

## UFSC CTJ - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville

Análise do equilíbrio químico da reação entre metanol (CH<sub>3</sub>OH) e AR padrão a volume e energia interna constante

Anderson Vinicius de Oliveira Rosa – 15159441

### 1 – Introdução

A aplicação tecnológica de interesse da reação é a da utilização como combustível em motores de competição de alto desempenho. O metanol por muitos anos foi utilizado como combustível principal nos carros de fórmula Indy, devido ao fato de que suas chamas não criam uma nuvem escura de fumaça, o que prejudica o resgate no caso de acidentes graves, porém foi abandonado devido a avanços tecnológicos.

Na aplicação, é considerado um ciclo Otto, que tem como característica volume específico e energia interna constante durante a reação. O objetivo da análise é o comportamento da reação química dado os parâmetros de entrada: pressão de admissão, temperatura ambiente e relação molar ar-combustível.

### 2 - Métodos

Considerando uma relação ideal entre metanol e ar, onde seus produtos apenas CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, foi feito um cálculo de balanço químico e identificou que é necessário uma partícula e meia de AR padrão para cada partícula de CH<sub>3</sub>OH para atingir a relação estequiométrica.

Das equações básicas do ciclo Otto, sabe-se que no tempo de compressão, a pressão final é dada pela equação:

$$\frac{P_2}{P_1} = r^k$$

onde

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

dos reagentes e

$$r = \frac{V_1}{V_2}$$

é equivalente a razão de compressão do motor.

Phi ( $\phi$ ) é um valor que representa a relação molar AR combustível na reação, ela pode ser expressa por:

$$\phi = \frac{A}{F_{\text{estequiométrico}}} \bigg/ \frac{A}{F_{\text{real}}}$$

onde

$$\frac{A}{F_{\text{estequiométrico}}} = 1,5$$

e

$$\frac{A}{F_{\text{real}}} = a$$

logo:

$$a = \frac{1,5}{\phi}$$

Onde “ $a$ ” representa o valor em mols de ar para uma reação com o elemento CH<sub>3</sub>OH para um dado valor de phi.

Um algoritmo em Python foi feito para a resolução das equações de equilíbrio químico utilizando as funções do pacote Cantera. No Cantera, é utilizado como base de dados o GRI-mech 3.0. O GRI-mech é um mecanismo otimizado de resolução de reações químicas capaz de representar a ignição e chamas do gás natural desenvolvido na Universidade de Berkeley, segundo o website ele é composto por uma lista de reações químicas elementares e valores de constantes associadas que foram estudadas em laboratório. Utilizando as constantes, o mecanismo utiliza as equações termo químicas para definir propriedades do elemento no estado definido.

É criado um objeto computacional que representa os reagentes, nele, é definido sua composição química e os estados de pressão e temperatura para a análise. O GRI-mech automaticamente calcula as principais propriedades dessa composição como entalpia, entropia, energia interna,  $c_p$ ,  $c_v$ , energia livre de Gibbs e frações parciais dos elementos.

A resolução das equações de equilíbrio químico é feita utilizando uma função do pacote Cantera chamada de *cantera.equilibrate*, segundo a documentação do pacote essa função implementa um algoritmo de solução de equilíbrio químico de fase única (no caso gasoso), essa função é considerado um solver ‘não-estequiométrico’ pela terminologia de Smith e Missen (Chemical reaction equilibrium analysis : theory and algorithms, 1982), o que significa que todos os estados intermediários são considerados estados de equilíbrio válidos, porém eles não necessariamente satisfazem as restrições dos elementos. O resultado é um objeto com as frações elementares de 53 espécies químicas e propriedades termo físicas ajustadas a esses elementos.

No algoritmo é criado um laço de repetição com número de passos definidos (laço ‘for’), onde

para cada iteração desse laço o valor de  $\phi$  é atualizado para o cálculo de uma nova condição de balanço estequiométrico. Vetores são escritos com os valores dos parâmetros de saída da reação em cada iteração.

```
#input data
track_temp_c = 25.
intake_pressure = 101325.

#Load GRI-mech 3.0
meth = ct.Solution('gri30.xml')
meth.X = {'CH3OH':1, 'O2':1.5 * 1, 'N2':1.5 * 3.76}
meth.TP = 298,101325

#spark pressure and intake temp
k = meth.cp/meth.cv
spark_pressure = intake_pressure*r**(k-1)
intake_temperature = 273. + track_temp_c

for j in range (0,4):
    fuel_temperature = intake_temperature #+ 10*j
    fuel_pressure = intake_pressure + 15198.75*j
    spark_pressure = fuel_pressure*r**(k-1)
    for i in range (0,n_of_steps):
        phi[i] = 0.6 + i * 1. /n_of_steps
        meth.X = np.zeros(53)
        meth.X = {'CH3OH':1, 'O2':1.5/phi[i] * 1, 'N2':1.5/phi[i] * 3.76}
        meth.TP = fuel_temperature , spark_pressure
        meth.equilibrate('UV')
        #output data
        T[i] = meth.T
        P[i] = meth.P #/1E6
        gibbs[i] = meth.g /1E6
        dP[i] = (P[i] - spark_pressure) / 1E6
        XCH3OH[i] = meth['CH3OH'].X
        XH2O[i] = meth['H2O'].X
        XCO2[i] = meth['CO2'].X
        XCO[i] = meth['CO'].X
        XN2[i] = meth['N2'].X
```

Figura 1 - estrutura do código de análise

O equilíbrio químico foi avaliado para a reação metanol-ar a uma taxa de compressão fixa  $r = 14$ , foram feitas análises com temperatura fixa em 25°C e com pressão variando em intervalos de 0.15atm e com pressão fixa em 1atm e intervalos de temperatura variando em 10°C.

### 3 - Resultados e discussões

A relação da pressão resultante com a temperatura de entrada é inversamente proporcional e temperaturas ambientes mais quentes podem resultar em menor trabalho resultante do ciclo Otto, o que é de importante consideração, uma vez que a temperatura na pista tende a aumentar durante uma competição.

É analisado que a pressão resultante é diretamente proporcional com a pressão de admissão, o que justifica a utilização de sistemas de admissão forçadas nos motores de competição.

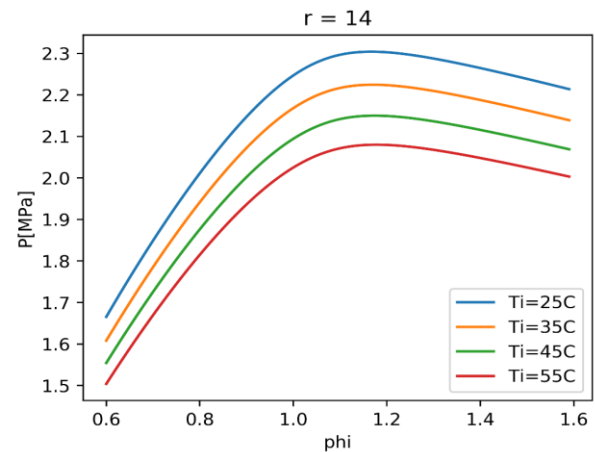


Figura 2 - Pressão resultante no equilíbrio químico em função da temperatura inicial

Nota-se que a reação em valores de  $\phi$  mais próximos a condição estequiométrica resultam em maiores valores de pressão da combustão. Como o algoritmo armazena os valores para cada condição, pode-se facilmente encontrar os valores de máximo de pressão resultante, que foi de 2,56MPa para 1atm e 25°C, e acontece quando  $\phi$  é aproximadamente 1,17.

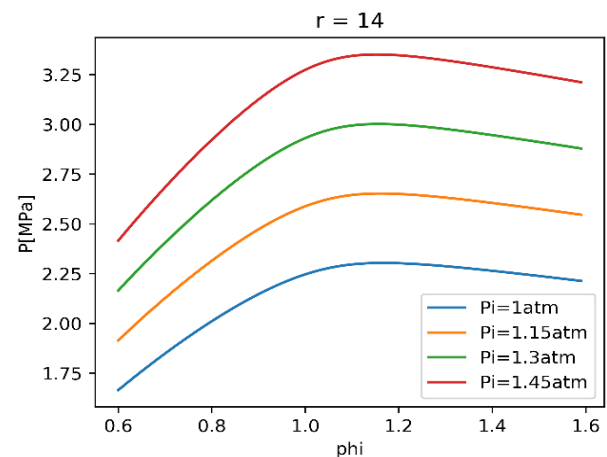


Figura 3 - Pressão resultante no equilíbrio químico em função da pressão inicial

Alterando tanto a pressão de entrada quanto a temperatura ambiente, variações na curve de temperatura de chama são dificilmente perceptíveis. Os valores críticos estão em torno de 2600K, o que é muito maior do que a temperatura de fusão dos materiais utilizados nos componentes

do motor, logo um bom sistema de refrigeração é necessário para garantir sua durabilidade.

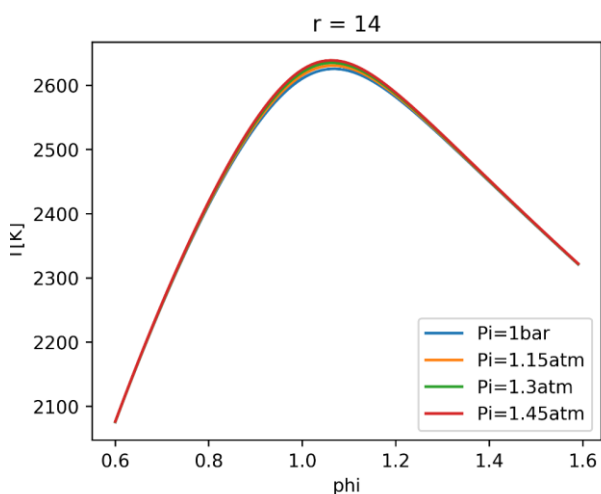


Figura 4 - Temperatura de chama no equilíbrio químico em função da pressão inicial

É verificado que a curva de energia livre de Gibbs não sofre alterações significantes dentro da região de interesse com a variação da temperatura de admissão e da pressão de admissão.

O valor da energia livre de Gibbs é uma grandeza que representa a energia disponível do sistema, altos valores implicam em um maior potencial remanescente de geração de trabalho, por isso é de interesse que os valores de phi críticos sejam utilizados (aproximadamente 1,14), o que é considerado compatível com o valor otimizado de phi para pressão da reação.

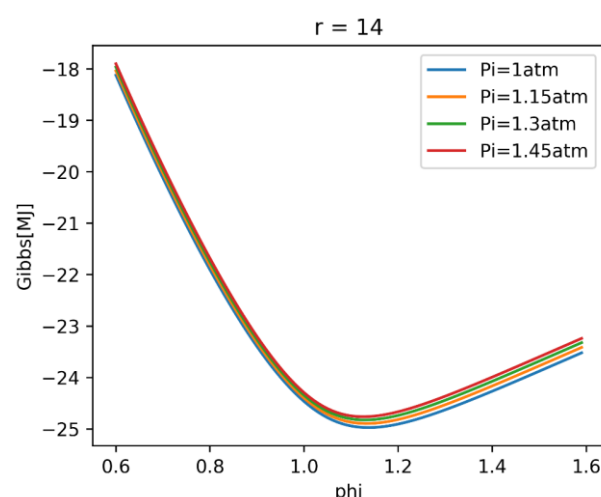


Figura 5 -Energia livre de Gibbs no equilíbrio químico em função da pressão inicial

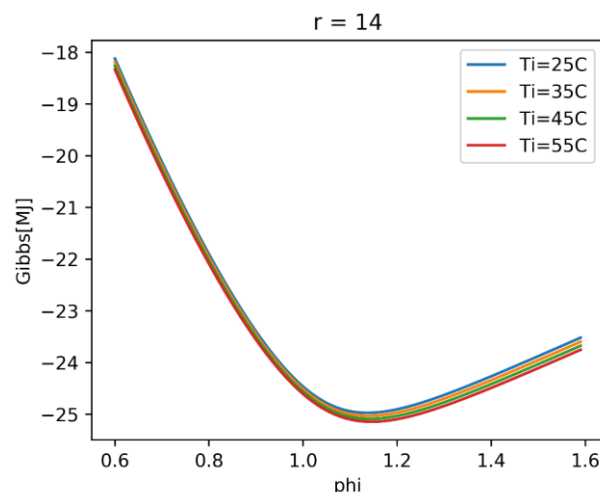
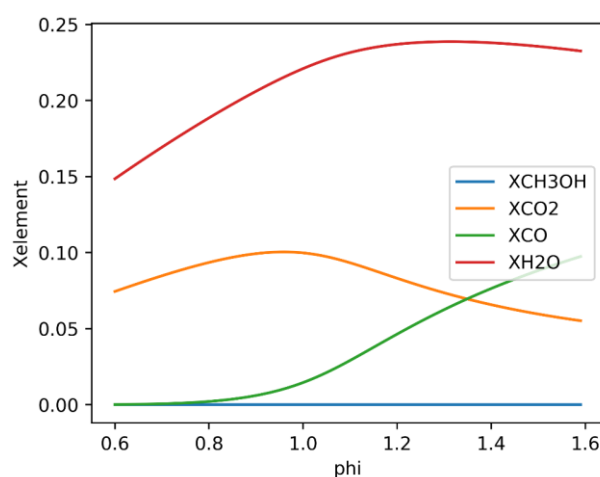


Figura 6 -Energia livre de Gibbs no equilíbrio químico em função da temperatura inicial

É analisado que a fração molar de combustível não queimado em relação a relação ar combustível permanece praticamente nula (na ordem de  $1E-12$ ), e a presença desse elemento pode ter sido fruto de erros numéricos na execução do algoritmo. A porcentagem de CO, no entanto, deve ser considerada, uma vez que esse elemento, em altas quantidade é altamente prejudicial à saúde humana. As frações molares somadas de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> dentro do intervalo de interesse de phi na reação correspondem a aproximadamente 92% do total.



#### 4 – Referências

- Turns, Stephen R. Fundamentals of combustion. 3rd ed.
- Documentação do mecanismo GRI-mech, disponível em: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
- Documentação do pacote Cantera, disponível em: [https://www.cerfacs.fr/cantera/docs/tutorials/CAN\\_TERA\\_HandsOn.pdf](https://www.cerfacs.fr/cantera/docs/tutorials/CAN_TERA_HandsOn.pdf) (acesso em setembro de 2018)