

SILVIO CESAR DE LIMA NOGUEIRA

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS LAMBDA,
ÂNGULO DE INJEÇÃO E TAXA DE
SUBSTITUIÇÃO NA EMISSÃO DE
HIDROCARBONETOS EM MOTORES DE
CICLO DIESEL *DUALFUEL***

CURITIBA

Agosto - 2019

SILVIO CESAR DE LIMA NOGUEIRA

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS LAMBDA, ÂNGULO DE
INJEÇÃO E TAXA DE SUBSTITUIÇÃO NA EMISSÃO
DE HIDROCARBONETOS EM MOTORES DE CICLO
DIESEL *DUALFUEL***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontífica Universidade Católica do Paraná como requisito parcial de obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica

Pontífica Universidade Católica do Paraná

Departamento de Engenharia Mecânica

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Luís Mauro Moura

Coorientador: Prof. Dr. Stephan Hennings Och

CURITIBA

Agosto - 2019

SILVIO CESAR DE LIMA NOGUEIRA

ANÁLISE DOS PARÂMETROS LAMBDA, ÂNGULO DE INJEÇÃO E TAXA DE SUBSTITUIÇÃO NA EMISSÃO DE HIDROCARBONETOS EM MOTORES DE CICLO DIESEL *DUALFUEL*/ SILVIO CESAR DE LIMA NOGUEIRA. – CURITIBA, Agosto - 2019-

120 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Luís Mauro Moura
Coorientador: Prof. Dr. Stephan Hennings Och

Dissertação – Pontífica Universidade Católica do Paraná
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós-Graduação, Agosto - 2019.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. 2. Palavra-chave3. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

SILVIO CESAR DE LIMA NOGUEIRA

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS LAMBDA, ÂNGULO DE
INJEÇÃO E TAXA DE SUBSTITUIÇÃO NA EMISSÃO
DE HIDROCARBONETOS EM MOTORES DE CICLO
DIESEL *DUALFUEL***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná como requisito parcial de obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica

CURITIBA, 21 de Agosto de 2019:

Prof. Dr. Luís Mauro Moura
Orientador

Prof. Dr. Stephan Hennings Och
Co orientador

**Prof. Dr. Christian Scapulatempo
Strobel**
Convidado

**Prof. Dr. Amir Antonio Martins
Oliveira Junior**
Convidado

CURITIBA
Agosto - 2019

*Dedico este trabalho aos meus pais José e Vicentina,
Minha esposa Marilyn e ao meu filho Gabriel*

Agradecimentos

Agradecimentos

À Pontífica Universidade Católica do Paraná.

Robert Bosch LTDA.

Ao orientador Prof. Dr. Luís Mauro Moura.

Co-orientador Prof. Dr. Stephan Henning Och.

Aos amigos e a todos que direta ou indiretamente
contribuíram para a realização desta pesquisa.

*"Tenha em mente que tudo que você aprende
na escola é trabalho de muitas gerações.
Receba essa herança, honre-a, acrescente a ela e,
um dia, fielmente, deposite-a nas mãos de seus filhos".*
Albert Einstein

Resumo

O aumento da população mundial incrementa a taxa de consumo de energia e por este fato se faz necessário à utilização de sistemas com melhor eficiência energética que ocasionem o menor dano possível aos seres humanos e ao meio ambiente. Neste contexto governos, instituições e comunidades científicas estão imbuídas no propósito de encontrar soluções que reduzam as emissões atmosféricas. Nos grandes centros urbanos o maior índice de poluição é proveniente de veículos automotores e dentro deste cenário, o gás natural é uma opção atrativa de uso como combustível em motores de ciclo Diesel, pois em termos de emissões atmosféricas apresenta uma queima limpa que reduz em torno de 27% as emissões de NO_x e 77% as emissões de material particulado, sua aplicação neste tipo de motor não requer grandes alterações construtivas além de manter uma excelente eficiência térmica, porém as emissões de hidrocarbonetos aumentam devido a alta concentração de metano (CH₄) na composição do gás natural. Neste estudo foram alterados os parâmetros de operação referentes a relação ar/combustível, ângulo de injeção de Diesel e a taxa de substituição de Diesel/gás natural em um motor de combustão interna de ciclo Diesel de 9,7 l com o objetivo de reduzir as emissões de hidrocarbonetos e manter a mesma eficiência na produção de trabalho, operando em modo bicomcombustível (Diesel + Gás natural). Os ensaios descritos neste estudo foram realizados em um Dinamômetro assíncrono equipado com bancadas de emissões que utilizam o método de medição "Detector de ionização de chama"(FID) para hidrocarbonetos. Inicialmente levantou-se a curva de desempenho do motor utilizando somente Diesel como combustível, para definição do ponto de operação no modo bicomcombustível. Foi escolhido o ponto B50 para avaliação dos parâmetros fundamentando-se no ciclo "European Stationary Cycle" (ESC). Com os dados obtidos nestes ensaios foi criado um modelo matemático, no *software* ASCMO, e em seguida gerado um delineamento de experimento (DoE) para determinação das combinações entre os parâmetros propostos para alteração e avaliação. Testes de verificação e "refino" das combinações entre os parâmetros foram realizados e assim pode-se avaliar com exatidão as emissões de hidrocarbonetos totais no modo bicomcombustível buscando manter a mesma eficiência que o motor apresentou na curva de *performance*. Desta forma foi possível identificar, por meio dos resultados, o parâmetro que tem maior influência nas emissões de hidrocarbonetos totais. Definiu-se também a melhor condição entre os parâmetros pesquisados para maior eficiência do motor no ponto B50, operando no modo bicomcombustível.

Palavras-chave: Bicomcombustível. Diesel. Emissões de hidrocarbonetos. Gás natural. Lambda.

Abstract

The increase in world population increases the rate of energy consumption and for this reason it is necessary to use systems with better energy efficiency that causes the least possible damage to humans and the environment. In this context governments, institutions and scientific communities are imbued with the purpose of finding solutions that reduce atmospheric emissions. In major urban centers the highest pollution rate comes from motor vehicles and within this scenario, natural gas is an attractive option for use as a fuel in diesel cycle engines because in terms of atmospheric emissions it has a clean burning that reduces around 27 % NO_x emissions and 77 % particulate matter emissions, its application in this type of engine does not require major constructive changes besides maintaining excellent thermal efficiency, but hydrocarbon emissions increase due to high methane concentration (CH₄) in the composition of natural gas. In this study the operating parameters regarding the air / fuel ratio, diesel injection angle and the diesel / natural gas substitution rate in a 9.7 l diesel cycle internal combustion engine were changed in order to reduce the hydrocarbon emissions and maintain the same efficiency in work production by operating in dualfuel mode (Diesel + Natural Gas). The tests described in this study were performed on an asynchronous dynamometer equipped with emission benches using the hydrocarbon "flame ionization detector" (FID) measurement method. Initially the engine performance curve was raised using only Diesel as fuel to define the operating point in dualfuel mode. Point B50 was chosen for the evaluation of the parameters based on the "European Stationary Cycle" (ESC) cycle. With the data obtained in these assays, a mathematical model was created in the ASCMO software, and then an experiment design (DoE) was generated to determine the combinations between the proposed parameters for alteration and evaluation. Verification and "refining" tests of the combinations between the parameters were performed and thus it is possible to accurately evaluate the total hydrocarbon emissions in dualfuel mode seeking to maintain the same efficiency that the engine showed in the performance curve. Thus, it was possible to identify, through the results, the parameter that has the greatest influence on total hydrocarbon emissions. It was also defined the best condition among the parameters searched for greater engine efficiency at point B50, operating in dualfuel mode.

Keywords: Dualfuel. Diesel. Hydrocarbon emissions. Natural gas. Lambda.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Modelo de combustão PREMIER (AZIMOV; KAWAHARA, 2013) . . .	30
Figura 2 – Representação esquemática dos componentes do desenvolvimento de liberação de calor em (a) baixa carga e (b) carga alta (KARIN, 2015).	36
Figura 3 – Processo de formação de poluentes (HEYWOOD, 1988).	37
Figura 4 – Típica variação das concentrações de gases de escape com razão total de equivalência para um motor bicomustível fumigado com metano usando um valor de injeção piloto constante (KARIN, 2015).	38
Figura 5 – Dinamômetro AVL APA 404/6	39
Figura 6 – Bancadas de emissões AVL AMA I60	40
Figura 7 – Medidor de fumaça AVL 415 SE	41
Figura 8 – Medidor do fluxo de massa de combustível AVL 735S+753C	42
Figura 9 – Medidor do fluxo de massa de combustível Siemens SITRANS FC MASS 2100	42
Figura 10 – Medidor do fluxo de ar de combustão AVL Flowsonix	43
Figura 11 – Medidor de pressão do cilindro AVL Indset 642	44
Figura 12 – Motor de ciclo Diesel e Dinamômetro	44
Figura 13 – Sistema de injeção de gás natural	45
Figura 14 – Corpo de borboleta	46
Figura 15 – Diagrama de montagem do motor (Adaptado pelo autor de BOSCH LATIN AMERICA, 2016)	47
Figura 16 – Ciclo ESC	48
Figura 17 – Curva de potência no modo Diesel e ponto B50	57
Figura 18 – Variação do início de injeção de Diesel - Esquerda: Eficiência e emissões de hidrocarbonetos Direita: Emissões de óxido de azoto e dióxido de carbono e material particulado	58
Figura 19 – Variação do lambda. - Esquerda: Eficiência e emissões de hidrocarbonetos Direita: Emissões de óxido de azoto e dióxido de carbono e material particulado	59
Figura 20 – Variação da taxa de substituição - Esquerda: Eficiência e emissões de hidrocarbonetos Direita: Emissões de óxido de azoto e dióxido de carbono e material particulado	60
Figura 21 – Comparação entre os dados medidos e o modelo matemático, variando Lambda. Esquerda: Emissões THC e CO Direita: Emissão de NOx e Consumo específico de combustível	61

Figura 22 – Comparação entre os dados medidos e o modelo matemático, variando o início da injeção de Diesel. Esquerda: Emissões THC e CO Direita: Emissão de NOx e Consumo específico de combustível.	62
Figura 23 – Verificação das emissões de HC no ponto ótimo, variando o início de injeção de Diesel	64
Figura 24 – Verificação da taxa de liberação de energia e a eficiência, variando o início de injeção de Diesel	65
Figura 25 – Verificação da pressão média efetiva e o BMEP calculado, variando o início de injeção de Diesel	65
Figura 26 – Verificação da pressão medida no cilindro, variando o inicio de injeção de Diesel	66
Figura 27 – Verificação das emissões SOI= 2° via software Cantera	66
Figura 28 – Verificação das emissões SOI= 3° via software Cantera	67
Figura 29 – Verificação das emissões SOI= 4° via software Cantera	67
Figura 30 – Verificação das emissões de HC no ponto ótimo, variando o Lambda	68
Figura 31 – Verificação da taxa de liberação de energia e a eficiência, variando o Lambda	68
Figura 32 – Verificação da pressão média efetiva e o BMEP calculado, variando o Lambda	69
Figura 33 – Verificação da pressão medida no cilindro, variando o Lambda	69
Figura 34 – Verificação das emissões LB= 1,30 via software Cantera	70
Figura 35 – Verificação das emissões LB= 1,46 via software Cantera	70
Figura 36 – Verificação das emissões LB= 1,50 via software Cantera	71
Figura 37 – Verificação das emissões de HC no ponto ótimo, variando a taxa de substituição	71
Figura 38 – Verificação da taxa de liberação de energia e a eficiência, variando a taxa de substituição	72
Figura 39 – Verificação da pressão média efetiva e o BMEP calculado, variando a taxa de substituição	72
Figura 40 – Verificação da pressão medida no cilindro, variando a taxa de substituição	73
Figura 41 – Verificação das emissões Z= 80% via software Cantera	73
Figura 42 – Verificação das emissões Z= 82% via software Cantera	74
Figura 43 – Verificação das emissões Z= 85% via software Cantera	74
Figura 44 – Braços de calibração	82
Figura 45 – Célula de carga	82

Lista de tabelas

Tabela 1 – Etapas PROCONVE (DIESELNET, 2015)	26
Tabela 2 – Principais Países na Produção de Gás Natural (Adaptado pelo autor de BP STATISTICAL, 2016).	27
Tabela 3 – Características do Dinamômetro AVL APA 404/6	40
Tabela 4 – Características das Bancadas de Emissões AVL AMA I60	41
Tabela 5 – Características do Medidor de Fumaça	41
Tabela 6 – Característica Medidor de Consumo de Combustível	42
Tabela 7 – Característica Medidor de Consumo de Gás	43
Tabela 8 – Característica Medidor de Fluxo de Ar	43
Tabela 9 – Característica Medidor de pressão no cilindro	44
Tabela 10 – Características Motor Diesel	45
Tabela 11 – <i>European Stationary Cycle</i> (Adaptado de <i>DIESELNET</i> , 2016).	49
Tabela 12 – Delineamento de experimento criado conforme método <i>Space-Filling Design - Sobol sequence</i>	63
Tabela 13 – Análise de Regressão - Torque	83
Tabela 14 – Aferição massas Mn	84
Tabela 15 – Aferição Braço Direito BD	84
Tabela 16 – Aferição Braço Esquerdo BE	85
Tabela 17 – Resultados Equação A.3	85
Tabela 18 – Dados de características do motor	119
Tabela 19 – Dados de características do motor para o refinamento do início de injeção de Diesel	119
Tabela 20 – Dados de características do motor para refinamento do lambda	120
Tabela 21 – Dados de características do motor para refinamento da taxa de substituição de Diesel por gás natural	120

Lista de abreviaturas e siglas

AFR	Relação Ar-Combustível
ASCMO	Advanced Simulation for Calibration, Modeling and Optimization - Simulação avançada para Calibração, modelagem e otimização
ATDC	After Top Dead Center - Depois do Ponto Morto Superior
BMEP	Brake Mean Effective Pressure - Pressão média efetiva
BSFC	Brake Specific Fuel Consumption - Consumo específico de combustível na frenagem
BTDC	Before Top Dead Center - Antes do Ponto Morto Superior
CA50	Crank Angle of 50% burned - Ângulo do virabrequim com 50% da combustão realizada
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DoE	Delineamento de experimento
EGR	Exhaust Gas Recirculation - Recirculação dos gases de escape
ESC	European Stationary Cycle - Ciclo Estacionário Europeu
EURO5	Programa de Emissões Veiculares Europeu - Estágio 5
FID	Flame Ionization Detector - Detector de ionização de chama
FSN	Filter Smoke Number – Número do Filtro de Fumaça - Escala Bacharach / Bosch
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry - Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
IMEP	Internal Mean Effective Pressure - Pressão média efetiva interna
LAMBDA	Relação ar/combustível
\dot{m}_D	Vazão mássica de Diesel

\dot{m}_{NG}	Vazão mássica de Gás Natural
MP	Material Particulado
NC	Número de Cetano
NO _x	Óxido de azoto
PREMIER	PREmixed Mixture Ignition in the End-gas Region - Ignição da pré-mistura na região final do gás
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
RoHR	Rate of Heater Realesed - Taxa de liberação de calor
SCR	Selective Catalytic Reduction - Redução Catalítica Seletiva
SOI	Start of Diesel Injection - Início da Injeção de Diesel
SZ_H	Particulate Matter - Material Particulado
TDC	Top Dead Center - Ponto Morto Superior
THC	Hidrocarbonetos totais
Vd	Volume deslocado no ciclo

Lista de símbolos

α	Coeficiente estequiométrico da espécie na câmara de combustão
Y_i	Concentração atual da mistura
η_t	Eficiência térmica
Q	Energia transferida de calor
K	Energia turbolenta do modelo cinético
τ	Escala de tempo cinético
ζ	Letra grega minúscula zeta
ρ	Massa específica da mistura
\in	Pertence
$\dot{\omega}$	Potência
λ	Relação ar/combustível
Φ	Relação de equivalência
ε	Taxa de dissipação da mistura
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor
ω	Trabalho mecânico
Z	Taxa de substituição de Diesel por gás natural

Sumário

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Motor Bi-combustível	29
2.2	Eficiência em Motores de Ignição por Compressão	31
2.3	Combustão em Motores de Ignição por Compressão de Taxa Pré-Misturada	32
2.4	Emissões de Hidrocarbonetos em Motores Bicombustível	35
3	METODOLOGIA	39
3.1	Equipamentos utilizados	39
3.1.1	Dinamômetro	39
3.1.2	Bancadas de emissões	40
3.1.3	Medidor de Fumaça	41
3.1.4	Medidor de fluxo de massa de combustível líquido	41
3.1.5	Medidor de fluxo de massa de combustível gasoso	42
3.1.6	Medidor de fluxo de ar de combustão	43
3.1.7	Medidor de pressão no cilindro	43
3.2	Aparato Experimental Montado ao Motor de Ciclo Diesel	44
3.2.1	Características do motor de ciclo Diesel	44
3.2.2	Sistema de injeção de gás natural	45
3.2.3	Instalação do motor no Dinamômetro	46
3.3	Método	47
3.3.1	Curva de potência modo Diesel	48
3.3.2	Ciclo de Teste Estacionário Europeu - <i>European Stationary Cycle</i>	48
3.3.3	Características e parâmetros para análise das emissões	50
3.3.3.1	Taxa de substituição (Z)	50
3.3.3.2	Taxa de ar e combustível no modo bi-combustível (λ)	50
3.3.3.3	Pressão Média Efetiva de Frenagem (BMEP)	50
3.3.3.4	Eficiência (η)	51
3.3.3.5	Taxa de liberação de calor (Energia)	51
3.3.4	Delineamento do experimento (DoE)	51
3.3.5	Cálculo teórico da cinética química de emissões	52
3.3.6	Testes de verificação e refinamento	55
4	RESULTADOS	57

4.1	Curva de potência em modo Diesel e pontos de verificação ciclo ESC	57
4.2	Resultados das emissões de HC	57
4.2.1	Variação do início de injeção	58
4.2.2	Variação de Lambda	58
4.2.3	Variação da substituição de Diesel por gás natural	59
4.3	Modelo matemático via software ASCMO	60
4.4	Delineamento do experimento	61
4.5	Testes de verificação e refinamento	62
4.5.1	Refinamento - Início de injeção	63
4.5.2	Refinamento - Lambda	66
4.5.3	Refinamento - Taxa de substituição de Diesel por gás natural	70
5	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO - TORQUE	81
A.1	Incerteza de medição de torque em Dinamômetro	81
A.1.1	Introdução	81
A.1.2	Procedimento de Calibração Dinamômetro	81
A.1.3	Análise de regressão	82
A.2	Cálculo da incerteza de medição	82
A.2.1	Massa - Calibração	83
A.2.2	Comprimento - Braços de calibração	84
A.2.2.1	Braço Direito (BD) (m)	84
A.2.2.2	Braço Esquerdo (BE) (m)	84
A.2.3	Análise das Incertezas de medição	84
	APÊNDICE B – CÓDIGO PYTHON PARA CINÉTICA QUÍMICA	87
	APÊNDICE C – MECANISMO DE REAÇÃO GRI30.CTI	93
	ANEXOS	117
	ANEXO A – DADOS PARA O CÓDIGO PYTHON	119

1 Introdução

Estudos evidenciam que o aumento populacional mundial vem crescendo em uma taxa de aproximadamente um bilhão de pessoas por década, se estima que em 2050 haverá 9,5 bilhões de seres humanos no planeta (UNITED NATIONS, 2014). Diante deste cenário, a comunidade científica tem grandes desafios para encontrar soluções referentes ao consumo de energia, degradação do meio ambiente, suprimento de combustíveis, eficiência energética entre outros inúmeros problemas ocasionados pelo uso inadvertido dos recursos naturais existentes.

Atualmente neste contexto, há temas que já mostram a necessidade imediata de pesquisas aprofundadas no intuito de encontrar um melhor caminho que atenda as demandas futuras. Emissões atmosféricas e eficiência energética são dois temas inclusos neste contexto, que necessitam de inovações tecnológicas. A tecnologia de propulsão de veículos encontra-se em um momento de transição, onde há uma nítida movimentação para a utilização de sistemas híbridos e elétricos, no qual é extremamente necessária uma melhor utilização dos recursos naturais não renováveis disponíveis em nosso planeta.

Nos grandes centros urbanos, o agravamento da poluição tem sido um assunto exaustivamente debatido em congressos e seminários e a busca por sistemas mais eficientes tem se intensificado dia após dia. As emissões provenientes da frota de veículos automotores, principalmente veículos de grande porte, contribuíram por exemplo em 2005 na região metropolitana de São Paulo, na ordem de 24,2% de CO; 15,6% de HC; 78,8% de NOx e 20,3% de material particulado para este agravamento (IPEA, 2011). O aumento populacional induz proporcionalmente para o incremento destas frotas (MITTAL RON DONAHUE, 2014) e conseqüentemente na piora das condições atmosféricas.

Em paralelo aos temas citados, há interesses econômicos e governamentais que controlam e mantêm em altos patamares os preços de combustíveis convencionais como, por exemplo o Diesel (EGUSQUIZA CARLOS BRAGA, 2011; DORFER., 2013), reforçando a necessidade de utilização de sistemas alternativos de injeção de combustível para minimizar esses aspectos negativos gerados pelos veículos que transitam pelos grandes centros urbanos. Torna-se evidente a necessidade de se utilizar eficientemente as reservas de combustíveis fósseis não renováveis durante o período de transição de tecnologia, o qual ocorrerá nas próximas décadas.

Orgãos governamentais mundiais responsáveis pelas leis que capitaneiam as emissões atmosféricas referentes a veículos automotores têm mantido programas com cronogramas bem definidos na tentativa de reduzir os limites de emissões de NOx, CO, CO₂, Hidrocarbonetos totais (THC) e material particulado (PM) para veículos manufaturados nas últimas

Etapa	Ano	CO	THC	NOx	PM	Unidade
P1	1990	14,0	3,50	18,0	-	g/kWh
P2	1993	11,2	2,45	14,4	-	g/kWh
P3	1994	4,9	1,23	9,0	0,40	g/kWh
P4	1998	4,0	1,10	7,0	0,15	g/kWh
P5	2006	2,1	0,66	5,0	0,10	g/kWh
P6	2009	1,5	0,46	3,5	0,02	g/kWh
P7	2012	1,5	0,46	2,0	0,02	g/kWh

Tabela 1 – Etapas PROCONVE (DIESELNET, 2015)

décadas, os quais não tem se mostrado eficientes para minimizar os males à população provenientes destas emissões.

No Brasil a partir de 1990, iniciou-se o programa de controle de poluição do ar por veículos automotores, denominado Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) recebeu a incumbência do governo federal de coordenar este programa e desde então definiu um plano de redução das emissões baseado no programa europeu e atualmente encontra-se na fase PROCONVE P7, conforme demonstrado na Tabela 1 (DIESELNET, 2015). A recomendação deste órgão regulamentador é de manter os limites atuais do PROCONVE P7 para qualquer nova tecnologia utilizada pelos fabricantes nos motores à combustão interna de seus veículos.

No último trimestre de 2015 iniciou-se um grande debate sobre o futuro da tecnologia Diesel devido ao escândalo chamado *Diesel gate* inicialmente protagonizado por uma grande montadora de veículos, a qual alterou o *software* dos seus veículos movido a Diesel durante os ensaios de emissões, para atender o limite de emissão de NOx . Influentes nomes no mundo automobilístico, como por exemplo o senhor Volkmar Denner, presidente mundial da Bosch, têm questionado a necessidade de mudança para uma tecnologia mais limpa e que não recorra a este tipo de ação. Uma das tecnologias mais aceita é a utilização de veículos elétricos. Atualmente essa tecnologia tem apresentado restrições quanto à autonomia do veículo e descarte da bateria após sua vida útil, gerando problemas ao meio ambiente, tão nocivos quanto as emissões dos motores à combustão interna. Em veículos de grande porte, o qual um dos requisitos principais é justamente a autonomia, esses mesmos pesquisadores têm sugerido a utilização de veículos híbridos ou bicombustíveis, até que se encontre uma tecnologia de ruptura para estes modais (KARIN, 2015).

No Brasil há ainda uma condição de utilização inadequada de veículos com sistemas SCR de pós tratamento dos gases de exaustão que utilizam a injeção de uréia (Arla 32) para redução da emissão de NOx. Uma parcela dos proprietários destes veículos, utilizam-se de sistemas para "burlar" o monitoramento das emissões e assim ocasionar o aumento na emissão de NOx em até 400%, violando os limites do PROCONVE 7 em cerca de 30% a

País	Produção anual (bilhões m ³)
USA	728,3
Rússia	578,7
Qatar	177,2
Iran	172,6
Canadá	162,0

Tabela 2 – Principais Países na Produção de Gás Natural (Adaptado pelo autor de BP STATISTICAL, 2016).

40% da frota circulante desses veículos. (AFEEVAS.ORG, 2019).

Neste contexto, o gás natural aplicado a motores de combustão interna de ciclo Diesel apresenta uma alta eficiência térmica (KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2011a; KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2011b), transformando-o em uma promissora alternativa de combustível. É também um atrativo comercial pela relativa facilidade de adaptação aos motores de combustão interna existentes. O gás que também é um combustível de origem fóssil, tem uma parcela de 21,39% (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2013) na matriz energética mundial, apresenta em sua composição aproximadamente 90% de metano, o que o torna um combustível de queima limpa, pois reduz em torno de 26,7% as emissões de NO_x, 77% as emissões de material particulado e a emissão de fumaça é praticamente zero quando utilizado em motores de ciclo Diesel. (KARIN, 2015; KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2012; IMRAN D.R. EMBERSON, 2014)

Em 2014 as reservas comprovadas de gás natural no mundo situou-se em torno de 187,1 trilhões de metros cúbicos, o suficiente para atender a 54,1 anos de produção global. Iran (34,0 Tm³) e Rússia (32,6 Tm³) detêm as maiores reservas provadas (BP STATISTICAL, 2016). Países como os Estados Unidos, Rússia e Catar apresentam atualmente altos volumes de produção (Tabela 2), o que contribui para reduzir o preço do m³ do gás, tornando-o economicamente viável à utilização em veículos.

Pelo anteriormente descrito, a utilização de gás natural em motores ciclo Diesel representa uma solução adequada para uma melhor utilização da matriz energética existente (LIU XIN ZHANG, 2015), países como China e Índia, que criaram programas agressivos de redução de poluentes (JOHNSON, 2015), perceberam essa vantagem e estão demandado dos fabricantes de caminhões e ônibus a utilização desta tecnologia em seus veículos. O Brasil neste aspecto têm uma ampla vantagem pois possui uma grande infraestrutura de distribuição para ambos combustíveis nos grandes centros urbanos o que tornaria perfeitamente viável, caso o valor do m³ do gás natural se mantenha no patamar praticado atualmente.

Essa tecnologia *Dualfuel*, a qual utiliza-se pequena quantidade de Diesel para iniciar a combustão e gás natural para completá-la, demonstra grande potencial para reduzir o consumo de combustível líquido, pois atinge até 90% de taxa de substituição de Diesel por

gás natural mantendo os mesmos níveis de desempenho do motor quando da utilização somente de Diesel como combustível (DORFER., 2013). Entre outros fatores a flexibilidade é outro quesito atrativo que o modelo proposto neste estudo possui, haja vista que mantém as características originais do motor (PAPAGIANNAKIS, 2004), sendo possível a utilização somente do Diesel como fonte de combustível, sem nenhuma alteração no *hardware* do motor.

O aspecto que precisa ser desenvolvido em sua utilização é referente as emissões de hidrocarbonetos totais, devido a alta quantidade de hidrocarbonetos não queimados durante a combustão (MUSTAFI ROBERT R. RAINE, 2013; MANNS MAXIMILIAN BRAUER, 2015; RYU, 2013; LI ZHONGCHANG LIU, 2015; LOUNICI KHALED LOUBAR, 2013). Esses hidrocarbonetos emitidos são essencialmente atóxicos e dificilmente reagem na atmosfera para produzir poluição fotoquímica ou chuva ácida (TANIGUCHI MASAHIKO MASUBUCHI, 2012; WANGA ZHONGXIANG ZHAO, 2015). No entanto, uma vez que o metano é o principal componente, tais emissões, quando não tratadas adequadamente, podem ser potenciais contribuintes do efeito “estufa” (KARIN, 2015). Diante ao exposto, a proposta desta pesquisa é otimizar as emissões de hidrocarbonetos totais de um motor Diesel de 9,7 litros com nível de emissões PROCONVE 7 (P7), adaptado com um sistema de injeção de gás natural. Utilizou-se uma pequena quantidade de Diesel como fonte de ignição na câmara de combustão e gás natural misturado ao ar de admissão para a realização completa da combustão do motor (ABDELAAL, 2012).

Este motor foi testado em um Dinamômetro assíncrono equipado com bancadas de emissões que utilizam o método de medição “Detector de ionização de chama” (FID) para hidrocarbonetos. As condições de teste foram baseadas no ciclo “*European Stacionary Cycle*”(ESC). Nos ensaios foram verificados limites físicos de operação do motor no modo bi-combustível, isto é, verificar a máxima substituição de Diesel por gás natural em diversas rotações e cargas do motor, medindo as emissões nestas condições (UMIERSKI TH. KORFER, 1999). O intuito nesta fase é verificar limites máximo de substituição para que não ocorra o fenômeno conhecido como detonação e por outro lado, foi verificado o limite mínimo para que não ocorresse o fenômeno “*miss firing*”, que nada mais é a a inexistência de combustão no ciclo.

Com estes dados em mãos foi criado um modelo matemático de aprendizagem estatística baseada numa abordagem Gaussiana por intermédio do software ASCMO, delineando um experimento (DoE) alterando parâmetros de operação do motor referentes a relação ar/combustível (λ), ângulo de injeção de Diesel (SOI) e a taxa de substituição de Diesel/gás natural (CATON, 2012), visando a redução das emissões de hidrocarbonetos totais e buscando manter a eficiência alcançada pelo motor no modo Diesel. A análise das emissões foi realizada por intermédio da lei de conservação de massa definida pelo químico francês Antoine Lavoisier e posterior cálculo da cinética química ocorrida na combustão.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Motor Bi-combustível

Em 1901 Rudolf Diesel obteve uma patente dos EUA abrangendo o conceito de motor bicomcombustível utilizando-se de uma mistura de combustível e ar comprimido a uma temperatura abaixo da necessária para a sua autoignição em seguida a Ignição foi então produzida por intermédio da injeção de um segundo combustível mais reativo. Algumas aplicações de motores a gás aconteceram antes da segunda guerra mundial em países como a Itália, Rússia, Alemanha, Holanda, Estados Unidos e Reino Unido. Durante a guerra houve muita atividade para utilizar combustíveis gasosos em motores a combustão interna, pois combustíveis líquidos estavam escassos, especialmente na Alemanha. Porém estas atividades diminuíram de intensidade devido ao combustível líquido ter ficado relativamente barato na época pós-guerra, desta forma os motores bicomcombustível passaram a ser empregados a aplicações fixas para geração de energia (KARIN, 2015).

Nas últimas décadas a aplicação bicomcombustível foi impulsionada por três fatores preponderantes, primeiro pelo controle de poluição de ar cada vez mais rígido, segundo pelo aumento dos preços dos combustíveis em geral e em terceiro pela disponibilidade relativamente reduzida de combustíveis líquidos. Começou-se então a utilização de motores bi-combustíveis em veículos comerciais, desde então a comunidade científica vem realizando pesquisas e experimentos visando atingir níveis cada vez menores de emissões de poluentes com melhor eficiência em motores a combustão interna por compressão em modo bicomcombustível. A escolha para este tipo de motor nesta pesquisa deu-se devido a eficiência relacionada a taxa de compressão conferida neste tipo de motor (CATON, 2012).

Em meados de 2012, os pesquisadores Yasufumi Yoshimoto, Shanbu Luge e Takatoshi Ohmura do instituto de tecnologia de Nigata e o Sr. Eiji Kinoshita da Universidade de Kagoshima realizaram uma pesquisa com um motor tipo monocilindro (“*Single cylinder*”) de 4 litros e taxa de compressão de 18:1 com foco para determinar o limite mínimo do número de cetano para ignição do Diesel em modo bicomcombustível, utilizando os combustíveis padrões de 30 a 55 NC (Número de Cetano). Percebeu-se que a ignição ficou instável quando a taxa de substituição de Diesel para gás natural estava acima de 75%. A eficiência térmica diminuiu significativamente e as emissões de HC aumentaram nitidamente. Ficou evidenciado que para o motor operar adequadamente em altas cargas o número de cetano deve ser maior que 45. Outro dado relevante do experimento é que o motor apresentou temperaturas de exaustão mais altas e menor emissão de HC quando o número de cetano estava menor que 45 e entre 45% a 80% de taxa de substituição. A eficiência térmica foi melhor com número de cetano acima de 40 e temperatura de exaustão entre 400° e

500° Celsius (YOSHIMOTO EIJI KINOSHITA, 2012). Os resultados demonstrados neste estudo referente ao número de cetano no Diesel, auxiliou na escolha do tipo de Diesel utilizado neste experimento. Foi escolhido o Diesel S10, o qual possui no máximo 10 mg/kg de enxofre em sua composição e 48 como número de cetano mínimo, com isto se espera ter uma operação adequada em altas cargas e eficiência térmica satisfatória.

Em 2013 os pesquisadores Ulugbek Azimov, da Universidade de Curtin, Eiji Tomita e Nobuyuki Kawahara da Universidade de Okayama realizaram uma pesquisa em um motor monocilindro de 781,7 cm³ cilindradas e 16:1 de taxa de compressão. O experimento consistiu em combinar os parâmetros de pressão de injeção de combustível, pressão de entrada de ar, diâmetro dos furos do injetor e quantidade de Diesel injetado por ciclo, utilizando Diesel, gás natural, gás sintético e hidrogênio como combustíveis (AZIMOV; KAWAHARA, 2013). Foi montada uma janela de safira na câmara de combustão para visualização da formação da chama. Foram gravadas imagens das chamas com o auxílio de uma câmera digital de alta velocidade com taxa de 8000 fps. No estudo foram comparadas características de emissões do gás natural e do gás sintético. Na verificação de um modelo de combustão de alta eficiência que os pesquisadores chamaram de PREMIER (*PREmixed Mixture Ignition in the End-gas Region*) apresentado na Figura 1, eles verificaram que a autoignição da composição pre-misturada na região final de injeção do gás, é afetada pelas características do gás sintético.

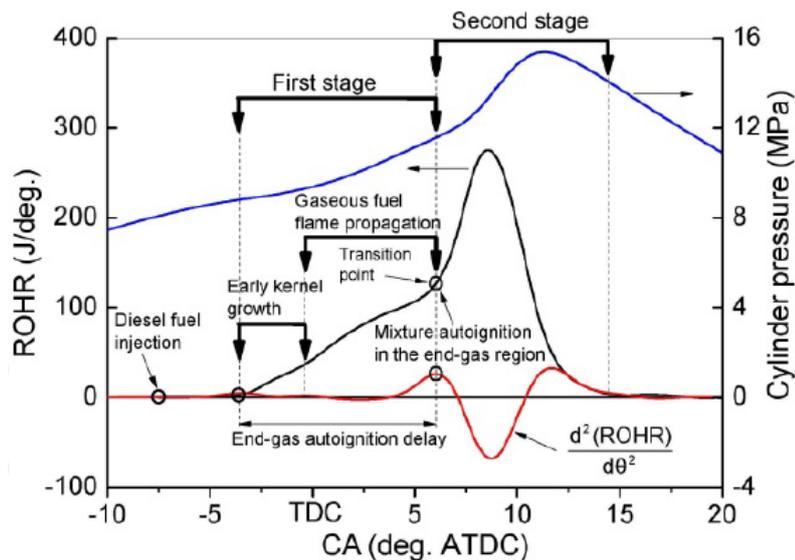


Figura 1 – Modelo de combustão PREMIER (AZIMOV; KAWAHARA, 2013)

Durante a utilização do gás natural, as características mostraram que no modo combustão PREMIER, houve um considerável acréscimo da pressão média efetiva e da eficiência térmica. O tempo de combustão PREMIER foi mais curto que o convencional. As

emissões de HC e CO reduziram drasticamente, porém o NOx aumentou em comparação à combustão convencional.

Na fase onde foi usado gás sintético, por ter uma concentração maior de hidrogênio, houve um impacto positivo na performance do motor e na formação dos poluentes. O micro piloto de Diesel e a combustão do gás sintético contribuíram para uma rápida oxidação e queima. A concentração de HC e CO foi reduzida, provavelmente pela melhora da combustão e a alta concentração de radicais reativos contendo Carbono. Verificou-se com o uso do Hidrogênio em uma equivalência de 0,20; 0,25 e 0,30 sem diluição, uma emissão de CO e HC muito baixa.

2.2 Eficiência em Motores de Ignição por Compressão

O termo eficiência é universalmente utilizado para a avaliação do desempenho dos dispositivos e processos de energia. Em aplicações de motores é comumente usado para indicar o rendimento líquido pelo rendimento ideal ou máximo.

$$\eta_t = \frac{Et}{Ec} \quad (2.1)$$

Onde: Et=Energia aproveitada na forma de trabalho e Ec= Energia fornecida na forma de calor

Para que se mantenha a didática na exposição dos resultados é conveniente e mais informativo comparar as potências relativas de diferentes tamanhos de motores, empregando a taxa de pressão média efetiva, também conhecida como *Brake Mean Effective Pressure* (BMEP) . Um valor elevado da pressão média efetiva indica uma taxa elevada na produção de energia. Pode-se também demonstrar que o valor da pressão média efetiva é diretamente proporcional ao torque produzido pelo motor (KARIN, 2015).

Simulações computacionais de ciclos termodinâmicos em motores com altas taxas de compressão e misturas pobres de combustível constataram que a melhor eficiência ocorreu quando se aumentou a taxa de compressão de 8 para 16. Outro fator que apresentou uma melhora na eficiência foi a redução da relação ar/combustível de 1 para 0,7 com uma taxa de EGR (*Engine Gas Recirculation*) igual a 45%. Nesta configuração obteve-se um ganho de eficiência devido a diminuição significativa da transferência de calor. Por essa razão a utilização do ciclo Diesel é fator preponderante para uma melhor eficiência (CATON, 2012), por este motivo foi escolhido um motor de ignição por compressão como material de trabalho desta dissertação.

Estudo realizado pelo pesquisador Frederik Koenigsson em um motor bicombustível alimentado por Diesel e gás natural, evidenciou que quando o motor atinge a condição de 50% do máximo BMEP, ele apresentou uma alta velocidade de chama em sua combustão

resultando em uma boa eficiência, porém nesta mesma condição, as emissões de HC aumentaram. Ele explica que o motivo para este aumento nas emissões de HC é o ar aprisionado nas áreas das fendas da parte de cima do primeiro anel do pistão. Na condição de 25% do máximo BMEP as emissões de HC são ainda maiores comparado à condição de 50% do máximo BMEP. A eficiência se mostra deteriorada na condição de 25% do máximo BMEP, pois a relação ar/combustível excede o limite pobre e diminui a eficiência da propagação da chama por intermédio do metano. Outra característica interessante vista neste estudo é que em altas taxas de substituição de Diesel por gás natural, a velocidade de combustão permaneceu baixa e o tempo de injeção teve de ser adiantado para 8° CA50 ATDC. (KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2011b).

Estudo realizado na década de noventa em um motor monocilindro utilizando ignição por centelha e gás natural como combustível evidenciou que a taxa de energia é diretamente proporcional à taxa de compressão que, por sua vez, é limitada pela detonação ou emissão de NOx. Verificou-se que para reduzir detonação ou emissões de Nox em cargas térmicas elevadas houve a necessidade de aumentar a taxa de ar/combustível para o motor e por consequência houve um aumento do consumo de combustível (UMIERSKI TH. KORFER, 1999). Este estudo elucidou a necessidade de utilizar a variação da relação ar-combustível para verificação de sua influência na eficiência e nas emissões do motor, principalmente nas emissões de hidrocarbonetos.

A combinação entre metano e Diesel em motores de ignição por compressão têm sido utilizado, por manter bons resultados referentes à eficiência térmica. O tamanho do piloto (quantidade) de Diesel influencia a relação ar/combustível e conforme aumenta-se o tamanho do piloto reduz-se a emissão de HC não queimado, mas em contrapartida aumenta a emissão de NOx (KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2011a). Conforme aumenta-se o coeficiente de tempo de injeção do Diesel e o coeficiente balanceado de liberação de calor reduz-se as emissões de hidrocarbonetos e melhora-se a eficiência térmica significativamente. (LI ZHONGCHANG LIU, 2015)

2.3 Combustão em Motores de Ignição por Compressão de Taxa Pré-Misturada

Recentes atividades de pesquisa e desenvolvimento em motores de combustão interna demonstram novas técnicas de combustão para atingir níveis de emissões mais baixos com simultânea elevação de eficiência térmica. Uma variedade de novas tecnologias de combustão têm sido usada, entre elas a de ignição por compressão de taxa homogênea (HCCI) e ignição por compressão de taxa pré-misturada (PCCI). Nestes desenvolvimentos há várias características sendo estudada tais como taxas maiores de compressão, misturas mais pobres de combustível, altas taxas de EGR, múltiplas injeções de combustível, dois

diferentes combustíveis, comandos de válvulas variável e altas pressões de entrada de combustível (CATON, 2012).

O pesquisador japonês Eiji Tomita, em 2012, juntamente com sua equipe, realizou um experimento com o auxílio de uma câmera de vídeo de alta velocidade no topo de um pistão de quartzo para uma análise das características da combustão alterando as taxas de recirculação dos gases de escape (EGR) em um motor monocilindro (TOMITA; SAKANE, 2009). O estudo tinha foco na recirculação dos gases de escape buscando alta eficiência e baixos níveis de emissões, os ensaios foram conduzidos em duas etapas, a primeira sem supra-alimentação de ar de admissão e a segunda etapa com supra-alimentação. Na primeira etapa a combustão ocorreu em dois estágios e a pressão média efetiva (IMEP) e a eficiência térmica aumentaram, contudo nas emissões de óxidos de azoto (NOx) houve um grande acréscimo comparado à combustão normal. A temperatura dentro do cilindro subiu devido ao aumento da pressão refletindo em uma redução discreta das emissões de hidrocarbonetos (HC) e monóxidos de carbono (CO). Na segunda etapa, quando a combustão com dois estágios ocorreu, a pressão média efetiva (IMEP) e a eficiência térmica diminuíram, à medida que a taxa de EGR aumentou; A pressão máxima diminuiu dentro do cilindro e houve retardo da combustão em consequência da taxa de EGR. Conforme a taxa de EGR se elevava as emissões de NOx diminuía e as emissões de HC e CO na mesma proporcionalidade da temperatura do gás (TOMITA; SAKANE, 2009).

Há três modos típicos de combustão bicomcombustível com baixas cargas, com base no perfil da curva da taxa de liberação de calor. O modo que apresentou a curva mais adequada foi com a curva da taxa de liberação de calor com um único pico em seu perfil, pico este gerado pela combustão pré mistura ar+Diesel seguido pelos multipontos de combustão provenientes da mistura ar+gás natural (LI ZHONGCHANG LIU, 2015).

A recirculação dos gases de escape EGR é muito efetiva para atrasar a combustão contribuindo para baixar a emissão de NOx, aumentar a eficiência térmica e manter o mesmo nível de emissões hidrocarbonetos e monóxidos de carbono nas condições de mistura estequiométrica. Quando a taxa de EGR aumenta as emissões de óxidos de azoto (NOx) diminui, enquanto hidrocarbonetos (HC) e monóxidos de carbono (CO) aumentam em um nível bem abaixo que os de óxidos de azoto (NOx). Com o avanço do tempo de injeção óxidos de azoto (NOx) são reduzidos aos mesmos patamares dos hidrocarbonetos (HC), isso porque o fluxo do gás força o *spray* do Diesel para uma injeção difusa no início, de forma a criar muitos pontos de ignição, ajudando reduzir as emissões de hidrocarbonetos (HC). As emissões de hidrocarbonetos (HC) e monóxidos de carbono (CO) diminuem gradualmente conforme o avanço de injeção aumenta. A eficiência térmica é maior quando o ângulo de injeção (θ_{inj}) de Diesel fica entre 30 – 50° BTDC, ao invés de 0 - 10° BTDC. O efeito da taxa de EGR na injeção adiantada torna o nível de produção de fumaça para quase nulo (TOMITA NOBUYUKI KAWAHARA; YAMAGUCHI, 2002).

Diante ao evidenciado pelo pesquisador Eiji Tomita (TOMITA; SAKANE, 2009) a utilização do EGR não se apresenta como uma característica eficaz para reduzir as emissões de hidrocarbonetos, ela se mostrou mais eficiente para reduzir óxidos de azoto e material particulado, desta forma a variação da taxa de EGR, não será utilizada como parâmetro a ser realizado variações neste estudo.

Experimentos com motores monocilindro utilizando o modo bicomcombustível mostraram que as emissões de hidrocarbonetos totais (THC) foram maiores no modo bicomcombustível que no modo Diesel em todas as condições testadas. Em baixas cargas o nível de temperatura baixa e alta taxa de substituição de Diesel por gás natural induziu para a uma lenta e má combustão, conseqüentemente uma grande quantidade de metano não queimou durante este processo. Em altas cargas, a temperatura fica em um nível mais elevado e uma condição com maior quantidade de combustível gasoso apresenta uma melhora no processo de combustão. Concluí-se que em baixas cargas o consumo específico (BSFC - *Brake Specific Fuel Consumption*) é maior que no modo Diesel. Este aumento no consumo específico revela um mau uso do combustível gasoso. Isto acontece principalmente devido à combinação de baixa temperatura e mistura muito pobre de gás natural e ar no interior da câmara de combustão, o que resulta em uma combustão lenta e ruim do gás natural. O modo bicomcombustível é uma eficiente forma de reduzir emissões de material particulado e NO_x, em contrapartida as emissões de hidrocarbonetos totais (THC) e CO apresentaram um pequeno acréscimo em relação ao modo Diesel. A indicação para novas pesquisas é a melhoria do suprimento de gás natural utilizando um sistema misturador mais eficiente de forma que a mistura ar e gás natural tenha uma maior homogeneidade, desta forma, seguindo a orientação de Lounici e Loubar foi utilizado nesta pesquisa um sistema de pré mistura de ar e gás natural (LOUNICI KHALED LOUBAR, 2013), onde foi instalado um circuito distribuidor de gás natural contendo seis injetores Bosch tipo 6XNG12.

A combustão no modo bicomcombustível (Diesel + gás natural) é antecipada em relação à de modo Diesel devido ao atraso da ignição do combustível piloto ser maior. Este retardo da ignição é de aproximadamente 1,6° a 4,4° CA50 maior que o modo Diesel, conforme se aumenta a carga do motor este atraso da ignição diminui. Em comparação com o consumo específico no modo Diesel, as emissões totais de HC no modo bicomcombustível é maior em função da presença de gás natural, que ocasiona uma combustão homogeneamente pobre e de baixa temperatura, resultando em combustão incompleta. Isto se dá porque a pequena quantidade de combustível piloto não pode propagar-se rapidamente para inflamar a mistura de ar + gás natural pré-misturada (RYU, 2013).

O gás como combustível tende a se oxidar menos em cargas baixas, causando o aumento das emissões específicas, ocasionando o escape dos hidrocarbonetos não queimados. A aspereza na combustão é associada com a extrema rapidez que ocorre a liberação de energia, gerando um excessivo aumento de pressão. Normalmente o pico de pressão é

localizado entre 10 a 15° *after top dead center* (ATDC) para melhor combinação de combustão e performance. A temperatura média efetiva durante o atraso de ignição é muito importante e influencia os processos físico e químico que acontecem durante a combustão.

Uma análise global do processo de combustão em um motor bicombustível com pré-mistura pode ser feita através da variação de liberação de calor obtida a partir da variação da pressão no cilindro correspondente com o tempo. Por conveniência, a taxa de liberação de energia pode ser considerada para ser essencialmente constituído por três componentes principais que se sobrepõem. O primeiro (I), conforme mostrado na Figura 2, que pode ser contribuído pela combustão do piloto. A segunda (II) é devido à combustão do componente gasoso do combustível que é considerado na proximidade imediata e a influência dos centros de ignição e da combustão do piloto. O terceiro (III) é devido a qualquer atividade de reação da pré ignição e subsequente propagação da chama turbulenta (e às vezes de auto-ignição) dentro da mistura pobre, principalmente o combustível gasoso no ar. Com misturas de ar e gás muito pobres, é esperado que a maior parte da liberação de energia venha da ignição e posterior combustão rápida da pequena zona piloto (KARIN, 2015).

2.4 Emissões de Hidrocarbonetos em Motores Bicombustível

As quantidades relativas de emissões de um motor dependem de seu projeto e condições de operação, as emissões de hidrocarbonetos são da ordem de 3000 ppm na base de carbono C1 ou 25 g/kg de combustível, essas emissões são formadas durante as fases de compressão e combustão do motor, pois o acréscimo da pressão dentro do cilindro força os gases para fendas e volumes estreitos da câmara de combustão, como por exemplo volumes entre pistão, anéis e parede dos cilindros. A maior parte destes gases é mistura ar-combustível não queimada, como a chama não entra nessas fendas, esses gases não queimados que permaneceram nos espaços vazios são expelidos da câmara de combustão nas fases de expansão e exaustão, resultando na emissão de hidrocarbonetos não queimados, conforme ilustrado na Figura 3 (HEYWOOD, 1988; KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2011b).

Em motores bicombustível com ignição por compressão, a alta emissão de metano nos gases de escape é característica proveniente de dois motivos distintos. O primeiro deles é do metano não queimado nas fendas. Quando a relação ar/combustível é alterada entre 1,2 e 1,6 as emissões de HC não varia, isto evidencia que estas emissões estão definitivamente relacionadas às fendas, e para reduzi-las drasticamente é necessário alterar a geometria do pistão e dos anéis (KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2012). O Outro

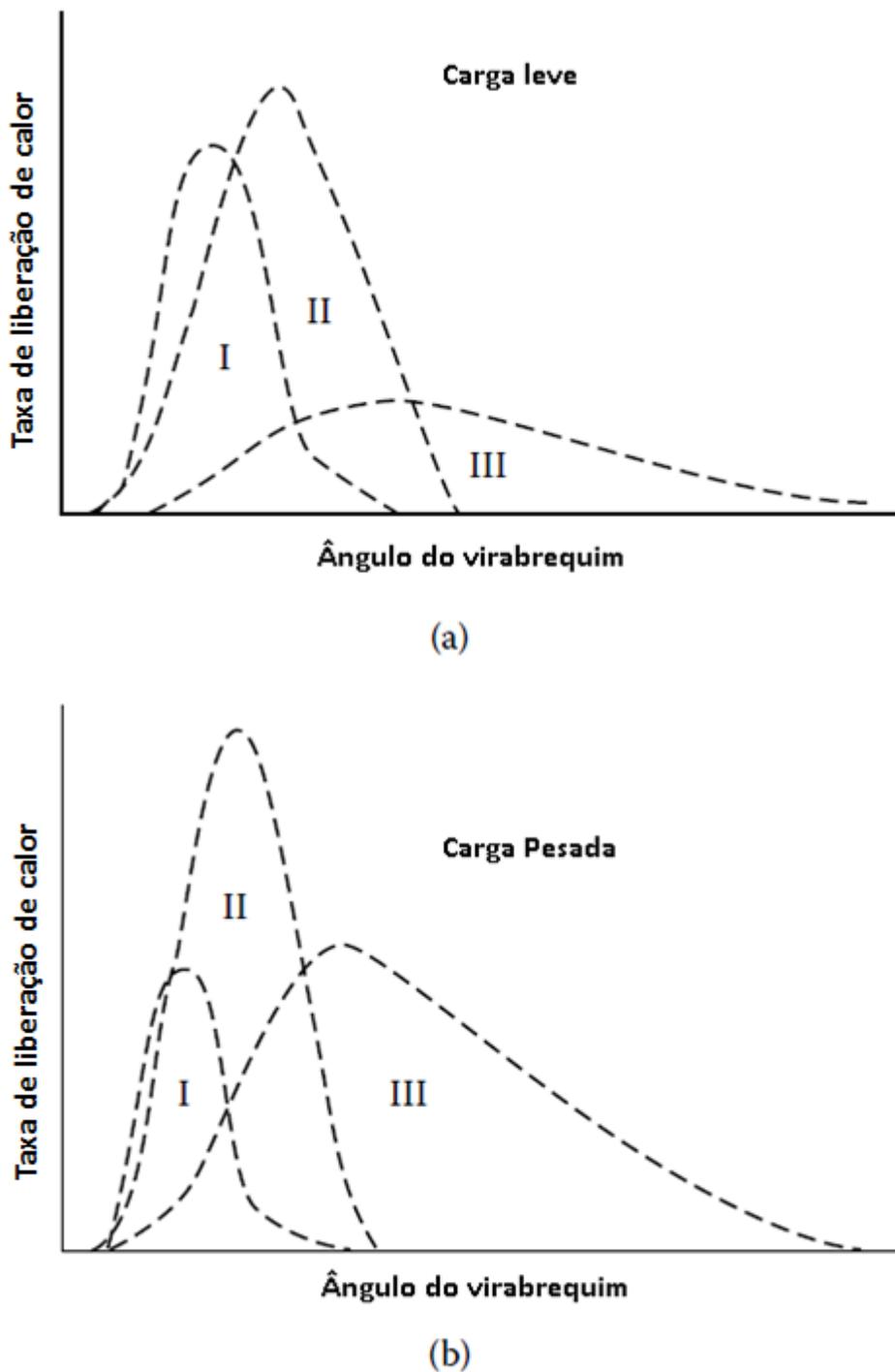


Figura 2 – Representação esquemática dos componentes do desenvolvimento de liberação de calor em (a) baixa carga e (b) carga alta (KARIN, 2015).

motivo é o resfriamento brusco da chama em condições de mistura pobre em baixas cargas. Com o avanço da combustão, a mistura torna-se mais fria e abaixo de uma determinada temperatura a oxidação cessa. Quando a combustão é iniciada mais tarde, há menos tempo para este limite ser atingido, o que significa menos tempo para oxidação. Esta é a explicação para o aumento das emissões de HC quando o início da combustão é retardada.

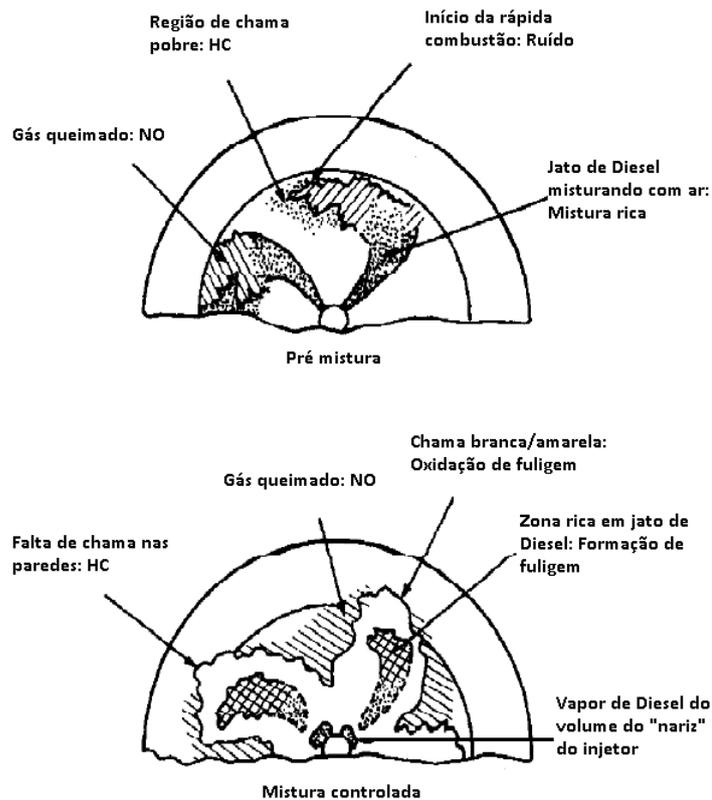


Figura 3 – Processo de formação de poluentes (HEYWOOD, 1988).

O início de combustão antecipado pode ser usado para melhorar eficiência de combustão e estender o limite pobre do motor em modo bi-combustível. Essa prática resulta em uma penalidade com relação às emissões de NO_x e na eficiência térmica. Diante destes fatos relevantes expostos as características de ângulo de injeção e a taxa de substituição de Diesel por gás natural, foram inclusas como parâmetros a serem avaliados nesta pesquisa devido a influência direta que elas exercem nas emissões de HC. A alta temperatura do ar cria uma tendência à detonação e pré-ignição, aumenta a produção de NO_x e reduz a eficiência volumétrica do motor, por outro lado, a temperatura melhora a qualidade da diluição das misturas na combustão, permitindo uma alta taxa de EGR e desta forma reduzindo as emissões de HC e CO (KONIGSSON PER STALHAMMAR, 2011a).

Há várias características que influenciam diretamente as emissões de um motor *Dual fuel*; O tipo, a composição e a propriedade do gás empregado afetam diretamente as emissões de hidrocarbonetos totais. O modo de injeção do gás, o processo de mistura gasoso (ar + gás natural), pressão do gás, temperatura do ar influenciam em uma escala menor as emissões (KARIN, 2015).

Uma análise experimental realizada em 2015 pelos pesquisadores Jie Liu, Xin Zhang, Tao Wang, Jibao Zhang, Hewu Wang, referente ao processo de combustão de

um motor bicomcombustível, concluiu que o processo de combustão é bastante sensível ao início de injeção de Diesel. Ficou evidenciado no experimento que quando se avança significativamente o ângulo injeção de Diesel, aumenta-se a taxa de EGR a um alto patamar e eleva-se apropriadamente a taxa de equivalência (Figura 4), cria-se a condição efetiva para reduzir as emissões de HC e se melhora a eficiência térmica em baixas cargas. (LI ZHONGCHANG LIU, 2015).

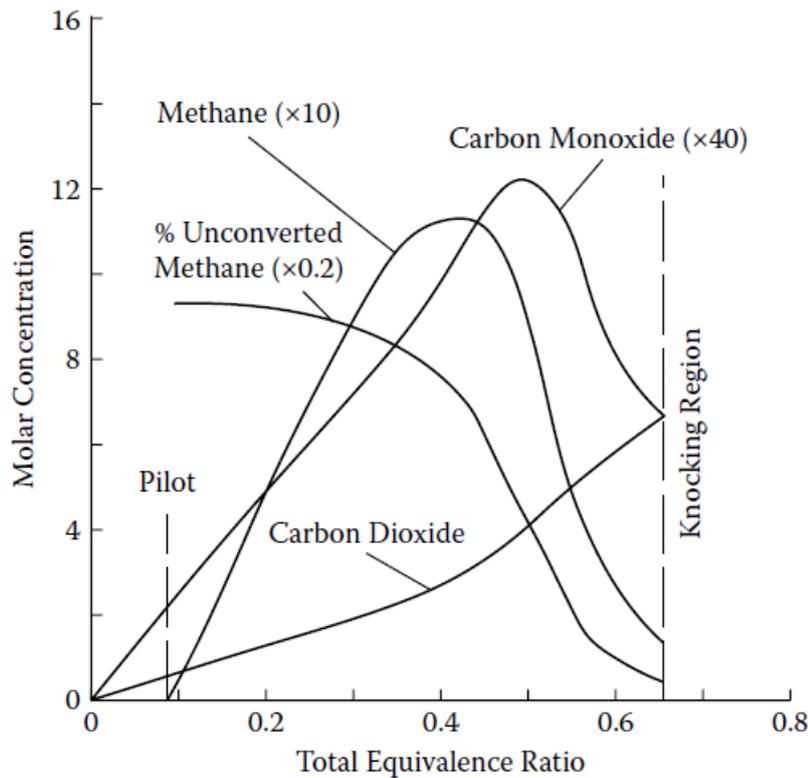


Figura 4 – Típica variação das concentrações de gases de escape com razão total de equivalência para um motor bicomcombustível fumigado com metano usando um valor de injeção piloto constante (KARIN, 2015).

3 Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos utilizados na pesquisa, bem como o aparato experimental montado no motor de ciclo Diesel para a realização dos ensaios. Ao final será explicitado a metodologia pela qual definiu-se os passos executados neste trabalho. A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Motores da Robert Bosch, localizado na cidade de Curitiba. Este laboratório inaugurado em 2015, conta com equipamentos modernos e excelente estrutura.

3.1 Equipamentos utilizados

3.1.1 Dinamômetro

Dinamômetro assíncrono de corrente alternada modelo AVL APA 404/6 com tecnologia de controle por indução (Figura 5), comumente conhecido como Dinamômetro ativo. Ele é capaz de realizar ensaios transientes, onde é possível simular trocas de marchas, similarmente ao que ocorre em veículos quando realizam ciclos urbanos e rodoviários. O princípio de medição do torque é por célula de carga com extensômetro, e a rotação é medida por *encoder* óptico de velocidade. As características deste equipamento encontram-se na Tabela 3 (AVL SOUTH AMERICA, 2016).

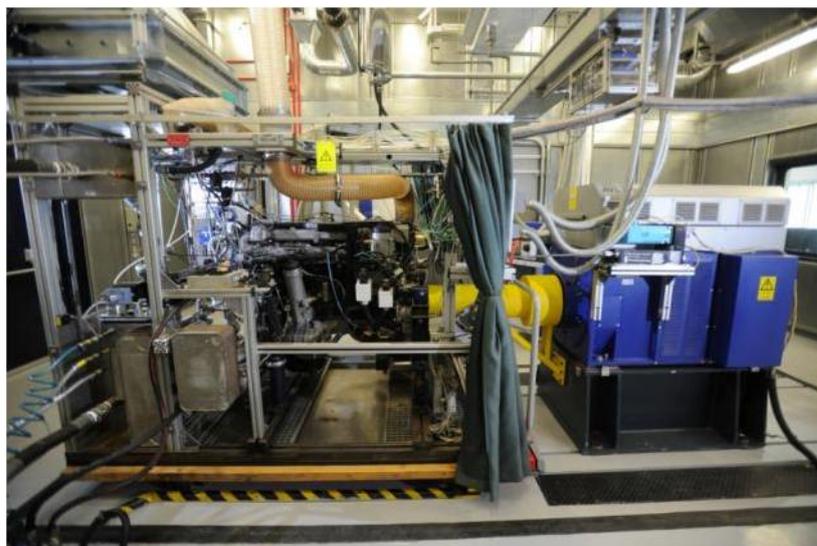


Figura 5 – Dinamômetro AVL APA 404/6

Característica	Valor	Unidade
Torque Nominal	2334	Nm
Potência Nominal	440	kW
Rotação Máxima	6000	rpm
Momento de inércia	3,53	kgm ²
Incerteza de medição	0,0001	% FE

Tabela 3 – Características do Dinamômetro AVL APA 404/6

3.1.2 Bancadas de emissões

Bancadas de emissões modelo AVL AMA I60 (Figura 6) as quais são compostas por três diferentes tipos de analisadores. O primeiro deles é um analisador que contém um detector de ionização de chama, destinado à análise de hidrocarbonetos totais (THC), sendo o princípio de medição por ionização de átomos de carbono em uma chama acesa de hidrogênio exposto a um campo elétrico.

O segundo é destinado à análise de óxido de nitrogênio (NO_x), onde há um detector de quimiluminescência. O princípio de medição é por emissão de luz a partir de moléculas de NO₂ que retornam a um estado de energia mais baixo. Um fotomultiplicador conta o número de fótons, que são proporcionais à quantidade de NO na amostra.

O terceiro destina-se à análise de dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO), ele contém um detector infravermelho que têm como princípio de medição a absorção de infravermelho não dispersivo. Ambos analisadores medem o fluxo em massa base seca. As faixas de medição encontram-se na Tabela 4 (AVL SOUTH AMERICA, 2016).



Figura 6 – Bancadas de emissões AVL AMA I60

Característica	Faixa	Unidade
THC	0 - 50.000	ppm
Incerteza de medição THC	+/- 0,72	%
NOx	0 - 10.000	ppm
Incerteza de medição NOx	+/- 0,19	%
CO	0 - 16	%
Incerteza de medição CO	+/- 0,25	%
CO ₂	0 - 16	%
Incerteza de medição CO ₂	+/- 1,25	%

Tabela 4 – Características das Bancadas de Emissões AVL AMA I60

3.1.3 Medidor de Fumaça

Medidor de fumaça AVL 415SE com filtro, equipamento destinado a medir a concentração de fuligem nos gases de escapamento (Figura 7). Seu princípio de medição é por filtro de papel enegrecido. As faixas de medição encontram-se na Tabela 5 (AVL SOUTH AMERICA, 2016)



Figura 7 – Medidor de fumaça AVL 415 SE

Característica	Faixa	Unidade
<i>Filter Smoke Meter</i>	0 - 10	FSN
Fluxo da amostra	10	l/min
Incerteza de medição	+/-0,05	FSN

Tabela 5 – Características do Medidor de Fumaça

3.1.4 Medidor de fluxo de massa de combustível líquido

Medidor de consumo de combustível modelo AVL 735S+753C (Figura 8), equipamento destinado a condicionar e medir o fluxo de combustível líquido para o motor. Seu princípio de medição utiliza a força Coriolis, isto é, o combustível passa através de um tubo em forma de U, que vibra com a sua frequência natural. Esta frequência é proporcional a massa específica do combustível, o que, além do fluxo de massa, é uma variável medida

separado e, assim, permite a produção de valores de medição volumétrica. O intervalo de tempo da frequência de vibração entre dois pontos é proporcional ao fluxo de massa. Características de medição estão descritas na Tabela 6 (AVL SOUTH AMERICA, 2016).



Figura 8 – Medidor do fluxo de massa de combustível AVL 735S+753C

Característica	Faixa	Unidade
Fluxo de massa	0 - 125	kg/h
Pressão do combustível	0,1 - 0,8	bar
Temperatura do combustível	-10 a 80	°C
Incerteza de medição	+/- 0,12	%

Tabela 6 – Característica Medidor de Consumo de Combustível

3.1.5 Medidor de fluxo de massa de combustível gasoso

Medidor de consumo de combustível gasoso modelo Siemens SITRANS FC MASS 2100 (Figura 9), equipamento destinado a medir o fluxo de gás natural utilizado no experimento. O princípio de medição segue a lei de Faraday. As bobinas do sensor geram um campo magnético e o gás que flui através dos sensores induz uma tensão proporcional a velocidade caudal do fluxo do fluido medido. As características de medição estão descritas na Tabela 7 (SIEMENS, 2016).

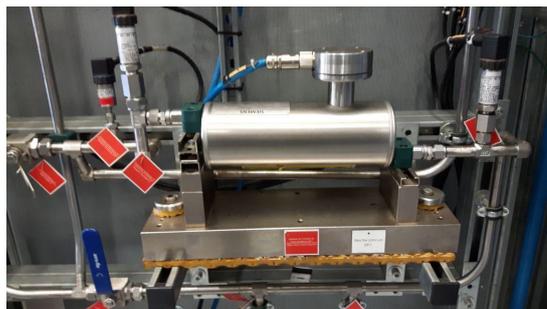


Figura 9 – Medidor do fluxo de massa de combustível Siemens SITRANS FC MASS 2100

Característica	Faixa	Unidade
Fluxo de massa	0 - 100	kg/h
Temperatura do combustível	-50 a 180	°C
Incerteza de medição	$\leq 0,1$	% FE

Tabela 7 – Característica Medidor de Consumo de Gás

3.1.6 Medidor de fluxo de ar de combustão

Medidor do fluxo de ar modelo AVL Flowsonix (Figura 10). Equipamento utilizado para medir o fluxo de ar para combustão do motor. Têm como princípio de medição o método diferencial de tempo de trânsito entre dois sensores ultra-som, o qual consiste em posicionar dois sensores ultra-som alinhados entre si e em ângulo ao sentido do fluxo de ar a ser medido. Conforme os pulsos entre os sensores é emitido, o dispositivo mede a interação entre a velocidade do som emitida entre os sensores e a velocidade do fluxo de ar.



Figura 10 – Medidor do fluxo de ar de combustão AVL Flowsonix

Característica	Faixa	Unidade
Fluxo de ar	0 - 3200	kg/h
Tempo de resposta	<10	ms
Incerteza de medição	+/- 0,25	%

Tabela 8 – Característica Medidor de Fluxo de Ar

3.1.7 Medidor de pressão no cilindro

Medidor de pressão modelo Indiset 642 (Figura 11), com 16 entradas diferenciais analógicas com taxa de amostragem máxima de 800 kHz por canal, utilizado para leituras de diversas características do motor. Neste equipamento foi conectado um sensor de pressão piezoelétrico modelo GH15DK, o qual realiza leitura com base no princípio de carga elétrica de cristais sob carga mecânica. Possuem um elemento de medição ativo com a carga de saída sendo proporcional à pressão aplicada. As características de medição estão descritas na Tabela 9



Figura 11 – Medidor de pressão do cilindro AVL Indset 642

Característica	Faixa	Unidade
Faixa de medição	0 - 300	Bar
Linearidade	+/- 0,3	% FE

Tabela 9 – Característica Medidor de pressão no cilindro

3.2 Aparato Experimental Montado ao Motor de Ciclo Diesel

3.2.1 Características do motor de ciclo Diesel

A amostra utilizada para este estudo é um motor de combustão interna de ciclo Diesel com seis cilindros em linha (Figura 12), as características do motor encontram-se na Tabela 10. O circuito de distribuição de Diesel consiste em uma bomba Diesel modelo CP3NH-18, injetores de Diesel modelo CRIN3-18-BL e bicos DLLA-mini de oito furos com ângulo de 147° de injeção.

Este motor possui uma turbina de estágio simples com válvula *waste gate* e um sistema de recirculação dos gases de escape (EGR) refrigerado a água.



Figura 12 – Motor de ciclo Diesel e Dinamômetro

Característica	Valor	Unidade
Cilindrada	9,7	litro
Diâmetro nominal do cilindro	126	mm
Deslocamento da biela	130	mm
Comprimento da biela	219	mm
Potência Máxima	257	kW
Rotação de Potência	1900	rpm
Torque Máximo	1650	Nm
Rotação de Torque	1300...1400	rpm
Taxa de compressão	17:1	-
Sequência de ignição	1-5-3-6-2-4	-
Nível de emissões referência (motor Diesel)	EURO IV	-

Tabela 10 – Características Motor Diesel

3.2.2 Sistema de injeção de gás natural

Foi adaptado ao motor um sistema central de injeção de gás natural na tubulação de entrada de ar de admissão. Este sistema de injeção de gás natural é composto por seis injetores modelo 6XNGI2 instalados em um bloco de distribuição (Figura 13) interligado ao duto de entrada de ar de combustão do motor.



Figura 13 – Sistema de injeção de gás natural

Há uma válvula redutora de pressão entre os cilindros de armazenamento do gás natural e o sistema de injeção de gás. Esta válvula reduz a pressão do gás armazenado em cilindros de aproximadamente 200 bar para 6 bar na galeria de distribuição dos injetores de gás. Um dispositivo denominado “corpo de borboleta” (Figura 14) foi adaptado ao duto de admissão de ar do motor para controle do fluxo de ar+gás natural.

O conceito utilizado permite conduzir a mistura ar+gás natural até a câmara de combustão do motor e no momento adequado injetar uma pequena quantidade de Diesel, suficiente para iniciar a combustão espontânea da mistura existente na câmara.

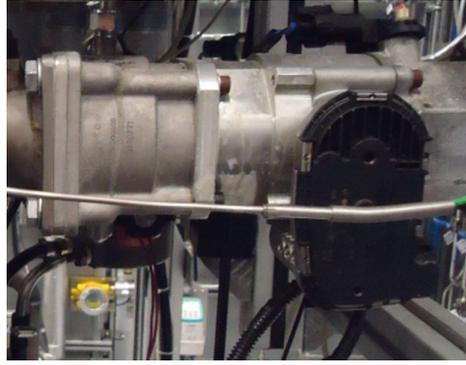


Figura 14 – Corpo de borboleta

3.2.3 Instalação do motor no Dinamômetro

No diagrama apresentado na Figura 15, o retângulo cinza simboliza o bloco e as circunferências em branco com os números de um à seis, os cilindros do motor. Em todos os dutos de saída dos cilindros foram instalados um termopar para medição da temperatura dos gases de escape e um sensor piezoelétrico para medição da pressão no cilindro número 1.

O circuito em amarelo, simboliza a entrada de ar de combustão desde a sua captação na atmosfera, passando pelo compressor e *intercooler* até a entrada no coletor de admissão fixado ao bloco do motor. Há termopares e sensores de pressão instalados neste circuito para análise do comportamento do ar de combustão.

O circuito azul significa a linha de suprimento de gás natural a uma pressão de 200 bar e o circuito em verde, simboliza o gás natural em baixa pressão, após passar por uma válvula redutora que o estabiliza a 6 bar de pressão, esta linha esta conectada ao Corpo de Borboleta, a qual controla a vazão do gás natural para a mistura do gás natural ao ar de admissão do motor.

O circuito simbolizado na cor laranja, refere-se aos gases de escape que saem das câmaras de combustão pelo coletor de escapamento, passando pela turbina, retornando a atmosfera. Neste circuito também há termopares e sensores de pressão para análise do comportamento dos gases de escape. É neste circuito que se encontram os pontos de amostragem das emissões para análise nas bancadas analisadoras. O circuito na cor vermelha, refere-se ao EGR do motor, circuito este destinado à refrigerar parte dos gases de escape e direcioná-lo para a reutilização na câmara de combustão.

Foi instalado também um encoder no eixo do virabrequim para sincronização do ponto morto superior do primeiro cilindro e com isso ter a informação do ponto morto superior dos outros cilindros. Com este equipamento é possível também registrar a rotação do motor. (BOSCH LATIN AMERICA, 2016).

Passo	Rotação	Carga(%)	Peso(%)	Duração(min)
1	Marcha lenta	0	15	4
2	A	100	8	2
3	B	50	10	2
5	A	50	5	2
6	A	75	5	2
7	A	25	5	2
8	B	100	9	2
9	B	25	10	2
10	C	100	8	2
11	C	25	5	2
12	C	75	5	2
13	C	50	5	2

Tabela 11 – *European Stationary Cycle* (Adaptado de *DIESELNET*, 2016).

partículas de matéria são recolhidas em um filtro ao longo dos 13 passos. Os resultados finais das emissões são expressos em g / kWh.

$$A = nlo + 0.25(nhi - nlo) \quad (3.1)$$

$$B = nlo + 0.50(nhi - nlo) \quad (3.2)$$

$$C = nlo + 0.75(nhi - nlo) \quad (3.3)$$

A alta rotação nhi é determinada pelo cálculo de 70% da potência útil máxima declarada. A rotação mais elevada do motor em que este valor de potência ocorre (isto é, acima da velocidade nominal) na curva da potência é definido como nhi . A baixa rotação nlo é determinada pelo cálculo de 50% da potência útil máxima declarada. A velocidade mais baixa do motor em que este valor de potência ocorre (ou seja, abaixo da velocidade nominal) na curva da potência é definido como nlo (*DIESELNET*, 2016). As rotações A, B, e C, as quais o motor será testado, são calculadas a partir das fórmulas 3.1, 3.2 e 3.3 respectivamente.

Durante os testes de certificação de emissões, o auditor de certificação pode solicitar passos de teste aleatórios adicionais dentro da área de controle do ciclo. A máxima emissão nesses passos extras são determinados por interpolação entre os resultados dos diferentes passos vizinhos de ensaio. O teste ESC é caracterizado por taxas de emissões médias elevadas e temperaturas de gases de escape muito elevadas.

3.3.3 Características e parâmetros para análise das emissões

Seguem neste capítulo características e parâmetros importantes para análise dos resultados. Nele são expostas as fórmulas necessárias para uma ampla verificação dos modelos propostos nesta pesquisa.

3.3.3.1 Taxa de substituição (Z)

Para cálculo da taxa de substituição de Diesel por gás natural, utilizou-se a equação abaixo.

$$Z = \frac{\dot{m}_{NG}}{\dot{m}_{NG} + \dot{m}_D} 100[\%] \quad (3.4)$$

Sendo vazão mássica de gás natural \dot{m}_{NG} dividida pela soma das vazões mássica de Diesel \dot{m}_D e gás natural \dot{m}_{NG} multiplicando por cem para se obter o percentual.

3.3.3.2 Taxa de ar e combustível no modo bi-combustível (λ)

A fórmula onde se calcula a relação de equivalência de ar e combustível é dada pela equação:

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{ar}}{\dot{m}_{NG} AFR_{NG} + \dot{m}_D AFR_D} \quad (3.5)$$

A relação de ar e combustível denominado λ é calculado dividindo a vazão mássica de ar de combustão pela multiplicação da massa de ar de combustível pela relação ar e combustível. Neste caso, por ser bicomcombustível soma-se o produto de \dot{m}_D que é a vazão mássica de Diesel pela sua relação AFR_D que é de ar-Diesel; e \dot{m}_{NG} que é a vazão mássica de gás natural multiplicado por AFR_{NG} que é a relação de ar-gás natural.

3.3.3.3 Pressão Média Efetiva de Frenagem (BMEP)

Uma medida relativa de desempenho do motor muito utilizada é a pressão média efetiva de frenagem, obtido dividindo o trabalho, em ciclo, pelo volume deslocado por ciclo.

$$BMEP = \frac{T_{nr6,28}}{V_d} \quad (3.6)$$

Onde T é o torque medido em Nm, n_r é a constante referente ao tipo de motor, Motor quatro tempos $n_r=2$, motor dois tempos $n_r=1$ e V_d é o volume deslocado dentro da câmara de combustão no ciclo em litros.

3.3.3.4 Eficiência (η)

Para o processo de combustão dos combustíveis mais comuns, o termo eficiência é dado pela equação:

$$\eta = \frac{\dot{\omega}}{\dot{Q}_f} \quad (3.7)$$

A eficiência η é dada pela divisão do Potência $\dot{\omega}$, pelo consumo de combustível \dot{Q}_f .

3.3.3.5 Taxa de liberação de calor (Energia)

A variável que carrega a informação sobre o desenvolvimento da combustão é a taxa de calor liberada na combustão, comumente definida na literatura pela sigla $RoHR$.

$$RoHR = \frac{(\kappa - 1) dQ}{V d\theta} - \frac{\kappa P dV}{V d\theta} \quad (3.8)$$

Onde o coeficiente κ é dado pela relação dos valores específicos a pressão constante $\frac{C_P}{C_V}$, V é o volume da câmara de combustão, dQ é a taxa de liberação de calor no ciclo e $d\theta$ é a variação do ângulo entre início da injeção e o ângulo final da combustão

3.3.4 Delineamento do experimento (DoE)

Para delinear os experimentos necessários para esta pesquisa, foi utilizado um *software* de código fechado chamado ASCMO desenvolvido pela empresa ETAS, o qual utiliza um algoritmo de aprendizagem estatística baseada na modelagem de processo gaussiano, o qual cria um modelo de motor a partir de algumas medições específicas, como por exemplo pressão no *rail*, início de injeção de Diesel. Com estas medições ele determina automaticamente o modelo do conjunto N de base D e peso r que representa a formação de dados com a máxima verossimilhança.

O princípio básico utilizado pelo software consiste em uma superposição de funções para descrever a saída do sistema em $y(\vec{x})$, de acordo com o parâmetro D dimensional do vetor \vec{x} :

$$y(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N C_i \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_{l=1}^D \frac{(x_{il}-x_l)^2}{\sigma_l^2}} \quad (3.9)$$

Após verificado a precisão do modelo criado delinea-se o experimento. Nesta pesquisa foi utilizado a construção de sequência utilizando o método Sobol, o qual se considera uma característica, para gerar uma seqüência de valores $x_1, x_2 \dots$ com estes valores entre $0 < x_i < 1$ (SANTNER, 2003). Na sequência constrói-se um conjunto de números de direção v_1, v_2 . Cada v_i é uma fração binária, expressa conforme segue:

$$v_i = \frac{m_i}{2^i} \quad (3.10)$$

onde m_i é um número inteiro ímpar tal que $0 < m_i < 2^i$.

Para a construção da sequência *Quasi-Monte*, foi escolhido um polinômio primitivo onde cada a_i é 0 ou 1 e P é um polinômio primitivo arbitrário.

$$P = x^u + a_1 x^{u-1} + \dots + a_u - 1 x^{x+1} \quad (3.11)$$

3.3.5 Cálculo teórico da cinética química de emissões

Este sub capítulo é destinado a demonstração dos cálculos relacionados à cinética química e a estrutura do código em linguagem em python utilizado para os cálculos teóricos, com o intuito de analisar os fatores que influenciam na reação química ocorrida na combustão. A concentração de equilíbrio e a escala de tempo cinético é expresso pela fórmula (KHALIL, 1998):

$$Y_i^{n+1} - Y_i^n = \omega_i dt = \frac{\tau k_i^n}{\tau k_i^n + f \tau_{turb}} \Delta Y_i \quad (3.12)$$

Onde i, Y_i é a concentração atual, Y_i^* é o equilíbrio da concentração. τ_{ki_n} é a escala de tempo cinético e τ_{turb} é a escala de tempo cinético de giro "redemoinho". Ela é calculada pela fórmula 3.13

$$\tau_{turb} = \frac{C2K}{\varepsilon} \quad (3.13)$$

Onde C2 é a constante do modelo, K a energia turbulenta do modelo e ε é a taxa de dissipação.

A expressão matemática da cinética química de reações elementares é dada pela fórmula:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ijf} X_i \rightleftharpoons_{K_{jb}}^{K_{jf}} \sum_{i=1}^n \alpha_{ijb} X_i \quad (3.14)$$

Onde α_{ijf} e α_{ijb} são o coeficiente estequiométrico da espécie resultante e o produto da reação j. X_i é o símbolo químico da espécie i parte da reação. n é o número total das espécies químicas envolvidas na reação. j é o número total de reações químicas.

A taxa de formação das espécies i é uma função de todos os passos de reações envolvidas, conforme demonstrado abaixo:

$$-\frac{dC1}{dt} = \left[\frac{1}{\rho} \right] \sum_j^{j=1} (\alpha_{ijf} - \alpha_{ijb})(R_{jf} - R_{jb}) \quad (3.15)$$

Onde C1 é a concentração da espécie i em Mol/kg da mistura. R_{jf} e R_{jb} são a taxa de reação para frente e para trás da reação j $\left[\frac{Mol}{m^3s} \right]$. ρ é a massa específica da mistura em $\frac{kg}{m^3}$ e t é o tempo em segundos.

As taxas de reação R_{jf} e R_{jb} são calculadas pelas expressões:

$$R_{jf} = K_{jf} \prod_n^{i=1} (PC_i)_{ijf}^{\alpha_{ijf}} \quad (3.16)$$

$$R_{jb} = K_{jb} \prod_n^{i=1} (PCi)_{ijb}^\alpha \quad (3.17)$$

Onde K_{jf} e K_{jb} são constantes da taxa de reação, n é a ordem total da reação e B é a constante do expoente da temperatura.

As constantes da equação de Arrhenius são dadas por:

$$K_{jf} = A_{jf} T^{B_{jf}} \exp\left[\frac{-E_{jf}}{RgT}\right] \quad (3.18)$$

$$K_{jb} = A_{jb} T^{B_{jb}} \exp\left[\frac{-E_{jb}}{RgT}\right] \quad (3.19)$$

Onde A_{jf} e A_{jb} são fatores pre-exponenciais para as constantes de velocidade de avanço e retrocesso da reação de j respectivamente, $(\text{m}^3/\text{MOL})^n - 1 / (\text{s.K}^b)$. B_{jf} e B_{jb} são as constantes de expoente de temperatura para as constantes de velocidade de avanço e retrocesso das j -reações. E_{jf} e E_{jb} são as energias de ativação para as constantes de velocidade de avanço e retrocesso das j reações, respectivamente em (J/MOL.K). Rg é a constante universal dos gases em (J/MOL.K) e T a temperatura em Kelvin

Para os cálculos das reações químicas ocorridas durante a combustão, foi utilizado um código que simula um motor a combustão interna em modo bicombustível (Apêndice B), escrito na linguagem Python que realiza interações com o código aberto denominado Cantera, esta interação realiza os cálculos referentes à termodinâmica, cinética química e reações em redes resultantes da combustão.

Na primeira parte do código são introduzidos os parâmetros referentes às características do motor como a cilindrada, a taxa de compressão, diâmetro do pistão, ângulo de abertura e fechamento das válvulas de admissão e escape, ângulo de abertura e fechamento dos injetores (Anexo 1). Nesta parte do código também são colocados as condições de rotação do motor, pressão e temperatura do ar após a turbina, pressão de saída da combustão, pressão e temperatura do combustível, bem como o combustível consumido. Outros dois fatores definidos na primeira parte é o número de rotações e a "resolução" para a análise, isto é, o número de interações desejadas.

A segunda parte do código consiste em carregar o mecanismo de reação gri30.cti (Apêndice C) para definição do estado inicial do motor e das características envolvidas na combustão, com isso se defini as matrizes de saída das reações, utilizado-se das equações descritas acima. Este processo dentro do código serve para refinar automaticamente as reações químicas para cada ângulo do virabrequim.

A terceira parte cria e imprime no compilador do python os gráficos de pressão e temperatura no cilindro, temperatura das reações químicas, os gráficos das reações e formação de oxigênio, CO, CO₂ e C₃H₈. Desta forma foi realizado uma avaliação para cada ensaio de verificação e refinamento descrito no capítulo de resultados.

3.3.6 Testes de verificação e refinamento

Este sub capítulo é destinado para a avaliação dos resultados no ponto ótimo gerado no delineamento de experimento. Foi realizado um pequena variação, do início de injeção de Diesel, Lambda e da taxa de substituição de Diesel por gás natural, um de cada vez, para uma melhor avaliação das características no ponto B50 de operação do motor, determinado anteriormente.

Esta avaliação visa verificar tendências e possíveis fenômenos que possa ocorrer com a combustão *Dual Fuel*. A avaliação consiste em criar um conjunto de gráficos para cada ensaio de refinamento. O primeiro gráfico intitulado Emissões THC destina-se para a verificação das emissões brutas dos hidrocarbonetos em ppm e compará-las às emissões específicas em g/kWh. No segundo gráfico foi possível verificar o comportamento da taxa de liberação de calor (RoHR) em kW e tendência da eficiência em %, ele possui o título RoHR & η_t . O terceiro, gráfico com o título BMEP foi criado para avaliar a pressão média efetiva medida no primeiro cilindro e compará-la ao BMEP calculado ambos estão em Bar.

O quarto gráfico refere-se à curva de Pressão do Cilindro medida em bar, este gráfico nos permite averiguar os fenômenos que podem ocorrer nas fases de compressão e combustão dentro do cilindro. Os três últimos gráficos foram criados por intermédio do *software* Cantera e mostram na base molar a formação das emissões de O₂, CO₂, CO e C₃H₈ em função do eixo do virabrequim.

4 Resultados

4.1 Curva de potência em modo Diesel e pontos de verificação ciclo ESC

A curva de performance no modo Diesel (Figura 17) segue as orientações descritas na norma NBR ISO 1585 de 06/1996, a qual se determina as condições de ensaio no motor, como por exemplo a faixa de temperatura do ar de combustão. Os valores de torque e potência medidos no Dinamômetro durante a curva de performance se mostraram estáveis com um contorno dentro dos $\pm 3\%$ da curva de oferta do fabricante do motor. Este equipamento possui uma incerteza de medição na ordem de $\pm 0,0001\%$ (Apêndice A), o qual corrobora os valores medidos. Estes dados permitiram definir os pontos de cargas parciais por intermédio do método do ciclo "European Stationary Cycle". O ponto B50 foi escolhido como base para os ensaios de variação dos parâmetros por ser uma condição de carga parcial mediana comumente utilizado para comparação de emissões entre motores de combustão interna com diferentes características.

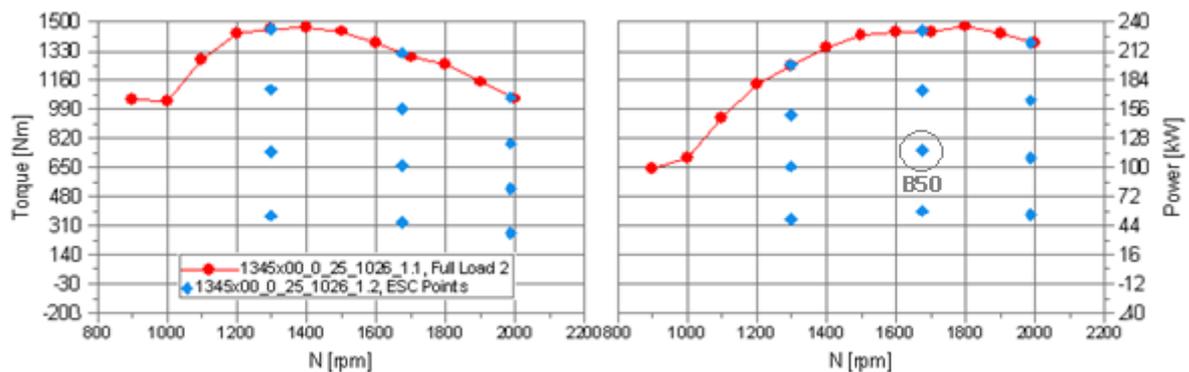


Figura 17 – Curva de potência no modo Diesel e ponto B50

4.2 Resultados das emissões de HC

Nesta fase da pesquisa o motor foi testado no Dinamômetro a uma condição constante de rotação a 1676 rpm e 660 Nm de torque, que corresponde ao ponto B50. A galeria de distribuição de Diesel para os injetores ficou a uma pressão constante de 1600 bar. A taxa de substituição definida para esta etapa foi de 60%, o início da injeção de Diesel em 5° CA e o lambda em 1,50. Na sequência foram alterados, um por vez, os parâmetros de início de injeção, lambda e taxa de substituição mantendo os outros parâmetros nas

mesmas condições descritas acima. Pretendeu-se nesta fase colher os dados referentes às emissões de hidrocarbonetos (THC), óxido de azoto (NOx), dióxido de carbono (CO2) e material particulado (MP), bem como a eficiência gerada e assim verificar tendências no comportamento das características do motor propostas neste estudo.

4.2.1 Variação do início de injeção

Por intermédio do *software* que controla o módulo eletrônico do motor, o início da injeção de Diesel foi alterado de 1° a 10° CA com passos de 1° CA. Em cada passo foi realizado uma medição dos principais parâmetros, desta forma foi possível observar que conforme se aumentou o ângulo de injeção, a eficiência apresentou uma melhora em torno de 13%, porém as emissões de óxido de azoto aumentaram na ordem de 50% (Figura 18), valores estes medidos no analisador de emissões de NOx que possui uma incerteza de medição de +/- 0,19%. As emissões de dióxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos permaneceram-se estáveis.

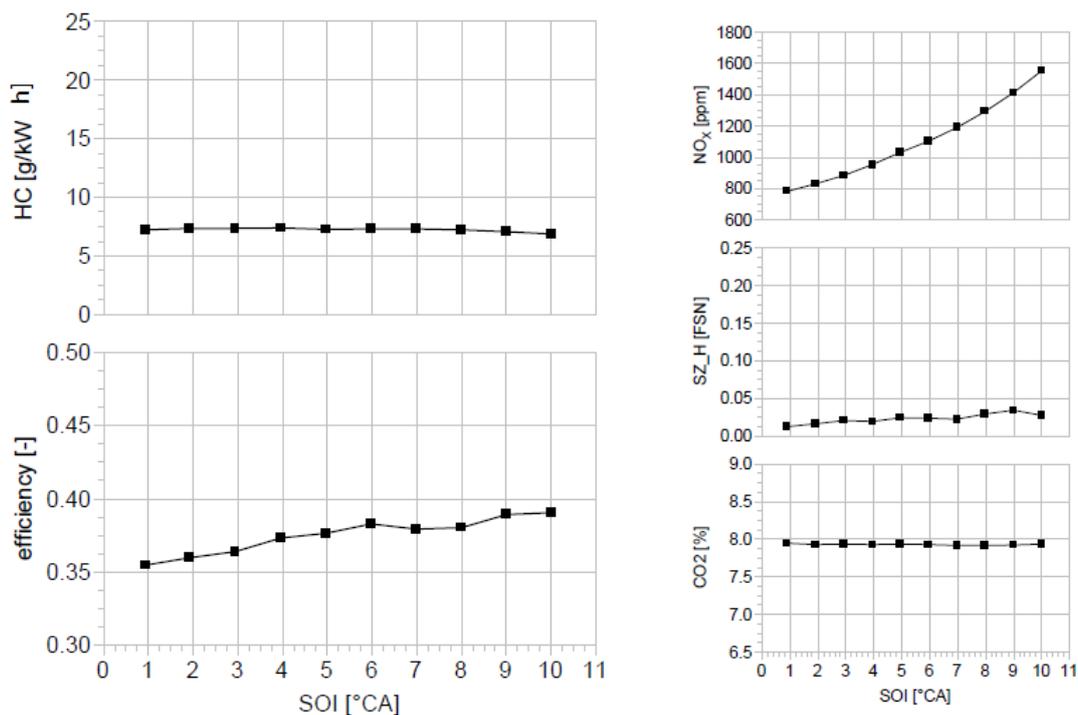


Figura 18 – Variação do início de injeção de Diesel - Esquerda: Eficiência e emissões de hidrocarbonetos Direita: Emissões de óxido de azoto e dióxido de carbono e material particulado

4.2.2 Variação de Lambda

Neste estágio o lambda foi alterado de 1,15 a 1,70 em passos de 0,05 e os parâmetros SOI e Z permaneceram no valor de 5° CA e 60% respectivamente. A variação no lambda

foi realizada alterando o tempo de abertura dos injetores de Diesel e gás natural, através do *software* de controle do sistema de injeção. A melhor eficiência foi vista com o lambda em 1,35. Conforme se aumentava o lambda as emissões específicas de hidrocarbonetos aumentavam consideravelmente atingindo o valor de 15 g/kWh com o lambda a 1,70 (Figura 19). Por outro lado as emissões de óxido de azoto reduziram 43% e dióxido de carbono aproximadamente 36% com o aumento do lambda.

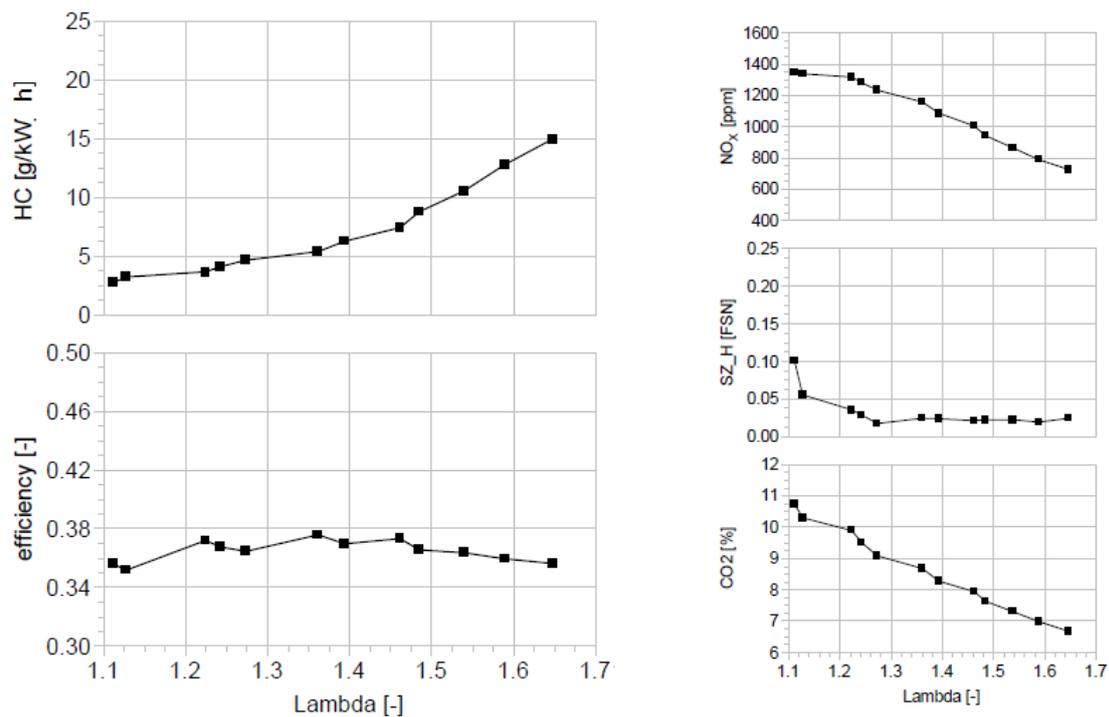


Figura 19 – Variação do lambda. - Esquerda: Eficiência e emissões de hidrocarbonetos
Direita: Emissões de óxido de azoto e dióxido de carbono e material particulado

4.2.3 Variação da substituição de Diesel por gás natural

Esta etapa foi realizada da mesma forma que as duas etapas anteriores, alterando somente a taxa de substituição de Diesel por gás natural. Os pontos de medição foram 1%, 12%, 24%, 48%, 55%, 66%, 71%, 77%, 83%, 84%, 88% e 91%. Nesta condição a melhor eficiência obtida foi de 38% com 83% de taxa de substituição. As emissões específicas de hidrocarbonetos permaneceram estáveis em torno de 7,5 g/kWh entre a faixa de 55% e 91% de substituição (Figura 20). Na faixa compreendida entre 48% e 77% de substituição houve um aumento em torno de 33% nas emissões de óxido de azoto, enquanto que as emissões de dióxido de carbono foram reduzidas na ordem de 25% nesta mesma faixa.

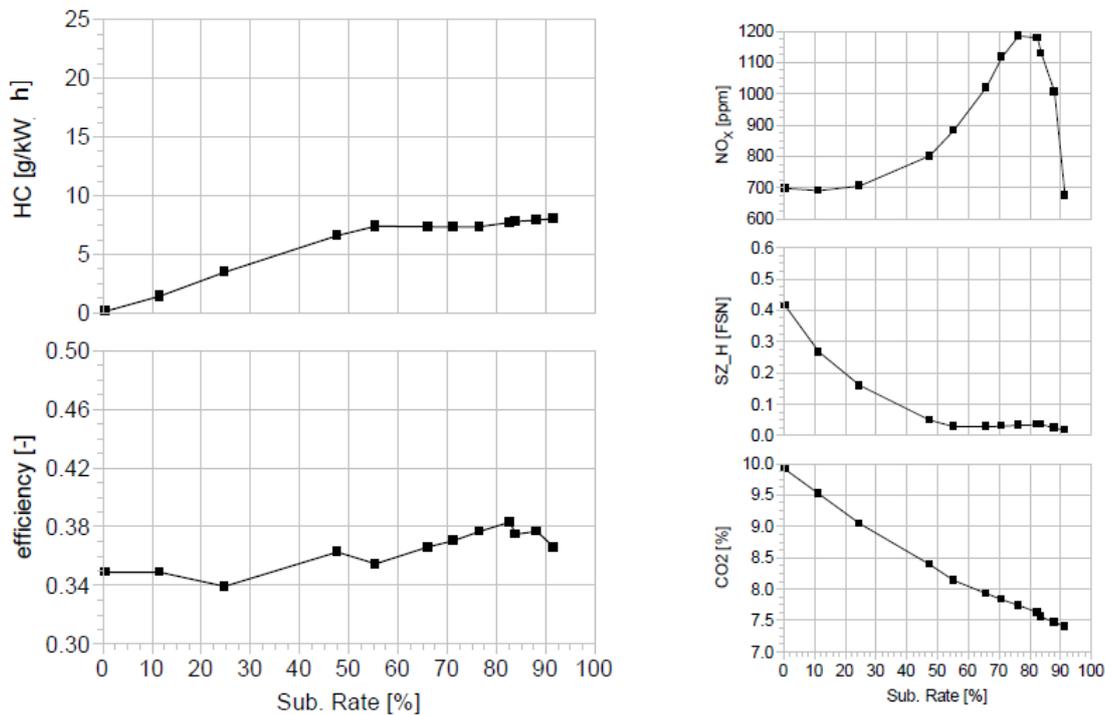


Figura 20 – Variação da taxa de substituição - Esquerda: Eficiência e emissões de hidrocarbonetos Direita: Emissões de óxido de azoto e dióxido de carbono e material particulado

4.3 Modelo matemático via software ASCMO

Com os resultados medidos do capítulo anterior foi realizado uma modelagem computacional por intermédio do *software* ASCMO. Os parâmetros medidos e utilizados neste modelo foram as emissões totais de hidrocarbonetos, emissões de óxido de azoto, emissões de dióxido de carbono e o consumo específico de combustível. Os parâmetros que sofreram variação foram o início de injeção de Diesel e Lambda e serviram como base para a comparação dos outros parâmetros, por este motivo, se encontram no eixo x das figuras 21 e 22. As curvas na cor preta representam os dados medidos no Dinamômetro e as curvas na cor vermelha correspondem aos dados oriundos do modelo matemático.

Na variação do lambda a comparação entre os valores medidos e o modelo gerado evidenciou um bom resultado para as emissões de hidrocarbonetos totais, ambas as curvas ficaram praticamente idênticas. Para as emissões de CO e NO_x, somente os pontos abaixo de 1,25 de lambda apresentaram uma maior dispersão, que ficou em torno de 22%. O consumo específico de combustível apresentou uma maior diferença entre os pontos de lambda 1,35 e 1,45 e em todo o contorno das curvas o resultado ficou com uma diferença de aproximadamente 2,5% (Figura 21).

Na variação do início de injeção de Diesel a comparação se mostrou com forte

aderência entre os valores medidos e os valores computados. Para as emissões de hidrocarbonetos a maior diferença ficou com 2,77% no ponto 4 °CA. Para as emissões de NOx as curvas se mostraram idênticas. A maior diferença percebida nas curvas referentes as emissões de CO foi de 2,77% e para o consumo específico de combustível somente nos pontos 9 e 10 °CA houve uma diferença em torno de 1,33% (figura 22).

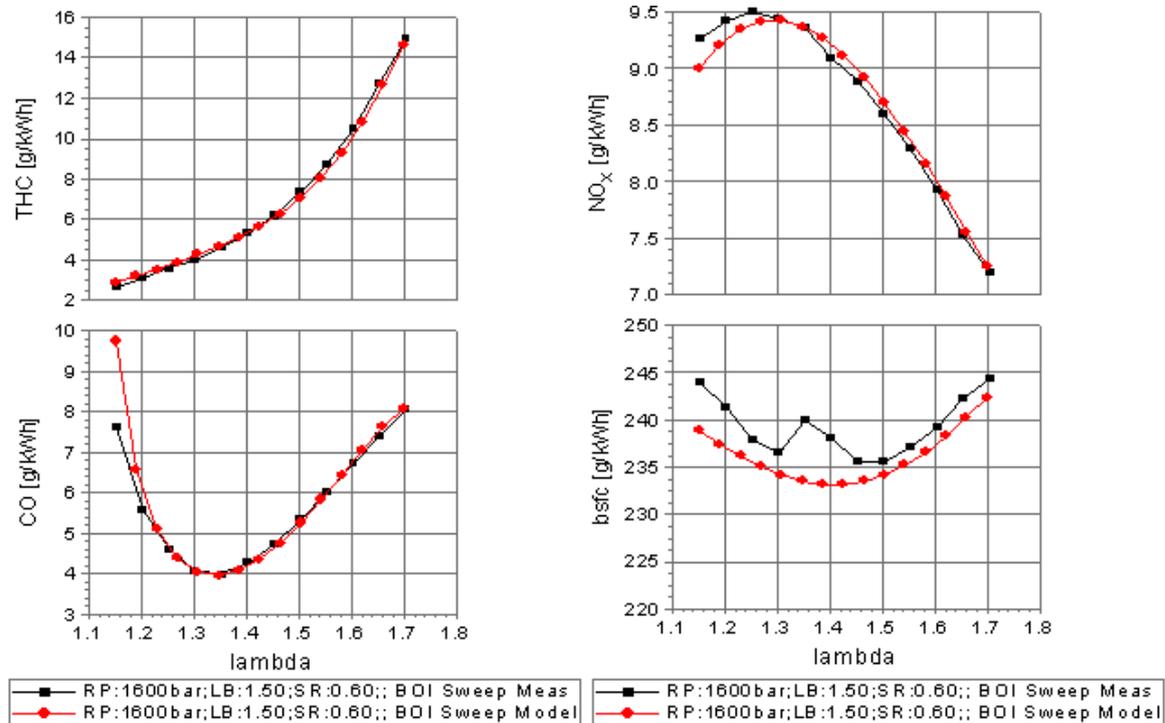


Figura 21 – Comparação entre os dados medidos e o modelo matemático, variando Lambda. Esquerda: Emissões THC e CO Direita: Emissão de NOx e Consumo específico de combustível

Em um contexto geral a comparação apresentou uma boa precisão entre o modelo matemático e os valores medidos no que se refere às emissões de hidrocarbonetos. A incerteza de medição do analisador é de +/- 0,72% e a maior diferença vista entre as curvas foi de 2,77%. Desta forma os resultado evidênciam que o modelo matemático apresenta uma boa aderência e precisão aos valores medidos o que permitiu a realização do delineamento dos experimentos.

4.4 Delineamento do experimento

Com a confirmação dos dados no capítulo anterior, foi possível utilizar o modelo matemático para gerar o delineamento do experimento seguindo o método *Space-Filling Design - Sobol sequence* (SANTNER BRIAN J. WILLIAMS, 2003), para a obtenção da melhor combinação entre lambda, início de injeção de Diesel e a taxa de substituição para as emissões de hidrocarbonetos totais referente ao ponto B50 que é a condição em que o

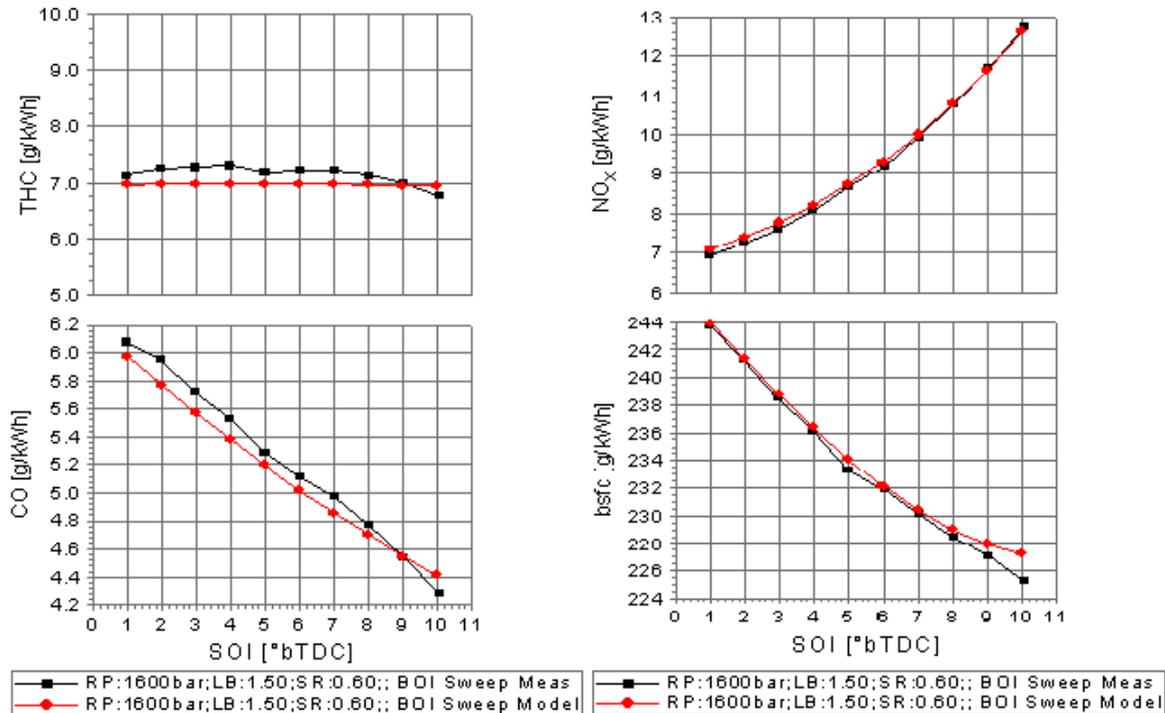


Figura 22 – Comparação entre os dados medidos e o modelo matemático, variando o início da injeção de Diesel. Esquerda: Emissões THC e CO Direita: Emissão de NO_x e Consumo específico de combustível.

motor permanece a 1676 rpm e 660 Nm de torque. O ponto ótimo ficou descrito como X 26, que corresponde ao $\Lambda = 1,30$; início da injeção de Diesel = 3° CA e taxa de substituição de Diesel por gás natural = 85%. Os resultados obtidos nos cálculos do delineamento estão na Tabela 12.

4.5 Testes de verificação e refinamento

Nesta etapa foram realizados os ensaios de verificação da melhor condição para manter as emissões de hidrocarbonetos no menor patamar possível e a melhor eficiência com a maior taxa de substituição diante as condições determinadas no delineamento de experimento (Ponto X 26). Para complementar a análise foi utilizado um algoritmo na linguagem python (Apêndice B) juntamente com o software Cantera para avaliação da cinética química dos componentes da combustão bicomcombustível. Foram avaliadas as 20 principais reações de hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) e as 7 principais reações de monóxido de carbono (CO) por intermédio do mecanismo gri30.cti no software Cantera, o qual considerou 53 espécies e nas suas interações, gerou 325 reações (TURNS, 2013).

X	Lambda	SOI	Z	η_t	THC
1	1,70	3	0,60	0,38	15,39
2	1,35	10	0,60	0,42	4,80
3	1,40	3	0,60	0,40	5,24
4	1,55	6	0,60	0,41	8,74
5	1,20	8	0,65	0,41	3,58
6	1,55	2	0,65	0,40	8,48
7	1,25	6	0,65	0,41	3,94
8	1,50	5	0,65	0,41	7,22
9	1,15	9	0,65	0,41	3,03
10	2,67	-1,85	0		
11	1,60	10	0,70	0,43	9,63
12	1,40	5	0,70	0,42	5,68
13	1,65	2	0,70	0,39	14,40
14	1,40	9	0,70	0,43	5,89
15	1,60	5	0,70	0,41	10,55
16	1,65	7	0,70	0,41	12,41
17	1,30	3	0,70	0,41	4,36
18	1,50	3	0,75	0,42	7,62
19	1,25	7	0,75	0,42	4,36
20	1,20	5	0,75	0,42	3,49
21	1,50	9	0,75	0,43	7,92
22	1,55	5	0,75	0,42	9,24
23	1,20	6	0,75	0,42	3,68
24	1,25	9	0,75	0,43	4,26
25	1,45	4	0,75	0,42	6,66
26	1,30	3	0,85	0,43	5,47
27	1,65	9	0,80	0,43	12,83
28	1,35	7	0,80	0,43	5,61
29	1,50	5	0,60	0,41	7,19
30	1,45	8	0,65	0,42	6,35

Tabela 12 – Delineamento de experimento criado conforme método *Space-Filling Design - Sobol sequence*

4.5.1 Refinamento - Início de injeção

Existe um atraso prontamente observável nos motores a Diesel entre o início da injeção de combustível e a primeira detecção de ignição. A duração desse atraso de ignição é de suma importância pois controla o progresso do processo de combustão e afeta a maioria dos aspectos do desempenho do motor. Atrasos de ignição excessivamente longos provocam reduções de torque e da eficiência com aumento de emissões. Os eventos da reação química são acelerados exponencialmente em altas temperaturas, enquanto os processos que são de natureza física tendem a aumentar com a temperatura em um nível muito menor, quase linearmente (KARIN, 2015). O atraso de ignição é geralmente definido como o tempo entre o início da injeção de combustível e a primeira formação de um centro de ignição

detectável em algum lugar dentro da câmara. Isso normalmente é percebido através do primeiro aumento de pressão discernível da tendência normal associada ao processo de compressão. O fim do atraso é fácil de determinar a partir das rápidas variações na taxa de aumento de pressão.

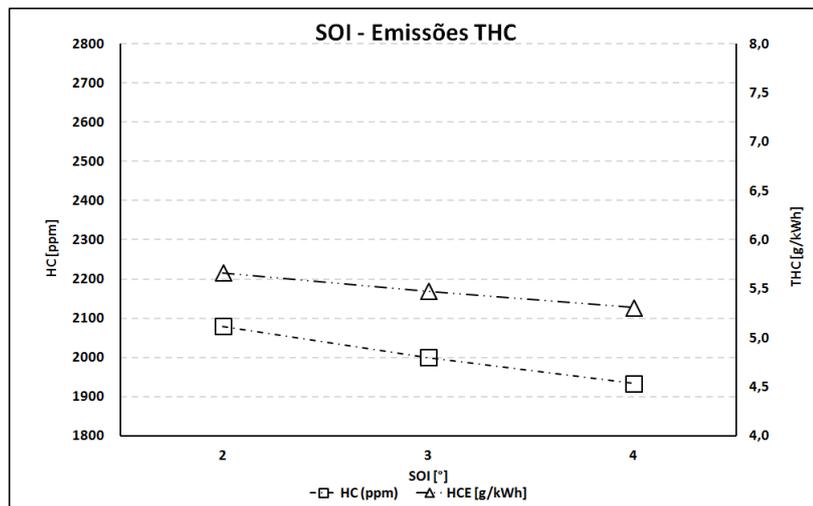


Figura 23 – Verificação das emissões de HC no ponto ótimo, variando o início de injeção de Diesel

O desenvolvimento do spray em motores Diesel é controlado principalmente por uma série de fatores físicos importantes, como atomização, penetração, arrastamento, vaporização e impacto na parede. A taxa de arrasto dos jatos de combustível na presença do intenso fluxo cruzado no interior da câmara é, evidentemente, uma função complexa dos efeitos combinados dos multicomponentes da velocidade relativa do jato de Diesel. Os efeitos de alguma atividade de reação química tendem, pelo menos, nos estágios iniciais da injeção do Diesel, a serem menos significativos.

Outro fator em questão é que com o aumento do atraso de ignição no caso da mistura Diesel+gás natural, há a criação de múltiplos pontos de ignição diretamente proporcional à quantidade de Diesel injetado. Neste ensaio de refinamento um dos fatores importantes a ser considerado para o atraso do início da injeção de Diesel e conseqüentemente o início da combustão é a temperatura média dos gases no interior do cilindro ao final da compressão, esta temperatura exerce forte influência na atomização, vaporização do jato e nas reações químicas durante a combustão.

Desta forma manteve-se o Lambda com 1,35, a taxa de substituição com 85%, e feito a variação do início da injeção com os valores de 2°, 3° e 4° CA. Sob estas condições de teste, as emissões de hidrocarbonetos medidos pelo analisador que possui uma incerteza de medição de +/- 0,72% sofreram uma redução de 7,02 % em ppm quando se alterou de 2° para 4° CA (Figura 23) muito provavelmente relacionado à melhor queima da mistura devido aos pontos de ignição gerados com o atraso do início da combustão. O tempo de

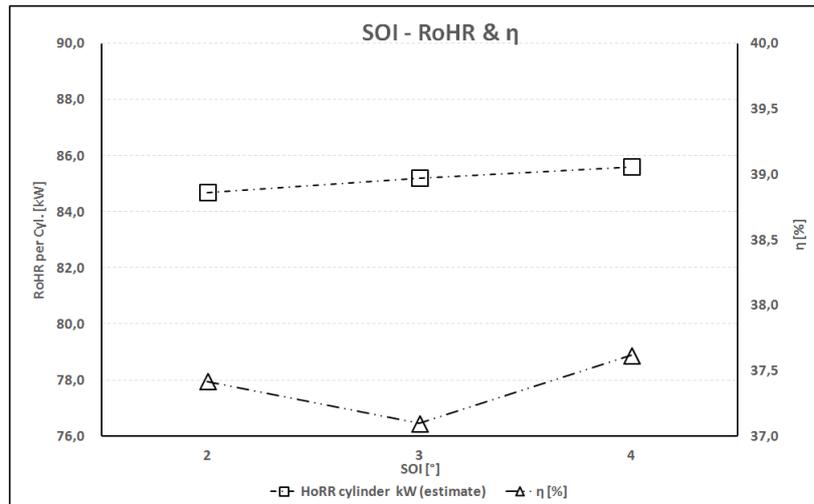


Figura 24 – Verificação da taxa de liberação de energia e a eficiência, variando o início de injeção de Diesel

combustão foi praticamente o mesmo evidenciando estabilidade. A eficiência e a taxa de liberação de calor ficaram estáveis com a alteração do início de injeção, em torno dos valores 37,6% e 85,5 kW respectivamente (Figura 24). O BMEP apresentou estabilidade também permanecendo com o valor de 8,55 Bar (Figura 25).

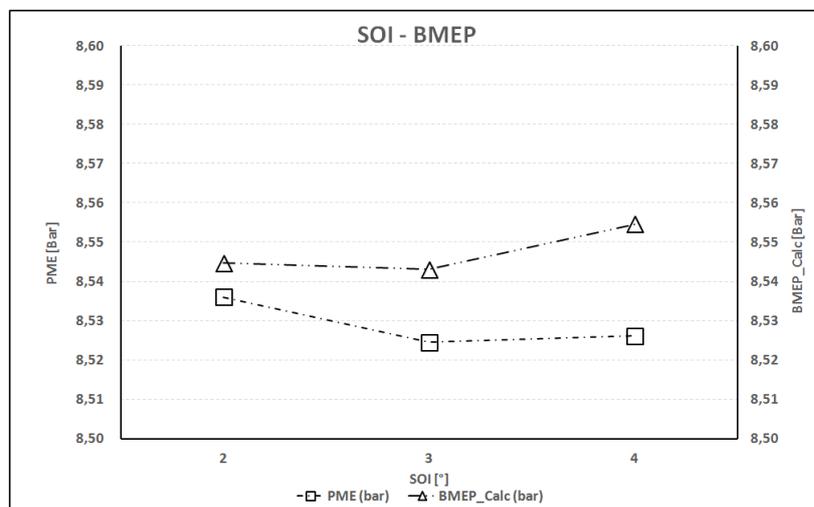


Figura 25 – Verificação da pressão média efetiva e o BMEP calculado, variando o início de injeção de Diesel

As curvas de pressão no cilindro se mostraram estáveis evidenciando muita similaridade tanto na fase de compressão, quanto na fase de combustão (Figura 26).

Nos gráficos provenientes do software Cantera (figuras 27, 28 e 29) é possível verificar a formação das emissões de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). O eixo vertical refere-se aos valores de O₂, CO₂, CO e C₃H₈ em base molar e o eixo horizontal corresponde à posição do eixo do virabrequim do motor. Nesta etapa, os

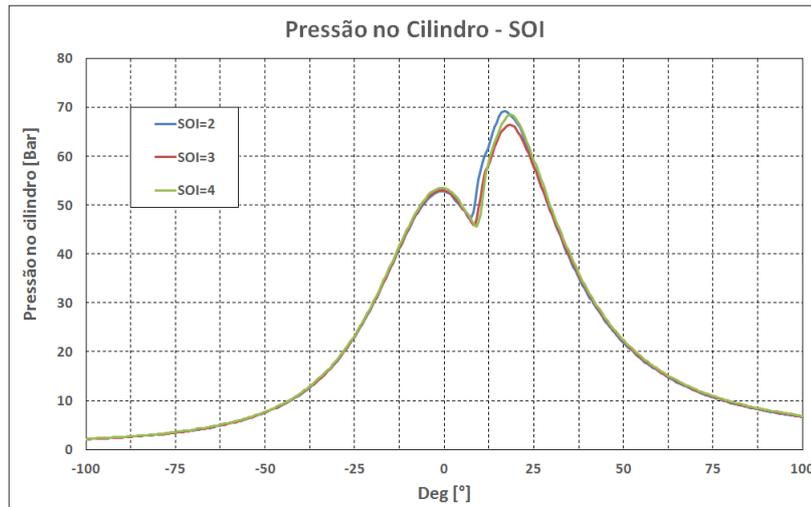


Figura 26 – Verificação da pressão medida no cilindro, variando o início de injeção de Diesel

valores emitidos de O₂, CO, CO₂ e C₃H₈ permaneceram no mesmo patamar para o início de injeção de Diesel nos pontos 2º, 3º e 4º CA, conforme demonstrado nas figuras 27, 28 e 29.

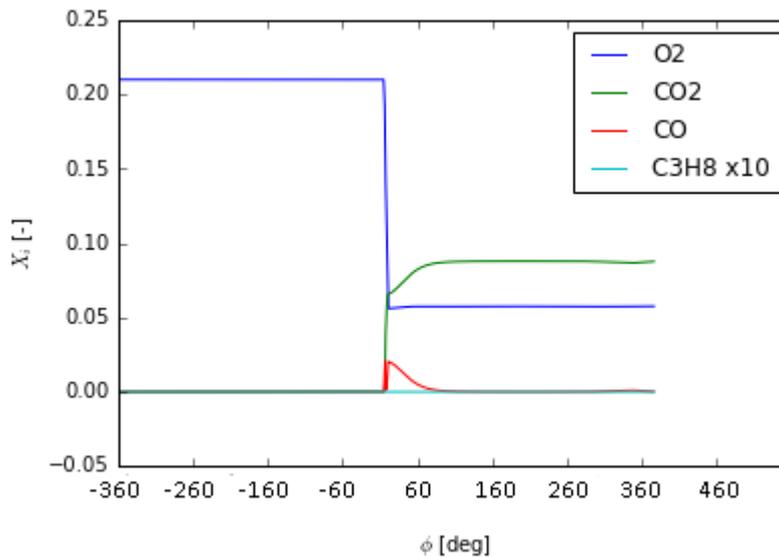


Figura 27 – Verificação das emissões SOI= 2º via software Cantera

4.5.2 Refinamento - Lambda

A adição de gás natural no ar de admissão do motor tende a melhorar a homogeneidade da mistura ar/combustível reduzindo picos de pressão na câmara de combustão, este procedimento reduz também a reatividade global da mistura, fazendo com que esta condição tenda a produzir uma duração de combustão mais curta. Uma característica importante neste processo é o fluxo de ar de admissão, o qual se deve manter em uma

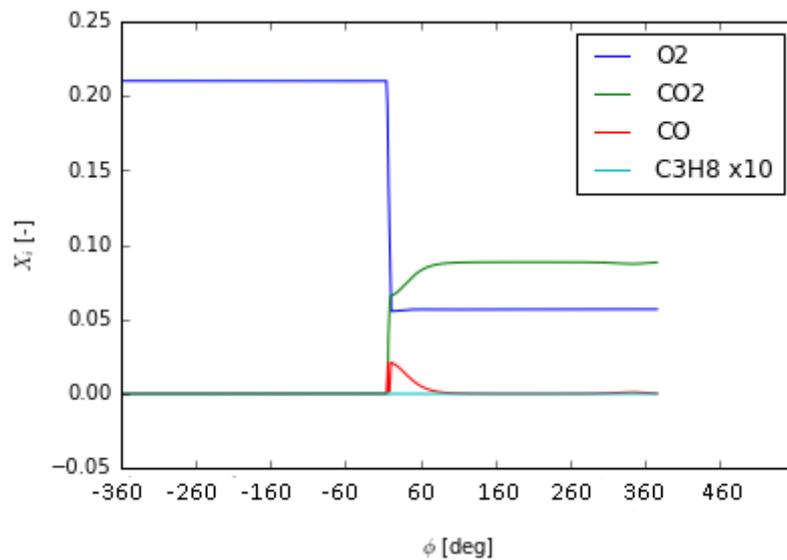


Figura 28 – Verificação das emissões SOI= 3° via software Cantera

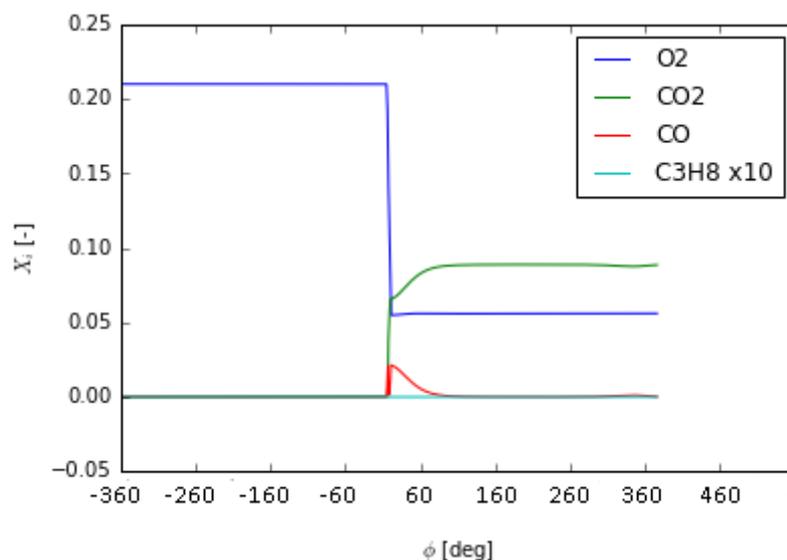


Figura 29 – Verificação das emissões SOI= 4° via software Cantera

velocidade adequada para que haja uma homogeneização do ar com o gás natural. Esta característica pode ser otimizada alterando o tempo de abertura das válvulas de admissão pelo método de evolução diferencial (OCH LUIS MAURO MOURA, 2016), e assim atingir níveis ótimos de eficiência volumétrica para uma melhor combustão. Uma menor velocidade ou descontinuidade da frente de chama pode gerar a queima incompleta e assim elevar os teores de hidrocarbonetos na combustão. Aumentar o valor de lambda, isto é, "empobrecer" a mistura ar/combustível proporciona perda significativa de eficiência, em grande parte devido à diminuição da transferência de calor relativa. A liberação de energia por unidade de mistura estequiométrica ar/combustível tende a não variar amplamente quando o lambda é alterado. Um aspecto que vale ressaltar é que a variação do lambda ocasiona

uma alteração na quantidade de Diesel injetado e este fato pode influenciar na temperatura de cúpula no bico do injetor Diesel (CZARNESKI STEPHAN HENNINGS OCH, 2018).

No segundo ensaio foi mantido o início de injeção de Diesel com 3° CA e a taxa de substituição com 85% e desta forma foi alterado o Lambda com 1,30, 1,46 e 1,50 respectivamente. No primeiro passo alterando o lambda de 1,30 para 1,46 a eficiência obteve um pequeno ganho de 2,3%, por outro lado as emissões de hidrocarbonetos apresentaram um aumento na ordem de 26,9%, saindo do patamar de 1829 e indo para 2599 ppm (Figura 30). Quando o valor de Lambda foi colocado a 1,50, as emissões de HC reduziram na faixa de 13%, em relação ao passo anterior e a eficiência apresentou um considerável acréscimo de aproximadamente 4,67%, atingindo o valor de 39,4%. A taxa de liberação de energia ficou estável no patamar de 85 kW (Figura 31), e o BMEP também apresentou-se estável mantendo o valor de 8,54 Bar (Figura 32).

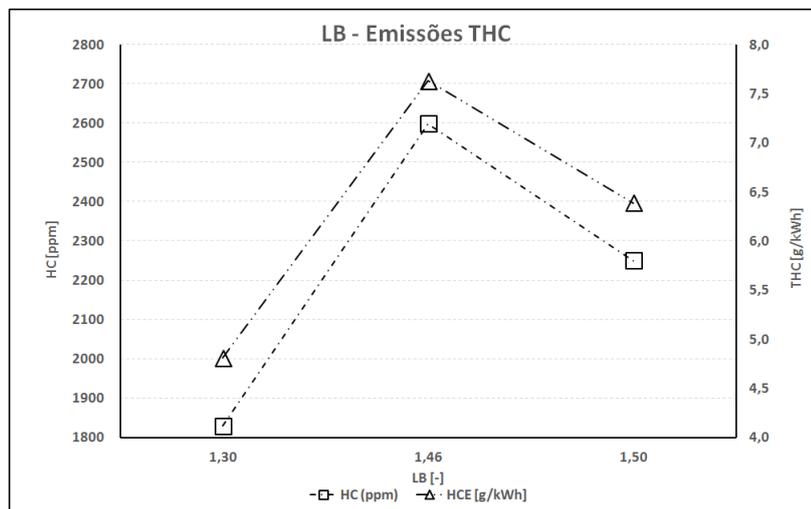


Figura 30 – Verificação das emissões de HC no ponto ótimo, variando o Lambda

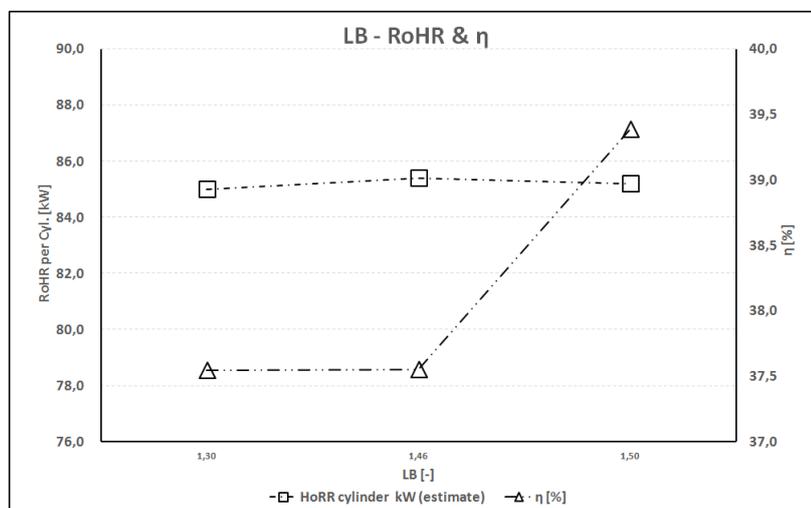


Figura 31 – Verificação da taxa de liberação de energia e a eficiência, variando o Lambda

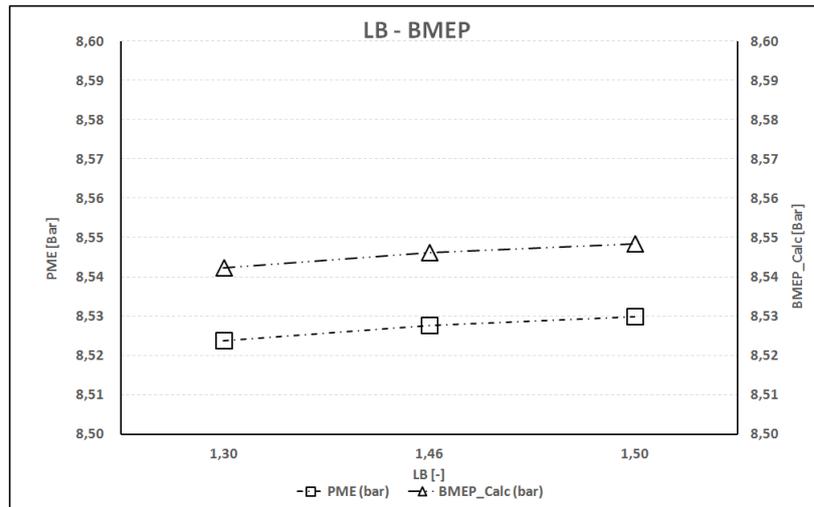


Figura 32 – Verificação da pressão média efetiva e o BMEP calculado, variando o Lambda

Durante o curso de compressão, a carga de ar + combustível gasoso pré-misturados apresentou um aumento da pressão média à medida que a posição do ponto morto superior se aproximou, este fenômeno ocorreu devido ao aumento da atividade química e liberação de energia exotérmica associada. Alguma atividade de pré-ignição ocorreu dentro do cilindro nas condições de lambda com os valores de 1,46 e 1,50. A pressão dos cilindros apresentou uma diferença de até 6 Bar entre o desenho normal da curva e as curvas medidas durante a fase de compressão do motor (Figura 33).

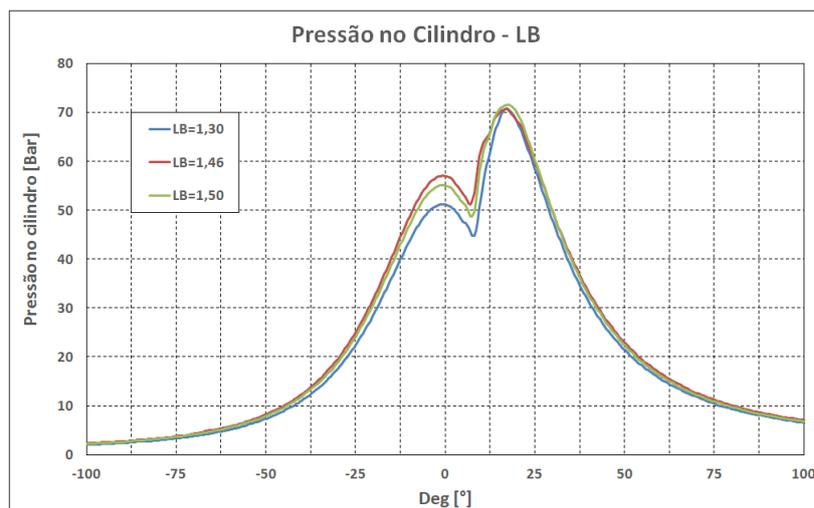


Figura 33 – Verificação da pressão medida no cilindro, variando o Lambda

Os cálculos realizados pelo software Cantera referentes as emissões monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) se mantiveram no mesmo patamar (Figuras 34, 35 e 36).

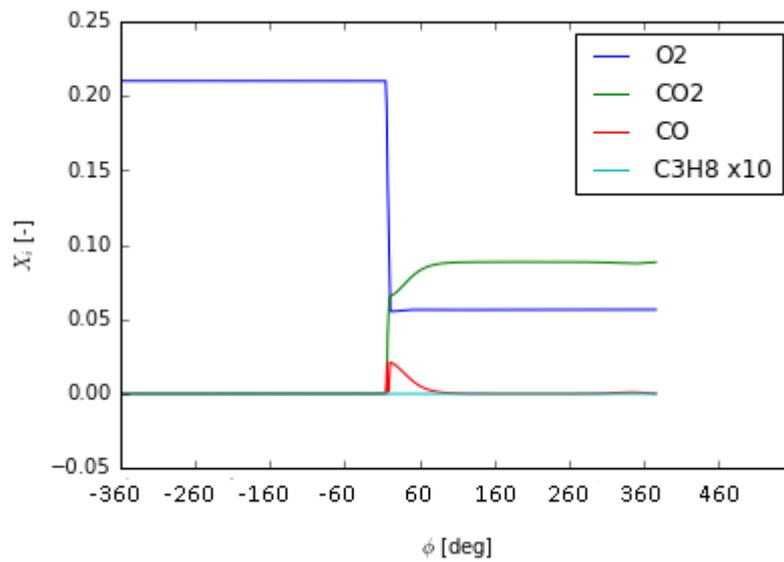


Figura 34 – Verificação das emissões LB= 1,30 via software Cantera

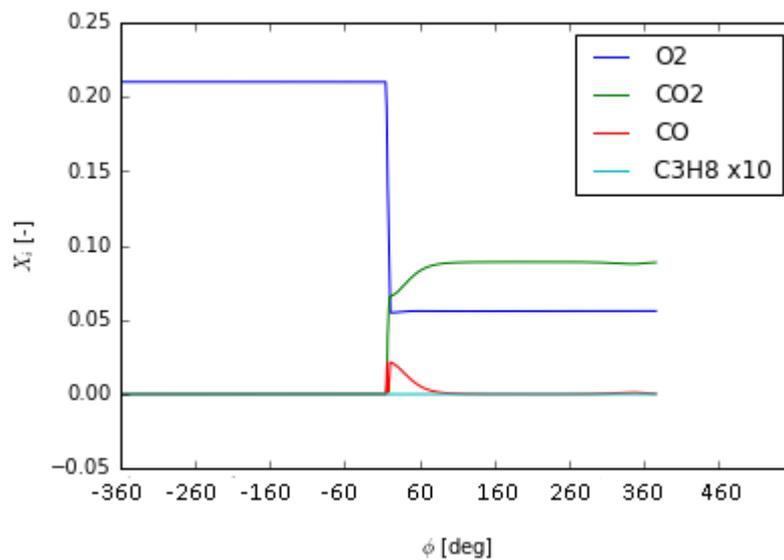


Figura 35 – Verificação das emissões LB= 1,46 via software Cantera

4.5.3 Refinamento - Taxa de substituição de Diesel por gás natural

São importantes características do gás natural sua densidade inferior à do ar, seu baixo ponto de vaporização e o limite de inflamabilidade em mistura com o ar superior a outros gases combustíveis. A adição de gás natural ao ar de admissão do motor pode aumentar a produção de combustão da mistura. Ele gera pressão máxima mais alta na câmara de combustão, taxa de liberação de calor mais rápida e uma menor duração de combustão. Em baixas cargas do motor, o gás natural tende a ser menos oxidado, isso pode aumentar o consumo específico de energia e as emissões de hidrocarbonetos não queimados. Ocasionalmente pode ocorrer uma combustão irregular que está associada a

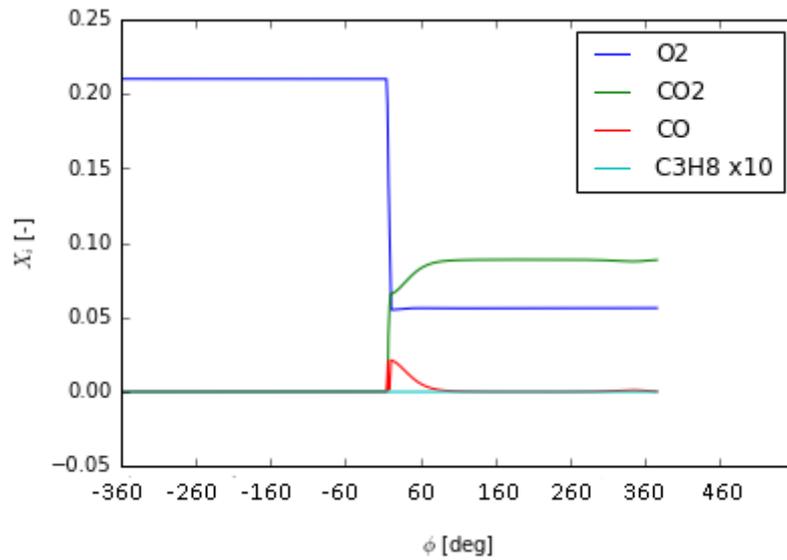


Figura 36 – Verificação das emissões LB= 1,50 via software Cantera

uma liberação de energia muito rápida, levando a uma taxa excessivamente rápida do aumento de pressão na câmara de combustão.

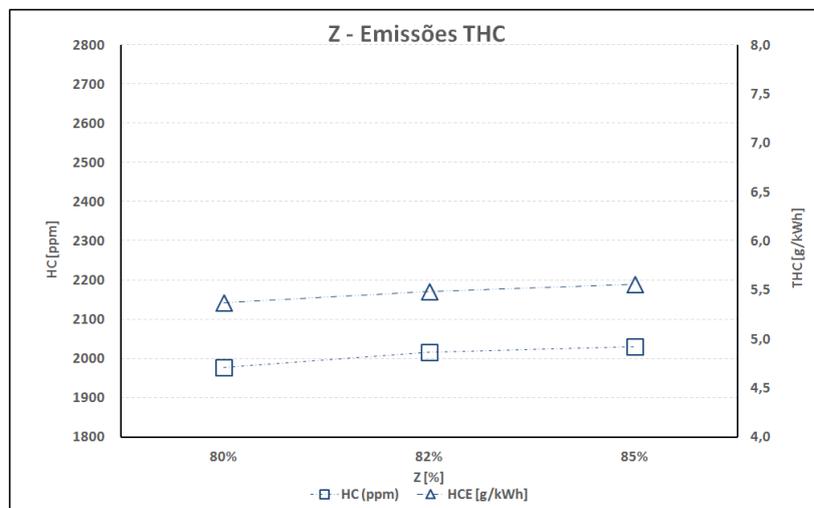


Figura 37 – Verificação das emissões de HC no ponto ótimo, variando a taxa de substituição

Para este último ensaio manteve-se o início da injeção com 3° CA, o Lambda com 1,35 e alterou-se a taxa de substituição com 80%, 82% e 85%. Este ensaio evidenciou que a taxa de substituição não interferiu nas emissões de hidrocarbonetos (HC) pois permanecem estáveis em torno de 2000 ppm (Figura 37), porém reduziu em 3,07% a eficiência atingindo o valor de 37,2% quando se aumentou de 80% para 85% a taxa de substituição (Figura 38). Na condição de 80% de substituição a taxa de liberação de energia apresentou um valor máximo de 89,1 kW e o BMEP se manteve estável, em torno de 8,5 Bar (Figura 39).

As curvas de pressão no cilindro mostraram que com a substituição de 80% houve

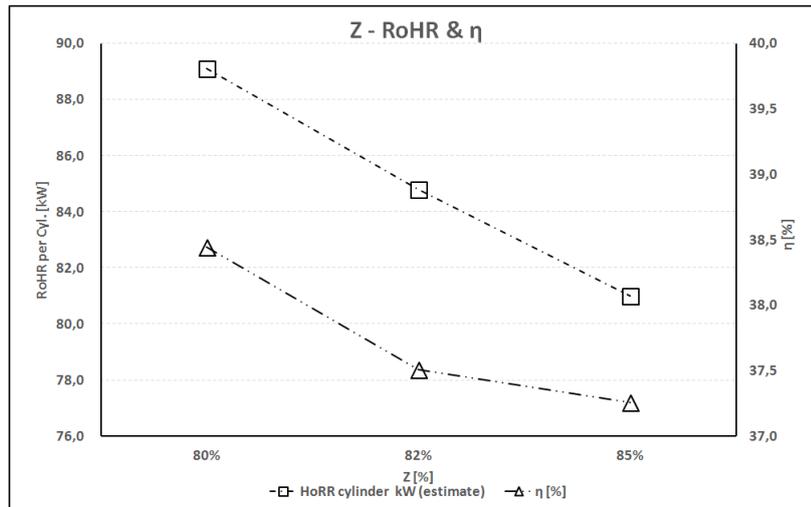


Figura 38 – Verificação da taxa de liberação de energia e a eficiência, variando a taxa de substituição

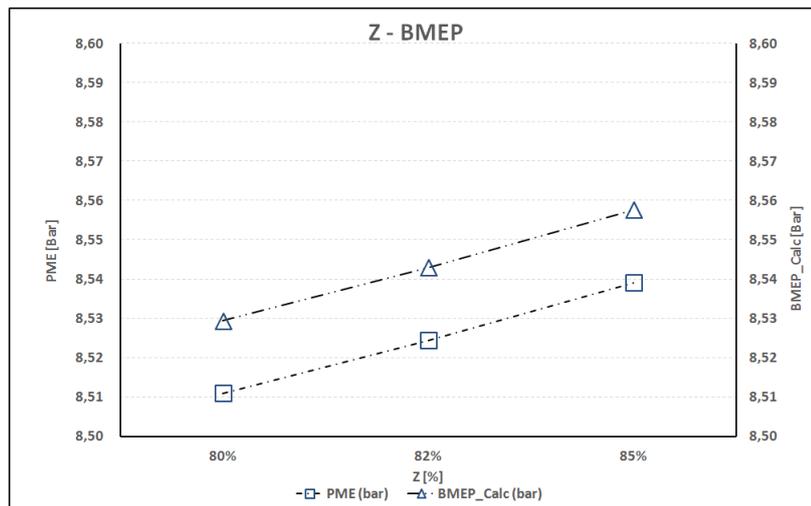


Figura 39 – Verificação da pressão média efetiva e o BMEP calculado, variando a taxa de substituição

uma combustão mais rápida que as demais concentrações, devido à alta taxa de liberação de energia nesta condição (Figura 40).

Os cálculos realizados por intermédio do software Cantera evidenciaram que com a taxa de 80% de substituição, as emissões monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) ficaram em patamares maiores que com a taxa de 85% de substituição (Figuras 41, 42 e 43).

Após os resultados dos ensaios apresentados neste capítulo pode-se afirmar que o Lambda é o parâmetro que têm a maior influência nas emissões de hidrocarbonetos e na eficiência do motor operando em modo *dual fuel*.



Figura 40 – Verificação da pressão medida no cilindro, variando a taxa de substituição

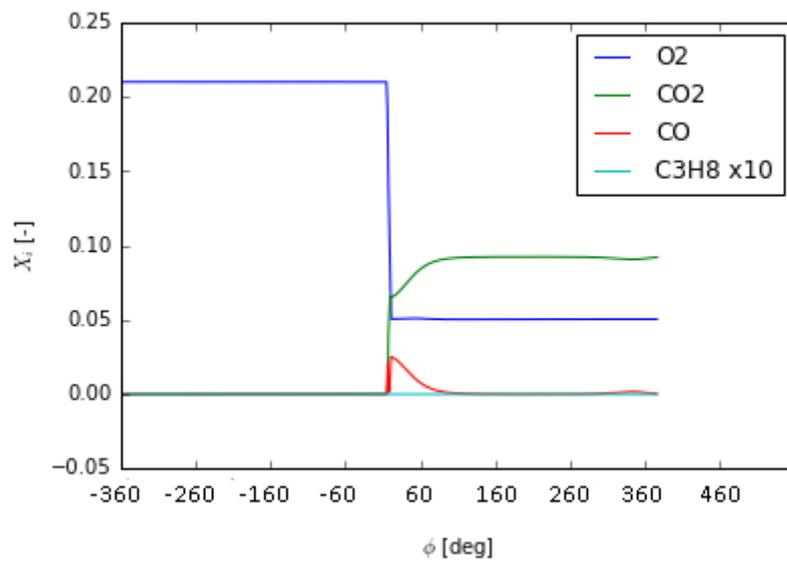
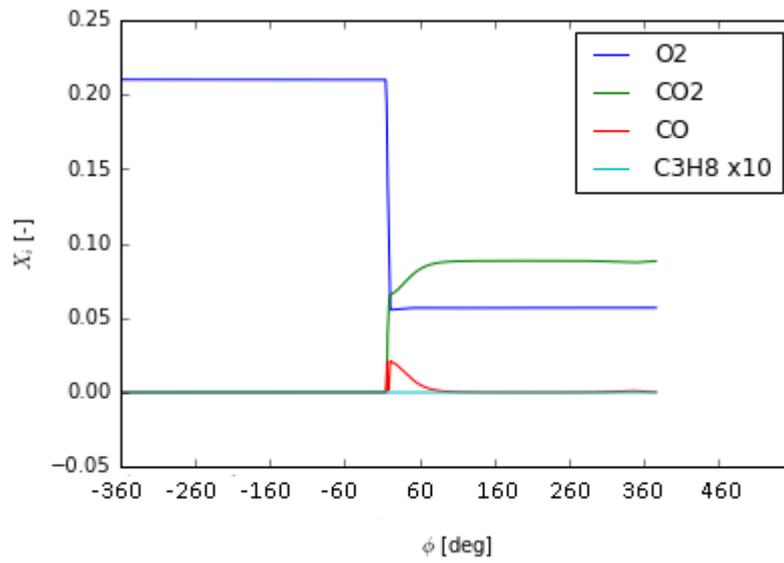
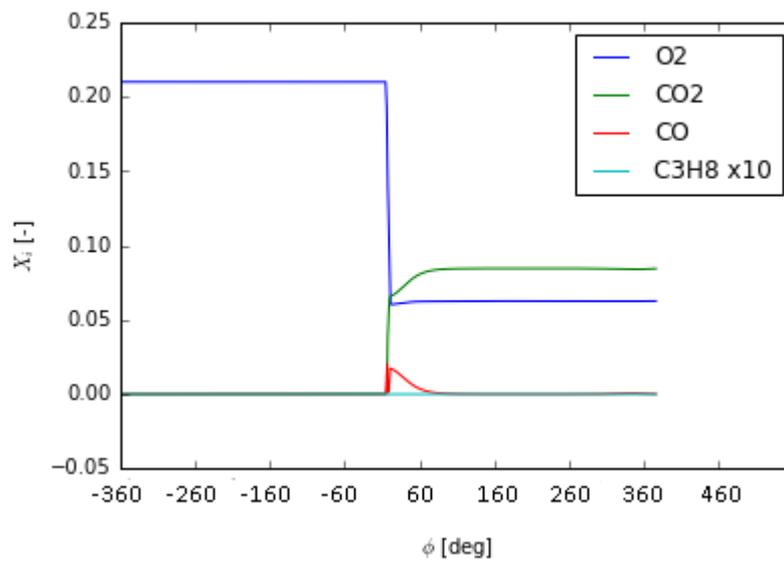


Figura 41 – Verificação das emissões Z= 80% via software Cantera

Figura 42 – Verificação das emissões $Z=82\%$ via software CanteraFigura 43 – Verificação das emissões $Z=85\%$ via software Cantera

5 Conclusão e considerações finais

Esta pesquisa apresentou resultados para um melhor entendimento da influência do lambda, ângulo de início de injeção de Diesel e taxa de substituição de Diesel por gás natural nas emissões de hidrocarbonetos e na eficiência em um motor de ciclo Diesel, operando em modo *Dualfuel*. Foi adaptado um sistema central de injeção de gás natural no duto de ar de admissão de um motor de 9,7 litros de ciclo Diesel, transformando-o em *Dualfuel*. Este trabalho foi realizado no laboratório de motores da Robert Bosch, localizado na cidade de Curitiba, laboratório este constituído de equipamentos de última geração e profissionais de alto nível técnico, os quais permitiram avançadas análises na combustão durante os ensaios.

Inicialmente foi realizado uma curva de performance utilizando somente Diesel como combustível para verificar se o motor atingiria o torque e a potência homologados pelo fabricante e com este ensaio pode-se calcular o ponto B50 (1676 rpm e 660 Nm), seguindo a metodologia utilizada no ciclo de teste estacionário europeu (*European Stationary Cycle*), e logo após foi realizado uma série de ensaios operando o motor no modo *Dualfuel* e sistematicamente examinou-se a contribuição individual do lambda, do ângulo de início da injeção e da taxa de substituição nas emissões de hidrocarbonetos e na eficiência do motor, sendo possível identificar tendências nas emissões vistas na literatura .

A criação de um modelo matemático via *software* ASCMO e a comparação deste modelo com os valores medidos em Dinamômetro demonstraram uma boa precisão, fato este que contribuiu para a elaboração de um delineamento de experimento seguindo a metodologia *Space-Filling Design - Sobol sequence*, onde se foi possível definir a condição de contorno para um refinamento na variação dos parâmetros deste estudo.

Os ensaios realizados durante a fase de refinamento evidenciaram que conforme há um acréscimo na taxa de substituição a eficiência é reduzida e as emissões de hidrocarbonetos permanecem estáveis. Por outro lado alterando-se o ângulo de início de injeção de Diesel a eficiência sofre um considerável aumento e as emissões de hidrocarbonetos permanecem estáveis. Finalmente quando há um incremento de lambda a eficiência permanece estável porém as emissões de hidrocarbonetos aumentam consideravelmente, já em uma segunda fase de incremento de lambda, a eficiência obtém um pequeno acréscimo e as emissões de hidrocarbonetos apresentam redução em relação ao primeiro estágio de incremento de lambda.

Desta forma os experimentos realizados neste estudo nos leva a concluir que entre os parâmetros analisados, o que exerce maior influência nas emissões de hidrocarbonetos em um motor operando em modo *Dualfuel* é o lambda. Devido a este fato recomenda-se

prioriza-lo quando o objetivo é reduzir as emissões de hidrocarbonetos, haja visto que o lambda é um parâmetro passível ajustes durante calibração de um motor com estas características.

Para futuros estudos outras estratégias podem ser avaliadas para redução das emissões de hidrocarbonetos em motores *Dualfuel*, uma delas é a utilização de multiplas injeções de Diesel durante o curso de compressão. Nesta fase a densidade do ar no cilindro é maior e o comprimento de penetração do spray se torna menor, com a injeção precoce há tempo suficiente para que o Diesel se misture com a mistura ar+gás natural e assim pode-se gerar uma melhor combustão.

Referências

ABDELAAL, A. H. M. Combustion and emission characteristics of a natural gas-fueled diesel engine with egr. *Energy Conversion and Management*, 2012. 50. Citado na página 28.

AFEEVAS.ORG. *Atualizacao Tecnologica do PROCONVE Uma Necessidade Urgente*. <http://www.afeevas.org.br/artigos.php>, 2019. Citado na página 27.

AVL SOUTH AMERICA. *AVL*. <https://www.avl.com>, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 39, 40, 41 e 42.

AZIMOV, E. T. U.; KAWAHARA, N. Combustion and exhaust emission characteristics of diesel micro-pilot ignited dual-fuel engine. *INTECH*, 2013. 18. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 30.

BARANESCU, B. C. R. *Diesel Engine Reference Book Second Edition*. [S.l.: s.n.], 1999. 01. Nenhuma citação no texto.

BOSCH LATIN AMERICA. *ROBERT BOSCH*. <https://www.bosch.com.br>, 2016. Citado na página 46.

BP STATISTICAL. *BP Statistical Review of World Energy June 2015*. <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>, 2016. Citado na página 27.

CATON, J. A. The thermodynamic characteristics of high efficiency, internal-combustion engines. *Energy Conversion and Management*, 2012. 06. Citado 4 vezes nas páginas 28, 29, 31 e 33.

CATON, J. A. Combustion phasing for maximum efficiency for conventional and high efficiency engines. *Energy Conversion and Management*, 2013. 05. Nenhuma citação no texto.

CZARNESKI STEPHAN HENNINGS OCH, L. M. M.-E. D. F. E. Experimental model for prediction of tip temperature of diesel injector nozzle in dual-fuel engines. *International Journal of Thermal Sciences*, 2018. 67. Citado na página 68.

DIESELNET. *Brazilian Emission regulation*. <https://www.dieselnet.com/standards/br/hd.php>, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.

DIESELNET. *European Stationary Cycle (ESC)*. <https://www.dieselnet.com/standards/cycles/esc.php>, 2016. Citado na página 49.

DORFER., D. C. M. P. D. R. K. M. F. Dual fuel-potential of combined combustion of cng and diesel fuel. *SAE International*, 2013. 31. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 28.

EGUSQUIZA CARLOS BRAGA, S. B. J. Experimental investigation of a diesel cycle engine operating on natural gas-diesel dual-fuel mode. *SAE International*, 2011. 04. Citado na página 25.

HEYWOOD, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. [S.l.: s.n.], 1988. 02. Citado 3 vezes nas páginas 15, 35 e 37.

IMRAN D.R. EMBERSON, B. I. D. W. R. C. T. K. S. Effect of pilot fuel quantity and type on performance and emissions of natural gas and hydrogen based combustion in a compression ignition engine. *ScienceDirect*, 2014. 32. Citado na página 27.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Balance of Energy 2013*. <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report>, 2013. Citado na página 27.

IPEA. *IPEA*. <http://repositorio.ipea.gov.br>, 2011. Citado na página 25.

ISHIYAMA JEONGHO KANG, Y. O. T. S. T. Improvement of performance and reduction of exhaust emissions by pilot-fuel-injection control in a lean-burning natural-gas dual-fuel engine. *SAE International*, 2011. 16. Nenhuma citação no texto.

JOHNSON, T. V. Review of vehicular emissions trends. *SAE International*, 2015. 44. Citado na página 27.

KARIN, G. A. *Dual-Fuel Diesel Engines*. [S.l.]: CRC press, 2015. 03. Citado 11 vezes nas páginas 15, 26, 27, 28, 29, 31, 35, 36, 37, 38 e 63.

KHALIL, E. B. F. *MODELLING THE CHEMICAL KINETICS OF COMBUSTION OF HIGHER HYDROCARBON FUELS IN AIR*. Dissertação (Mestrado) — Calgary, Alberta, 1998. 58. Citado na página 52.

KONIGSSON PER STALHAMMAR, H.-E. A. F. Characterization and potential of dual fuel combustion in a modern diesel engine. *SAE International*, 2011. 10. Citado 3 vezes nas páginas 27, 32 e 37.

KONIGSSON PER STALHAMMAR, H.-E. A. F. Combustion modes in a diesel-cng dual fuel engine. *SAE International*, 2011. 11. Citado 3 vezes nas páginas 27, 32 e 35.

KONIGSSON PER STALHAMMAR, H.-E. A. F. Controlling the injector tip temperature in a diesel dual fuel engine. *SAE International*, 2012. 09. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 35.

LI ZHONGCHANG LIU, Z. W. W. Experimental and theoretical analysis of the combustion process at low loads of a diesel natural gas dual-fuel engine. *Energy*, 2015. 36. Citado 4 vezes nas páginas 28, 32, 33 e 38.

LIM SUNGWON LEE, C. P. C. K. G.; CHOI, Y. Combustion and emission characteristics of heavy duty si engine fueled with synthetic natural gas (sng). *SAE International*, 2013. 12. Nenhuma citação no texto.

LIU XIN ZHANG, T. W. J. Z. H. W. J. Experimental and numerical study of the pollution formation in a diesel-cng dual fuel engine. *Fuel*, 2015. 21. Citado na página 27.

- LOUNICI KHALED LOUBAR, L. T. M. B. D.-C. N. M. T. M. S. Towards improvement of natural gas-diesel dual fuel mode-an experimental investigation on performance and exhaust emissions. *Energy*, 2013. 46. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 34.
- MANNS MAXIMILIAN BRAUER, H. D. H. B. A. L. H. J. Diesel cng-the potential of a dual fuel combustion concept for lower co2 and emissions. *SAE International*, 2015. 30. Citado na página 28.
- MITTAL RON DONAHUE, P. W. A. G. M. Combustion and gaseous emissions characteristics of a six-cylinder diesel engine operating within wide range of natural gas substitutions at different operating conditions for generator application. *SAE International*, 2014. 29. Citado na página 25.
- MUSTAFI ROBERT R. RAINE, S. V. N. N. Combustion and emissions characteristics of a dual fuel engine operated on alternative gaseous fuels. *Fuel*, 2013. 27. Citado na página 28.
- OCH LUIS MAURO MOURA, V. C. M. L. d. S. C. J. A. V. E. D. S. H. Volumetric efficiency optimization of a single-cylinder d.i. diesel engine using differential evolution algorithm. *Applied Thermal Engineering*, 2016. 66. Citado na página 67.
- PAPAGIANNAKIS, D. H. R. Combustion and exhaust emission characteristics of a dual fuel compression ignition engine operated with pilot diesel fuel and natural gas. *Energy Conversion and Management*, 2004. 28. Citado na página 28.
- RYU, K. Effects of pilot injection timing on the combustion and emissions characteristics in a diesel engine using biodiesel-cng dual fuel. *Applied Energy*, 2013. 34. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 34.
- SAHOO N. SAHOO, U. S. B. Effect of engine parameters and type of gaseous fuel on the performance of dual-fuel gas diesel engines-a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008. 23. Nenhuma citação no texto.
- SANTNER BRIAN J. WILLIAMS, W. I. N. T. J. *The Design and Analysis of Computer Experiments*. [S.l.: s.n.], 2003. 02. Citado na página 61.
- SANTNER, T. J. *The Design and Analysis of Computer Experiments*. [S.l.: s.n.], 2003. 01. Citado na página 52.
- SIEMENS. *Siemens*. <http://w3app.siemens.com/>, 2016. Citado na página 42.
- TANIGUCHI MASAHIKO MASUBUCHI, K. K. K. M. S. Feasibility study of exhaust emissions in a natural gas diesel dual fuel (ddf) engine. *SAE International*, 2012. 38. Citado na página 28.
- TOMITA NOBUYUKI KAWAHARA, Z. P. E.; YAMAGUCHI, R. Effects of egr and early injection of diesel fuel on combustion characteristics and exhaust emissions in a methane dual fuel engine. *SAE TECHNICAL PAPER SERIES*, 2002. 07. Citado na página 33.
- TOMITA, Y. H. E.; SAKANE, N. K. A. Effect of egr on combustion and exhaust emissions in supercharged dual-fuel natural gas engine ignited with diesel fuel. *SAE International*, 2009. 08. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

URNS, S. R. *Introduction to combustion concepts and applications*. [S.l.: s.n.], 2013. 01. Citado na página 62.

UMIERSKI TH. KORFER, P. S. M. Low emission and fuel consumption natural gas engines with high power density for stationary and heavy-duty application. *SAE TECHNICAL PAPER SERIES*, 1999. 14. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 32.

UNITED NATIONS. *2014 Revision of World Urbanization Prospects*. <https://esa.un.org/unpd/wup/>, 2014. Citado na página 25.

WANGA ZHONGXIANG ZHAO, D. W. M. T. Y. H. Z. L. H. D. Z. Impact of pilot diesel ignition mode on combustion and emissions characteristics of a diesel-natural gas dual fuel heavy-duty engine. *Fuel*, 2015. 39. Citado na página 28.

YOSHIMOTO EIJI KINOSHITA, S. L. T. O. Y. Combustion characteristics of a dual fuel diesel engine with natural gas (lower limit of cetane number for ignition of the fuel). *SAE International*, 2012. 13. Citado na página 30.

YOUSEFI MADJID BIROUK, B. L. A. G. A. Performance and emissions of a dual-fuel pilot diesel ignition engine operating on various premixed fuels. *Energy Conversion and Management*, 2015. 43. Nenhuma citação no texto.

YUSAF, D. B. M. T. A. A.-A. T. F. Engine performance and exhaust gas emissions characteristics of (cng-diesel)dual-fuel engine. *SAE TECHNICAL PAPER SERIES*, 2001. 17. Nenhuma citação no texto.

APÊNDICE A – Cálculo de incerteza de medição - Torque

A.1 Incerteza de medição de torque em Dinamômetro

A.1.1 Introdução

O significado da palavra torque no dicionário Priberam é "Tendência de uma força para rodar um objeto em torno de um eixo". Neste apêndice o torque será avaliado como um parâmetro e o escopo consiste em medições de torque em motores de combustão interna ciclo Diesel. Para medi-lo é necessário um Dinamômetro com especificações que atendam as normas ABNT para ensaios desses motores, e uma ampla infraestrutura para atender aos quesitos impostos por estas mesmas normas. No Dinamômetro é possível obter a curva de torque do motor, a qual é utilizada para homologar os motores juntos aos órgãos competentes, ela também é usada para desenvolvimento motores e verificação de emissões dos gases provenientes da combustão. Para a calibração do Dinamômetro, três características físicas são importantes: Massa (kg); Dimensão (m) e Sinal elétrico (mV). Estas características devem atender as especificações e tolerâncias definidas a fim de manter o parâmetro torque dentro da tolerância assegurada pelo fabricante. Nosso objetivo é calcular as incertezas de medição envolvidas neste processo e confirmar se elas atendem as especificações

A.1.2 Procedimento de Calibração Dinamômetro

A calibração do Dinamômetro é realizada a cada três meses. O eixo do Dinamômetro deve estar livre para que sejam montados os braços. Este procedimento é realizado em duas etapas, na primeira executa-se a calibração do Dinamômetro inserindo os valores lidos no painel de controle, são 23 pontos no total. Conforme coloca-se as massas no braço do Dinamômetro ocorre uma deformação no strain gage, localizado na célula de carga, gerando uma curva de milivoltagem correspondente ao torque criado, esta curva é salva no software do Dinamômetro. Na segunda etapa, repetem-se os 23 passos, e os valores lidos são digitados em uma planilha para a análise de regressão. A calibração é realizada nos dois lados do Dinamômetro, permitindo uma análise tanto de torque positivo quanto torque negativo.

$$T = F.r(Nm) \tag{A.1}$$

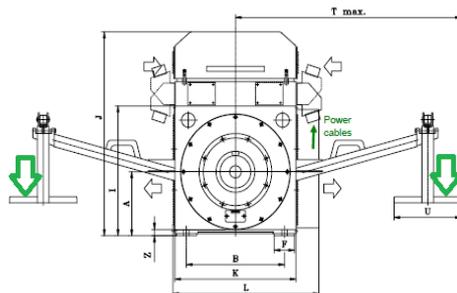


Figura 44 – Braços de calibração

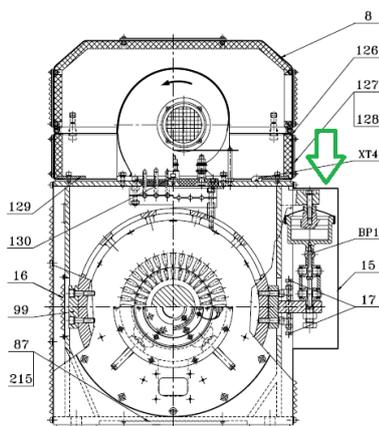


Figura 45 – Célula de carga

A.1.3 Análise de regressão

Durante a verificação da calibração do Dinamômetro, os dados obtidos são inseridos em uma planilha que realiza uma análise de regressão, a qual pode-se imediatamente verificar se a calibração ficou dentro dos padrões aceitáveis, ou seja, $\pm 4,6$ Nm.

A.2 Cálculo da incerteza de medição

Os parâmetros que compõe o cálculo da incerteza de medição de torque em Dinamômetros são massa e comprimento. Pode haver erros na transmissão de sinal elétrico (ruído) entre a célula de carga e a unidade A/D do Dinamômetro. Neste cálculo não será levado em consideração esta última característica pois a célula de carga é lacrada impossibilitando realizar a curva característica em milivoltagem para inclusão nos cálculos de incerteza de medição.

Massa [kg]	T Atual [Nm]	T Demanda [Nm]	Dif. [Nm]	$y=-0,0002 \cdot x-0,2173$
0	-0,20	0	-0,2	-0,22
10	98,30	100	-1,7	-0,24
30	297,90	300	-2,1	-0,28
50	497,80	500	-2,2	-0,32
70	698,00	700	-2	-0,36
90	898,10	900	-1,9	-0,40
110	1098,50	1100	-1,5	-0,44
130	1298,40	1300	-1,6	-0,48
150	1498,60	1500	-1,4	-0,52
170	1699,00	1700	-1	-0,56
190	1899,30	1900	-0,7	-0,60
230	2300,30	2300	0,3	-0,68
190	1900,90	1900	0,9	-0,60
170	1701,00	1700	1	-0,56
150	1500,30	1500	0,3	-0,52
130	1301,20	1300	1,2	-0,48
110	1100,80	1100	0,8	-0,44
90	901,20	900	1,2	-0,40
70	701,10	700	1,1	-0,36
50	500,90	500	0,9	-0,32
30	301,60	300	1,6	-0,28
10	100,80	100	0,8	-0,24
0	1,90	0	1,9	-0,22
-50	-498,30	-500	1,7	-0,12
-110	-1098,30	-1100	1,7	0,00
-170	-1698,60	-1700	1,4	0,12
-230	-2300,30	-2300	-0,3	0,24
-170	-1701,60	-1700	-1,6	0,12
-110	-1100,80	-1100	-0,8	0,00
-50	-501,70	-500	-1,7	-0,12
0	-2,30	0	-2,3	-0,22

Tabela 13 – Análise de Regressão - Torque

A.2.1 Massa - Calibração

As massas utilizadas para calibrar o Dinamômetro são aferidas anualmente em Laboratório externo onde é emitido um certificado de calibração com as incertezas de medição correspondentes. O procedimento de calibração destas massas é feito por comparação direta com padrão rastreável de referência. São realizados três ciclos de medição em cada massa, em sala com as condições ambientais controladas. Seguem os valores emitidos em relatório na última aferição realizada em kg.

Massa	Valor Medido	Kg
M1	20,00132	0,000070
M2	20,00118	0,000070
M3	20,00112	0,000070
M4	20,00144	0,000070
M5	20,00131	0,000075
M6	20,00122	0,000075
M7	20,00113	0,000075
M8	20,00129	0,000070
M9	20,00133	0,000075
M10	20,00116	0,000075
M11	20,00119	0,000070

Tabela 14 – Aferição massas Mn

A.2.2 Comprimento - Braços de calibração

Similar as massas, os braços de calibração são aferidos anualmente, porém esta atividade é realizada no Laboratório de Metrologia interno da Robert Bosch. São dois braços, um para o lado direito (torque positivo) e outro lado esquerdo (torque negativo) devidamente identificados. O comprimento destes braços são ajustáveis e após verificada a dimensão correta, esse ajuste é lacrado. Em seguida realizam-se cinco medições em cada para os cálculos de incerteza de medição. Ao final desta atividade é emitido uma relatório. A tolerância do comprimento dos braços é $669,700 \pm 0,0100$ mm. Abaixo seguem as medições realizadas na última aferição, os valores estão em m.

A.2.2.1 Braço Direito (BD) (m)

Braço	mm
BD1	0,6996934
BD2	0,6996954
BD3	0,6996984
BD4	0,6996922
BD5	0,6996938

Tabela 15 – Aferição Braço Direito BD

A.2.2.2 Braço Esquerdo (BE) (m)

A.2.3 Análise das Incertezas de medição

Conforme apresentado em sala e descrito no capítulo 5.2 do livro "Parameter Estimation" dos autores James Beck e Kenneth Arnold, foi utilizado o método com dois erros que consiste em usar uma variável dependente e outra independente para obtenção das incertezas.

Braço	mm
BE1	0,6996951
BE2	0,6996949
BE3	0,6996915
BE4	0,6996912
BE5	0,6996924

Tabela 16 – Aferição Braço Esquerdo BE

$$IR = \sqrt{\left\{ \frac{\partial R}{\partial X_1} I_1 \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial R}{\partial X_2} I_2 \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial R}{\partial X_n} I_n \right\}^2} \quad (\text{A.2})$$

onde:

IR=Incerteza do resultado;

R=Resultado;

In=Incerteza do resultado associada à medição de cada variável independente;

Xn=Variáveis independentes.

As variáveis utilizadas para o cálculo da incerteza de medição referentes ao torque são as apresentadas nos capítulos A.2.1.1 Pesos, A.2.2.1 Braço Direito e A.2.2.2 Braço Esquerdo. Os dados obtidos na aferição dos pesos e braços serão substituídos na equação A.3, conforme segue:

$$IRT = \sqrt{\left\{ \frac{\partial T}{\partial M_1} IM_1 \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial T}{\partial BD} IBD \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial T}{\partial BE} IBE \right\}^2} \quad (\text{A.3})$$

DP * IM	Resultado
$\frac{\partial T}{\partial M_1} * IM_1$	4,8979
$\frac{\partial T}{\partial M_2} * IM_2$	4,8979
$\frac{\partial T}{\partial M_3} * IM_3$	4,8979
$\frac{\partial T}{\partial M_4} * IM_4$	4,8979
$\frac{\partial T}{\partial M_5} * IM_5$	5,2477
$\frac{\partial T}{\partial M_6} * IM_6$	5,2477
$\frac{\partial T}{\partial M_7} * IM_7$	4,8979
$\frac{\partial T}{\partial M_8} * IM_8$	4,8979
$\frac{\partial T}{\partial M_9} * IM_9$	5,2477
$\frac{\partial T}{\partial M_{10}} * IM_{10}$	5,2477
$\frac{\partial T}{\partial M_{11}} * IM_{11}$	4,8979
$\frac{\partial T}{\partial BD} * IMBD$	0,0137
$\frac{\partial T}{\partial BE} * IMBE$	0,0106

Tabela 17 – Resultados Equação A.3

Executando os cálculos para se obter as derivadas parciais do Torque em função de cada variável, e depois multiplicando-os pela incerteza de medição da variável

correspondente, obtém-se a tabela abaixo:

Substituindo-se os valores encontrados na tabela acima na equação A.3 e fazendo as conversões necessárias, obtém-se a incerteza de medição referente:

$$\text{IRT} = \pm 0,0016 \text{ Nm ou } \pm 0,0001 \% \text{ FE}$$

APÊNDICE B – Código Python para Cinética Química

```

"""
Simulation of a (gaseous) Diesel-type internal combustion engine.

The use of pure propane as fuel requires an unrealistically high compression
ratio.

"""

import cantera as ct
import numpy as np

#####
# Input Parameters
#####

f = 3000. / 60. # engine speed [1/s] (3000 rpm)
V_H = .5e-3 # displaced volume [m**3]
epsilon = 50. # compression ratio [-]
d_piston = 0.083 # piston diameter [m]

# turbocharger temperature, pressure, and composition
T_inlet = 300. # K
p_inlet = 1.3e5 # Pa
comp_inlet = 'O2:1, N2:3.76'

# outlet pressure
p_outlet = 1.2e5 # Pa

# fuel properties (gaseous!)
T_injector = 300. # K
p_injector = 1600e5 # Pa
comp_injector = 'C3H8:1'

# ambient properties
T_ambient = 300. # K
p_ambient = 1e5 # Pa
comp_ambient = 'O2:1, N2:3.76'

# Reaction mechanism name
reaction_mechanism = 'gri30.xml'

# Inlet valve friction coefficient, open and close timings
inlet_valve_coeff = 1.e-6
inlet_open = -18. / 180. * np.pi
inlet_close = 198. / 180. * np.pi

# Outlet valve friction coefficient, open and close timings
outlet_valve_coeff = 1.e-6
outlet_open = 522. / 180 * np.pi
outlet_close = 18. / 180. * np.pi

# Fuel mass, injector open and close timings
injector_open = 350. / 180. * np.pi

```

```

injector_close = 365. / 180. * np.pi
injector_mass = 3.2e-5 # kg
injector_t_open = (injector_close - injector_open) / 2. / np.pi / f

# Simulation time and resolution
sim_n_revolutions = 8.
sim_n_timesteps = 10000.

#####

# load reaction mechanism
gas = ct.Solution(reaction_mechanism)

# define initial state
gas.TPX = T_inlet, p_inlet, comp_inlet
r = ct.IdealGasReactor(gas)
# define inlet state
gas.TPX = T_inlet, p_inlet, comp_inlet
inlet = ct.Reservoir(gas)
# define injector state (gaseous!)
gas.TPX = T_injector, p_injector, comp_injector
injector = ct.Reservoir(gas)
# define outlet pressure (temperature and composition don't matter)
gas.TPX = T_ambient, p_outlet, comp_ambient
outlet = ct.Reservoir(gas)
# define ambient pressure (temperature and composition don't matter)
gas.TPX = T_ambient, p_ambient, comp_ambient
ambient_air = ct.Reservoir(gas)

# set up connecting devices
inlet_valve = ct.Valve(inlet, r)
injector_mfc = ct.MassFlowController(injector, r)
outlet_valve = ct.Valve(r, outlet)
piston = ct.Wall(ambient_air, r)

# convert time to crank angle
def crank_angle(t):
    return np remainder(2 * np.pi * f * t, 4 * np.pi)

# set up IC engine parameters
V_oT = V_H / (epsilon - 1.)
A_piston = .25 * np.pi * d_piston ** 2
stroke = V_H / A_piston
r.volume = V_oT
piston.area = A_piston
def piston_speed(t):
    return - stroke / 2 * 2 * np.pi * f * np.sin(crank_angle(t))
piston.set_velocity(piston_speed)

# create a reactor network containing the cylinder
sim = ct.ReactorNet([r])

# set up output data arrays
states = ct.SolutionArray(r.thermo)
t_sim = sim_n_revolutions / f

```

```

t = (np.arange(sim_n_timesteps) + 1) / sim_n_timesteps * t_sim
V = np.zeros_like(t)
m = np.zeros_like(t)
test = np.zeros_like(t)
mdot_in = np.zeros_like(t)
mdot_out = np.zeros_like(t)
d_W_v_d_t = np.zeros_like(t)
heat_release_rate = np.zeros_like(t)

# set parameters for the automatic time step refinement
n_last_refinement = -np.inf # for initialization only
n_wait_coarsening = 10

# do simulation
for n1, t_i in enumerate(t):
    # define opening and closing of valves and injector
    if (np.mod(crank_angle(t_i) - inlet_open, 4 * np.pi) <
        np.mod(inlet_close - inlet_open, 4 * np.pi)):
        inlet_valve.set_valve_coeff(inlet_valve_coeff)
        test[n1] = 1
    else:
        inlet_valve.set_valve_coeff(0)
    if (np.mod(crank_angle(t_i) - outlet_open, 4 * np.pi) <
        np.mod(outlet_close - outlet_open, 4 * np.pi)):
        outlet_valve.set_valve_coeff(outlet_valve_coeff)
    else:
        outlet_valve.set_valve_coeff(0)
    if (np.mod(crank_angle(t_i) - injector_open, 4 * np.pi) <
        np.mod(injector_close - injector_open, 4 * np.pi)):
        injector_mfc.set_mass_flow_rate(injector_mass / injector_t_open)
    else:
        injector_mfc.set_mass_flow_rate(0)

    # perform time integration, refine time step if necessary
    solved = False
    for n2 in range(4):
        try:
            sim.advance(t_i)
            solved = True
            break
        except ct.CanteraError:
            sim.set_max_time_step(1e-6 * 10. ** -n2)
            n_last_refinement = n1
    if not solved:
        raise ct.CanteraError('Refinement limit reached')
    # coarsen time step if too long ago
    if n1 - n_last_refinement == n_wait_coarsening:
        sim.set_max_time_step(1e-5)

    # write output data
    states.append(r thermo.state)
    V[n1] = r.volume
    m[n1] = r.mass
    mdot_in[n1] = inlet_valve.mdot(0)
    mdot_out[n1] = outlet_valve.mdot(0)

```

```

d_W_v_d_t[n1] = - (r.thermo.P - ambient_air.thermo.P) * A_piston * \
    piston_speed(t_i)
heat_release_rate[n1] = - r.volume * ct.gas_constant * r.T * \
    np.sum(gas.standard_enthalpies_RT * r.thermo.net_production_rates, 0)

#####
# Plot Results in matplotlib
#####

import matplotlib.pyplot as plt

# pressure and temperature
plt.clf()
plt.subplot(211)
plt.plot(t, states.P / 1.e5)
plt.ylabel('$p$ [bar]')
plt.xlabel('$\phi$ [deg]')
plt.xticks(plt.xticks()[0], [])
plt.subplot(212)
plt.plot(t, states.T)
plt.ylabel('$T$ [K]')
plt.xlabel('$\phi$ [deg]')
plt.xticks(plt.xticks()[0], crank_angle(plt.xticks()[0]) * 180 / np.pi,
           rotation=17)
plt.show()
plt.savefig('ic_engine_t_p_T.png')

# p-V diagram
plt.clf()
plt.plot(V[t > 0.04] * 1000, states.P[t > 0.04] / 1.e5)
plt.xlabel('$V$ [l]')
plt.ylabel('$p$ [bar]')
plt.show()
plt.savefig('ic_engine_p_V.png')

# T-S diagram
plt.clf()
plt.plot(m[t > 0.04] * states.s[t > 0.04], states.T[t > 0.04])
plt.xlabel('$S$ [J/K]')
plt.ylabel('$T$ [K]')
plt.show()
plt.savefig('ic_engine_T_S.png')

# heat of reaction and expansion work
plt.clf()
plt.plot(t, heat_release_rate, label='$\dot{Q}$')
plt.plot(t, d_W_v_d_t, label='$\dot{W}_v$')
plt.ylim(-1e5, 1e6)
plt.legend(loc=0)
plt.ylabel('[W]')
plt.xlabel('$\phi$ [deg]')
plt.xticks(plt.xticks()[0], crank_angle(plt.xticks()[0]) * 180 / np.pi,
           rotation=17)
plt.show()

```

```

plt.savefig('ic_engine_Q_W.png')

# gas composition
plt.clf()
plt.plot(t, states('O2').X, label='O2')
plt.plot(t, states('CO2').X, label='CO2')
plt.plot(t, states('CO').X, label='CO')
plt.plot(t, states('C3H8').X * 10, label='C3H8 x10')
plt.legend(loc=0)
plt.ylabel('$X_i$ [-]')
plt.xlabel('$\phi$ [deg]')
plt.xticks(plt.xticks()[0], crank_angle(plt.xticks()[0]) * 180 / np.pi,
            rotation=17)

plt.show()
plt.savefig('ic_engine_t_X.png')

#####
# Integral Results
#####

from scipy.integrate import trapz
Q = trapz(heat_release_rate, t)
W = trapz(d_W_v_d_t, t)
eta = W / Q
MW = states.mean_molecular_weight
CO_emission = trapz(MW * mdot_out * states('CO').X[:,0], t) / trapz(MW * mdot_out, t)
print('Heat release rate per cylinder (estimate):\t' +
      format(Q / t_sim / 1000., '2.1f') + ' kW')
print('Expansion power per cylinder (estimate):\t' +
      format(W / t_sim / 1000., '2.1f') + ' kW')
print('Efficiency (estimate):\t\t\t' + format(eta * 100., '2.1f') + '%')
print('CO emission (estimate):\t\t' + format(CO_emission * 1.e6, '2.1f') +
      ' ppm')

```


APÊNDICE C – Mecanismo de reação

gri30.cti

Generated from file gri30.inp by ck2cti on Mon Aug 25 09:52:57 2003

Transport data from file ../transport/gri30_tran.dat.

units(length = "cm", time = "s", quantity = "mol", act_energy = "cal/mol")

```
ideal_gas(name = "gri30", elements = "O H C N Ar ", species = "H2 H O O2 OH
H2O HO2 H2O2 C CH CH2 CH2(S) CH3 CH4 CO CO2 HCO CH2O CH2OH CH3O
CH3OH C2H C2H2 C2H3 C2H4 C2H5 C2H6 HCCO CH2CO HCCOH N NH NH2 NH3
NNH NO NO2 N2O HNO CN HCN H2CN HCNN HCNO HOCN HNCO NCO N2 AR
C3H7 C3H8 CH2CHO CH3CHO ", reactions = "all", initial_state = state(temperature =
300.0, pressure = OneAtm) )
```

```
ideal_gas(name = "gri30_mix", elements = "O H C N Ar ", species = "H2 H O O2
OH H2O HO2 H2O2 C CH CH2 CH2(S) CH3 CH4 CO CO2 HCO CH2O CH2OH CH3O
CH3OH C2H C2H2 C2H3 C2H4 C2H5 C2H6 HCCO CH2CO HCCOH N NH NH2 NH3
NNH NO NO2 N2O HNO CN HCN H2CN HCNN HCNO HOCN HNCO NCO N2 AR
C3H7 C3H8 CH2CHO CH3CHO ", reactions = "all", transport = "Mix", initial_state =
state(temperature = 300.0, pressure = OneAtm) )
```

```
ideal_gas(name = "gri30_multi", elements = "O H C N Ar ", species = "H2 H O
O2 OH H2O HO2 H2O2 C CH CH2 CH2(S) CH3 CH4 CO CO2 HCO CH2O CH2OH
CH3O CH3OH C2H C2H2 C2H3 C2H4 C2H5 C2H6 HCCO CH2CO HCCOH N NH NH2
NH3 NNH NO NO2 N2O HNO CN HCN H2CN HCNN HCNO HOCN HNCO NCO N2
AR C3H7 C3H8 CH2CHO CH3CHO ", reactions = "all", transport = "Multi", initial_state
= state(temperature = 300.0, pressure = OneAtm) )
```

----- Species data -----

```
species(name = "H2", atoms = "H:2 ", thermo = ( NASA( [ 200.00, 1000.00], [
2.344331120E+00, 7.980520750E-03, -1.947815100E-05, 2.015720940E-08, -7.376117610E-
12, -9.179351730E+02, 6.830102380E-01] ), NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 3.337279200E+00, -
4.940247310E-05, 4.994567780E-07, -1.795663940E-10, 2.002553760E-14, -9.501589220E+02,
-3.205023310E+00] ) ), transport = gas_transport( geom = "linear", diam = 2.92,
well_depth = 38.00, polar = 0.79, rot_relax = 280.00), note = "TPIS78")
```

```
species(name = "H", atoms = "H:1 ", thermo = ( NASA( [ 200.00, 1000.00], [
2.500000000E+00, 7.053328190E-13, -1.995919640E-15, 2.300816320E-18, -9.277323320E-
```

22, 2.547365990E+04, -4.466828530E-01]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.500000010E+00, -2.308429730E-11, 1.615619480E-14, -4.735152350E-18, 4.981973570E-22, 2.547365990E+04, -4.466829140E-01])), transport = gas_transport(geom = "atom", diam = 2.05, well_depth = 145.00), note = "L 7/88")

species(name = "O", atoms = "O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.168267100E+00, -3.279318840E-03, 6.643063960E-06, -6.128066240E-09, 2.112659710E-12, 2.912225920E+04, 2.051933460E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.569420780E+00, -8.597411370E-05, 4.194845890E-08, -1.001777990E-11, 1.228336910E-15, 2.921757910E+04, 4.784338640E+00])), transport = gas_transport(geom = "atom", diam = 2.75, well_depth = 80.00), note = "L 1/90")

species(name = "O2", atoms = "O:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.782456360E+00, -2.996734160E-03, 9.847302010E-06, -9.681295090E-09, 3.243728370E-12, -1.063943560E+03, 3.657675730E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [3.282537840E+00, 1.483087540E-03, -7.579666690E-07, 2.094705550E-10, -2.167177940E-14, -1.088457720E+03, 5.453231290E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.46, well_depth = 107.40, polar = 1.60, rot_relax = 3.80), note = "TPIS89")

species(name = "OH", atoms = "O:1 H:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.992015430E+00, -2.401317520E-03, 4.617938410E-06, -3.881133330E-09, 1.364114700E-12, 3.615080560E+03, -1.039254580E-01]), NASA([1000.00, 3500.00], [3.092887670E+00, 5.484297160E-04, 1.265052280E-07, -8.794615560E-11, 1.174123760E-14, 3.858657000E+03, 4.476696100E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 2.75, well_depth = 80.00), note = "RUS 78")

species(name = "H2O", atoms = "H:2 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.198640560E+00, -2.036434100E-03, 6.520402110E-06, -5.487970620E-09, 1.771978170E-12, -3.029372670E+04, -8.490322080E-01]), NASA([1000.00, 3500.00], [3.033992490E+00, 2.176918040E-03, -1.640725180E-07, -9.704198700E-11, 1.682009920E-14, -3.000429710E+04, 4.966770100E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 2.60, well_depth = 572.40, dipole = 1.84, rot_relax = 4.00), note = "L 8/89")

species(name = "HO2", atoms = "H:1 O:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.301798010E+00, -4.749120510E-03, 2.115828910E-05, -2.427638940E-08, 9.292251240E-12, 2.948080400E+02, 3.716662450E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [4.017210900E+00, 2.239820130E-03, -6.336581500E-07, 1.142463700E-10, -1.079085350E-14, 1.118567130E+02, 3.785102150E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.46, well_depth = 107.40, rot_relax = 1.00), note = "L 5/89")

species(name = "H2O2", atoms = "H:2 O:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.276112690E+00, -5.428224170E-04, 1.673357010E-05, -2.157708130E-08, 8.624543630E-12, -1.770258210E+04, 3.435050740E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [

4.165002850E+00, 4.908316940E-03, -1.901392250E-06, 3.711859860E-10, -2.879083050E-14, -1.786178770E+04, 2.916156620E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.46, well_depth = 107.40, rot_relax = 3.80), note = "L 7/88")

species(name = "C", atoms = "C:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [2.554239550E+00, -3.215377240E-04, 7.337922450E-07, -7.322348890E-10, 2.665214460E-13, 8.544388320E+04, 4.531308480E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.492668880E+00, 4.798892840E-05, -7.243350200E-08, 3.742910290E-11, -4.872778930E-15, 8.545129530E+04, 4.801503730E+00])), transport = gas_transport(geom = "atom", diam = 3.30, well_depth = 71.40), note = "L11/88")

species(name = "CH", atoms = "C:1 H:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.489816650E+00, 3.238355410E-04, -1.688990650E-06, 3.162173270E-09, -1.406090670E-12, 7.079729340E+04, 2.084011080E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.878464730E+00, 9.709136810E-04, 1.444456550E-07, -1.306878490E-10, 1.760793830E-14, 7.101243640E+04, 5.484979990E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 2.75, well_depth = 80.00), note = "TPIS79")

species(name = "CH2", atoms = "C:1 H:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.762678670E+00, 9.688721430E-04, 2.794898410E-06, -3.850911530E-09, 1.687417190E-12, 4.600404010E+04, 1.562531850E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.874101130E+00, 3.656392920E-03, -1.408945970E-06, 2.601795490E-10, -1.877275670E-14, 4.626360400E+04, 6.171193240E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.80, well_depth = 144.00), note = "L S/93")

species(name = "CH2(S)", atoms = "C:1 H:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.198604110E+00, -2.366614190E-03, 8.232962200E-06, -6.688159810E-09, 1.943147370E-12, 5.049681630E+04, -7.691189670E-01]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.292038420E+00, 4.655886370E-03, -2.011919470E-06, 4.179060000E-10, -3.397163650E-14, 5.092599970E+04, 8.626501690E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.80, well_depth = 144.00), note = "L S/93")

species(name = "CH3", atoms = "C:1 H:3 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.673590400E+00, 2.010951750E-03, 5.730218560E-06, -6.871174250E-09, 2.543857340E-12, 1.644499880E+04, 1.604564330E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.285717720E+00, 7.239900370E-03, -2.987143480E-06, 5.956846440E-10, -4.671543940E-14, 1.677558430E+04, 8.480071790E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.80, well_depth = 144.00), note = "L11/89")

species(name = "CH4", atoms = "C:1 H:4 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [5.149876130E+00, -1.367097880E-02, 4.918005990E-05, -4.847430260E-08, 1.666939560E-11, -1.024664760E+04, -4.641303760E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [7.485149500E-02, 1.339094670E-02, -5.732858090E-06, 1.222925350E-09, -1.018152300E-13, -9.468344590E+03,

1.843731800E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.75, well_depth = 141.40, polar = 2.60, rot_relax = 13.00), note = "L 8/88")

species(name = "CO", atoms = "C:1 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.579533470E+00, -6.103536800E-04, 1.016814330E-06, 9.070058840E-10, -9.044244990E-13, -1.434408600E+04, 3.508409280E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.715185610E+00, 2.062527430E-03, -9.988257710E-07, 2.300530080E-10, -2.036477160E-14, -1.415187240E+04, 7.818687720E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.65, well_depth = 98.10, polar = 1.95, rot_relax = 1.80), note = "TPIS79")

species(name = "CO2", atoms = "C:1 O:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [2.356773520E+00, 8.984596770E-03, -7.123562690E-06, 2.459190220E-09, -1.436995480E-13, -4.837196970E+04, 9.901052220E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [3.857460290E+00, 4.414370260E-03, -2.214814040E-06, 5.234901880E-10, -4.720841640E-14, -4.875916600E+04, 2.271638060E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.76, well_depth = 244.00, polar = 2.65, rot_relax = 2.10), note = "L 7/88")

species(name = "HCO", atoms = "H:1 C:1 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.221185840E+00, -3.243925320E-03, 1.377994460E-05, -1.331440930E-08, 4.337688650E-12, 3.839564960E+03, 3.394372430E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.772174380E+00, 4.956955260E-03, -2.484456130E-06, 5.891617780E-10, -5.335087110E-14, 4.011918150E+03, 9.798344920E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.59, well_depth = 498.00), note = "L12/89")

species(name = "CH2O", atoms = "H:2 C:1 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.793723150E+00, -9.908333690E-03, 3.732200080E-05, -3.792852610E-08, 1.317726520E-11, -1.430895670E+04, 6.028129000E-01]), NASA([1000.00, 3500.00], [1.760690080E+00, 9.200000820E-03, -4.422588130E-06, 1.006412120E-09, -8.838556400E-14, -1.399583230E+04, 1.365632300E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.59, well_depth = 498.00, rot_relax = 2.00), note = "L 8/88")

species(name = "CH2OH", atoms = "C:1 H:3 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.863889180E+00, 5.596723040E-03, 5.932717910E-06, -1.045320120E-08, 4.369672780E-12, -3.193913670E+03, 5.473022430E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [3.692665690E+00, 8.645767970E-03, -3.751011200E-06, 7.872346360E-10, -6.485542010E-14, -3.242506270E+03, 5.810432150E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.69, well_depth = 417.00, dipole = 1.70, rot_relax = 2.00), note = "GUNL93")

species(name = "CH3O", atoms = "C:1 H:3 O:1 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [2.106204000E+00, 7.216595000E-03, 5.338472000E-06, -7.377636000E-09, 2.075610000E-12, 9.786011000E+02, 1.315217700E+01]), NASA([1000.00, 3000.00], [3.770799000E+00, 7.871497000E-03, -2.656384000E-06, 3.944431000E-10, -2.112616000E-14, 1.278325200E+02, 2.929575000E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.69,

well_depth = 417.00, dipole = 1.70, rot_relax = 2.00), note = "121686")

species(name = "CH3OH", atoms = "C:1 H:4 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [5.715395820E+00, -1.523091290E-02, 6.524411550E-05, -7.108068890E-08, 2.613526980E-11, -2.564276560E+04, -1.504098230E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [1.789707910E+00, 1.409382920E-02, -6.365008350E-06, 1.381710850E-09, -1.170602200E-13, -2.537487470E+04, 1.450236230E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.63, well_depth = 481.80, rot_relax = 1.00), note = "L 8/88")

species(name = "C2H", atoms = "C:2 H:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [2.889657330E+00, 1.340996110E-02, -2.847695010E-05, 2.947910450E-08, -1.093315110E-11, 6.683939320E+04, 6.222964380E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [3.167806520E+00, 4.752219020E-03, -1.837870770E-06, 3.041902520E-10, -1.772327700E-14, 6.712106500E+04, 6.635894750E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 4.10, well_depth = 209.00, rot_relax = 2.50), note = "L 1/91")

species(name = "C2H2", atoms = "C:2 H:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [8.086810940E-01, 2.336156290E-02, -3.551718150E-05, 2.801524370E-08, -8.500729740E-12, 2.642898070E+04, 1.393970510E+01]), NASA([1000.00, 3500.00], [4.147569640E+00, 5.961666640E-03, -2.372948520E-06, 4.674121710E-10, -3.612352130E-14, 2.593599920E+04, -1.230281210E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 4.10, well_depth = 209.00, rot_relax = 2.50), note = "L 1/91")

species(name = "C2H3", atoms = "C:2 H:3 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.212466450E+00, 1.514791620E-03, 2.592094120E-05, -3.576578470E-08, 1.471508730E-11, 3.485984680E+04, 8.510540250E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [3.016724000E+00, 1.033022920E-02, -4.680823490E-06, 1.017632880E-09, -8.626070410E-14, 3.461287390E+04, 7.787323780E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 4.10, well_depth = 209.00, rot_relax = 1.00), note = "L 2/92")

species(name = "C2H4", atoms = "C:2 H:4 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.959201480E+00, -7.570522470E-03, 5.709902920E-05, -6.915887530E-08, 2.698843730E-11, 5.089775930E+03, 4.097330960E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [2.036111160E+00, 1.464541510E-02, -6.710779150E-06, 1.472229230E-09, -1.257060610E-13, 4.939886140E+03, 1.030536930E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.97, well_depth = 280.80, rot_relax = 1.50), note = "L 1/91")

species(name = "C2H5", atoms = "C:2 H:5 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.306465680E+00, -4.186588920E-03, 4.971428070E-05, -5.991266060E-08, 2.305090040E-11, 1.284162650E+04, 4.707209240E+00]), NASA([1000.00, 3500.00], [1.954656420E+00, 1.739727220E-02, -7.982066680E-06, 1.752176890E-09, -1.496415760E-13, 1.285752000E+04, 1.346243430E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 4.30, well_depth = 252.30, rot_relax = 1.50), note = "L12/92")

```
species(name = "C2H6", atoms = "C:2 H:6 ", thermo = ( NASA( [ 200.00,
1000.00], [ 4.291424920E+00, -5.501542700E-03, 5.994382880E-05, -7.084662850E-08,
2.686857710E-11, -1.152220550E+04, 2.666823160E+00] ), NASA( [ 1000.00, 3500.00], [
1.071881500E+00, 2.168526770E-02, -1.002560670E-05, 2.214120010E-09, -1.900028900E-
13, -1.142639320E+04, 1.511561070E+01] ) ), transport = gas_transport( geom = "nonli-
near", diam = 4.30, well_depth = 252.30, rot_relax = 1.50), note = "L 8/88")
```

```
species(name = "HCCO", atoms = "H:1 C:2 O:1 ", thermo = ( NASA( [ 300.00,
1000.00], [ 2.251721400E+00, 1.765502100E-02, -2.372910100E-05, 1.727575900E-08, -
5.066481100E-12, 2.005944900E+04, 1.249041700E+01] ), NASA( [ 1000.00, 4000.00], [
5.628205800E+00, 4.085340100E-03, -1.593454700E-06, 2.862605200E-10, -1.940783200E-
14, 1.932721500E+04, -3.930259500E+00] ) ), transport = gas_transport( geom = "nonli-
near", diam = 2.50, well_depth = 150.00, rot_relax = 1.00), note = "SRIC91")
```

```
species(name = "CH2CO", atoms = "C:2 H:2 O:1 ", thermo = ( NASA( [ 200.00,
1000.00], [ 2.135836300E+00, 1.811887210E-02, -1.739474740E-05, 9.343975680E-09, -
2.014576150E-12, -7.042918040E+03, 1.221564800E+01] ), NASA( [ 1000.00, 3500.00], [
4.511297320E+00, 9.003597450E-03, -4.169396350E-06, 9.233458820E-10, -7.948382010E-
14, -7.551053110E+03, 6.322472050E-01] ) ), transport = gas_transport( geom = "nonli-
near", diam = 3.97, well_depth = 436.00, rot_relax = 2.00), note = "L 5/90")
```

```
species(name = "HCCOH", atoms = "C:2 O:1 H:2 ", thermo = ( NASA( [ 300.00,
1000.00], [ 1.242373300E+00, 3.107220100E-02, -5.086686400E-05, 4.313713100E-08, -
1.401459400E-11, 8.031614300E+03, 1.387431900E+01] ), NASA( [ 1000.00, 5000.00], [
5.923829100E+00, 6.792360000E-03, -2.565856400E-06, 4.498784100E-10, -2.994010100E-
14, 7.264626000E+03, -7.601774200E+00] ) ), transport = gas_transport( geom = "nonli-
near", diam = 3.97, well_depth = 436.00, rot_relax = 2.00), note = "SRI91")
```

```
species(name = "N", atoms = "N:1 ", thermo = ( NASA( [ 200.00, 1000.00], [
2.500000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
5.610463700E+04, 4.193908700E+00] ), NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 2.415942900E+00,
1.748906500E-04, -1.190236900E-07, 3.022624500E-11, -2.036098200E-15, 5.613377300E+04,
4.649609600E+00] ) ), transport = gas_transport( geom = "atom", diam = 3.30, well_depth
= 71.40), note = "L 6/88")
```

```
species(name = "NH", atoms = "N:1 H:1 ", thermo = ( NASA( [ 200.00, 1000.00], [
3.492908500E+00, 3.117919800E-04, -1.489048400E-06, 2.481644200E-09, -1.035696700E-
12, 4.188062900E+04, 1.848327800E+00] ), NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 2.783692800E+00,
1.329843000E-03, -4.247804700E-07, 7.834850100E-11, -5.504447000E-15, 4.212084800E+04,
5.740779900E+00] ) ), transport = gas_transport( geom = "linear", diam = 2.65, well_depth
= 80.00, rot_relax = 4.00), note = "And94")
```

```
species(name = "NH2", atoms = "N:1 H:2 ", thermo = ( NASA( [ 200.00, 1000.00],
```

[4.204002900E+00, -2.106138500E-03, 7.106834800E-06, -5.611519700E-09, 1.644071700E-12, 2.188591000E+04, -1.418424800E-01]), NASA([1000.00, 6000.00], [2.834742100E+00, 3.207308200E-03, -9.339080400E-07, 1.370295300E-10, -7.920614400E-15, 2.217195700E+04, 6.520416300E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 2.65, well_depth = 80.00, polar = 2.26, rot_relax = 4.00), note = "And89")

species(name = "NH3", atoms = "N:1 H:3 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.286027400E+00, -4.660523000E-03, 2.171851300E-05, -2.28088700E-08, 8.263804600E-12, -6.741728500E+03, -6.253727700E-01]), NASA([1000.00, 6000.00], [2.634452100E+00, 5.666256000E-03, -1.727867600E-06, 2.386716100E-10, -1.257878600E-14, -6.544695800E+03, 6.566292800E+00]))), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 2.92, well_depth = 481.00, dipole = 1.47, rot_relax = 10.00), note = "J 6/77")

species(name = "NNH", atoms = "N:2 H:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.344692700E+00, -4.849707200E-03, 2.005945900E-05, -2.172646400E-08, 7.946953900E-12, 2.879197300E+04, 2.977941000E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [3.766754400E+00, 2.891508200E-03, -1.041662000E-06, 1.684259400E-10, -1.009189600E-14, 2.865069700E+04, 4.470506700E+00]))), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.80, well_depth = 71.40, rot_relax = 1.00), note = "T07/93")

species(name = "NO", atoms = "N:1 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.218476300E+00, -4.638976000E-03, 1.104102200E-05, -9.336135400E-09, 2.803577000E-12, 9.844623000E+03, 2.280846400E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [3.260605600E+00, 1.191104300E-03, -4.291704800E-07, 6.945766900E-11, -4.033609900E-15, 9.920974600E+03, 6.369302700E+00]))), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.62, well_depth = 97.53, polar = 1.76, rot_relax = 4.00), note = "RUS 78")

species(name = "NO2", atoms = "N:1 O:2 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.944031200E+00, -1.585429000E-03, 1.665781200E-05, -2.047542600E-08, 7.835056400E-12, 2.896617900E+03, 6.311991700E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [4.884754200E+00, 2.172395600E-03, -8.280690600E-07, 1.574751000E-10, -1.051089500E-14, 2.316498300E+03, -1.174169500E-01]))), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.50, well_depth = 200.00, rot_relax = 1.00), note = "L 7/88")

species(name = "N2O", atoms = "N:2 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [2.257150200E+00, 1.130472800E-02, -1.367131900E-05, 9.681980600E-09, -2.930718200E-12, 8.741774400E+03, 1.075799200E+01]), NASA([1000.00, 6000.00], [4.823072900E+00, 2.627025100E-03, -9.585087400E-07, 1.600071200E-10, -9.775230300E-15, 8.073404800E+03, -2.201720700E+00]))), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.83, well_depth = 232.40, rot_relax = 1.00), note = "L 7/88")

species(name = "HNO", atoms = "H:1 N:1 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.533491600E+00, -5.669617100E-03, 1.847320700E-05, -1.713709400E-08,

5.545457300E-12, 1.154829700E+04, 1.749841700E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [2.979250900E+00, 3.494405900E-03, -7.854977800E-07, 5.747959400E-11, -1.933591600E-16, 1.175058200E+04, 8.606372800E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.49, well_depth = 116.70, rot_relax = 1.00), note = "And93")

species(name = "CN", atoms = "C:1 N:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [3.612935100E+00, -9.555132700E-04, 2.144297700E-06, -3.151632300E-10, -4.643035600E-13, 5.170834000E+04, 3.980499500E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [3.745980500E+00, 4.345077500E-05, 2.970598400E-07, -6.865180600E-11, 4.413417300E-15, 5.153618800E+04, 2.786760100E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.86, well_depth = 75.00, rot_relax = 1.00), note = "HBH92")

species(name = "HCN", atoms = "H:1 C:1 N:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [2.258988600E+00, 1.005117000E-02, -1.335176300E-05, 1.009234900E-08, -3.008902800E-12, 1.471263300E+04, 8.916441900E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [3.802239200E+00, 3.146422800E-03, -1.063218500E-06, 1.661975700E-10, -9.799757000E-15, 1.440729200E+04, 1.575460100E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.63, well_depth = 569.00, rot_relax = 1.00), note = "GRI/98")

species(name = "H2CN", atoms = "H:2 C:1 N:1 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [2.851661000E+00, 5.695233100E-03, 1.071140000E-06, -1.622612000E-09, -2.351108100E-13, 2.863782000E+04, 8.992751100E+00]), NASA([1000.00, 4000.00], [5.209703000E+00, 2.969291100E-03, -2.855589100E-07, -1.635550000E-10, 3.043258900E-14, 2.767710900E+04, -4.444478000E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.63, well_depth = 569.00, rot_relax = 1.00), note = "41687")

species(name = "HCNN", atoms = "C:1 N:2 H:1 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [2.524319400E+00, 1.596061900E-02, -1.881635400E-05, 1.212554000E-08, -3.235737800E-12, 5.426198400E+04, 1.167587000E+01]), NASA([1000.00, 5000.00], [5.894636200E+00, 3.989595900E-03, -1.598238000E-06, 2.924939500E-10, -2.009468600E-14, 5.345294100E+04, -5.103050200E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 2.50, well_depth = 150.00, rot_relax = 1.00), note = "SRI/94")

species(name = "HCNO", atoms = "H:1 N:1 C:1 O:1 ", thermo = (NASA([300.00, 1382.00], [2.647279890E+00, 1.275053420E-02, -1.047942360E-05, 4.414328360E-09, -7.575214660E-13, 1.929902520E+04, 1.073329720E+01]), NASA([1382.00, 5000.00], [6.598604560E+00, 3.027786260E-03, -1.077043460E-06, 1.716665280E-10, -1.014393910E-14, 1.796613390E+04, -1.033065990E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.83, well_depth = 232.40, rot_relax = 1.00), note = "BDEA94")

species(name = "HOCN", atoms = "H:1 N:1 C:1 O:1 ", thermo = (NASA([300.00, 1368.00], [3.786049520E+00, 6.886679220E-03, -3.214878640E-06, 5.171957670E-10, 1.193607880E-14, -2.826984000E+03, 5.632921620E+00]), NASA([1368.00, 5000.00],

[5.897848850E+00, 3.167893930E-03, -1.118010640E-06, 1.772431440E-10, -1.043391770E-14, -3.706533310E+03, -6.181678250E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.83, well_depth = 232.40, rot_relax = 1.00), note = "BDEA94")

species(name = "HNC", atoms = "H:1 N:1 C:1 O:1 ", thermo = (NASA([300.00, 1478.00], [3.630963170E+00, 7.302823570E-03, -2.280500030E-06, -6.612712980E-10, 3.622357520E-13, -1.558736360E+04, 6.194577270E+00]), NASA([1478.00, 5000.00], [6.223951340E+00, 3.178640040E-03, -1.093787550E-06, 1.707351630E-10, -9.950219550E-15, -1.665993440E+04, -8.382247410E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.83, well_depth = 232.40, rot_relax = 1.00), note = "BDEA94")

species(name = "NCO", atoms = "N:1 C:1 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [2.826930800E+00, 8.805168800E-03, -8.386613400E-06, 4.801696400E-09, -1.331359500E-12, 1.468247700E+04, 9.550464600E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [5.152184500E+00, 2.305176100E-03, -8.803315300E-07, 1.478909800E-10, -9.097799600E-15, 1.400412300E+04, -2.544266000E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.83, well_depth = 232.40, rot_relax = 1.00), note = "EA 93")

species(name = "N2", atoms = "N:2 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [3.298677000E+00, 1.408240400E-03, -3.963222000E-06, 5.641515000E-09, -2.444854000E-12, -1.020899900E+03, 3.950372000E+00]), NASA([1000.00, 5000.00], [2.926640000E+00, 1.487976800E-03, -5.684760000E-07, 1.009703800E-10, -6.753351000E-15, -9.227977000E+02, 5.980528000E+00])), transport = gas_transport(geom = "linear", diam = 3.62, well_depth = 97.53, polar = 1.76, rot_relax = 4.00), note = "121286")

species(name = "AR", atoms = "Ar:1 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [2.500000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, -7.453750000E+02, 4.366000000E+00]), NASA([1000.00, 5000.00], [2.500000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, -7.453750000E+02, 4.366000000E+00])), transport = gas_transport(geom = "atom", diam = 3.33, well_depth = 136.50), note = "120186")

species(name = "C3H7", atoms = "C:3 H:7 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [1.051551800E+00, 2.599198000E-02, 2.380054000E-06, -1.960956900E-08, 9.373247000E-12, 1.063186300E+04, 2.112255900E+01]), NASA([1000.00, 5000.00], [7.702698700E+00, 1.604420300E-02, -5.283322000E-06, 7.629859000E-10, -3.939228400E-14, 8.298433600E+03, -1.548018000E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 4.98, well_depth = 266.80, rot_relax = 1.00), note = "L 9/84")

species(name = "C3H8", atoms = "C:3 H:8 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [9.335538100E-01, 2.642457900E-02, 6.105972700E-06, -2.197749900E-08, 9.514925300E-12, -1.395852000E+04, 1.920169100E+01]), NASA([1000.00, 5000.00], [7.534136800E+00, 1.887223900E-02, -6.271849100E-06, 9.147564900E-10, -4.783806900E-14, -1.646751600E+04,

-1.789234900E+01])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 4.98, well_depth = 266.80, rot_relax = 1.00), note = "L 4/85")

species(name = "CH2CHO", atoms = "O:1 H:3 C:2 ", thermo = (NASA([300.00, 1000.00], [3.409062000E+00, 1.073857400E-02, 1.891492000E-06, -7.158583000E-09, 2.867385000E-12, 1.521476600E+03, 9.558290000E+00]), NASA([1000.00, 5000.00], [5.975670000E+00, 8.130591000E-03, -2.743624000E-06, 4.070304000E-10, -2.176017000E-14, 4.903218000E+02, -5.045251000E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.97, well_depth = 436.00, rot_relax = 2.00), note = "SAND86")

species(name = "CH3CHO", atoms = "C:2 H:4 O:1 ", thermo = (NASA([200.00, 1000.00], [4.729459500E+00, -3.193285800E-03, 4.753492100E-05, -5.745861100E-08, 2.193111200E-11, -2.157287800E+04, 4.103015900E+00]), NASA([1000.00, 6000.00], [5.404110800E+00, 1.172305900E-02, -4.226313700E-06, 6.837245100E-10, -4.098486300E-14, -2.259312200E+04, -3.480791700E+00])), transport = gas_transport(geom = "nonlinear", diam = 3.97, well_depth = 436.00, rot_relax = 2.00), note = "L 8/88")

----- Reaction data -----

Reaction 1 three_body_reaction("2 O + M <=> O2 + M", [1.20000E+17, -1, 0], efficiencies = "AR:0.83 C2H6:3 CH4:2 CO:1.75 CO2:3.6 H2:2.4 H2O:15.4 ")

Reaction 2 three_body_reaction("O + H + M <=> OH + M", [5.00000E+17, -1, 0], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 3 reaction("O + H2 <=> H + OH", [3.87000E+04, 2.7, 6260])

Reaction 4 reaction("O + HO2 <=> OH + O2", [2.00000E+13, 0, 0])

Reaction 5 reaction("O + H2O2 <=> OH + HO2", [9.63000E+06, 2, 4000])

Reaction 6 reaction("O + CH <=> H + CO", [5.70000E+13, 0, 0])

Reaction 7 reaction("O + CH2 <=> H + HCO", [8.00000E+13, 0, 0])

Reaction 8 reaction("O + CH2(S) <=> H2 + CO", [1.50000E+13, 0, 0])

Reaction 9 reaction("O + CH2(S) <=> H + HCO", [1.50000E+13, 0, 0])

Reaction 10 reaction("O + CH3 <=> H + CH2O", [5.06000E+13, 0, 0])

Reaction 11 reaction("O + CH4 <=> OH + CH3", [1.02000E+09, 1.5, 8600])

Reaction 12 falloff_reaction("O + CO (+ M) <=> CO2 (+ M)", kf = [1.80000E+10, 0, 2385], kf0 = [6.02000E+14, 0, 3000], efficiencies = "AR:0.5 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:3.5 H2:2 H2O:6 O2:6 ")

Reaction 13 reaction("O + HCO <=> OH + CO", [3.00000E+13, 0, 0])

Reaction 14 reaction("O + HCO <=> H + CO2", [3.00000E+13, 0, 0])

- Reaction 15 reaction("O + CH2O <=> OH + HCO", [3.90000E+13, 0, 3540])
- Reaction 16 reaction("O + CH2OH <=> OH + CH2O", [1.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 17 reaction("O + CH3O <=> OH + CH2O", [1.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 18 reaction("O + CH3OH <=> OH + CH2OH", [3.88000E+05, 2.5, 3100])
- Reaction 19 reaction("O + CH3OH <=> OH + CH3O", [1.30000E+05, 2.5, 5000])
- Reaction 20 reaction("O + C2H <=> CH + CO", [5.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 21 reaction("O + C2H2 <=> H + HCCO", [1.35000E+07, 2, 1900])
- Reaction 22 reaction("O + C2H2 <=> OH + C2H", [4.60000E+19, -1.41, 28950])
- Reaction 23 reaction("O + C2H2 <=> CO + CH2", [6.94000E+06, 2, 1900])
- Reaction 24 reaction("O + C2H3 <=> H + CH2CO", [3.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 25 reaction("O + C2H4 <=> CH3 + HCO", [1.25000E+07, 1.83, 220])
- Reaction 26 reaction("O + C2H5 <=> CH3 + CH2O", [2.24000E+13, 0, 0])
- Reaction 27 reaction("O + C2H6 <=> OH + C2H5", [8.98000E+07, 1.92, 5690])
- Reaction 28 reaction("O + HCCO <=> H + 2 CO", [1.00000E+14, 0, 0])
- Reaction 29 reaction("O + CH2CO <=> OH + HCCO", [1.00000E+13, 0, 8000])
- Reaction 30 reaction("O + CH2CO <=> CH2 + CO2", [1.75000E+12, 0, 1350])
- Reaction 31 reaction("O2 + CO <=> O + CO2", [2.50000E+12, 0, 47800])
- Reaction 32 reaction("O2 + CH2O <=> HO2 + HCO", [1.00000E+14, 0, 40000])
- Reaction 33 three_body_reaction("H + O2 + M <=> HO2 + M", [2.80000E+18, -0.86, 0], efficiencies = "AR:0 C2H6:1.5 CO:0.75 CO2:1.5 H2O:0 N2:0 O2:0 ")
- Reaction 34 reaction("H + 2 O2 <=> HO2 + O2", [2.08000E+19, -1.24, 0])
- Reaction 35 reaction("H + O2 + H2O <=> HO2 + H2O", [1.12600E+19, -0.76, 0])
- Reaction 36 reaction("H + O2 + N2 <=> HO2 + N2", [2.60000E+19, -1.24, 0])
- Reaction 37 reaction("H + O2 + AR <=> HO2 + AR", [7.00000E+17, -0.8, 0])
- Reaction 38 reaction("H + O2 <=> O + OH", [2.65000E+16, -0.6707, 17041])
- Reaction 39 three_body_reaction("2 H + M <=> H2 + M", [1.00000E+18, -1, 0], efficiencies = "AR:0.63 C2H6:3 CH4:2 CO2:0 H2:0 H2O:0 ")
- Reaction 40 reaction("2 H + H2 <=> 2 H2", [9.00000E+16, -0.6, 0])
- Reaction 41 reaction("2 H + H2O <=> H2 + H2O", [6.00000E+19, -1.25, 0])

Reaction 42 reaction("2 H + CO2 <=> H2 + CO2", [5.50000E+20, -2, 0])

Reaction 43 three_body_reaction("H + OH + M <=> H2O + M", [2.20000E+22, -2, 0], efficiencies = "AR:0.38 C2H6:3 CH4:2 H2:0.73 H2O:3.65 ")

Reaction 44 reaction("H + HO2 <=> O + H2O", [3.97000E+12, 0, 671])

Reaction 45 reaction("H + HO2 <=> O2 + H2", [4.48000E+13, 0, 1068])

Reaction 46 reaction("H + HO2 <=> 2 OH", [8.40000E+13, 0, 635])

Reaction 47 reaction("H + H2O2 <=> HO2 + H2", [1.21000E+07, 2, 5200])

Reaction 48 reaction("H + H2O2 <=> OH + H2O", [1.00000E+13, 0, 3600])

Reaction 49 reaction("H + CH <=> C + H2", [1.65000E+14, 0, 0])

Reaction 50 falloff_reaction("H + CH2 (+ M) <=> CH3 (+ M)", kf = [6.00000E+14, 0, 0], kf0 = [1.04000E+26, -2.76, 1600], falloff = Troe(A = 0.562, T3 = 91, T1 = 5836, T2 = 8552), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 51 reaction("H + CH2(S) <=> CH + H2", [3.00000E+13, 0, 0])

Reaction 52 falloff_reaction("H + CH3 (+ M) <=> CH4 (+ M)", kf = [1.39000E+16, -0.534, 536], kf0 = [2.62000E+33, -4.76, 2440], falloff = Troe(A = 0.783, T3 = 74, T1 = 2941, T2 = 6964), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:3 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 53 reaction("H + CH4 <=> CH3 + H2", [6.60000E+08, 1.62, 10840])

Reaction 54 falloff_reaction("H + HCO (+ M) <=> CH2O (+ M)", kf = [1.09000E+12, 0.48, -260], kf0 = [2.47000E+24, -2.57, 425], falloff = Troe(A = 0.7824, T3 = 271, T1 = 2755, T2 = 6570), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 55 reaction("H + HCO <=> H2 + CO", [7.34000E+13, 0, 0])

Reaction 56 falloff_reaction("H + CH2O (+ M) <=> CH2OH (+ M)", kf = [5.40000E+11, 0.454, 3600], kf0 = [1.27000E+32, -4.82, 6530], falloff = Troe(A = 0.7187, T3 = 103, T1 = 1291, T2 = 4160), efficiencies = "C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 57 falloff_reaction("H + CH2O (+ M) <=> CH3O (+ M)", kf = [5.40000E+11, 0.454, 2600], kf0 = [2.20000E+30, -4.8, 5560], falloff = Troe(A = 0.758, T3 = 94, T1 = 1555, T2 = 4200), efficiencies = "C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 58 reaction("H + CH2O <=> HCO + H2", [5.74000E+07, 1.9, 2742])

Reaction 59 falloff_reaction("H + CH2OH (+ M) <=> CH3OH (+ M)", kf = [1.05500E+12, 0.5, 86], kf0 = [4.36000E+31, -4.65, 5080], falloff = Troe(A = 0.6, T3 = 100, T1 = 90000, T2 = 10000), efficiencies = "C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

- Reaction 60 reaction("H + CH2OH <=> H2 + CH2O", [2.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 61 reaction("H + CH2OH <=> OH + CH3", [1.65000E+11, 0.65, -284])
- Reaction 62 reaction("H + CH2OH <=> CH2(S) + H2O", [3.28000E+13, -0.09, 610])
- Reaction 63 falloff_reaction("H + CH3O (+ M) <=> CH3OH (+ M)", kf = [2.43000E+12, 0.515, 50], kf0 = [4.66000E+41, -7.44, 14080], falloff = Troe(A = 0.7, T3 = 100, T1 = 90000, T2 = 10000), efficiencies = "C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 64 reaction("H + CH3O <=> H + CH2OH", [4.15000E+07, 1.63, 1924])
- Reaction 65 reaction("H + CH3O <=> H2 + CH2O", [2.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 66 reaction("H + CH3O <=> OH + CH3", [1.50000E+12, 0.5, -110])
- Reaction 67 reaction("H + CH3O <=> CH2(S) + H2O", [2.62000E+14, -0.23, 1070])
- Reaction 68 reaction("H + CH3OH <=> CH2OH + H2", [1.70000E+07, 2.1, 4870])
- Reaction 69 reaction("H + CH3OH <=> CH3O + H2", [4.20000E+06, 2.1, 4870])
- Reaction 70 falloff_reaction("H + C2H (+ M) <=> C2H2 (+ M)", kf = [1.00000E+17, -1, 0], kf0 = [3.75000E+33, -4.8, 1900], falloff = Troe(A = 0.6464, T3 = 132, T1 = 1315, T2 = 5566), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 71 falloff_reaction("H + C2H2 (+ M) <=> C2H3 (+ M)", kf = [5.60000E+12, 0, 2400], kf0 = [3.80000E+40, -7.27, 7220], falloff = Troe(A = 0.7507, T3 = 98.5, T1 = 1302, T2 = 4167), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 72 falloff_reaction("H + C2H3 (+ M) <=> C2H4 (+ M)", kf = [6.08000E+12, 0.27, 280], kf0 = [1.40000E+30, -3.86, 3320], falloff = Troe(A = 0.782, T3 = 207.5, T1 = 2663, T2 = 6095), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 73 reaction("H + C2H3 <=> H2 + C2H2", [3.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 74 falloff_reaction("H + C2H4 (+ M) <=> C2H5 (+ M)", kf = [5.40000E+11, 0.454, 1820], kf0 = [6.00000E+41, -7.62, 6970], falloff = Troe(A = 0.9753, T3 = 210, T1 = 984, T2 = 4374), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 75 reaction("H + C2H4 <=> C2H3 + H2", [1.32500E+06, 2.53, 12240])
- Reaction 76 falloff_reaction("H + C2H5 (+ M) <=> C2H6 (+ M)", kf = [5.21000E+17, -0.99, 1580], kf0 = [1.99000E+41, -7.08, 6685], falloff = Troe(A = 0.8422,

T3 = 125, T1 = 2219, T2 = 6882), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 77 reaction("H + C2H5 <=> H2 + C2H4", [2.00000E+12, 0, 0])

Reaction 78 reaction("H + C2H6 <=> C2H5 + H2", [1.15000E+08, 1.9, 7530])

Reaction 79 reaction("H + HCCO <=> CH2(S) + CO", [1.00000E+14, 0, 0])

Reaction 80 reaction("H + CH2CO <=> HCCO + H2", [5.00000E+13, 0, 8000])

Reaction 81 reaction("H + CH2CO <=> CH3 + CO", [1.13000E+13, 0, 3428])

Reaction 82 reaction("H + HCCOH <=> H + CH2CO", [1.00000E+13, 0, 0])

Reaction 83 falloff_reaction("H2 + CO (+ M) <=> CH2O (+ M)", kf = [4.30000E+07, 1.5, 79600], kf0 = [5.07000E+27, -3.42, 84350], falloff = Troe(A = 0.932, T3 = 197, T1 = 1540, T2 = 10300), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 84 reaction("OH + H2 <=> H + H2O", [2.16000E+08, 1.51, 3430])

Reaction 85 falloff_reaction("2 OH (+ M) <=> H2O2 (+ M)", kf = [7.40000E+13, -0.37, 0], kf0 = [2.30000E+18, -0.9, -1700], falloff = Troe(A = 0.7346, T3 = 94, T1 = 1756, T2 = 5182), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 86 reaction("2 OH <=> O + H2O", [3.57000E+04, 2.4, -2110])

Reaction 87 reaction("OH + HO2 <=> O2 + H2O", [1.45000E+13, 0, -500], options = 'duplicate')

Reaction 88 reaction("OH + H2O2 <=> HO2 + H2O", [2.00000E+12, 0, 427], options = 'duplicate')

Reaction 89 reaction("OH + H2O2 <=> HO2 + H2O", [1.70000E+18, 0, 29410], options = 'duplicate')

Reaction 90 reaction("OH + C <=> H + CO", [5.00000E+13, 0, 0])

Reaction 91 reaction("OH + CH <=> H + HCO", [3.00000E+13, 0, 0])

Reaction 92 reaction("OH + CH2 <=> H + CH2O", [2.00000E+13, 0, 0])

Reaction 93 reaction("OH + CH2 <=> CH + H2O", [1.13000E+07, 2, 3000])

Reaction 94 reaction("OH + CH2(S) <=> H + CH2O", [3.00000E+13, 0, 0])

Reaction 95 falloff_reaction("OH + CH3 (+ M) <=> CH3OH (+ M)", kf = [2.79000E+18, -1.43, 1330], kf0 = [4.00000E+36, -5.92, 3140], falloff = Troe(A = 0.412, T3 = 195, T1 = 5900, T2 = 6394), efficiencies = "C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 96 reaction("OH + CH3 <=> CH2 + H2O", [5.60000E+07, 1.6, 5420])

Reaction 97 reaction("OH + CH3 <=> CH2(S) + H2O", [6.44000E+17, -1.34,

1417])

Reaction 98 reaction("OH + CH4 <=> CH3 + H2O", [1.00000E+08, 1.6, 3120])

Reaction 99 reaction("OH + CO <=> H + CO2", [4.76000E+07, 1.228, 70])

Reaction 100 reaction("OH + HCO <=> H2O + CO", [5.00000E+13, 0, 0])

Reaction 101 reaction("OH + CH2O <=> HCO + H2O", [3.43000E+09, 1.18, -447])

Reaction 102 reaction("OH + CH2OH <=> H2O + CH2O", [5.00000E+12, 0, 0])

Reaction 103 reaction("OH + CH3O <=> H2O + CH2O", [5.00000E+12, 0, 0])

Reaction 104 reaction("OH + CH3OH <=> CH2OH + H2O", [1.44000E+06, 2, -840])

Reaction 105 reaction("OH + CH3OH <=> CH3O + H2O", [6.30000E+06, 2, 1500])

Reaction 106 reaction("OH + C2H <=> H + HCCO", [2.00000E+13, 0, 0])

Reaction 107 reaction("OH + C2H2 <=> H + CH2CO", [2.18000E-04, 4.5, -1000])

Reaction 108 reaction("OH + C2H2 <=> H + HCCOH", [5.04000E+05, 2.3, 13500])

Reaction 109 reaction("OH + C2H2 <=> C2H + H2O", [3.37000E+07, 2, 14000])

Reaction 110 reaction("OH + C2H2 <=> CH3 + CO", [4.83000E-04, 4, -2000])

Reaction 111 reaction("OH + C2H3 <=> H2O + C2H2", [5.00000E+12, 0, 0])

Reaction 112 reaction("OH + C2H4 <=> C2H3 + H2O", [3.60000E+06, 2, 2500])

Reaction 113 reaction("OH + C2H6 <=> C2H5 + H2O", [3.54000E+06, 2.12, 870])

Reaction 114 reaction("OH + CH2CO <=> HCCO + H2O", [7.50000E+12, 0, 2000])

Reaction 115 reaction("2 HO2 <=> O2 + H2O2", [1.30000E+11, 0, -1630], options = 'duplicate')

Reaction 116 reaction("2 HO2 <=> O2 + H2O2", [4.20000E+14, 0, 12000], options = 'duplicate')

Reaction 117 reaction("HO2 + CH2 <=> OH + CH2O", [2.00000E+13, 0, 0])

Reaction 118 reaction("HO2 + CH3 <=> O2 + CH4", [1.00000E+12, 0, 0])

Reaction 119 reaction("HO2 + CH3 <=> OH + CH3O", [3.78000E+13, 0, 0])

Reaction 120 reaction("HO2 + CO <=> OH + CO2", [1.50000E+14, 0, 23600])

Reaction 121 reaction("HO2 + CH2O <=> HCO + H2O2", [5.60000E+06, 2, 12000])

Reaction 122 reaction("C + O2 <=> O + CO", [5.80000E+13, 0, 576])

Reaction 123 reaction("C + CH2 <=> H + C2H", [5.00000E+13, 0, 0])

Reaction 124 reaction("C + CH3 <=> H + C2H2", [5.00000E+13, 0, 0])

Reaction 125 reaction("CH + O2 <=> O + HCO", [6.71000E+13, 0, 0])

Reaction 126 reaction("CH + H2 <=> H + CH2", [1.08000E+14, 0, 3110])

Reaction 127 reaction("CH + H2O <=> H + CH2O", [5.71000E+12, 0, -755])

Reaction 128 reaction("CH + CH2 <=> H + C2H2", [4.00000E+13, 0, 0])

Reaction 129 reaction("CH + CH3 <=> H + C2H3", [3.00000E+13, 0, 0])

Reaction 130 reaction("CH + CH4 <=> H + C2H4", [6.00000E+13, 0, 0])

Reaction 131 falloff_reaction("CH + CO (+ M) <=> HCCO (+ M)", kf = [5.00000E+13, 0, 0], kf0 = [2.69000E+28, -3.74, 1936], falloff = Troe(A = 0.5757, T3 = 237, T1 = 1652, T2 = 5069), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 132 reaction("CH + CO2 <=> HCO + CO", [1.90000E+14, 0, 15792])

Reaction 133 reaction("CH + CH2O <=> H + CH2CO", [9.46000E+13, 0, -515])

Reaction 134 reaction("CH + HCCO <=> CO + C2H2", [5.00000E+13, 0, 0])

Reaction 135 reaction("CH2 + O2 => OH + H + CO", [5.00000E+12, 0, 1500])

Reaction 136 reaction("CH2 + H2 <=> H + CH3", [5.00000E+05, 2, 7230])

Reaction 137 reaction("2 CH2 <=> H2 + C2H2", [1.60000E+15, 0, 11944])

Reaction 138 reaction("CH2 + CH3 <=> H + C2H4", [4.00000E+13, 0, 0])

Reaction 139 reaction("CH2 + CH4 <=> 2 CH3", [2.46000E+06, 2, 8270])

Reaction 140 falloff_reaction("CH2 + CO (+ M) <=> CH2CO (+ M)", kf = [8.10000E+11, 0.5, 4510], kf0 = [2.69000E+33, -5.11, 7095], falloff = Troe(A = 0.5907, T3 = 275, T1 = 1226, T2 = 5185), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 141 reaction("CH2 + HCCO <=> C2H3 + CO", [3.00000E+13, 0, 0])

Reaction 142 reaction("CH2(S) + N2 <=> CH2 + N2", [1.50000E+13, 0, 600])

Reaction 143 reaction("CH2(S) + AR <=> CH2 + AR", [9.00000E+12, 0, 600])

Reaction 144 reaction("CH2(S) + O2 <=> H + OH + CO", [2.80000E+13, 0, 0])

Reaction 145 reaction("CH2(S) + O2 <=> CO + H2O", [1.20000E+13, 0, 0])

- Reaction 146 reaction("CH2(S) + H2 <=> CH3 + H", [7.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 147 falloff_reaction("CH2(S) + H2O (+ M) <=> CH3OH (+ M)", kf = [4.82000E+17, -1.16, 1145], kf0 = [1.88000E+38, -6.36, 5040], falloff = Troe(A = 0.6027, T3 = 208, T1 = 3922, T2 = 10180), efficiencies = "C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 148 reaction("CH2(S) + H2O <=> CH2 + H2O", [3.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 149 reaction("CH2(S) + CH3 <=> H + C2H4", [1.20000E+13, 0, -570])
- Reaction 150 reaction("CH2(S) + CH4 <=> 2 CH3", [1.60000E+13, 0, -570])
- Reaction 151 reaction("CH2(S) + CO <=> CH2 + CO", [9.00000E+12, 0, 0])
- Reaction 152 reaction("CH2(S) + CO2 <=> CH2 + CO2", [7.00000E+12, 0, 0])
- Reaction 153 reaction("CH2(S) + CO2 <=> CO + CH2O", [1.40000E+13, 0, 0])
- Reaction 154 reaction("CH2(S) + C2H6 <=> CH3 + C2H5", [4.00000E+13, 0, -550])
- Reaction 155 reaction("CH3 + O2 <=> O + CH3O", [3.56000E+13, 0, 30480])
- Reaction 156 reaction("CH3 + O2 <=> OH + CH2O", [2.31000E+12, 0, 20315])
- Reaction 157 reaction("CH3 + H2O2 <=> HO2 + CH4", [2.45000E+04, 2.47, 5180])
- Reaction 158 falloff_reaction("2 CH3 (+ M) <=> C2H6 (+ M)", kf = [6.77000E+16, -1.18, 654], kf0 = [3.40000E+41, -7.03, 2762], falloff = Troe(A = 0.619, T3 = 73.2, T1 = 1180, T2 = 9999), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 159 reaction("2 CH3 <=> H + C2H5", [6.84000E+12, 0.1, 10600])
- Reaction 160 reaction("CH3 + HCO <=> CH4 + CO", [2.64800E+13, 0, 0])
- Reaction 161 reaction("CH3 + CH2O <=> HCO + CH4", [3.32000E+03, 2.81, 5860])
- Reaction 162 reaction("CH3 + CH3OH <=> CH2OH + CH4", [3.00000E+07, 1.5, 9940])
- Reaction 163 reaction("CH3 + CH3OH <=> CH3O + CH4", [1.00000E+07, 1.5, 9940])
- Reaction 164 reaction("CH3 + C2H4 <=> C2H3 + CH4", [2.27000E+05, 2, 9200])
- Reaction 165 reaction("CH3 + C2H6 <=> C2H5 + CH4", [6.14000E+06, 1.74, 10450])
- Reaction 166 reaction("HCO + H2O <=> H + CO + H2O", [1.50000E+18, -1, 17000])

Reaction 167 three_body_reaction("HCO + M <=> H + CO + M", [1.87000E+17, -1, 17000], efficiencies = "C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:0 ")

Reaction 168 reaction("HCO + O2 <=> HO2 + CO", [1.34500E+13, 0, 400])

Reaction 169 reaction("CH2OH + O2 <=> HO2 + CH2O", [1.80000E+13, 0, 900])

Reaction 170 reaction("CH3O + O2 <=> HO2 + CH2O", [4.28000E-13, 7.6, -3530])

Reaction 171 reaction("C2H + O2 <=> HCO + CO", [1.00000E+13, 0, -755])

Reaction 172 reaction("C2H + H2 <=> H + C2H2", [5.68000E+10, 0.9, 1993])

Reaction 173 reaction("C2H3 + O2 <=> HCO + CH2O", [4.58000E+16, -1.39, 1015])

Reaction 174 falloff_reaction("C2H4 (+ M) <=> H2 + C2H2 (+ M)", kf = [8.00000E+12, 0.44, 86770], kf0 = [1.58000E+51, -9.3, 97800], falloff = Troe(A = 0.7345, T3 = 180, T1 = 1035, T2 = 5417), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 175 reaction("C2H5 + O2 <=> HO2 + C2H4", [8.40000E+11, 0, 3875])

Reaction 176 reaction("HCCO + O2 <=> OH + 2 CO", [3.20000E+12, 0, 854])

Reaction 177 reaction("2 HCCO <=> 2 CO + C2H2", [1.00000E+13, 0, 0])

Reaction 178 reaction("N + NO <=> N2 + O", [2.70000E+13, 0, 355])

Reaction 179 reaction("N + O2 <=> NO + O", [9.00000E+09, 1, 6500])

Reaction 180 reaction("N + OH <=> NO + H", [3.36000E+13, 0, 385])

Reaction 181 reaction("N2O + O <=> N2 + O2", [1.40000E+12, 0, 10810])

Reaction 182 reaction("N2O + O <=> 2 NO", [2.90000E+13, 0, 23150])

Reaction 183 reaction("N2O + H <=> N2 + OH", [3.87000E+14, 0, 18880])

Reaction 184 reaction("N2O + OH <=> N2 + HO2", [2.00000E+12, 0, 21060])

Reaction 185 falloff_reaction("N2O (+ M) <=> N2 + O (+ M)", kf = [7.91000E+10, 0, 56020], kf0 = [6.37000E+14, 0, 56640], efficiencies = "AR:0.625 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 186 reaction("HO2 + NO <=> NO2 + OH", [2.11000E+12, 0, -480])

Reaction 187 three_body_reaction("NO + O + M <=> NO2 + M", [1.06000E+20, -1.41, 0], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 188 reaction("NO2 + O <=> NO + O2", [3.90000E+12, 0, -240])

-
- Reaction 189 reaction("NO2 + H <=> NO + OH", [1.32000E+14, 0, 360])
- Reaction 190 reaction("NH + O <=> NO + H", [4.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 191 reaction("NH + H <=> N + H2", [3.20000E+13, 0, 330])
- Reaction 192 reaction("NH + OH <=> HNO + H", [2.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 193 reaction("NH + OH <=> N + H2O", [2.00000E+09, 1.2, 0])
- Reaction 194 reaction("NH + O2 <=> HNO + O", [4.61000E+05, 2, 6500])
- Reaction 195 reaction("NH + O2 <=> NO + OH", [1.28000E+06, 1.5, 100])
- Reaction 196 reaction("NH + N <=> N2 + H", [1.50000E+13, 0, 0])
- Reaction 197 reaction("NH + H2O <=> HNO + H2", [2.00000E+13, 0, 13850])
- Reaction 198 reaction("NH + NO <=> N2 + OH", [2.16000E+13, -0.23, 0])
- Reaction 199 reaction("NH + NO <=> N2O + H", [3.65000E+14, -0.45, 0])
- Reaction 200 reaction("NH2 + O <=> OH + NH", [3.00000E+12, 0, 0])
- Reaction 201 reaction("NH2 + O <=> H + HNO", [3.90000E+13, 0, 0])
- Reaction 202 reaction("NH2 + H <=> NH + H2", [4.00000E+13, 0, 3650])
- Reaction 203 reaction("NH2 + OH <=> NH + H2O", [9.00000E+07, 1.5, -460])
- Reaction 204 reaction("NNH <=> N2 + H", [3.30000E+08, 0, 0])
- Reaction 205 three_body_reaction("NNH + M <=> N2 + H + M", [1.30000E+14, -0.11, 4980], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 206 reaction("NNH + O2 <=> HO2 + N2", [5.00000E+12, 0, 0])
- Reaction 207 reaction("NNH + O <=> OH + N2", [2.50000E+13, 0, 0])
- Reaction 208 reaction("NNH + O <=> NH + NO", [7.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 209 reaction("NNH + H <=> H2 + N2", [5.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 210 reaction("NNH + OH <=> H2O + N2", [2.00000E+13, 0, 0])
- Reaction 211 reaction("NNH + CH3 <=> CH4 + N2", [2.50000E+13, 0, 0])
- Reaction 212 three_body_reaction("H + NO + M <=> HNO + M", [4.48000E+19, -1.32, 740], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 213 reaction("HNO + O <=> NO + OH", [2.50000E+13, 0, 0])
- Reaction 214 reaction("HNO + H <=> H2 + NO", [9.00000E+11, 0.72, 660])
- Reaction 215 reaction("HNO + OH <=> NO + H2O", [1.30000E+07, 1.9, -950])
- Reaction 216 reaction("HNO + O2 <=> HO2 + NO", [1.00000E+13, 0, 13000])

Reaction 217 reaction("CN + O <=> CO + N", [7.70000E+13, 0, 0])
 Reaction 218 reaction("CN + OH <=> NCO + H", [4.00000E+13, 0, 0])
 Reaction 219 reaction("CN + H2O <=> HCN + OH", [8.00000E+12, 0, 7460])
 Reaction 220 reaction("CN + O2 <=> NCO + O", [6.14000E+12, 0, -440])
 Reaction 221 reaction("CN + H2 <=> HCN + H", [2.95000E+05, 2.45, 2240])
 Reaction 222 reaction("NCO + O <=> NO + CO", [2.35000E+13, 0, 0])
 Reaction 223 reaction("NCO + H <=> NH + CO", [5.40000E+13, 0, 0])
 Reaction 224 reaction("NCO + OH <=> NO + H + CO", [2.50000E+12, 0, 0])
 Reaction 225 reaction("NCO + N <=> N2 + CO", [2.00000E+13, 0, 0])
 Reaction 226 reaction("NCO + O2 <=> NO + CO2", [2.00000E+12, 0, 20000])
 Reaction 227 three_body_reaction("NCO + M <=> N + CO + M", [3.10000E+14, 0, 54050], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
 Reaction 228 reaction("NCO + NO <=> N2O + CO", [1.90000E+17, -1.52, 740])
 Reaction 229 reaction("NCO + NO <=> N2 + CO2", [3.80000E+18, -2, 800])
 Reaction 230 three_body_reaction("HCN + M <=> H + CN + M", [1.04000E+29, -3.3, 126600], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
 Reaction 231 reaction("HCN + O <=> NCO + H", [2.03000E+04, 2.64, 4980])
 Reaction 232 reaction("HCN + O <=> NH + CO", [5.07000E+03, 2.64, 4980])
 Reaction 233 reaction("HCN + O <=> CN + OH", [3.91000E+09, 1.58, 26600])
 Reaction 234 reaction("HCN + OH <=> HOCN + H", [1.10000E+06, 2.03, 13370])
 Reaction 235 reaction("HCN + OH <=> HNCO + H", [4.40000E+03, 2.26, 6400])
 Reaction 236 reaction("HCN + OH <=> NH2 + CO", [1.60000E+02, 2.56, 9000])
 Reaction 237 falloff_reaction("H + HCN (+ M) <=> H2CN (+ M)", kf = [3.30000E+13, 0, 0], kf0 = [1.40000E+26, -3.4, 1900], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
 Reaction 238 reaction("H2CN + N <=> N2 + CH2", [6.00000E+13, 0, 400])
 Reaction 239 reaction("C + N2 <=> CN + N", [6.30000E+13, 0, 46020])
 Reaction 240 reaction("CH + N2 <=> HCN + N", [3.12000E+09, 0.88, 20130])
 Reaction 241 falloff_reaction("CH + N2 (+ M) <=> HCNN (+ M)", kf = [3.10000E+12, 0.15, 0], kf0 = [1.30000E+25, -3.16, 740], falloff = Troe(A = 0.667, T3 = 235, T1 = 2117, T2 = 4536), efficiencies = "AR:1 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

-
- Reaction 242 reaction("CH2 + N2 <=> HCN + NH", [1.00000E+13, 0, 74000])
Reaction 243 reaction("CH2(S) + N2 <=> NH + HCN", [1.00000E+11, 0, 65000])
Reaction 244 reaction("C + NO <=> CN + O", [1.90000E+13, 0, 0])
Reaction 245 reaction("C + NO <=> CO + N", [2.90000E+13, 0, 0])
Reaction 246 reaction("CH + NO <=> HCN + O", [4.10000E+13, 0, 0])
Reaction 247 reaction("CH + NO <=> H + NCO", [1.62000E+13, 0, 0])
Reaction 248 reaction("CH + NO <=> N + HCO", [2.46000E+13, 0, 0])
Reaction 249 reaction("CH2 + NO <=> H + HNCO", [3.10000E+17, -1.38, 1270])
Reaction 250 reaction("CH2 + NO <=> OH + HCN", [2.90000E+14, -0.69, 760])
Reaction 251 reaction("CH2 + NO <=> H + HCNO", [3.80000E+13, -0.36, 580])
Reaction 252 reaction("CH2(S) + NO <=> H + HNCO", [3.10000E+17, -1.38, 1270])
Reaction 253 reaction("CH2(S) + NO <=> OH + HCN", [2.90000E+14, -0.69, 760])
Reaction 254 reaction("CH2(S) + NO <=> H + HCNO", [3.80000E+13, -0.36, 580])
Reaction 255 reaction("CH3 + NO <=> HCN + H2O", [9.60000E+13, 0, 28800])
Reaction 256 reaction("CH3 + NO <=> H2CN + OH", [1.00000E+12, 0, 21750])
Reaction 257 reaction("HCNN + O <=> CO + H + N2", [2.20000E+13, 0, 0])
Reaction 258 reaction("HCNN + O <=> HCN + NO", [2.00000E+12, 0, 0])
Reaction 259 reaction("HCNN + O2 <=> O + HCO + N2", [1.20000E+13, 0, 0])
Reaction 260 reaction("HCNN + OH <=> H + HCO + N2", [1.20000E+13, 0, 0])
Reaction 261 reaction("HCNN + H <=> CH2 + N2", [1.00000E+14, 0, 0])
Reaction 262 reaction("HNCO + O <=> NH + CO2", [9.80000E+07, 1.41, 8500])
Reaction 263 reaction("HNCO + O <=> HNO + CO", [1.50000E+08, 1.57, 44000])
Reaction 264 reaction("HNCO + O <=> NCO + OH", [2.20000E+06, 2.11, 11400])
Reaction 265 reaction("HNCO + H <=> NH2 + CO", [2.25000E+07, 1.7, 3800])
Reaction 266 reaction("HNCO + H <=> H2 + NCO", [1.05000E+05, 2.5, 13300])
Reaction 267 reaction("HNCO + OH <=> NCO + H2O", [3.30000E+07, 1.5, 3600])
Reaction 268 reaction("HNCO + OH <=> NH2 + CO2", [3.30000E+06, 1.5,

3600])

Reaction 269 three_body_reaction("HNCO + M <=> NH + CO + M", [1.18000E+16, 0, 84720], efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 270 reaction("HCNO + H <=> H + HNCO", [2.10000E+15, -0.69, 2850])

Reaction 271 reaction("HCNO + H <=> OH + HCN", [2.70000E+11, 0.18, 2120])

Reaction 272 reaction("HCNO + H <=> NH2 + CO", [1.70000E+14, -0.75, 2890])

Reaction 273 reaction("HOCN + H <=> H + HNCO", [2.00000E+07, 2, 2000])

Reaction 274 reaction("HCCO + NO <=> HCNO + CO", [9.00000E+12, 0, 0])

Reaction 275 reaction("CH3 + N <=> H2CN + H", [6.10000E+14, -0.31, 290])

Reaction 276 reaction("CH3 + N <=> HCN + H2", [3.70000E+12, 0.15, -90])

Reaction 277 reaction("NH3 + H <=> NH2 + H2", [5.40000E+05, 2.4, 9915])

Reaction 278 reaction("NH3 + OH <=> NH2 + H2O", [5.00000E+07, 1.6, 955])

Reaction 279 reaction("NH3 + O <=> NH2 + OH", [9.40000E+06, 1.94, 6460])

Reaction 280 reaction("NH + CO2 <=> HNO + CO", [1.00000E+13, 0, 14350])

Reaction 281 reaction("CN + NO2 <=> NCO + NO", [6.16000E+15, -0.752, 345])

Reaction 282 reaction("NCO + NO2 <=> N2O + CO2", [3.25000E+12, 0, -705])

Reaction 283 reaction("N + CO2 <=> NO + CO", [3.00000E+12, 0, 11300])

Reaction 284 reaction("O + CH3 => H + H2 + CO", [3.37000E+13, 0, 0])

Reaction 285 reaction("O + C2H4 <=> H + CH2CHO", [6.70000E+06, 1.83, 220])

Reaction 286 reaction("O + C2H5 <=> H + CH3CHO", [1.09600E+14, 0, 0])

Reaction 287 reaction("OH + HO2 <=> O2 + H2O", [5.00000E+15, 0, 17330], options = 'duplicate') Reaction 288 reaction("OH + CH3 => H2 + CH2O", [8.00000E+09, 0.5, -1755])

Reaction 289 falloff_reaction("CH + H2 (+ M) <=> CH3 (+ M)", kf = [1.97000E+12, 0.43, -370], kf0 = [4.82000E+25, -2.8, 590], falloff = Troe(A = 0.578, T3 = 122, T1 = 2535, T2 = 9365), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 290 reaction("CH2 + O2 => 2 H + CO2", [5.80000E+12, 0, 1500])

Reaction 291 reaction("CH2 + O2 <=> O + CH2O", [2.40000E+12, 0, 1500])

Reaction 292 reaction("CH2 + CH2 => 2 H + C2H2", [2.00000E+14, 0, 10989])

Reaction 293 reaction("CH2(S) + H2O => H2 + CH2O", [6.82000E+10, 0.25, -935])

-
- Reaction 294 reaction("C2H3 + O2 <=> O + CH2CHO", [3.03000E+11, 0.29, 11])
- Reaction 295 reaction("C2H3 + O2 <=> HO2 + C2H2", [1.33700E+06, 1.61, -384])
- Reaction 296 reaction("O + CH3CHO <=> OH + CH2CHO", [5.84000E+12, 0, 1808])
- Reaction 297 reaction("O + CH3CHO => OH + CH3 + CO", [5.84000E+12, 0, 1808])
- Reaction 298 reaction("O2 + CH3CHO => HO2 + CH3 + CO", [3.01000E+13, 0, 39150])
- Reaction 299 reaction("H + CH3CHO <=> CH2CHO + H2", [2.05000E+09, 1.16, 2405])
- Reaction 300 reaction("H + CH3CHO => CH3 + H2 + CO", [2.05000E+09, 1.16, 2405])
- Reaction 301 reaction("OH + CH3CHO => CH3 + H2O + CO", [2.34300E+10, 0.73, -1113])
- Reaction 302 reaction("HO2 + CH3CHO => CH3 + H2O2 + CO", [3.01000E+12, 0, 11923])
- Reaction 303 reaction("CH3 + CH3CHO => CH3 + CH4 + CO", [2.72000E+06, 1.77, 5920])
- Reaction 304 falloff_reaction("H + CH2CO (+ M) <=> CH2CHO (+ M)", kf = [4.86500E+11, 0.422, -1755], kf0 = [1.01200E+42, -7.63, 3854], falloff = Troe(A = 0.465, T3 = 201, T1 = 1773, T2 = 5333), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")
- Reaction 305 reaction("O + CH2CHO => H + CH2 + CO2", [1.50000E+14, 0, 0])
- Reaction 306 reaction("O2 + CH2CHO => OH + CO + CH2O", [1.81000E+10, 0, 0])
- Reaction 307 reaction("O2 + CH2CHO => OH + 2 HCO", [2.35000E+10, 0, 0])
- Reaction 308 reaction("H + CH2CHO <=> CH3 + HCO", [2.20000E+13, 0, 0])
- Reaction 309 reaction("H + CH2CHO <=> CH2CO + H2", [1.10000E+13, 0, 0])
- Reaction 310 reaction("OH + CH2CHO <=> H2O + CH2CO", [1.20000E+13, 0, 0])
- Reaction 311 reaction("OH + CH2CHO <=> HCO + CH2OH", [3.01000E+13, 0, 0])

Reaction 312 falloff_reaction("CH3 + C2H5 (+ M) <=> C3H8 (+ M)", kf = [9.43000E+12, 0, 0], kf0 = [2.71000E+74, -16.82, 13065], falloff = Troe(A = 0.1527, T3 = 291, T1 = 2742, T2 = 7748), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 313 reaction("O + C3H8 <=> OH + C3H7", [1.93000E+05, 2.68, 3716])

Reaction 314 reaction("H + C3H8 <=> C3H7 + H2", [1.32000E+06, 2.54, 6756])

Reaction 315 reaction("OH + C3H8 <=> C3H7 + H2O", [3.16000E+07, 1.8, 934])

Reaction 316 reaction("C3H7 + H2O2 <=> HO2 + C3H8", [3.78000E+02, 2.72, 1500])

Reaction 317 reaction("CH3 + C3H8 <=> C3H7 + CH4", [9.03000E-01, 3.65, 7154])

Reaction 318 falloff_reaction("CH3 + C2H4 (+ M) <=> C3H7 (+ M)", kf = [2.55000E+06, 1.6, 5700], kf0 = [3.00000E+63, -14.6, 18170], falloff = Troe(A = 0.1894, T3 = 277, T1 = 8748, T2 = 7891), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 319 reaction("O + C3H7 <=> C2H5 + CH2O", [9.64000E+13, 0, 0])

Reaction 320 falloff_reaction("H + C3H7 (+ M) <=> C3H8 (+ M)", kf = [3.61300E+13, 0, 0], kf0 = [4.42000E+61, -13.545, 11357], falloff = Troe(A = 0.315, T3 = 369, T1 = 3285, T2 = 6667), efficiencies = "AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

Reaction 321 reaction("H + C3H7 <=> CH3 + C2H5", [4.06000E+06, 2.19, 890])

Reaction 322 reaction("OH + C3H7 <=> C2H5 + CH2OH", [2.41000E+13, 0, 0])

Reaction 323 reaction("HO2 + C3H7 <=> O2 + C3H8", [2.55000E+10, 0.255, -943])

Reaction 324 reaction("HO2 + C3H7 => OH + C2H5 + CH2O", [2.41000E+13, 0, 0])

Reaction 325 reaction("CH3 + C3H7 <=> 2 C2H5", [1.92700E+13, -0.32, 0])

Anexos

ANEXO A – Dados para o código Python

Neste anexo encontram-se os dados medidos nos ensaios de verificação e refinamento, descrito no capítulo 4.5, os quais foram utilizados como dados de entrada no código Python, para avaliação da cinética química nas reações provenientes da combustão do motor. Os dados de características do motor que são comuns aos ensaios estão apresentados na tabela 18. Os dados referentes aos ensaios para o refinamento do início da injeção de Diesel estão na tabela 19. Os dados para o refinamento de Lambda estão na tabela 20, e por último encontram-se os dados para taxa de substituição de Diesel por gás natural na tabela 21.

Característica	Valor	Descrição
f [rpm]	1675.99	Rotação do motor
v_h [m ³]	0,0097	Volume da câmara
epsilon [-]	17	Taxa de compressão
d_piston [m]	0,126	Diâmetro do pistão
p_injector [Pa]	160000000	Pressão de Diesel no injetor
inlet_valve_coeff [-]	1 e ⁻⁶	Coefficiente da válvula de admissão
inlet_open [°]	0	Ângulo de abertura da válvula de admissão
inlet_close [°]	205	Ângulo de fechamento da válvula de admissão
outlet_coeff [-]	1 e ⁻⁶	Coefficiente da válvula de escape
outlet_open [°]	480	Ângulo de abertura da válvula de escape
outlet_close [°]	720	Ângulo de fechamento da válvula de escape
sim_n_revolutions [-]	2	Número de voltas no virabrequim
sim_n_timesteps [-]	100000	Número de interações

Tabela 18 – Dados de características do motor

Característica	2	3	4	Descrição
T_inlet [K]	313,0	313,0	313,0	Temp. do ar de admissão
p_inlet [Pa]	91692,99	91682,00	91669,85	Pressão do ar de admissão
p_outlet [Pa]	96975,98	97678,55	97897,42	Pressão de saída da câmara
T_injector [K]	308,5	308,4	308,4	Temp. de entrada do Diesel
T_ambient [K]	294,6	294,7	294,7	Temp. atmosférica
P_ambient [Pa]	91692,99	91682,00	91669,85	Pressão atmosférica
inj._open [°]	358	357	356	Ângulo de abertura
inj._close [°]	364	363	362	Ângulo de fechamento
inj._mass [kg]	94,64x10 ⁻⁶	95,17x10 ⁻⁶	95,73x10 ⁻⁶	Massa de combustível

Tabela 19 – Dados de características do motor para o refinamento do início de injeção de Diesel

Característica	1,30	1,46	1,50	Descrição
T_inlet [K]	313,5	313,7	313,4	Temperatura do ar de admissão
p_inlet [Pa]	91392,93	91390,99	91390,70	Pressão do ar de admissão
p_outlet [Pa]	93797,25	100140,91	98249,91	Pressão de saída da câmara
T_injector [K]	308,5	308,5	308,4	Temperatura de entrada do Diesel
T_ambient [K]	295,0	294,8	294,9	Temperatura atmosférica
P_ambient [Pa]	91392,93	91390,99	91390,70	Pressão atmosférica
injector_open [°]	357	357	357	Ângulo de abertura do injetor
injector_close [°]	363	363	363	Ângulo de fechamento do injetor
injector_mass [kg]	94,98x10 ⁻⁶	95,48x10 ⁻⁶	95,20x10 ⁻⁶	Massa de combustível injetado

Tabela 20 – Dados de características do motor para refinamento do lambda

Característica	80	82	85	Descrição
T_inlet [K]	312,6	313,3	313,4	Temperatura do ar de admissão
p_inlet [Pa]	91392,65	91395,06	91393,94	Pressão do ar de admissão
p_outlet [Pa]	95099,11	95238,35	96134,51	Pressão de saída da câmara
T_injector [K]	308,7	308,6	308,5	Temperatura de entrada do Diesel
T_ambient [K]	294,7	295,0	295,0	Temperatura atmosférica
P_ambient [Pa]	91392,65	91395,06	91393,94	Pressão atmosférica
injector_open [°]	357	357	357	Ângulo de abertura do injetor
injector_close [°]	363	363	363	Ângulo de fechamento do injetor
injector_mass [kg]	99,48x10 ⁻⁶	94,72x10 ⁻⁶	90,58x10 ⁻⁶	Massa de combustível injetado

Tabela 21 – Dados de características do motor para refinamento da taxa de substituição de Diesel por gás natural