia de Geração C7H16"

$$k_G=(2,87e9)*\exp(-15098/T)$$

"Densidades [kg/m³]"

$$\rho=(P/(R_u*T))*M_mist$$

$$\rho_C7H16=((P/(R_u*T))*M_C7H16)$$

$$\rho_C=2000$$

"Tempo de Residência [s]"

$$\tau = (\rho \cdot V) / \dot{m}$$

"Taxas de Reação [kmol/m³s], segundo o mecanismo de reação: C₇H₁₆ + 11O₂ -> 7CO₂ + 8H₂O"

$$\begin{aligned} \omega_{\dot{C}_7H_{16}} &= -k_G \left(\left(\frac{P}{R_u T} \right) M_{\text{mist}} \right)^{m+n} \left(\frac{Y_{C_7H_{16}}}{M_{C_7H_{16}}} \right)^m \left(\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \right)^n \\ \omega_{\dot{O}_2} &= (11) \cdot \omega_{\dot{C}_7H_{16}} \\ \omega_{\dot{CO}_2} &= (-7) \cdot \omega_{\dot{C}_7H_{16}} \\ \omega_{\dot{H}_2O} &= (-8) \cdot \omega_{\dot{C}_7H_{16}} \end{aligned}$$

"Taxa de Formação de Fuligem [kg/s]"

$$\begin{aligned} \dot{m}_C \text{ form} &= A_{\text{form}} \cdot \dot{m}_{C_7H_{16}} \cdot (P_{\text{rel}})^{0,5} \cdot (\exp(-E_{\text{form}}/(R_u T))) \\ P_{\text{rel}} &= P/101,325 \text{ "[Adimensional]"} \end{aligned}$$

"Taxa de Oxidação de Fuligem [kg/s]"

$$\dot{m}_C \text{ oxid} = \left(\frac{6 \cdot (\dot{m}_C \cdot 1000)}{(\rho_C / 1000) \cdot (\text{diam}_C \cdot 100)} \right) \cdot M_C \cdot R_{\dot{N}_S} / 1000$$

"Taxa de Geração de Fuligem [kg/s]"

$$\dot{m}_C = \rho_C \cdot Y_C \cdot (V/\tau)$$

"Fração Volumétrica de Fuligem"

$$f_V = \dot{m}_C / (V \cdot \rho_C)$$

"Densidade do Número de Partículas de Fuligem Formada [1/kmol]"

$$N_C = (6 \cdot M_C \cdot Y_C) / (\pi \cdot \rho_C \cdot (\text{diam}_C)^3)$$

"Entalpias [kJ/kg]"

"Em Função da Temperatura"

$$\begin{aligned} h_{C_7H_{16}} &= \text{Enthalpy}(C_7H_{16}, \text{n-heptane}; T=T_0_{C_7H_{16}}) \\ h_{O_2} &= \text{Enthalpy}(O_2; T=T_0_{C_7H_{16}}) \\ h_{N_2} &= \text{Enthalpy}(N_2; T=T_0_{C_7H_{16}}) \\ h_{CO_2} &= \text{Enthalpy}(CO_2; T=T_0_{C_7H_{16}}) \\ h_{H_2O} &= \text{Enthalpy}(H_2O; T=T_0_{C_7H_{16}}) \\ h_{C_7H_{16}} &= \text{Enthalpy}(C_7H_{16}, \text{n-heptane}; T=T) \\ h_{O_2} &= \text{Enthalpy}(O_2; T=T) \\ h_{N_2} &= \text{Enthalpy}(N_2; T=T) \\ h_{CO_2} &= \text{Enthalpy}(CO_2; T=T) \\ h_{H_2O} &= \text{Enthalpy}(H_2O; T=T) \\ h_C &= \text{Enthalpy}(C; T=T) \end{aligned}$$

"d) Balanços"

"Balanços de Vazões Mássicas (Conservação de Espécies):"

$$\begin{aligned} (\omega_{\dot{C}_7H_{16}} \cdot M_{C_7H_{16}} \cdot V) + (\dot{m}_C \cdot (Y_{C_7H_{16}} - Y_{C_7H_{16}})) &= 0 \\ (\omega_{\dot{O}_2} \cdot M_{O_2} \cdot V) + (\dot{m}_C \cdot (Y_{O_2} - Y_{O_2})) &= 0 \\ (\omega_{\dot{CO}_2} \cdot M_{CO_2} \cdot V) + (\dot{m}_C \cdot (Y_{CO_2} - Y_{CO_2})) &= 0 \\ (\omega_{\dot{H}_2O} \cdot M_{H_2O} \cdot V) + (\dot{m}_C \cdot (Y_{H_2O} - Y_{H_2O})) &= 0 \\ \dot{m}_C &= \dot{m}_C \text{ form} - \dot{m}_C \text{ oxid} \end{aligned}$$

"Balanço de Frações Mássicas"

$$Y_{C_7H_{16}} + Y_{O_2} + Y_{N_2} + Y_{CO_2} + Y_{H_2O} + Y_C = 1$$

"Conferencia de Balanço de Massa"

$$z = Y_{C_7H_{16}_e} + Y_{O_2_e} + Y_{N_2_e} + Y_{CO_2_e} + Y_{H_2O_e}$$

"Balanço de energia"

$$\begin{aligned} & ((Y_{C_7H_{16}} \cdot h_{C_7H_{16}}) + (Y_{O_2} \cdot h_{O_2}) + (Y_{N_2} \cdot h_{N_2}) + (Y_{CO_2} \cdot h_{CO_2}) + (Y_{H_2O} \cdot h_{H_2O}) + (Y_C \cdot h_C)) - \\ & ((Y_{C_7H_{16}_e} \cdot h_{C_7H_{16}_e}) + (Y_{O_2_e} \cdot h_{O_2_e}) + (Y_{N_2_e} \cdot h_{N_2_e}) + (Y_{CO_2_e} \cdot h_{CO_2_e}) + (Y_{H_2O_e} \cdot h_{H_2O_e})) = 0 \end{aligned}$$