

# OTIMIZAÇÃO DE UM MODELO PARA CÁLCULO DAS EMISSÕES DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO DE MOTORES COM IGNIÇÃO POR CENTELHA

**Marco Valério Kuhlmann Raggi**

PUC Minas, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG  
mvkr@uol.com.br

**José Ricardo Sodré**

PUC Minas, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG  
ricardo@pucminas.br

**Resumo.** Este trabalho apresenta um modelo otimizado para calcular a taxa de formação de óxidos de nitrogênio em motores de combustão interna com ignição por centelha. A otimização do modelo foi realizada através do estabelecimento de uma correlação entre a razão de equivalência da mistura combustível-ar e a constante da primeira taxa de reação do mecanismo de Zeldovich, que descreve a cinética de formação de óxido nítrico. Os valores calculados pelo modelo foram comparados a dados experimentais disponíveis de um motor mono-cilindro com câmara de combustão tipo disco para variações da razão de equivalência da mistura combustível-ar. Quando a razão de equivalência da mistura foi variada, o modelo otimizado produziu valores calculados mais próximos dos resultados experimentais que o modelo anterior, especialmente na região de mistura pobre e na região próxima à estequiométrica.

*Palavras chave:* Emissões, Óxidos de Nitrogênio, Motores de Combustão Interna, Modelo Numérico

## 1. Introdução

Motores automotivos são considerados como as maiores fontes de poluição atmosférica em áreas urbanas. As emissões de poluentes por motores variam principalmente de acordo com o modelo do veículo, ano, tipo de combustível, razão combustível-ar, velocidade, geometria da câmara de combustão e equipamentos de controles de emissões. Além dos poluentes regulados tradicionais de veículos leves, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), a introdução de etanol como aditivo na gasolina no Brasil ocasionou emissões de aldeídos significativas.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA – estabeleceu leis de controle de poluentes para a indústria automotiva no final dos anos oitenta. A resolução 18/86 lançou o Programa de Controle Veicular – PROCONVE, para induzir desenvolvimentos tecnológicos para controle de poluentes e aumento da qualidade do combustível. No início dos anos noventa, os primeiros veículos equipados com conversor catalítico foram produzidos. O PROCONVE é caracterizado por três fases: melhoria no projeto mecânico do veículo (1988-1991); desenvolvimento de novas tecnologias, como o conversor catalítico, o sistema de injeção eletrônica e o sistema de ignição eletrônica (1992-1996); e a demanda por aplicações de tecnologias de topo para estabelecer limites de emissões e requisitos de certificação do veículo (1997 em diante). No futuro próximo, os limites de emissões no Brasil devem ser ainda mais estritos. A Tab. 1 mostra os limites atuais e os limites propostos pelo Instituto Brasileiro para o Meio Ambiente e Fontes Renováveis – IBAMA, e pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos – ANFAVEA, para as fases IV e V do PROCONVE. Os novos limites requerem investimentos mais elevados em pesquisa e desenvolvimento, e o emprego de modelos computacionais para reduzir custos.

Tabela 1 – Limite de emissões do PROCONVE.

POLUENTES	LIMITES ATUAIS	FASE IV 2005-2007	FASE V 2008-2010
CO (g/km)	2,00	2,00	2,00
HC (g/km)	0,30	0,30*	0,30*
NMHC (g/km)	-	0,16	0,05
NO <sub>x</sub> (g/km)	0,60	0,25	0,12
Aldeídos (g/km)	0,03	0,03	0,02
Emissões evaporativas (g/test)	6,00	2,00	2,00

\*Somente para veículos movidos a gás natural.

Sodré (2000) modificou um programa de simulação do ciclo de motores com ignição por centelha, adicionando um novo modelo para cálculo da geometria da chama, um novo modelo para calcular a composição de equilíbrio dos produtos da combustão, um modelo para estimar as emissões de óxidos de nitrogênio, um modelo para calcular a fração de residuais e um modelo para calcular a temperatura da mistura no cilindro no início do período fechado do ciclo. A formação de óxidos de nitrogênio foi calculada por um mecanismo cineticamente controlado, mas os valores calculados na exaustão divergiram dos valores medidos, especialmente na região de pico de concentração. Este trabalho tem como objetivo melhorar o modelo de emissões de NO<sub>x</sub> para uma melhor concordância com os experimentos. Os resultados simulados são comparados com dados experimentais de um motor de pesquisa mono-cilindro de quatro tempos.

## **2. Revisão Bibliográfica**

Lavoie et al. (1970) adicionaram uma terceira equação ao mecanismo de Zeldovich, o que representou uma contribuição significativa para o conhecimento da formação de NO em motores. Bowman (1975) estudou o mecanismo da formação de nitrogênio na atmosfera usando as três constantes das reações químicas envolvendo os elementos O, N<sub>2</sub>, N e OH propostas por Lavoie et al. (1970).

Annand (1973) construiu três programas computacionais para calcular a formação dos produtos da combustão. No mais complexo dos programas, dezesseis reações foram consideradas para determinar treze espécies, incluindo argônio. No segundo programa, somente as reações envolvendo nitrogênio foram consideradas, com os elementos restantes tidos como no estado de equilíbrio. No terceiro programa, uma equação diferencial para calcular NO e N<sub>2</sub>O foi eliminada e um modelo quase-estático foi aplicado. Benson e Baruah (1976) desenvolveram um modelo termodinâmico para cálculo da concentração molar de dez produtos, incluindo NO.

James (1982) concluiu que a concentração de NO é aumentada na mistura atrás da frente de chama na câmara de combustão e que este efeito é mais importante para misturas pobres e turbulência difusiva crescente. O autor também observou a existência de uma rápida taxa de formação de NO na frente de chama e que o mecanismo de Zeldovich é preciso o suficiente para os gases formados atrás da frente de chama. O autor testou uma nova constante de equilíbrio, de acordo com os estudos de Harris et al. (1976).

Para temperaturas da combustão inferiores a 2500 K, Bowman (1975) estabeleceu constantes de reação que forneceram uma aproximação razoável a dados empíricos. Contudo, a aplicação de cálculos de cinética de formação de NO em motores de combustão interna para temperaturas maiores que 2500 K mostrou discrepâncias com os dados experimentais. Por esta razão, alguns autores variam a constante de Bowman em até 35% para obter uma melhor concordância entre resultados calculados e experimentais.

Tinaut et al. (1999) usaram dados experimentais para modificar todas as constantes das taxas de reação descritas por Bowman (1975). Comparações entre testes experimentais e simulados foram realizadas e uma boa concordância foi obtida. Os autores também verificaram a influência da razão entre o carbono e o hidrogênio do combustível nos cálculos de NO<sub>x</sub>.

Cerciello (1995) desenvolveu um programa para calcular a formação de NO em motores com ignição por centelha. O autor verificou que a formação de NO no cilindro do motor é afetada pela distribuição de temperatura do gás queimado e pela pressão durante os processos de combustão e expansão. A formação de NO é também indiretamente afetada pela variação de pressão devido ao oxigênio originado da dissociação de água e dióxido de carbono. Assim, para misturas ricas ou estequiométrica, a concentração de NO diminui quando a pressão no cilindro aumenta devido à ausência de oxigênio. Para misturas ricas ou estequiométrica a velocidade de rotação do motor crescente aumentou a taxa de formação de NO e, para misturas pobres, a concentração de NO foi substancialmente reduzida com o aumento da velocidade de rotação. Razões de compressão elevadas e ângulos de ignição avançados aumentaram a taxa de formação de NO. Para misturas pobres, o congelamento de NO ocorre no início do processo de expansão, logo após a ocorrência do pico de pressão, com baixa decomposição de NO, e, para misturas ricas, o congelamento ocorre no final da expansão, com decomposição substancial de NO. Destas observações, o autor concluiu que a concentração final de NO para misturas pobres depende principalmente do pico de temperatura durante o processo de combustão, enquanto, para misturas ricas, a temperatura do gás queimado determina a formação de NO.

Um mecanismo de Zeldovich super-estendido foi desenvolvido por Miller et al. (1998) para uma predição de NO<sub>x</sub> mais acurada. O mecanismo estendido considera treze espécies químicas e dezessete reações dominam a cinética de formação de NO para misturas ricas ou pobres. O novo mecanismo mostrou uma discrepância de cerca de 10% em relação a dados experimentais, enquanto o mecanismo de Zeldovich de três reações mostrou discrepância de 50% ou mais nas mesmas condições de testes.

Lavoie e Blumberg (1980) desenvolveram um modelo para prever as emissões de NO<sub>x</sub> e HC de motores convencionais. As constantes das taxas de reação de formação de NO no mecanismo de Zeldovich foram também modificadas. Uma das constantes de reação foi reduzida em 35% para uma melhor concordância com experimentos. Os resultados mostraram uma boa proximidade entre os resultados do modelo e dos experimentos.

## **2. Modelo para a Cinética de Formação de NO**

O mecanismo de Zeldovich para cálculo da taxa de formação de NO é descrito por Heywood (1988):



onde  $k_1^+$  e  $k_1^-$  são as constantes de reação direta e reversa.  
A taxa de formação de NO é dada por (Heywood, 1988):

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{2R_1\{1 - ([NO]/[NO]_e)^2\}}{1 + ([NO]/[NO]_e)R_1/(R_2 + R_3)} \quad (4)$$

Onde

$$R_1 = k_1^+[O]_e[N_2]_e \quad (5)$$

$$R_2 = k_2^-[NO]_e[O]_e \quad (6)$$

$$R_3 = k_3^-[NO]_e[H]_e \quad (7)$$

Valores para as constantes  $k_1^+$ ,  $k_2^-$  e  $k_3^-$  são mostradas na Tab. 2 (Heywood, 1988):

Tabela 2 – Constantes das taxas das reações de formação de NO.

REAÇÃO	CONSTANTE (cm <sup>3</sup> /mol.s)	T (K)
$O + N_2 \longrightarrow NO + N$	$k_1^+ = 7,6 \times 10^{13} \exp[-38000 / T]$	2000-5000
$O + NO \longrightarrow O_2 + N$	$k_2^- = 1,5 \times 10^9 T \exp[-19500 / T]$	1000-3000
$H + NO \longrightarrow OH + N$	$k_3^- = 2,0 \times 10^{14} \exp[-23650 / T]$	2200-4500

### 3. Modificação das Constantes das Taxas das Reações de Formação de NO

Vários autores modificaram as constantes das taxas de reação do mecanismo de Zeldovich. James (1982) usou uma nova constante da taxa de reação para temperaturas da combustão acima de 2500 K, mas esta constante não possibilitou um bom ajuste do modelo aos dados experimentais no presente trabalho. Tinaut et al (1999) alterou todas as constantes das taxas de reação inversa e direta, mas estas também não melhoraram os resultados calculados no presente trabalho com relação aos dados experimentais. Uma combinação dos modelos de James (1982) e Tinaut et al. (199) foi testada e os resultados foram satisfatórios na região de mistura pobre, mas insatisfatórios nas regiões rica e estequiométrica. O modelo de Miller et al. (1998) foi também testado, mas fracassou nas regiões de mistura estequiométrica e rica.

Seguindo Lavoie e Blumberg (1980), que modificaram a constante direta da primeira equação do mecanismo de Zeldovich (Eq. (1)) por um valor constante, este trabalho modifica a mesma constante através de uma função da razão de equivalência da mistura. A função ajustada é do tipo  $a\phi^b$ , em que os valores de a e b foram determinados pela otimização de um fator de multiplicação da constante direta da reação  $k_1^+$  para aproximar os valores calculados dos dados experimentais disponíveis. O resultado é mostrado na Fig. 1 e a equação ajustada tem os seguintes coeficientes:

$$f(\mathbf{f}) = 0.472\mathbf{f}^{-8.35} \quad \mathbf{f} \leq 0.95 \quad (8a)$$

$$f(\mathbf{f}) = 0.572\mathbf{f}^{-4.62} \quad \mathbf{f} > 0.95 \quad (8b)$$

Assim, o parâmetro  $R_1$  da Eq. (5) passa a ser calculado por  $R_1 = f(\mathbf{f})k_1^+[O]_e[N_2]_e$ .

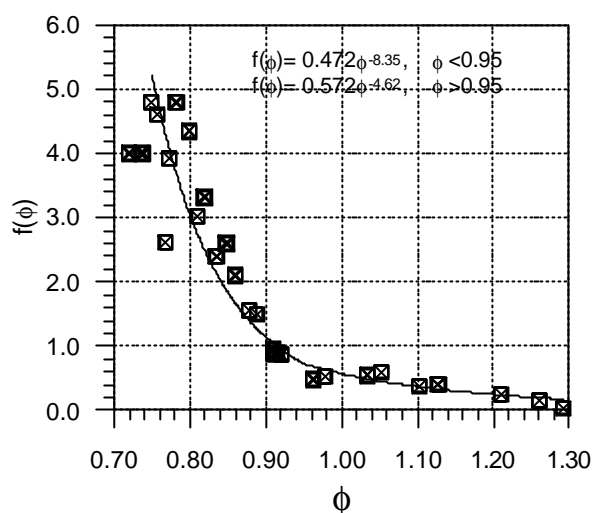


Figura 1 – Função multiplicadora de  $k_1^+$ .

#### 4. Dados Experimentais

Os dados experimentais usados para calibrar o modelo foram obtidos por Sodré (2000). Um motor de pesquisa mono-cilindro de quatro tempos e razão de compressão variável foi utilizado. O motor era carburado e resfriado a água, com as válvulas de admissão e exaustão atuadas por um eixo de comando no cabeçote. O motor também apresentava um deslocamento de 507 cm<sup>3</sup> e uma câmara de combustão tipo disco. A Tab. 3 mostra as dimensões do motor e as condições de operação durante os testes experimentais. A amostra do gás de exaustão para análise de NO foi coletada do duto de exaustão, próximo à válvula de exaustão. O equipamento usado para medir o nível de concentração de NO foi um analisador por luminescência química.

Tabela 3 – Detalhes do motor.

PARÂMETRO	VALOR
Diâmetro do cilindro	76,22 mm
Curso	111,23 mm
Razão de compressão	8,0
Ângulo de abertura da válvula de exaustão	143°ATDC
Ângulo de fechamento da válvula de exaustão	365°ATDC
Ângulo de abertura da válvula de admissão	357°ATDC
Ângulo de fechamento da válvula de admissão	568°ATDC
Comprimento da biela	241,3 mm
Combustível	Isooctano
Posição da borboleta	Completamente aberta
Velocidade de rotação do motor	1500 rev/min
Temperatura do lubrificante e do fluido de arrefecimento	70°C
Ângulo de ignição	28-36°BTDC

#### 5. Resultados e Discussões

As Figs. 2 e 3 mostram os resultados do modelo anterior, que calcula a concentração de NO usando a constante da taxa de reação direta  $k_1^+$  mostrada na Tab. 2 sem modificação. As Figs. 4 e 5 mostram os resultados do novo modelo, que calcula a concentração de NO usando a constante da taxa de reação direta  $k_1^+$  modificada pela função  $f(\phi)$  (Eqs. (8a) e (8b)). As principais diferenças encontradas entre os valores calculados pelo modelo anterior (Figs. 2 e 3) e o presente modelo (Figs. 4 e 5) estão nas regiões de pico de concentração e de mistura pobre. Nestas regiões, o presente modelo estima a concentração de NO na exaustão mais precisamente que o modelo anterior (Figs. 2 a 5), mas nenhum benefício foi obtido com relação ao modelo anterior na região de mistura rica.

Os resultados obtidos confirmam que a formação de NO em motores de combustão interna pode ser modelada com a constante da taxa de reação da Eq. (1) modificada de acordo com a razão de equivalência da mistura nas regiões pobre e estequiométrica, onde o pico de temperatura parece determinar a concentração final de NO (Cerciello, 1995). Contudo, na região de mistura rica, em que a concentração de NO é supostamente determinada pela temperatura do gás queimado (Cerciello, 1995), a técnica de alterar a constante da taxa de reação  $k_1^+$  de acordo com a razão de equivalência

da mistura não mostrou a mesma eficiência. Nestas condições, o valor calculado da concentração de NO permaneceu subestimando os níveis medidos nos experimentos. Para uma validação mais generalizada, o modelo atual deve ser comparado a resultados experimentais de outros motores.

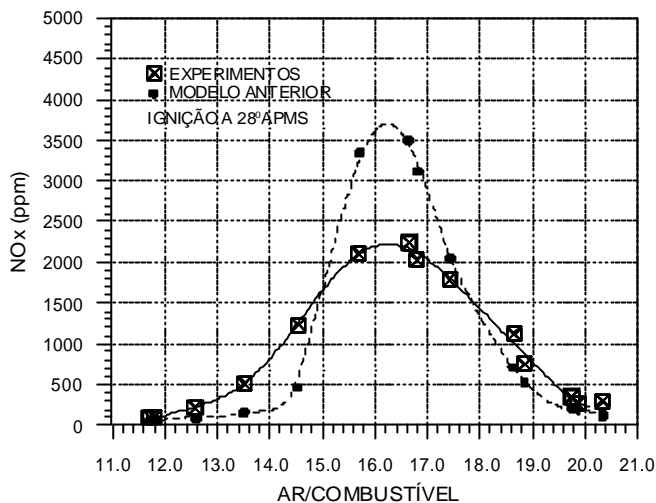


Figura 2 – Concentração de NO na exaustão calculada pelo modelo anterior. Ângulo de ignição 28 graus APMS.

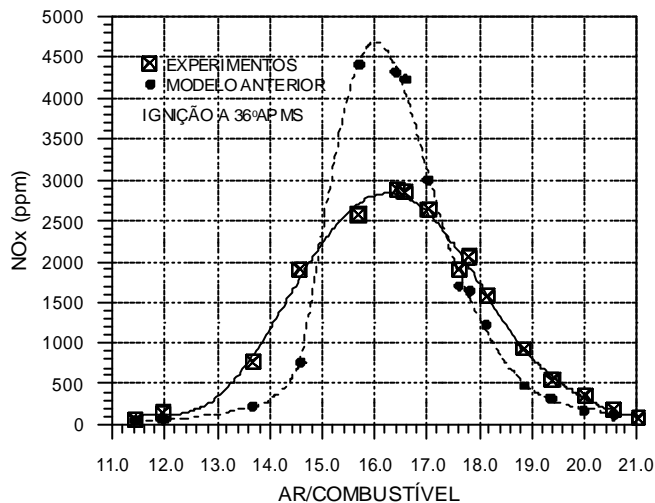


Figura 3 – Concentração de NO na exaustão calculada pelo modelo anterior. Ângulo de ignição 36 graus APMS.

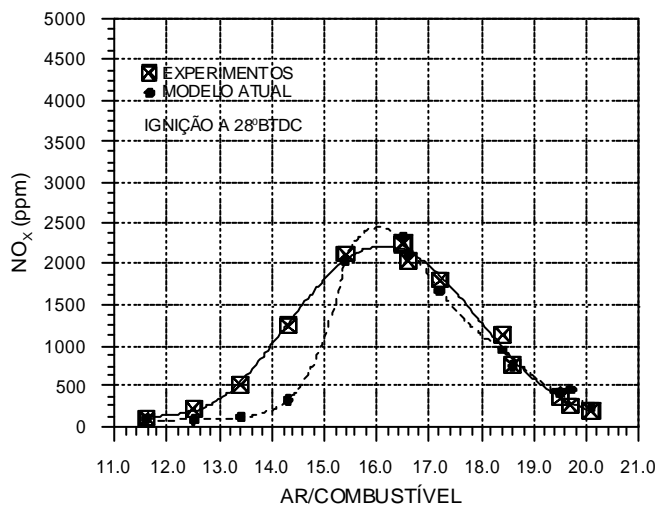


Figura 4 – Concentração de NO na exaustão calculada pelo modelo atual. Ângulo de ignição 28 graus APMS.

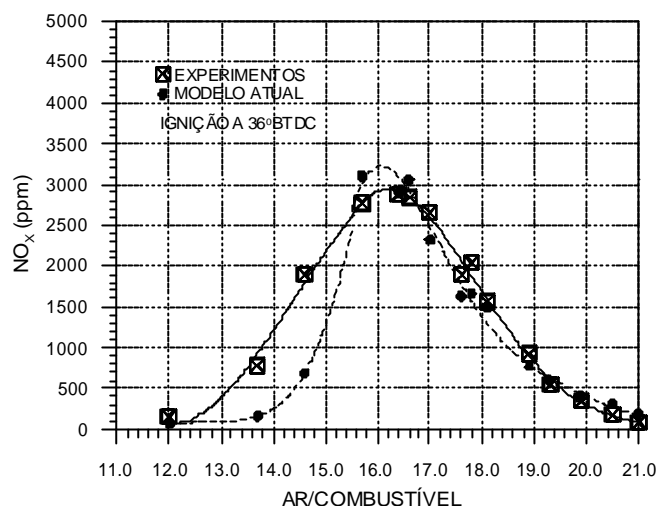


Figura 5 – Concentração de NO na exaustão calculada pelo modelo atual. Ângulo de ignição 36 graus APMS.

## 6. Conclusões

Os resultados obtidos do modelo baseado nas taxas das reações de formação de NO cineticamente controladas se aproximaram dos resultados experimentais nas regiões de mistura estequiométrica e pobre quando uma das constantes da taxa de reação do mecanismo de Zeldovich foi ajustada por uma função da razão de equivalência da mistura. Na região de mistura rica, contudo, esta técnica não apresentou melhorias, requerendo investigações complementares.

## 7. Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro a este projeto.

## 8. Referências

- Annand, J.D., 1973, "Effects of Simplifying Kinetics Assumptions in Calculating Nitric Oxide Formation in Spark Ignition Engines", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Vol. 188, pp. 41/73.
- Benson, R.S., and Baruah, P.C., 1976, "A Generalized Calculation for an Ideal Otto Cycle with Hydrocarbon-Air Mixture Allowing for Variable Specific Heats", IMechE and UMIST, IJMEE Vol.4, No. 1, pp.49-82.
- Bowman, C.T., 1975, "Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in Combustion", Progress in Energy and Combustion Science, Vol.1, pp. 33-45.
- Cerciello, L.A.V., 1995, "Development of a Model for NOx Formation In Combustion", M.Sc. Dissertation, UMIST, Manchester, UK.
- Harris, R.J., 1976, "The Formation of Oxides of Nitrogen in High Temperature CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Flames", Combustion Science and Technology, Vol.14.
- Heywood, J.B., 1988, Internal Combustion Engines Fundamentals, McGraw-Hill, Singapore.
- James, E.H., 1982, "Errors in NO Emission Prediction from Spark Ignition Engines", SAE Paper 820046, SAE International Congress & Exposition, Detroit, Michigan, USA.
- Lavoie, G., Heywood, J.B., and Keck, J.C., 1970, "Experimental and Theoretical Investigation of Nitric Oxide Formation in I.C.E.", Combustion Science and Technology, Vol. 1, pp. 313-326.
- Lavoie, G.A. and Blumberg, P.N., Ø80, "A Fundamental Model for Predicting Fuel Consumption, NOx and HC Emissions of the Conventional Spark-Ignited Engine", Combustion Science and Technology, Vol. 21, pp. 225-258.
- Miller, R., Davis, G., Lavoie, G., Newmann, C., and Gardner, T., 1998, "Super-extended Zeldovich Mechanism for NOx Modeling and Engine Calibration", SAE paper 980781.
- Sodré, J.R., 2000, "Modeling NOx Emissions from Spark-Ignition Engines", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Journal of Automobile Engineering, Part D, Vol. 214, pp. 929-934.
- Tinaut, F.V., Melgar, A., and Horrillo, A.J., 1999, "Utilization of a Quasi-Dimensional Model for Predicting Pollutant Emissions in SI Engines", SAE Technical Paper Series 1999-01-0223, SAE International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, USA, March 1-4.

## 9. Direitos autorais

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

## **OPTIMIZATION OF A MODEL FOR CALCULATION OF OXIDES OF NITROGEN EMISSIONS FROM SPARK IGNITION ENGINES**

Marco Valério Kuhlmann Raggi

PUC Minas, Department of Mechanical Engineering, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG  
mvkr@bol.com.br

José Ricardo Sodré

PUC Minas, Department of Mechanical Engineering, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG  
ricardo@pucminas.br

### **Abstract**

This work presents an optimized model that calculates the rate of formation of oxides of nitrogen in spark-ignited internal combustion engines. Model optimization was done by establishment of a correlation between the fuel-air mixture equivalence ratio and the first rate reaction constant of the Zeldovich's mechanism, which describes the kinetics of formation of nitric oxide. The calculated values by the model were compared to experimental data available from a single-cylinder engine, featuring a disc type combustion chamber, for variations of fuel-air mixture equivalence ratio. When the mixture equivalence ratio was varied, the optimized model produced calculated values much closer to the experimental results than the previous model, especially in the lean mixture region and in the peak region near to stoichiometry.

Keywords: Emissions, Oxides of Nitrogen, Internal Combustion Engines, Numerical Model.